

О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

Реакция персульфата калия с диэтиламино́м

Сообщение II. Влияние рН среды на скорость реакции

Влияние реакции среды на окисляющую способность перекисей было предметом многих исследований. Более пятидесяти лет известно, что в щелочной среде персульфаты являются более сильными окислителями, чем в кислой. Эльбс [1] показал, что окисление *o*-нитрофенола персульфатом аммония протекает легче в щелочной среде (реакцию окисления персульфатом в щелочной среде принято называть реакцией Эльбса). Сетна, а также Бекер и Браун [2, 3] установили, что окисление фенола персульфатом калия имеет место в щелочной среде. По Бойланду и Симсу [4] ароматические амины легко окисляются персульфатом калия также в щелочной среде. Иодистый калий количественно и быстро окисляется персульфатом калия только в щелочной среде [5]. Одним из нас и Атанасян [6] было показано, что в слабо-щелочной среде реакция персульфата калия с *n*-дибутиламином протекает весьма медленно, а в сильно-щелочной среде (рН=14) она значительно ускоряется. В случае слабо-щелочного диэтиламина* меняется также и порядок реакции с возрастанием рН среды. Росс [7] исследовал окисление тиодигликоля, а также триэтиламина перекисью водорода и показал, что окисление первого замедляется при повышении рН раствора от 0,3 до 6. Скорость этой реакции в щелочной среде Россом не изучалась. Реакция триэтиламина с перекисью водорода по Россу не протекает при рН=1, а в щелочной среде (щелочность за счет амина) протекает с заметной скоростью. Росс предполагает, что механизм взаимодействия перекиси водорода с тиодигликолем и триэтиламином аналогичен. По Россу, как в первом, так и во втором случае окислителем является кислота HOON^+ , но т. к. во втором случае в кислой среде триэтиламин находится преимущественно в форме сопряженной кислоты— $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ и последняя не способна окисляться ионом HOON^+ , то реакция в этих условиях не протекает.

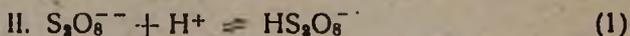
Нет сомнения, что реакция среды, влияя на свойства как перекиси, так и восстановителя, меняет механизм взаимодействия между ними. обстоятельным исследованием влияния реакции среды на механизм термического распада персульфата калия занимались Кольтгофф и Миллер [8]. Они показали, что в щелочных и нейтральных

* Не опубликовано

водных растворах персульфат-ион распадается преимущественно по радикальному механизму:



а в сильно кислых растворах—преимущественно по ионному механизму:



Радикальная реакция (1) протекает по первому порядку с энергией активации 33,5 ккал., а ионная (II)—по порядку 3/2 с энергией активации 26,0 ккал.

За влиянием реакции среды на свойства восстановителей удобнее всего проследить на примере алифатических аминов, легко вступающих в реакцию с персульфатом калия (с перекисями вообще) в водных растворах. Одним из таких аминов является диэтиламин ($K_{\text{эб}} = 1,26 \cdot 10^{-3}$), реакция которого с персульфатом калия изучалась одним из нас [9] без добавки кислот или щелочей. Для дифференциации характера влияния реакции среды на свойства окислителя и восстановителя и на механизм их взаимодействия мы изучили влияние добавок кислоты и щелочей на скорость реакции персульфата калия с диэтиламином. В настоящей статье сообщаются результаты этого исследования.

Описание опытов и полученные результаты

Определялись скорости реакций: а) персульфата калия с диэтиламином в сернокислой среде при $pH \cong 1, 3$ и 4, б) персульфата калия с сернокислой солью диэтиламина в водных растворах аммиака при $C_{NH_3} = 0,1401$ мол/л и 0,2320 мол/л и в) персульфата калия с диэтиламином в водных растворах едкого кали при C_{KOH} от 0,05 до 1,0 мол/л. Для определения скоростей реакций был использован реактор, описанный ранее [9] (см. рис. 1).

