ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XVII, № 1, 1964 Химические науки

Н. М. Бейлерян, Ф. А. Карапетян и Т. Т. Гукасян

О возможности окисления муравьиной кислоты и формиат-иона перекисями

Синтетическая уксусная кислота (УК) очень часто содержит муравьиную кислоту (МК). Хотя содержание последней не превышает 0,5%, однако в ряде случаев это обстоятельство делает УК неприменимой. Окисление МК принципиально возможно осуществить как в гетерогенной, так и в гомогенной средах. Нас интересовало исследование возможности окисления МК (или формиат-иона) перекисными соединениями.

Выяснению механизма реакций персульфат—МК и персульфат—формиат в водных растворах посвящено много работ, однако имеющиеся данные противоречивы, и механизм указанных реакций до сих пор не выяснен [1—3]. Кроме того, эти реакции не исследованы в неводных средах.

Экспериментальная часть

Все исходные реактивы очищены по литературным прописям. Опыты ставились при постоянной температуре с точностью ±0,05°С. Применялся бидистиллят. За ходом реакций следили йодометрически, определяя непрореагировавшее количество перекиси во времени. Перекись водорода и МК определялись перманганатометрически [4, 5].

При проведении процесса в неводных средах пользовались УК, содержащей 0,31% (весовых) МК. В случае водных растворов был применен продажный 88%-ный водный раствор МК марки „чистый".

Исследование возможности окисления МК в неводных растворах. В качестве окислителей брались гидроперекись кумола, надуксусная кислота, перекись бензоила, 29%-ный водный раствор перекиси водорода (для водных растворов) в количествах $\leqslant 0{,}025$ моль/*л*. Опыты проводились при температурах $\leqslant 50°$. В отдельных случаях реакция изучалась и при более высоких температурах. В качестве растворителей брались УК и бензол.

В указанных условиях расход перекисей не наблюдался в течение 5 часов. Это объясняется тем, что исходные перекиси или не взаимодействуют с МК, или вместо распавшихся перекисей образуется эквивалентное количество надмуравьиной кислоты, также определяемой иодометрически.

Оказалось, что при добавлении пиридина к бензольному раствору МК перекись бензоила разлагается (при 45°), но очень медленно (из-

вестно, что одна перекись бензоила не реагирует с пиридином в этих условиях). Аналогичная картина наблюдалась, когда брались формиат калия и калиевая соль надуксусной кислоты. При 70° в течение трех часов разлагалось 54% надуксусной кислоты (см. рис. 1), но окисления формиат-иона не наблюдалось.

Исследование возможности каталитического окисления МК перекисями. Первые опыты с перекисью водорода ставились в присутствии веществ, легко катализирующих, согласно литературным данным, распад перекиси водорода: Fe^{2+}, металлическая медь (в виде проволоки), активированный уголь. На рисунке 2 приводится кинетика расходования перекиси водорода при различных катализаторах.

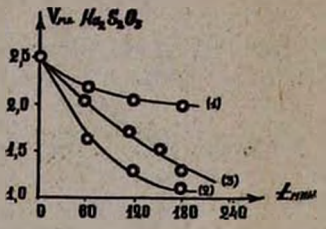


Рис. 1. 1. CH_2CO_2OH + МК и 2. $CH_2CO_2OH + HCOO^- + KOH$ — 70°; 3. ROOH + + МК—80°.

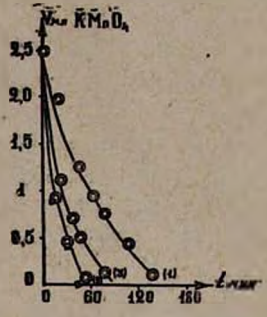


Рис. 2. 50° 1. $[FeSO_4] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2. С актив. уголь; 3. $HCOO^-$ + С актив. уголь, 4. □ медные стружки.

