

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej  
Zakład Katalizy i Chemii Metaloorganicznej

**Technologia Chemiczna – Laboratorium**

Instrukcja do ćwiczenia pt.:

**REAKCJA CIECZ – FAZA STAŁA NA PRZYKŁADZIE  
REAKCJI ZWIĄZKU GLINOORGANICZNEGO  
Z TLENKIEM OŁOWIU(II)**

Instrukcję opracowali: doc. dr hab. A. Kunicki i dr hab. W. Ziemkowska

## Spis treści

1. Wprowadzenie
2. Aparatura
3. Techniki pomiarowe stosowane do kontroli procesu
4. Analiza
5. Zadanie do wykonania i sposób opracowania wyników
6. BHP
7. Literatura

## 1. WPROWADZENIE

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z reakcją prowadzoną w układzie ciecz-faza stała na przykładzie reakcji związku glinoorganicznego z tlenkiem ołowiu(II). W reakcji tej tworzy się związek ołowioorganiczny. Główną częścią ćwiczenia jest określenie wpływu jednego z wybranych parametrów na wydajność produktu finalnego oraz przedstawienie koncepcji rozwiązania technologicznego (schemat blokowy) uwzględniając elementy rachunku ekonomicznego i ochrony środowiska.

Związki ołowioorganiczne należą do związków metaloorganicznych tzn. takich, które zawierają wiązania metal-węgiel (M-C) w cząsteczce. Tetraetylołów (Et<sub>4</sub>Pb) był stosowany w ubiegłym wieku jako antystukowy dodatek do paliw silnikowych celem podwyższenia liczby oktanowej benzyn. Podobnie stosowano też mieszanki paliw płynnych z tetrametylołowiem.

Obecnie stosowanie związków ołowioorganicznych do benzyn jest zabronione ze względu na toksyczność ołowiu i jego związków. To spowodowało, że ich znaczenie w przemyśle znacznie zmalało i produkcję drastycznie ograniczono. Jednak całkowita eliminacja związków ołowiu z paliw prowadzi do zwiększenia ilości niespalonych węglowodorów oraz tlenku węgla i tlenków azotu. Problem rozwiązano wprowadzając w układy wydechowe samochodów katalizatory, które umożliwiają obniżenie toksyczności spalin.

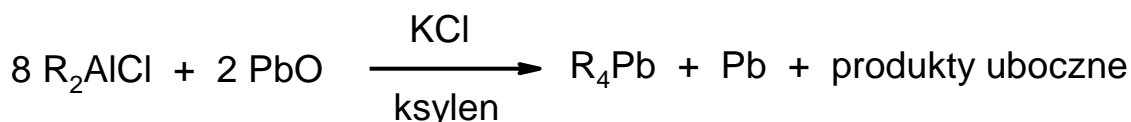
Od lat 70-tych ub. wieku obserwuje się szybki rozwój elektroniki, informatyki, optoelektroniki i przemysłu maszynowego. Powoduje to zapotrzebowanie na nowe, wcześniej nieznanne materiały o żądanych właściwościach fizykochemicznych i o dużym stopniu czystości.

W nowoczesnych technologiach otrzymywania materiałów o specjalnych właściwościach wytrzymałościowych, ciernych, termicznych, elektrycznych, magnetycznych itp. jako surowce wykorzystuje się związki metaloorganiczne. Związki te są również wyjściowymi substancjami w technologiach materiałów o wysokim stopniu czystości takich jak: powłoki metaliczne, warstwy nanotlenków, nanosiarczków, nanoazotków i węglików metali. Związki metaloorganiczne są podstawą ogromnej ilości procesów nanotechnologicznych prowadzących do nanomateriałów tzn. materiałów zbudowanych z cząstek o rozmiarach do 100 nanometrów ( $1\text{nm} = 1 \cdot 10^{-9}\text{m}$ ). Nanotechnologia jest obecnie jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi nowoczesnego przemysłu a jej produkty znalazły zastosowanie m.inn. w elektronice, optoelektronice, budownictwie, medycynie, kosmetyce.

W skali przemysłowej tetrametylo- i tetraetylołów wytwarza się w reakcji stopu ołów- sód z odpowiednim chlorkiem alkilu.