Отобранные пробы приливались к определенному объему раствора серной кислоты с известным титром и избыток кислоты определялся алкалометрически (индикатор-метилорозовый). В ряде опытов определялся также персульфат иодометрически, по известной прописи (взаимодействие с KI в щелочной среде, затем подкисление раствора и титрование выделившегося иода раствором тиосульфата натрия). Определения скоростей реакций проводились при 20°C. Начальные концентрации как персульфата, так и диэтиламина были равны 0,025 мол/л.

а) Скорость реакции персульфата калия с диэтиламином в сернокислой среде при 20°C. В течение четырех суток взаимодействие персульфата калия с диэтиламином имело место при $\text{pH} \approx 1$ всего на 0,5%, при $\text{pH} \approx 3$ всего на 3,0%, а при $\text{pH} \approx 4$ всего на 3,2%, т. е. в кислой среде до $\text{pH} \approx 4$ скорость реакции персульфата калия с диэтиламином незначительна.

б) Скорость реакции персульфата калия с сернокислой солью диэтиламина в водном растворе аммиака при 20°C.

В течение четырех суток персульфат реагирует с сернокислой солью диэтиламина при концентрации аммиака в растворе $C_{\text{NH}_3} = 0,1401$ мол/л ($\text{pH} \approx 11$) на 13%, при $C_{\text{NH}_3} = 0,2357$ мол/л ($\text{pH} \approx 11,3$) на 21%. За тот же промежуток времени (4 суток) и при 20° персульфат калия реагирует с самим аммиаком (в отсутствии амина) при концентрации аммиака в растворе $C_{\text{NH}_3} = 0,1780$ мол/л всего на 2,80%. (Иост показал [10], что эта реакция в отсутствии катализаторов не протекает).

Учитывая поправку на реакцию с аммиаком, персульфат калия реагирует с сернокислой солью диэтиламина в аммиачном растворе за 4 суток на ~10—16% при концентрации аммиака 0,14—0,24 мол/л.

в) Скорость реакции персульфата калия с диэтиламином в водных растворах едкого кали.

В этой серии опытов в большое отделение реактора вносились растворы персульфата калия в водном растворе едкого кали данной концентрации, а в малое отделение—растворы диэтиламина в растворе едкого кали той же концентрации. Скорость реакции определялась в растворах едкого кали концентраций 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 0,80 и 1,00 мол/л. Начальные концентрации персульфата и диэтиламина (после смешения растворов двух отделений реактора), были равны 0,025 мол/л.

На рисунке 2 приведены результаты определения скорости реакции персульфат-диэтиламин в координатах $\frac{x}{A-x}$ — время в минутах, где x — число молей амина (или персульфата), вошедших в реакцию за время t , A — исходное число молей амина (или персульфата) в данном объеме раствора.

Из рисунка 2 следует, что а) при всех концентрациях едкого кали в растворе порядок реакции между персульфатом и диэтиламином остается строго вторым (при глубине превращения до 70—80%), б) в растворах едкого кали изучаемая реакция протекает довольно

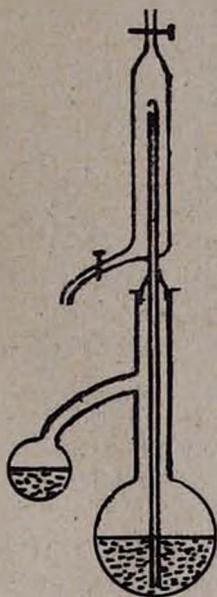


Рис. 1.

быстро, в) скорость реакции возрастает с повышением концентрации едкого кали в растворе (т. е. с повышением рН раствора).

