

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Cu^+ -ИОНА НА ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

А. Н. МАМЯН и А. М. КЕШИШЯН

В результате исследования влияния Cu^+ , Cu^{++} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов на скорость термического распада $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -иона при $t = 61,7^\circ\text{C}$ в условиях избытка аллилацетата обнаружено: Cu^{++} -ион практически не ускоряет, Cu^+ -ион ускоряет, а $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ион замедляет реакцию термического распада $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Эта реакция в отсутствии и присутствии Cu^{++} -иона является реакцией первого порядка, независимо от наличия $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона. Однако, в присутствии Cu^+ -иона и при отсутствии $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона реакция не подчиняется уравнению первого порядка. При наличии же $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона и иона Cu^+ кинетические данные описываются уравнением первого порядка.

Исследование Аллена [1] показало, что Cu^{++} -ион, катализируя реакцию $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, не катализирует акт зарождения цепи, т. е. термический распад персульфата калия. Поскольку установлено каталитическое действие CuI на реакцию $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [2], а также значительно большая степень каталитической активности Cu^+ -иона по сравнению с Cu^{++} -ионом в отношении той же реакции [3], то для выявления различия в механизме каталитического действия Cu^+ и Cu^{++} -ионов представляет определенный интерес изучение действия Cu^+ -иона на термический распад персульфата калия.

Поскольку аллилацетат с высокой эффективностью поглощает радикалы, то, проводя распад в условиях избытка аллилацетата, можно, в основном, исключить реакции радикалов как с растворителем, так и с реагентами, т. е. предотвратить развитие цепи и обособить акт распада. Поэтому, имея целью исследование действия Cu^+ -иона именно на акт распада персульфата калия, следует обеспечить в системе избыток аллилацетата.

С целью дифференциации участия в распаде $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона целесообразно исследовать распад в отсутствии этого иона и в его присутствии. Для исследования вопроса в указанном аспекте следует провести кинетические исследования распада в условиях избытка аллилацетата сначала при отсутствии ионов металлов и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона, а затем при избытке аллилацетата и в отсутствии $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона исследовать

действие Cu^+ и Cu^{++} -ионов на указанный распад, далее провести аналогичные исследования при наличии Cu_2O_4^- -иона.

Экспериментальная часть

Персульфат калия очищен перекристаллизацией до содержания 99,63%. Оксалат натрия, препарат Кальбаума ч. д. а. Медный купорос х. ч. реактив. Иодистая медь нами получалась перед каждым опытом из х. ч. иодистого калия и х. ч. медного купороса [4]. Аллилацетат синтезировали из аллилового спирта и ангидрида уксусной кислоты [5]. Отобрана фракция 99—100°C, $n_D^{20} = 1,4049$. Все растворы приготовлены на бидистиллате. Обе операции перегонки для получения бидистиллата проводились в системах из пирексового стекла.

Схема реактора из пирексового стекла представлена на рис. 1. В резервуар А наливался раствор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, [0,008 моль/л, 100 см³].

В резервуар В — раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,008 моль/л, 100 см³). Через кран 1 в реактор поступал очищенный [6] N_2 и через двухходовой кран 2 шел на выхлоп. В течение 20 минут после погружения в термостат система термостатировалась и одновременно шла продувка N_2 со скоростью около 5 л/ч. Затем резервуар В поворачивался на шлифе, и его содержимое переливалось в резервуар А. Предварительная продувка и дальнейший барботаж N_2 через реакцию обеспечивал инертную среду. При отборе пробы кран 1 закрывали, и двухходовой

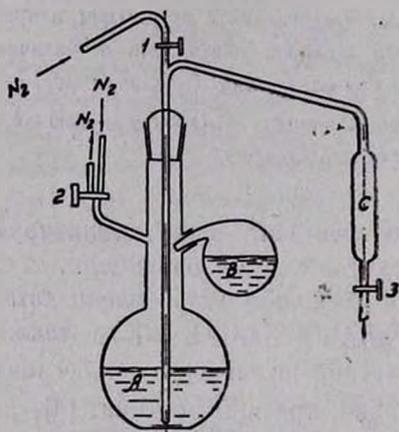


Рис. 1.

