

Օ. Ա. Չալտյան և Ն. Մ. Բեյլերյան

## Кинетика реакций персульфата калия с аминами в водных растворах

Сообщение X. Изучение действия катионов  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Ag}^+$  на кинетику реакций персульфат—аминоспирты

В одной из предыдущих работ этой серии [1] было установлено, что ионы  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Ag}^+$  заметно ускоряют реакцию персульфат—диэтил-амин, причем не наблюдалось отклонения от второго порядка в интервале концентраций  $[\text{Me}^{+n}] = (1-100) \cdot 10^{-6}$  г-ион/л. Одновременно было показано наличие прямолинейной зависимости между скоростью катализированной реакции и концентрацией ионов металлов. Нами была изучена также кинетика реакции персульфата с аминоспиртами в присутствии ионов  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Ag}^+$  в большом интервале концентраций последних [2].

Из литературы известно, что при комнатной температуре спирты трудно окисляются персульфатом [3].

Окисление этанола персульфатом в водно-спиртовых растворах (1:1), по данным Боуна и Марджерисона [4], заметно ускоряется в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$ ; каталитическая активность ионов  $\text{Cu}^{+2}$  выражается слабее, причем механизм действия этих ионов проявляется по-разному. Упомянутыми авторами установлен радикальный характер этой реакции: Гринспаном и Вудборном [5] установлено, что гликоли разного состава окисляются персульфатом только в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$ , а ионы  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+2}$  не оказывают каталитического действия. Единственным продуктом окисления является соответствующий альдегид или кетон. Бейконом и сотрудниками [6] применена система ( $\text{S}_2\text{O}_8^{-2} + \text{Ag}^+$ ) для окисления ряда ароматических соединений. Ими установлено, что спирты (например, бензиловый) окисляются до соответствующих альдегидов, а количеством кислоты можно пренебречь. Упомянутыми авторами вообще не обсужден механизм окисления, но они предполагают, что первичным актом является непосредственное взаимодействие персульфата с ионами  $\text{Ag}^+$  с образованием  $\text{Ag}^{+3}$ ; они не отрицают также наличия катализа ионами  $\text{Ag}^{+2}$ .

### Экспериментальная часть

Подробности методики работы описаны в предыдущих сообщениях. За скоростью окисления аминоспиртов персульфатом следили йодометрически, определяя непрореагировавшее количество последнего. Условия опытов:  $[\text{P}]_0 = [\text{A}]_0 = 0,025$  моль/л и  $[\text{Me}^{+n}] = 1 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л. Опыты проведены при  $t = 20 \pm 0,02^\circ\text{C}$ .

Кинетические кривые реакций персульфат—аминоспирты— $\text{Ag}^+$  и персульфат—аминоспирты— $\text{Cu}^{+2}$  изображены, соответственно, на рисунках 1 и 2.

Влияние купри-ионов на скорость реакции персульфат—триэтанолламин не исследовано, потому что, как нами было установлено [2], даже в отсутствии катионов—катализаторов эта реакция носит самоус-

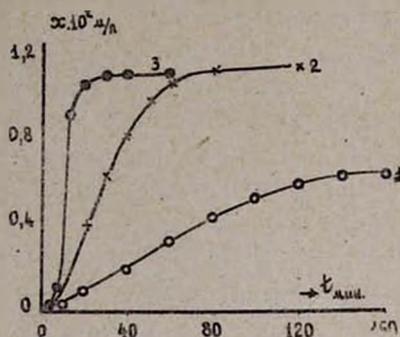


Рис. 1. (1) коламин; (2) диэтанолламин, (3) триэтанолламин.

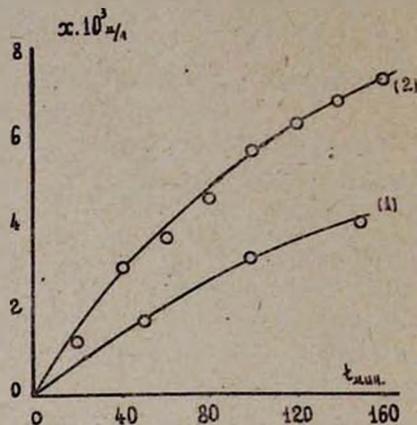


Рис. 2. (1) коламин при 40°; (2) диэтанолламин.

коряющийся характер, а в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  она еще более усиливается; естественно, что в присутствии ионов  $\text{Cu}^{+2}$  вид кинетической кривой не должен меняться.

В случае моноэтанолламина (коламин) скорость окисления последнего персульфатом резко падает при понижении концентрации катализатора, а также температуры. В отсутствие ионов—катализаторов [ $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ] коламин практически не окисляется персульфатом.