W Zakładzie Katalizy i Chemii Metaloorganicznej opracowano metodę syntezy związków ołowioorganicznych w reakcji tlenku ołowiu(II) ze związkami glinoorganicznymi:



Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie reakcji związku etyloglinowego z tlenkiem ołowiu(II) zgodnie z powyższym równaniem i zbadanie zależności wydajności reakcji od następujących parametrów:

temperatura

stężenie i rodzaj związku glinoorganicznego

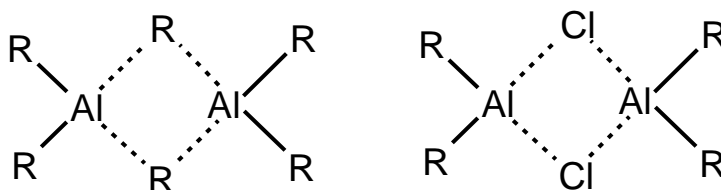
szybkość mieszania

stopień rozdrobnienia tlenku ołowiu(II)

rodzaj rozpuszczalnika

### Ogólny zarys poszczególnych etapów reakcji:

Jedną z podstawowych cech związków glinoorganicznych jest zdolność do tworzenia kompleksów donorowo-akceptorowych z zasadami Lewisa. Atom glinu należący do 13 grupy pierwiastków układu okresowego posiada na powłoce M trzy elektrony walencyjne ( $3s^2p^1$ ) i z innymi atomami może tworzyć związki typu  $R_3Al$  ( $R = Me, Et, Cl$ ). W związku tego typu atom glinu posiada niskoenergetyczne, niezapełnione orbitale i dlatego dąży on do uzupełnienia deficytu elektronów tworząc autokompleksy.



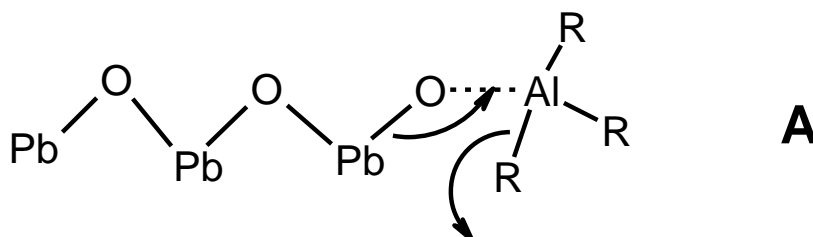
Z zasadami Lewisa (np.  $Et_2O$ ) atom glinu tworzy kompleksy typu  $R_3Al \cdot OEt_2$ . Rozpatrzmy jeszcze jak będą zmieniać się właściwości elektronoakceptorowe związków glinoorganicznych gdy grupy alkilowe będziemy stopniowo zastępować atomami chloru. Biorąc pod uwagę różnice w elektroujemności atomów chloru i węgla, w związkach tych względna kwasowość Lewisa wzrasta w szeregu:



*(Jak zmienia się w tym szeregu polaryzacja wiązania R–Al?)*

Tlenek ołowiu(II) (odmiana żółta) w swojej sieci krystalicznej posiada naprzemiennie ułożone warstwy atomów tlenu i ołowiu. Na atomie tlenu w tlenku ołowiu(II) występuje cząstkowy ładunek ujemny, natomiast na atomie ołowiu ładunek dodatni.

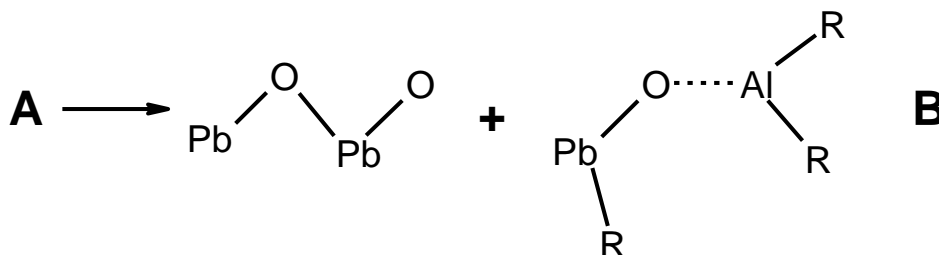
Pierwszym etapem reakcji jest utworzenie kompleksu donorowo-akceptorowego związku glikoorganicznego z tlenkiem ołowiu(II).



Rozwinięcie powierzchni powinno więc wpłynąć na szybkość reakcji.

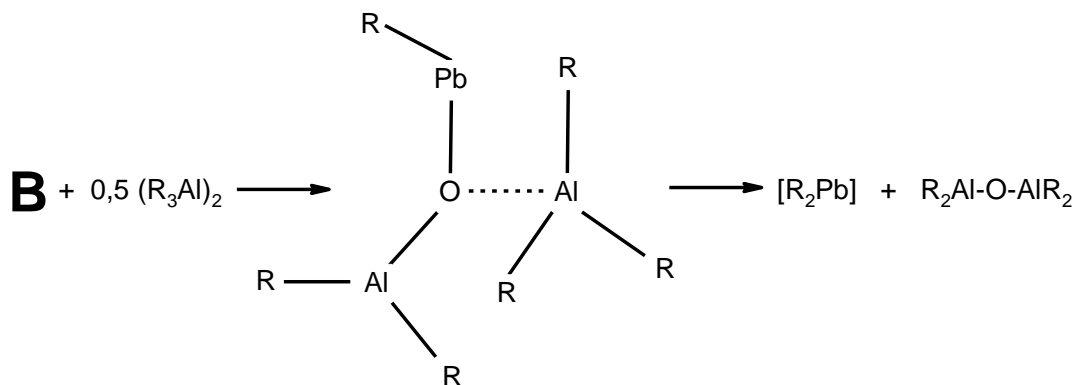
*(Jakim metodami można uzyskać jak największą powierzchnię?)*

W podwyższonej temperaturze w wyniku przegrupowania w kompleksie **A** przebiega alkilowanie ołowiu z równoczesnym wyrwaniem produktu pośredniego **B**.