Сернокислая медь оказалась малоактивной, а нитрат серебра пассивнее. Несмотря на быстрый расход перекиси водорода при 50° в присутствии ионов Fe^{2+}, медной проволоки и активированного угля, МК не окислялась (по данным перманганатометрического титрования).

Как показали наши опыты, при 50° ионы Cu^{2+} и Ag^+ оказывают незначительное влияние на распад надуксусной кислоты как в присутствии МК, так и формиат-иона. Особой каталитической активностью не отличалась и медная проволока. Аналогичный результат получается для расхода перекиси бензоила при 50° в присутствии нафтената меди и ионов Ag^+ в количестве порядка 10^{-4} г·ион/л.

Исследование возможности окисления МК в водных растворах персульфатом калия. Интересно было установить, что легче окисляется в водных растворах: свободная молекула МК или формиат-ион? Оказалось, что в интервале температур 35—50° и при начальных концентрациях реагентов 0,015—0,032 моль/л с персульфатом вступает в реакцию преимущественно $HCOO^-$.

В отличие от органических перекисей и перекиси водорода в присутствии МК и $HCOO^-$ персульфат разлагается при температурах ниже температуры его термического распада. Кроме того, расходуется также МК (или $HCOO^-$) в эквивалентном количестве по уравнению:

$$HCOO^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow HSO_4^- + SO_4^{2-} + CO_2$$

Из данных по скорости расходования персульфата при разных температурах, приведенных на рисунке 3, энергия активации реакции персульфат—формиат оценена примерно в 13,0 *ккал*/моль.

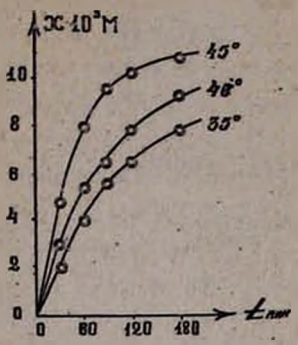


Рис. 3. $[P]_0 = 0{,}025$ моль/*л*, $[HCOOK]_0 = 0{,}032$ моль/*л*.

Как следует из литературных данных [3,6], при реакции персульфат—формиат имеет место отрицательный солевой эффект (при реакции персульфат—МК он незначителен). Это наблюдается и в данном случае. Даже при увеличении начальной концентрации $[HCOOK]_0$ скорость окисления заметно уменьшается.

Интересно было выяснить возможность окисления МК в присутствии УК. Результаты, полученные при разных температурах, четко показывают, что с увеличением содержания УК (до 75%) в реакционной смеси скорость реакции заметно уменьшается. При 45° и начальных концентрациях $[P]_0$=0,015, $[МК]_0$ =0,046 моль/*л* и $[УК]_0$= = 75% по объему в течение 150 минут персульфат распадается на 20%. В отсутствии МК персульфат не расходуется. Это указывает на то, что МК гораздо легче окисляется персульфатом, чем УК.

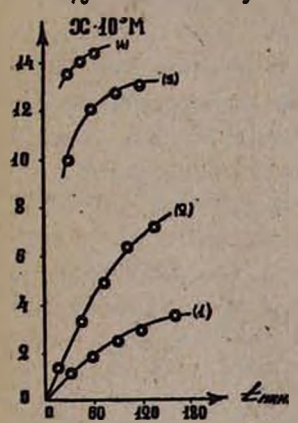


Рис. 4. 1. $[P]_0$ =0,015, $[МК]_0$= =0,046, $[УК]_0$ 70%. $[Cu^{2+}]$ = = $1 \cdot 10^{-4}$; 2. $[P]_0$ = 0,015, $[HCOOK]_0$=0,046,3. $[P]_0$=0,015, $[МК]_0$=0,046; $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$; 4. $[P]_0$=0,015, $[HCOOK]_0$=0,046, $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$.