Диэтанолламин окисляется персульфатом и в отсутствие катализаторов с измеримой скоростью и без отклонения скорости от второго порядка. Поэтому нами более детально исследовано влияние катализаторов—ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{+2}$  на реакцию диэтанолламина с персульфатом.

На рисунках 3 и 4 приведены графики в координатах  $x/P$ — $x$ —время для различных концентраций  $\text{CuSO}_4$  (рис. 3) и  $\text{AgNO}_3$  (рис. 4).

Из этих графиков следует, во-первых, что и в присутствии ионов  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Ag}^+$  реакция диэтанолламин—персульфат второго порядка, т. е. как некатализируемая, так и катализируемая реакция первого порядка по персульфату и по амину. Из рисунков 3 и 4 следует также, что ионы  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Ag}^+$  ускоряют реакцию персульфат—диэтанолламин. При этом ион  $\text{Cu}^{+2}$  при всех взятых нами концентрациях последнего (от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $10 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л) не изменяет второго порядка реакции, между тем как ион  $\text{Ag}^+$ , начиная с  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-4}$ , изменяет порядок реакции: реакция становится самоускоряющейся, т. е.

при повышенных концентрациях механизм каталигического действия ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  отличен.

В таблицах 1 и 2 приведены значения констант второго порядка при различных концентрациях  $\text{AgNO}_3$  (табл. 1) и  $\text{CuSO}_4$  (табл. 2).

Таблица 1

| Ag в г-ион/л                                  | 0      | $1 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$     |
|---|--------|-------------------|-------------------|-----------------------|
| к в (л. м. <sup>-1</sup> мин. <sup>-1</sup> ) | 0,0854 | 0,1050            | 0,2400            | 0,3800 <sup>(-)</sup> |

Таблица 2

| $\text{Cu}^{2+}$ в г-ион/л                    | 0      | $1 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
|---|--------|-------------------|-------------------|-------------------|
| к в (л. м. <sup>-1</sup> мин. <sup>-1</sup> ) | 0,0854 | 0,0930            | 0,1036            | 0,1126            |

[(<sup>-</sup>) константа скорости начального периода реакции].

Как видно из сопоставления данных двух таблиц, ион  $\text{Ag}^+$  является более сильным катализатором для изучаемой нами реакции, чем

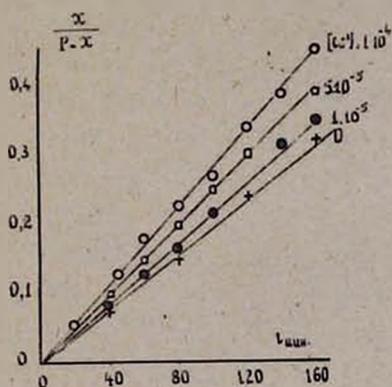


Рис. 3.

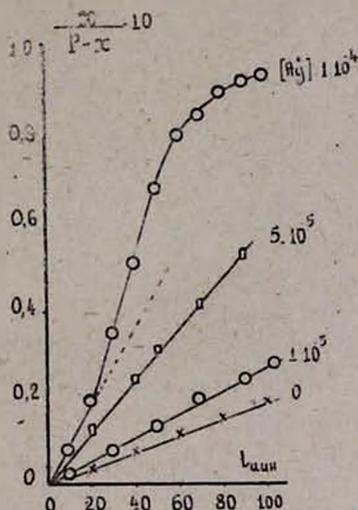


Рис. 4.

ион  $\text{Cu}^{2+}$ . Из этих же данных видно, что каталитическая активность ионов  $\text{Ag}^+$  при повышении концентрации последних поднимается более круто, чем каталитическая активность ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Обсуждение результатов

При исследовании каталитического действия ионов  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Ag}^+$  на реакцию персульфат—диэтиламин [1] кинетический анализ экспериментальных данных привел нас к заключению, что в первичном акте персульфат-ион взаимодействует с моноаминогидроксиокомплексом меди или серебра и внутри образовавшегося промежуточного тройного комплекса уже имеет место переход одного электрона от

восстановителя (амин) к окислителю (персульфат-иону) через катион-катализатор.

Поскольку в случае диэтанолamina скорость катализированной реакции также пропорциональна первой степени концентрации амина (рис. 3 и 4), то из этого следует, что и в этом случае кинетически активным является моноаминокомплекс меди или серебра, хотя состав стабильных комплексов диэтанолamina с медью и серебром выражается формулами:  $[\text{Cu.A}_1]^{+2}$  [7] и  $[\text{Ag.A}_2]^+$  [8].