Для количественной характеристики последней зависимости на рисунке 3 на оси ординат отложены значения константы скорости второго поряд-

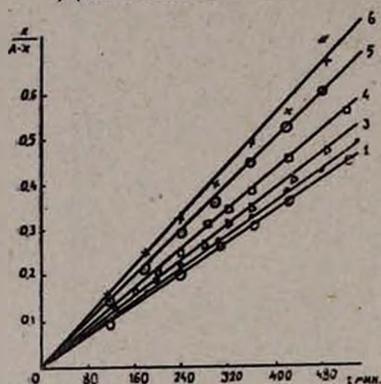


Рис. 2. Концентрация едкого кали: 1—0,0470 мол/л; 2—0,0948 мол/л; 3—0,1976 мол/л; 4—0,4936 мол/л; 5—0,7980 мол/л; 6—0,8506 мол/л.

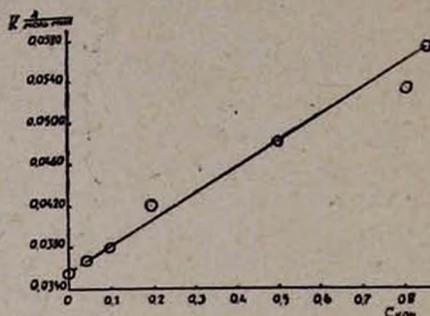


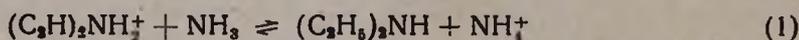
Рис. 3.

ка, а на оси абсцисс—концентрации едкого кали в растворе.

Из рисунка видна прямолинейная зависимость константы скорости изучаемой реакции от концентрации едкого кали, причем константа скорости при $C_{\text{кон}}=0$ (щелочность за счет самого амина), определенная нами ранее [9], лежит на той же прямой.

Обсуждение результатов

Из приведенных выше результатов исследования следует: 1) в кислых растворах ($\text{pH} \approx 1$ до 4), где реагенты находятся в виде ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HS_2O_8^- и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$, реакция между ними практически не протекает*; 2) в щелочных (аммиачных) растворах ($\text{pH} \approx 11-11,3$) реакция между персульфатом калия и серноокислым диэтиламмонием протекает медленно и то, очевидно, благодаря образованию свободного амина по обратимой реакции:



сильно сдвинутой влево; 3) в щелочных растворах реакция между персульфатом калия и диэтиламиноом протекает тем быстрее, чем больше концентрация щелочи в растворе. Зависимость константы скорости изучаемой реакции от концентрации гидроокиси калия в растворе (см. рис. 3) можно выразить следующим уравнением

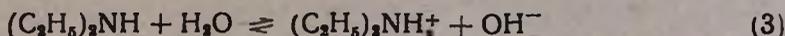
$$k_2 = k_0 + bC_{\text{кон}}, \quad (2)$$

где k — константа скорости второго порядка при данной concentra-

* Несмотря на их противоположные электрические заряды.

ции едкой щелочи, k_0 — константа скорости при $C_{\text{кон}}=0$, а b — тангенс угла наклона прямой. Для изучаемой нами реакции при 20° численные значения $k_0 = 0,0354 \frac{\text{л/мол.}}{\text{мол. мин.}}$, а $b = 0,025 \frac{\text{л/мол.}}{\text{мол. мин. } C_{\text{кон}}}$

Изложенные выше факты приводят к заключению, что во-первых, сопряженная с амином кислота неспособна вступать в реакцию с персульфатом калия, т. е. кинетически активной в этой реакции является свободная молекула амина. Однако прямолинейную зависимость скорости реакции от концентрации едкого кали (OH^- -ионов) нельзя объяснить смещением равновесия

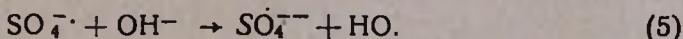


влево при значении константы равновесия этой реакции $K = 1,26 \cdot 10^{-3}$ и при $C_{\text{кон}} = 0,05-1$ мол/л. Легко показать, что при этих условиях концентрация свободного амина почти независима от концентрации OH^- -ионов.