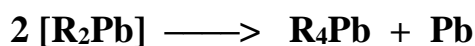


*(Który z trzech omawianych związków alkilochloro glinowych powinien najłatwiej reagować?)*

Produkt pośredni **B** reaguje z następną cząsteczką związku glikoorganicznego.



Tworzący się dialkilołów dysproporcjonuje wg równania:



## 2. APARATURA

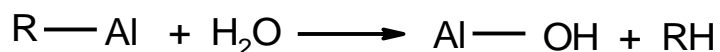
Celem pomiarów wykonywanych w ramach ćwiczenia jest otrzymanie zależności wydajności reakcji związku glinoorganicznego z tlenkiem ołowiu(II) od szybkości mieszania lub temperatury, czasu reakcji, stopnia rozdrobnienia tlenku, rodzaju rozpuszczalnika lub względnej kwasowości Lewisa użytego związku glinoorganicznego.

Reakcję prowadzi się w aparaturze, której schemat przedstawiono na rysunku.

### Metodyka pracy

Do reaktora przepłukanego argonem wsypuje się tlenek ołowiu(II) a następnie wprowadza roztwór związku glinoorganicznego w toluenie. Reaktor umieszcza się w łaźni olejowej ogrzanej do założonej temperatury. Po odpowiednim czasie reakcji związek ołowioorganiczny wyodrębnia się w następujący sposób:

Mieszaninę poreakcyjną oziębia się w łaźni chłodzącej (mieszanina acetonu z e stałym CO<sub>2</sub>) a następnie hydrolizuje wodą destylowaną. Hydrolizie ulegają jedynie wiązania Al–C związku glinoorganicznego.



Po hydrolizie w reaktorach znajdują się dwie warstwy: organiczna i wodna. Warstwę organiczną oddziela się od wodnej i przenosi do kolby miarowej. Po oddzieleniu warstwy organicznej, warstwę wodną ekstrahuje się rozpuszczalnikiem (toluenem). W połączonych warstwach organicznych oznacza się związek ołowioorganiczny.

### Wykonanie pomiaru

Należy odkręcić zawór główny butli argonowej, a następnie zaworem redukcyjnym ustalić przepływ argonu korzystając z płużki olejowej **2**. Otworzyć kran **B** oraz zdjąć nakrętki **x** z ramienia reaktorów. Przepłukiwać argonem reaktory **5<sup>1</sup>**, **5<sup>2</sup>** i **5<sup>3</sup>** przez 2 minuty.

Następnie przez lejek szklany wsypać do każdego z reaktorów odpowiednią ilość (wcześniej zważoną) tlenku ołowiu(II). Założyć ponownie nakrętki **x**, zamknąć kran **B** i przez uszczelkę gumową w nakrętce **x** do reaktora **5<sup>1</sup>** podłączyć przelew zbiornika **4**. Otworzyć kran **A** celem przetłoczenia roztworu związku glinoorganicznego do reaktora **5<sup>1</sup>** (końcówka przelewu w zbiorniku **3** znajduje się nad poziomem cieczy). Po przetłoczeniu roztworu ze zbiornika **4** do reaktora **5<sup>1</sup>**, końcówkę przelewu zbiornika **3** zanurzyć w rozpuszczalniku do zaznaczonego poziomu. Po przetłoczeniu rozpuszczalnika przez zbiornik **4** do reaktora zamknąć kran **A**, wyjąć przelew łączący reaktor **5<sup>1</sup>** z **4** i wprowadzić do **5<sup>2</sup>**. Wymienić opróżniony zbiornik **4** na pełny i dalej postępować analogicznie jak przy napełnianiu reaktora **5<sup>1</sup>**. Po napełnieniu trzech reaktorów wyjąć końcówkę przelewu z ostatniego reaktora (kran **A** zamknięty) i zabezpieczyć. Zamknąć dopływ argonu zaworem głównym na butli i otworzyć kran **B**. Reaktory umieścić w łaźniach olejowych i włączyć mieszanie.