кран 2 устанавливали на прием N_2 . Под давлением N_2 реакционная смесь из А выдавливалась в градуированную емкость С. Проба объема 10 см³ отбиралась через кран 3.

В пробе йодометрически в щелочной среде определялся персульфат [7] микробюреткой. При исследовании катализированного CuI распада растворы готовились на фильтрате от насыщенного раствора CuI . Наши предыдущие исследования проведены при $t=50^\circ\text{C}$, однако предварительные опыты по исследованию некатализированного и катализированного распада при избытке аллилацетата дали очень небольшие скорости реакции и поэтому для повышения точности исследования и с целью сравнения провели опыты при $61,7^\circ\text{C}$ (температура опытов Аллена).

Результаты экспериментов

Результаты исследования термического распада $S_2O_8^{2-}$ -иона при $[Na_2C_2O_4] = 0$; $[K_2S_2O_8] = 0,004$; $[CH_2 = CHCH_2OOCCH_3] = 0,230$; $[KHSO_4] = 0,005$ моль/л и при $t = 61,7^\circ C$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

| Время в мин. | $[Cu^{II}] = 0, [CuSO_4] = 0$ | | $[Cu^{II}] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л $[CuSO_4] = 0$ | | $[Cu^{II}] = 0$ $[CuSO_4] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л | |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|---|-------------------------------|
| | Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл | $K \cdot 10^4$ мин $^{-1}$ | Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл | $K \cdot 10^4$ мин $^{-1}$ | Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл | $K \cdot 10^4$ мин $^{-1}$ |
| 0 | 0,79 | — | 0,78 | — | 0,79 | — |
| 30 | 0,77 | 8,55 | 0,72 | 26,79 | 0,76 | 12,94 |
| 90 | 0,72 | 10,48 | 0,64 | 23,39 | 0,74 | 7,38 |
| 180 | 0,67 | 9,30 | 0,58 | 16,73 | 0,64 | 11,88 |
| 270 | 0,61 | 9,55 | 0,49 | 17,16 | 0,58 | 11,40 |
| 360 | 0,55 | 10,06 | 0,40 | 18,56 | 0,51 | 12,16 |
| 480 | 0,46 | 11,04 | 0,31 | 18,83 | 0,44 | 11,94 |

Результаты остальных аналогичных опытов по проверке воспроизводимости данных приведены на рисунке 2. Из полученных данных следует, что при $[C_2O_4^{2-}] = 0$ Cu^{+} -ион ускоряет, тогда как Cu^{++} -ион практически не оказывает действия на скорость распада. Кинетические данные, за исключением $[Cu^{+}] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л, описываются кинетическим уравнением первого порядка.

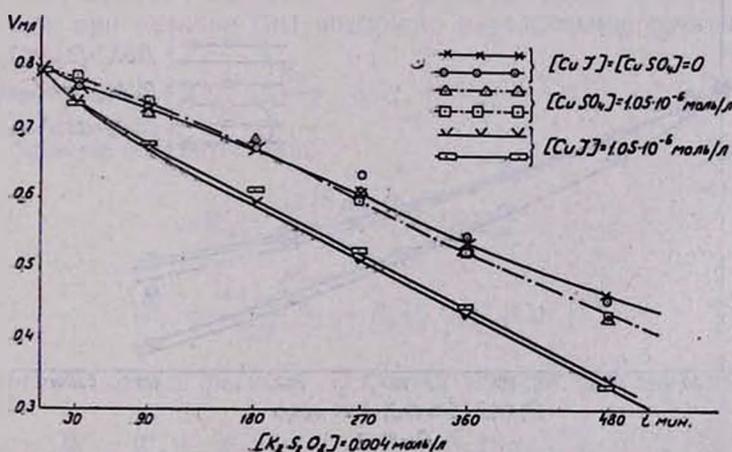


Рис. 2.