Наблюдаемое влияние щелочи на изучаемую реакцию нельзя также объяснить смещением равновесия



влево, т. к. уже при $\text{pH} > 7$ свыше 96% персульфата находится в виде $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ -ионов [8]. Допущение образования свободных радикалов $\text{HO}\cdot$ по реакции



и последующей реакции этого радикала с амином также исключается, т. к. аналитически заметного разложения персульфата в растворах едкого кали при 20° в течение суток не наблюдается (в отсутствии амина).

Индиферентность иона $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ к персульфату указывает на то, что свободная молекула амина образует комплекс с ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$. Влияние щелочи на изучаемую реакцию можно было бы объяснить допущением каталитического действия OH^- -ионов на распад комплекса амин-персульфат на конечные продукты реакции.

В ы в о д ы

1. Установлено, что в реакции персульфат-диэтиламин (при комнатной температуре) сопряженная с амином кислота кинетически не активна.

2. Обнаружена прямолинейная зависимость скорости реакции персульфата с диэтиламином от концентрации едкого кали.

3. Дано объяснение каталитическому действию OH^- -ионов на эту реакцию.

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XI 1957

2. 2. Չափրիկյան և Վ. Մ. Բեյլերյան

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԴԻԷՔԻԼԱՄԻՆԻ ՇԵՏ

Հաղորդում II. Միջավայրի pH-ի ազդեցությամբ ռեակցիայի արագությունը վրա

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված է կալիումի պերսուլֆատ-դիէթիլամին ռեակցիայի արագությունը ջրային թթու և հիմնային լուծույթներում, ինչպես նաև կալիումի պերսուլֆատ—դիէթիլամինումի սուլֆատ ռեակցիայի արագությունը ամիակի ջրային լուծույթներում, C_{20} -ում: Փորձերի տվյալները բերում են այն եզրակացություն, որ այդ ռեակցիայում կինետիկորեն ակտիվը՝ ամինի ազատ մոլեկուլն է: Փորձերի տվյալներից բխում է, որ այս ռեակցիայի արագության հաստատունը ուղիղ համեմատական է լուծույթում պարունակվող կալիումի հիդրօքսիդի կոնցենտրացիային, այսինքն՝

$$k = k_0 + bC_{\text{KOH}},$$

որտեղ k -ն արագության հաստատունն է KOH -ի տվյալ կոնցենտրացիայի դեպքում, k_0 -ն հաստատունն է, երբ $C_{\text{KOH}} = 0$, իսկ b -ն՝ ուղիղ դժի թեքության անկյան տանգենսն է: Դիտված առնչությունը բացատրվում է նրանով, որ OH^- իոնը կատալիզում է ամին-պերօքսիդ կոմպլեքսի քայքայումը մինչև ռեակցիայի վերջնական պրոդուկտները:

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Elbs, J. prakt. Chem. 48, 179 (1893).
2. S. Seithna, Chem. Rew. 49, 91 (1951).
3. H. Baker, N. Brown, J. Chem. Soc. 1948, 2303.
4. E. Boyland, P. Sims, J. Chem. Soc. 1954, 983.
5. И. М. Кольцов, Объемный анализ. ГИЗ, Москва—Ленинград, 1932, стр. 393.
6. Օ. Ա. Շալտյակյան, Ե. Ն. Ատանասյան, Труды Ереван. Госуд. ун-та 36, 29 (1952).
7. S. D. Ross, J. Am. Chem. Soc. 68, 1484 (1946).
8. I. M. Kolthoff, J. Miller, J. Am. Chem. Soc. 73, 3055 (1951).
9. Ն. Մ. Բեյլերյան, Труды Ереван. Госуд. ун-та 60, 143 (1957).
10. D. Jost, J. Am. Chem. Soc. 48, 374 (1926).