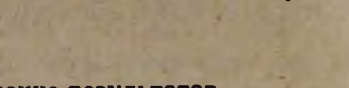
Сривастава и Гошом [1] было упомянуто о том, что ион Cu^{2+} оказывает заметное каталитическое действие на скорость реакции персульфат—формиат. По данным упомянутых авторов, каталитическое действие ионов серебра выражено слабее, а ионы одновалентной ртути и водорода менее активны, чем Ag^+. Но ими не выяснено, какая реакция в присутствии ионов меди более ускоряется: персульфат—МК или персульфат—$HCOO^-$.

Наши данные говорят о том, что каталитическое окисление иона $HCOO^-$ персульфатом протекает быстрее, чем окисление МК (см. рис. 4).

Опыты поставлены при 45° и при начальных концентрациях реагентов: $[P]_0 = 0{,}015$, $[МК]_0 = 0{,}046$ и $[CuSO_4]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/*л*. Из рисунка 4 следует также, что УК подавляет катализированное окисление МК. Установленные закономерности не меняются при изменении начальных концентраций реагентов в интервале 0,015—0,045 моль/*л*.

Для катализированной реакции имеет место отрицательный солевой эффект.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных в первом разделе данных, МК и УК очень устойчивы к воздействию разных перекисей. По всей вероятности, это обусловлено тем, что карбоновые кислоты находятся в димеризованной форме и в бензоле:  Такое объяснение обосновывается тем, что добавки пиридина (основание) способствуют протеканию реакции между перекисями и МК, по-видимому, вследствие разрушения водородной связи.

Пассивность карбоновых кислот к воздействию перекисей нагляднее видна из данных второго раздела. Интересно, что как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы активизируют только распад перекисей. С первого взгляда казалось, что такой мощный источник свободных радикалов, как реактив Фентона, должен был легко разрушать молекулы УК и МК вследствие образования активных свободных радикалов HO по акту:

$$Fe^{2+} + HOOH \longrightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO\cdot$$

Однако наши опыты показывают, что скорости взаимодействия OH с УК и МК по крайней мере довольно малы и ими можно пренебречь.

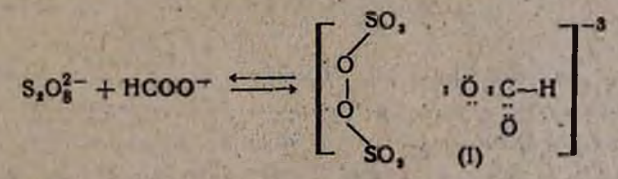
Из полученных данных следует, что активированный уголь и металлическая медь, будучи хорошими катализаторами для гетерогенного распада перекиси водорода, не способствуют окислению МК и УК.

Особый интерес представляют опыты в водных растворах с персульфатом калия. Полученные результаты однозначно указывают на то, что независимо от характера реакционной среды и применяемой перекиси $HCOO^-$ окисляется легче, чем МК. Существенная разница между персульфатом и применяемыми нами другими перекисями заключается в том, что наряду с распадом персульфата имеет место и окисление МК (или $HCOO^-$), что говорит о непосредственном взаимодействии персульфата с указанными восстановителями.

С первого взгляда кажется, что в случае окисления персульфатом имеется некоторое противоречие. Оно заключается в том, что число столкновений между одноименно заряженными частицами (в данном случае между ионами $HCOO^- + S_2O_8^{2-}$) меньше, чем число столкновений иона с нейтральной молекулой (т. е. $S_2O_8^{2-} + HCOOH$). Хотя в первом случае столкновение двух одноименно заряженных реагирующих частиц затруднено, следовательно и мала концентрация промежуточного комплекса персульфат—восстановитель ($HCOO^-$), распад персульфата внутри комплекса, по-видимому, протекает легко (энергия активации реакции персульфат—формиат составляет 13,0 *ккал*/моль, а