Из рисунков 5 и 6 следует, что константа катализированной реакции ( $k^0 - k_1^0$ ) является линейной функцией от концентрации катиона-катализатора, т. е. кинетически активный комплекс и в этом случае содержит наряду с одной молекулой амина один ион катализатора ( $\text{Cu}^{+2}$  или  $\text{Ag}^+$ ).

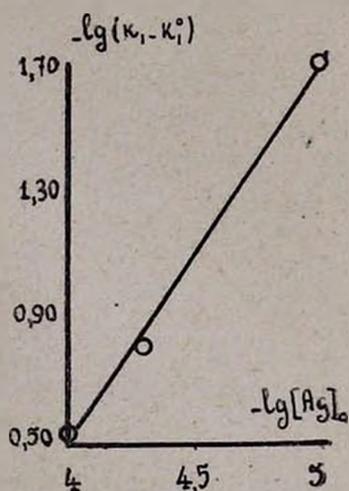


Рис. 5.

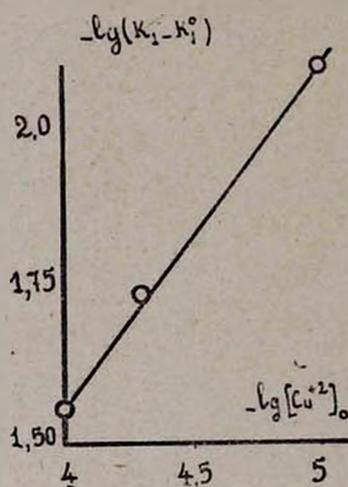


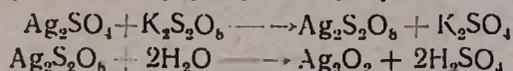
Рис. 6.

Из приведенных фактов следует, что механизм каталитического действия ионов  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Ag}^+$  как на реакцию диэтанолamin—персульфат, так и на реакцию диэтиламин—персульфат один и тот же до  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-1}$ . Однако, начиная с концентрации  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л, каталитическое поведение иона  $\text{Ag}^+$  начинает уже отличаться от поведения иона  $\text{Cu}^{+2}$  по отношению к реакции диэтанолamin—персульфат: реакция меняет порядок, чего не наблюдалось в случае реакции диэтиламин—персульфат при тех же условиях. Поскольку диэтанолamin отличается от диэтиламина наличием в молекуле OH-группы, то, по-видимому, именно это и является причиной отклонения поведения  $\text{Ag}^+$  от общей закономерности, найденной нами. Надо было предполагать, что OH-группы аминспиртов в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  при концентрации последних  $\geq 1 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л. также втягиваются в процесс

окисления. Действительно, реакцией динитрофенилгидразина удалось установить наличие альдегида в продуктах окисления коламина и диэтанолamina. Интересно отметить, что при окислении ряда анионов персульфатом в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  также наблюдается самоускорение, когда концентрация последних  $\approx 10^{-4}$  г-ион/л. [9]. Это значит, что при  $[\text{Ag}^+] > 10^{-4}$  окисляющая способность персульфата повышается более резко.

Для того, чтобы выяснить специфическое действие ионов  $\text{Ag}^+$  при относительно больших концентрациях, необходимо подробнее рассмотреть механизм реакции между персульфатом и ионами  $\text{Ag}^+$ .

Еще в начале нашего века Маршаллом [10] было установлено, что при взаимодействии персульфата с ионами  $\text{Ag}^+$  образуется черный осадок состава  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . Образование этого соединения Кемпфом [11] объясняется гидролизом персульфата серебра:

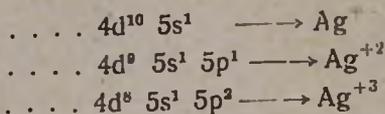


Иост [12] при исследовании каталитического окисления иона  $\text{Cr}^{+3}$  системой  $(\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-})$  приписал выпавшему черному осадку состав  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . Изучая растворимость этого соединения в разных кислотах, он пришел к выводу, что эта окись трехвалентного серебра не перекисного характера, т. к. растворяется в кислотах, не образуя перекиси водорода. Им также доказано сильное окислительное свойство этой окиси. В ее присутствии легко окисляются  $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$  и пр. С этих пор сильное окислительное свойство системы  $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+)$  приписывается, в основном, трехвалентному серебру и, частично, двухвалентному. Для того, чтобы уточнить механизм окисления  $\text{Ag}^+$  персульфатом и выяснить вопрос, протекает ли окисление через перенос атомов кислорода от персульфата к иону  $\text{Ag}^+$  или через переход электрона от  $\text{Ag}^+$  к  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , Луненок-Бурмакиной и Бродским [13] методом меченых атомов установлено, что окисление не протекает за счет перехода атомов кислорода персульфата к ионам  $\text{Ag}^+$ , а путем перехода электрона от  $\text{Ag}^+$  к персульфату. Ими также показано, что осадок  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  (или  $2\text{AgO}$ ) не перекисное соединение.