Po zakończeniu reakcji reaktory umieścić w łaźniach chłodzących. Zamknąć kran **B**, otworzyć **C**. Przez uszczelkę gumową nakrętki **x** strzykawką wkropić 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Pierwsze 2–3 cm<sup>3</sup> wody trzeba wprowadzić bardzo wolno w ciągu 10–15 min. Po zakończonej hydrolizie dodać 10 cm<sup>3</sup> wody i 20 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika. Warstwę organiczną przetoczyć do kolby miarowej. Warstwę wodną ekstrahować rozpuszczalnikiem (20 cm<sup>3</sup>). Kolbę miarową dopełnić do 100 cm<sup>3</sup>.

### **3. TECHNIKI POMIAROWE STOSOWANE DO KONTROLI PROCESU**

W reakcji związku glinoorganicznego z tlenkiem ołowiu(II) wiele parametrów i czynników decyduje o wydajności procesu. Proszę omówić te parametry i czynniki, przedyskutować ich wpływ na wydajność reakcji oraz przedstawić rozwiązanie technik pomiarowych tych parametrów.

## 4. ANALIZA

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> pobrać pipetą 10 cm<sup>3</sup> badanego roztworu. Z biurety dodawać porcjami po 2 cm<sup>3</sup> mianowanego roztworu jodu I<sub>2</sub> w bezwodnym etanolu. Zamknąć kolbę korkiem i energicznie wstrząsnąć. Dodawanie jodu przerwać, gdy roztwór po 2 minutach wstrząsania nie odbarwi się. Następnie dodać 0,1 g KI (jodku potasu), ścianki kolby spłukać wodą destylowaną i miareczkować mianowanym roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tiosiarczanu sodu). Pod koniec miareczkowania dodać skrobi i miareczkować do odbarwienia.

Obliczyć według wzoru masę powstałego związku ołowioorganicznego w każdym z reaktorów.

$$m_{R_4Pb} = \left( N_{I_2} V_{I_2} - \frac{N_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3}}{2} \right) W M_{R_4Pb}$$

m = masa [g]

N = miano roztworu (stężenie) [mol/dm<sup>3</sup>]

V – objętość [dm<sup>3</sup>]

W – współmierność kolby z pipetą (dla tego pomiaru W = 10)

M – masa molowa [g/mol]



## 5. ZADANIE DO WYKONANIA I SPOSÓB OPRACOWANIA WYNIKÓW

Określenie zależności wydajności reakcji od:

Czasu,  
Temperatury,  
Rodzaju rozpuszczalnika,  
Stosunku molowego reagentów,  
Rodzaju związku glinoorganicznego,  
Stopnia rozdrobnienia tlenku ołowiu(II),  
Szybkości mieszania.

Wybór wariantu będzie podany przed rozpoczęciem ćwiczenia.

Obliczyć:

1. **Stopień przereagowania ołowiu** – jest to wyrażony w % stosunek ilości ołowiu zawartego w powstałym w wyniku reakcji związku ołowioorganicznym i ołowiu metalicznym do ilości ołowiu wprowadzonego do reakcji w tlenku ołowiu(II).

2. **Stopień wykorzystania grup alkilowych** – jest to wyrażony w % stosunek grup alkilowych zawartych w powstałym związku ołowioorganicznym do grup alkilowych wprowadzonych w związku glinoorganicznym

Przedstawić rozwiązanie technologiczne w postaci **schematu blokowego** uwzględniając ekonomikę procesu wytwarzania związku ołowioorganicznego oraz problemy związane z ochroną środowiska.

Zaproponować rozwiązanie wykorzystania związków glinowych tworzących się w reakcji syntezy związków ołowioorganicznych.

## 6. BHP

Związki glinoorganiczne są substancjami gwałtownie reagującymi z tlenem oraz wodą. Są to reakcje silnie egzotermiczne. Wszystkie operacje związane z tymi związkami wykonuje się w atmosferze gazu obojętnego (argon), a reakcje z wodą prowadzi się w obniżonej temperaturze po uprzednim rozcieńczeniu związków glinoorganicznych rozpuszczalnikiem (toluen, ksylen). W trakcie operacji ze związkami glinoorganicznymi twarz należy zabezpieczyć maską ochronną.

Związki ołowioorganiczne są substancjami toksycznymi. W przypadku obłania skóry roztworem tych związków, miejsce należy dokładnie umyć wodą z mydłem.

## 7. LITERATURA

1. G. E. Coates, Związki Metaloorganiczne, PWN, Warszawa, 1990.
2. B. J. Aylett, Organometallic Compounds, Vol. 1, part 2, John Wiley&Sons, New York, 1979.
3. Praca zbiorowa, Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1 I 2, Pergamon Press, 1982.
4. G. E. Coates, K. Wade, Organometallic Compounds, Vol. 1, Methuen&Co Ltd., 1967.
5. C. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallics, VCH, Niemcy, 1989.