реакции термического распада персульфата—26,0—33,5 *ккал*/моль [7]). Интересно, что, по данным работы [8], энергия активации реакции персульфат—йодид 12,6 *ккал*/моль, что близко к определенному нами значению. По всей вероятности, образование кинетического активного комплекса между персульфатным ионом и HCOOH затруднено. Эту точку зрения можно обосновать, если сравнить вышеизложенные экспериментальные данные с данными, полученными при исследовании кинетики реакций перекисей с аминами [9, 10]. С одной стороны, Хорнером [9] установлено, что при введении в молекулу диметиланилина электронодонорных групп скорость реакции между перекисью бензоила и замещенными диметиланилинами возрастает. С другой стороны, Имото и Шое [10] установили, что скорость реакции перекиси бензоила с диметиланилином замедляется, если вводить в молекулу перекиси электронодонорную группу. Из этих двух работ следует, что первичным актом реакций перекиси—амины является взаимодействие нуклеофильного агента (в данном случае амина) с кислородами перекисной связи, обладающими $\delta+$-характером. По-видимому, можно распространить это положение и на другие реакции перекиси—восстановители (персульфат—йодид, персульфат—тиосульфат), в частном случае персульфат—формиат. Из этого обобщения следует, что формиат-ион, будучи более нуклеофильным, чем МК, должен быть более реакционноспособным.

Мы предполагаем, что первичным актом реакции $S_2O_8^{2-} + HCOO^-$ является комплексообразование между указанными ионами:



Каппана [2] принимает гомолитический распад персульфата в таких комплексах. По нашему мнению, в комплексе (I) персульфат распадается гетеролитически, так как нам не удалось инициировать полимеризацию винилацетата в эмульсии. По-видимому, комплекс (I) распадается следующим образом:

$$(I) \longrightarrow HSO_4^- + SO_4^{2-} + CO_2$$

Наблюдаемое нами замедление реакций перекисей с формиат-ионом (или МК) с увеличением концентрации УК можно объяснить увеличением вероятности димеризации молекул МК.

За постоянный интерес к этой работе и полезные советы выражаем благодарность О. А. Чалтыкяну.

Выводы

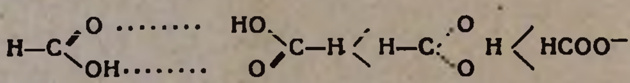
1. Перекись водорода, перекись бензоила, надуксусная кислота и гидроперекись кумола не реагируют с муравьиной кислотой до 50°.

2. Муравьиная кислота не окисляется упомянутыми перекисями даже при температурах, выше температур термического распада этих перекисей.

3. В присутствии катализаторов (Fe^{2+}, активированный уголь, металлическая медь и Cu^{2+}), способствующих распаду указанных перекисей, также не наблюдается окисления муравьиной кислоты.

4. Муравьиная кислота и формиат-ион окисляются персульфатом калия в водных растворах при температурах, ниже температуры термического распада персульфата.

5. По реакционноспособности можно расположить димер, мономер и формиат-ион в ряд:



Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 19 VI 1963

Ն. Մ. Բեյլերյան, Ֆ. Հ. Կարապետյան և Թ. Տ. Ղուկասյան

ՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐՈՎ ՄՐՋՆԱԲԹՎԻ ԵՎ ՖՈՐՄԻԱՏ-ԻՈՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ամփոփում

Սինթետիկ քացախաթթվի մեջ հաճախ լինում է 0,5% ոչ ավել մրջնաթթու։ Այս հանգամանքը որոշ դեպքերում սահմանափակում է քացախաթթվի կիրառելիության ասպարեզը։ Հետևաբար քացախաթթվի մեջ մրջնաթթվի օքսիդացման հնարավորության ուսումնասիրությունը կարող է որոշ հետաքրքրություն ներկայացնել։

Վերցված են տարբեր պերօքսիդներ՝ կումոլի հիդրոպերօքսիդ, բենզոիլ պերօքսիդ, պերքացախական թթու ոչ ջրային լուծույթում։

Պարզված է, որ բացի պերսուլֆատից, մյուս պերօքսիդների ներկայությամբ մրջնաթթուն չի օքսիդանում։