Швабом и Хартманом [14] получен  $\text{AgO}$  разными способами, в том числе и окислением  $\text{Ag}^+$  персульфатом в сильно-щелочной среде. Рентгенограммы показали независимость строения  $\text{AgO}$  от метода его получения. По мнению авторов, серебро в этом соединении двухвалентно.

Банерджи и Рой [15] установили, что при окислении  $\text{Ag}^+$  персульфатом при комнатной температуре в присутствии производных никотина и пиридина образуются устойчивые комплексы двухвалентного серебра с последними. Весьма интересно то, что  $\text{Ag}^{+2}$  обладает парамагнитными свойствами.

С целью выяснения электронной структуры ионов серебра разных валентностей Нейдингом и Казарновским [16] исследованы магнитные свойства  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{+2}$  и  $\text{Ag}^{+3}$  в растворе и в твердом состоянии. Как и следовало ожидать,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ag}^{+3}$  являются диамагнитами, а раствор  $\text{Ag}^{+2}$  проявляет „нормальный“ парамагнетизм. Интересно, что  $\text{AgO}$  (твердый) является диамагнитным, несмотря на то, что, на первый взгляд, в этом соединении серебро кажется двухвалентным. Авторами предложены следующие электронные структуры для различных валентных состояний атома серебра:

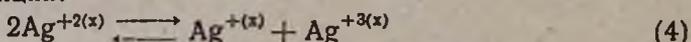


Из этой схемы следует, что  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ag}^{+3}$  в действительности должны быть диамагнитными, а парамагнетизм двухвалентного серебра обусловлен наличием неспаренного электрона на уровне  $4d$  ( $4d^9$ ). Диамагнетизм  $\text{AgO}$  (твердого) авторами объясняется тем, что неспаренный электрон иона серебра образует ковалентную связь с другим, т. е. что в  $\text{AgO}$  серебро, по существу, трехвалентно. Исходя из этого, нам кажется правильнее приписать соединению  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  структуру:  $\text{O}=\text{Ag}-\text{Ag}=\text{O}$ , а не  $\text{Ag}-\text{O}-\text{O}-\text{Ag}$ . т. е. в твердом состоянии существует не  $\text{AgO}$ , а  $2\text{AgO}$  или  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

При исследовании кинетики изотопного обмена между  $\text{Ag}^{+2(x)}$  и  $\text{Ag}^+$  Гордоном и Веелом [17] установлено, что скорость этой обменной реакции выражается уравнением:

$$W = k (\text{Ag}^{+2})^2 \quad (3)$$

с энергией активации около 12 ккал/моль. Ими же предложена следующая схема реакции:



а в растворе  $\text{Ag}^{+(x)}$  и  $\text{Ag}^+$  могут обмениваться. Интересно отметить, что энергия активации реакции окисления  $\text{Ag}^+$  персульфатом равна около 15 ккал/моль [12], т. е. на 3 ккал/моль больше, чем энергия активации процесса дисмутации (4). Из этого следует, что образование  $\text{Ag}^{+2}$  из  $\text{Ag}^+$  труднее, чем образование  $\text{Ag}^{+3}$  вследствие дисмутации ионов  $\text{Ag}^{+2}$ .

Для того, чтобы объяснить наблюдаемое нами поведение повышенных концентраций  $\text{Ag}^+$  при каталитическом окислении аминоспиртов персульфатом, нами предполагается, что  $\text{Ag}^{+3}$  не образуется непосредственным окислением  $\text{Ag}^+$  персульфатом в растворе, а является продуктом дисмутации первоначально образовавшегося  $\text{Ag}^{+2}$ . Исходя из данных Гордона и Вееля, при повышении концентрации  $\text{Ag}^{+2}$  в 10 раз скорость образования  $\text{Ag}^{+3}$  должна возрастать в 100 раз. Поэтому ка-

жется, что самоускоряющийся характер окисления аминспиртов персульфатом в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  обусловлен взаимодействием иона  $\text{Ag}^{+3}$  со спиртовыми группами молекулы амина (безусловно,  $\text{Ag}^{+3}$  должен быть более сильным окислителем, чем  $\text{Ag}^{+2}$ ). По-видимому, аналогичным образом можно объяснить причину самоускорения реакции окисления ряда анионов персульфатом в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$ , когда концентрация последнего  $\approx 1 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л.

### Выводы

1. Установлено, что в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{+2}$  заметно ускоряется окисление аминспиртов персульфатом, причем при одинаковых условиях каталитическая активность  $\text{Ag}^+$  больше, чем  $\text{Cu}^{+2}$ .

2. Порядок катализированной реакции второй, причем скорость окисления пропорциональна первой степени концентраций амина, персульфата и катализатора. Исходя из этой кинетической закономерности, подтверждено предположение, что и в этом случае кинетически активным является моноаминокомплекс.

3. При концентрациях  $[\text{Ag}^+] > 1 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л наблюдается отклонение порядка реакции от второго: реакция становится самоускоряющейся. Предположено, что причина самоускорения — окисление оксигрупп амина ионом  $\text{Ag}^{+3}$ .

Ереванский государственный университет  
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 27 IX 1960

### Հ. Հ. Ջալիլյան և Ն. Մ. Բեյլեյան

## ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՇԵՏ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հաղորդում X:  $\text{Ag}^+$  և  $\text{Cu}^{+2}$  իոնների կատալիտիկ ազդեցության ուսումնասիրությունը պերսուլֆատ—ամինոսպիրտների ռեակցիայի կինետիկայի վրա

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պերսուլֆատով, մետաղ իոնների ( $\text{Ag}^+$  և  $\text{Cu}^{+2}$ ) ներկայութիւմ, ամինոսպիրտների օքսիդացման կինետիկական հետազոտութիւնը ցույց է տվել հետևյալը

ա) հիշյալ իոնների ներկայութիւմ պերսուլֆատ—ամինոսպիրտների ռեակցիան ղգալիտրեն արագանում է, ըստ որում ինչպես դիէթիլամինի, այնպես էլ ամինոսպիրտների նկատմամբ  $\text{Ag}^+$ -ի կատալիտիկ ազդեցութիւնը ավելի մեծ է, քան  $\text{Cu}^{+2}$ -ինը:

բ) կատալիզված ռեակցիան 2-րդ կարգի է, ըստ որում այս ռեակցիայի արագութիւնը կախված է ամինի, պերսուլֆատի և կատիոն-կատալիզատորի

կոնցենտրացիաների առաջին աստիճանից՝ կինետիկական այս տվյալների հիման վրա ենթադրված է, որ կինետիկորեն ակտիվ է հանդիսանում մոնոամինոկոմպլեքսը:

զ) Երբ  $[Ag^+] > 1 \cdot 10^{-4}$  գ-իոն/լ պիրսուլֆատով ամինոսպիրտների օքսիդացման սեպտիկան ընդունում է ինքնարագացող բնույթ: Տրված է այս երևույթի հավանական բացատրությունը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Չալտյկյան, Ն. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН. 14, 197 (1961).
2. Օ. Չալտյկյան, Ն. Բեյլերյան, ДАН АрмССР 31, 275 (1960).
3. P. Bartlett, J. Colman, J. Am. Chem. Soc. 71, 1419 (1949).
4. C. Bawn, D. Margerison, Trans. Farad. Soc. 51, 925 (1955).
5. F. Greenspan H., Woodburn, J. Am. Chem. Soc. 76, 6345 (1954).
6. R. Bacon, R. Bott, J. Doggert, R. Grim, D. Munro, Chem. and Ind. 34, 897 (1953).
7. R. Flannery, B. Ke, M. Grieh, D. Trivitch, J. Am. Chem. Soc. 77, 2996 (1955).
8. J. Bjerrum, Chem. Rev., 46, 381 (1950).
9. R. Bhakuni, S. Srivastava, Z. phys. Chemie 210, 246 (1959).
10. H. Marshall, Proc. Roy. Soc., Edinbourg 23, 163 (1900); см. также 12
11. R. Kempf, Ber. 38, 3963 (1905); 39, 3715 (1906).
12. D. Yost, J. Am. Chem. Soc. 48, 152 (1926).
13. В. Луненок-Бурмакина, А. Бродский, ДАН СССР 129, 1335 (1959).
14. G-M. Schwab, G. Hartman, Z. anorg. allg. Chemie 281, 183 (1955) [РЖХ 13, 39283 (1959)].
15. R. Banerjee, P. Ray, J. Indian. Chem. Soc. 34, 207 (1957).
16. А. Нейдинг, И. Казарновский, ДАН СССР 78, 713 (1951).
17. В. Gordon, A. Wehl, J. Am. Chem. Soc. 80, 273 (1958).