Տարբեր բնույթի կատալիզատորների օգտագործումը, ինչպես Cu^{2+} Fe^{+2}, *ակտիվ ածուխ, մետաղական պղինձ զգալիորեն արագացնում է պերօքսիդների քայքայումը, բայց ընդ սմին՝ նույնպես չի դիտվում մրջնաթթվի ծախս։*

Այս տեսակետից հետաքրքիր է կալիումի պերսուլֆատը, որը նույնիսկ 35°-ում փոխազդում է մրջնաթթվի և առավել. արագ ֆորմիատ իոնի հետ, ըստ հետևյալ սխեմայի.

$$\underset{}{K_2S_2O_8} + \underset{(K)}{HCOOH} \longrightarrow KHSO_4 + \underset{(K_2SO_4)}{KHSO_4} + CO_2$$

Պերօքսիդների նկատմամբ մրջնաթթվի և առհասարակ կարբոնաթթուների ցուցաբերած պասիվությունը հավանաբար պայմանավորված է նրանով,

որ այս վերջիններըը մեծ հակում ունեն հանդես գալու դիմեր ձևով։ Այս են-թադրությունը ստուգելու համար մրջնաթթվի բենզոլային լուծույթին ավելացված է պիրիդին և նկատված է, որ 45°-ում թեև դանդաղ՝ այնուամենայնիվ դիտվում է բենզոիլ պերօքսիդի տպատում։

Ջրային միջավայրում կատարված փորձերը բերում են այն եզրակացության, որ ֆորմիատ իոնն ավելի ռեակցիոն ունակ է, քան մրջնաթթուն։

Փորձ է կատարված այս երևույթը բացատրել պերօքսիդ-ամին և պերօքսիդ-մրջնաթթու (կամ ֆորմիատ) ռեակցիաների մեխանիզմն միմյանց հետ համեմատելով։ Այդ համեմատությունից բխում է, որ ֆորմիատ իոնն ավելի ռեակցիոն ունակ է, քանի որ նա շատ ավելի նուկլեոֆիլ է, քան մրջնաթթուն։

Նախնական փորձերը ցույց են տվել, որ Cu^{2+}-ի ներկայությամբ զգալիորեն արագանում է ֆորմիատ իոնի և մրջնաթթվի օքսիդացումը պերսուլֆատով։ Դիտված է ուժեղ արտահայտված բացասական աղային էֆեկտ։ Պարզված է նույնպես, որ միջավայրում քացախաթթվի քանակը մեծացնելիս զգալիորեն դանդաղում է պերսուլֆատ-մրջնաթթու (կամ ֆորմիատ իոն) ռեակցիան։ Այդ բացատրվում է նրանով, որ քացախաթթվի քանակը մեծացնելիս մեծանում է մրջնաթթվի դիմերալին ձևի առաջացման հավանականությունը որը, ինչպես նշվեց վերևում, պերօքսիդների ազդեցության նկատմամբ շատ է պասիվ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *S. Srivastava, S. Ghosh*, Z. phys. Chem. **202**, 198 (1953).
2. *A. Kappana*, Z. phys. Chem. **205**, 47 (1955).
3. *S. Srivastava, S. Ghosh*, Z. phys. Chem. **211**, 149 (1959).
4. *А. Бабко, И. Пятницкий*, Количественный анализ. Госхимиздат, Москва, 1956, 571.
5. *И. Кольтгоф*, Объемный анализ 1932, 343.
6. *S. Srivastava, S. Ghosh*, Z. phys. Chem. **207**, 161 (1957).
7. *G. Kolthoff, G. Miller*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3055 (1958).
8. *A. Meretoja*, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A. 11, Chem. **24**, 59 (1957) [C. A. **42**, 2163e, (1948)].
9. *L. Horner, K. Scherf*, Lieb. Ann. **573**. 35 (1951); **574**, 202, 212 (1951).
10. *M. Imoto, S. Choe*, J. Polymer. Sci. **15**, 485 (1955).