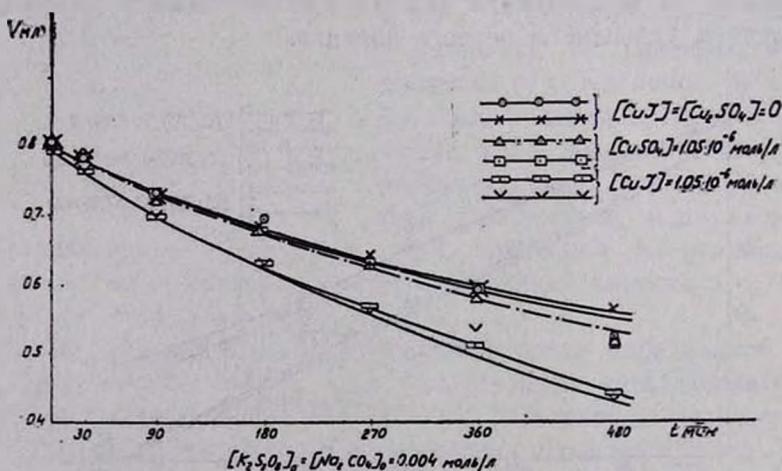
Результаты исследования термического распада $S_2O_8^{2-}$ -иона при $[C_2O_4^{2-}] = 0,004$; $[K_2S_2O_8] = 0,004$; $[CH_2 = CHCH_2OOCCH_3] = 0,230$ и $[KHSO_4] = 0,005$ моль/л и при $t = 61,7^\circ C$ приведены в таблице 2.

Результаты остальных аналогичных опытов по проверке воспроизводимости данных приведены на рисунке 3. Из полученных данных следует, что $C_2O_4^{2-}$ -ион замедляет реакцию термического распада $S_2O_8^{2-}$ -иона; далее, как при отсутствии, так и в присутствии $C_2O_4^{2-}$ -иона Cu^+ -ион ускоряет, а Cu^{++} -ион практически не действует на скорость

Таблица 2

| Время в мин. | $[CuJ]=[CuSO_4]=0$ | | $[CuJ]=1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л $[CuSO_4]=0$ | | $[CuSO_4]=1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л $[CuJ]=0$ | |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| | Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл | $K \cdot 10^4$ мин ⁻¹ | Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл | $K \cdot 10^4$ мин ⁻¹ | Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл | $K \cdot 10^4$ мин ⁻¹ |
| 0 | 0,80 | — | 0,79 | — | 0,79 | — |
| 30 | 0,78 | 8,62 | 0,76 | 12,93 | 0,77 | 8,55 |
| 90 | 0,74 | 8,87 | 0,71 | 12,04 | 0,74 | 7,38 |
| 180 | 0,69 | 8,39 | 0,63 | 12,78 | 0,68 | 8,46 |
| 270 | 0,63 | 8,84 | 0,57 | 12,04 | 0,62 | 8,94 |
| 360 | 0,59 | 8,47 | 0,51 | 12,16 | 0,58 | 8,59 |
| 480 | 0,53 | 8,31 | 0,41 | 11,94 | 0,51 | 8,93 |

распада $S_2O_8^{2-}$ -иона. Кинетические данные при наличии $C_2O_4^{2-}$ -иона при всех условиях исследования описываются кинетическим уравнением первого порядка.



$[K_2S_2O_8]_0 = [Na_2CO_3]_0 = 0,004$ моль/л

Рис. 3

Рис. 3.

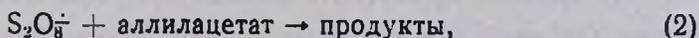
В таблице 3 приведены обобщенные результаты при постоянной концентрации аллилацетата 0,230 м/л.

Таблица 3

| [CuI] моль/л | [CuSO ₄] моль/л | [Na ₂ C ₂ O ₄] моль/л | N оп. | K · 10 ⁴ мин ⁻¹ |
|-------------------------|--------------------------------|--|----------|---------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 1 | 9,83 |
| | | | 2 | 10,85 |
| | | | 3 | 10,15 |
| 0 | 1,05 · 10 ⁻⁶ | 0 | 1 | 11,28 |
| | | | 2 | 10,48 |
| | | | 3 | 11,45 |
| 0 | 0 | 0,004 | 1 | 8,58 |
| | | | 2 | 8,51 |
| | | | 3 | 8,92 |
| 1,05 · 10 ⁻⁶ | 0 | 0,004 | 1 | 12,33 |
| | | | 2 | 12,76 |
| | | | 3 | 12,27 |
| 0 | 1,05 · 10 ⁻⁶ | 0,004 | 1 | 8,48 |
| | | | 2 | 8,65 |
| | | | 3 | 8,35 |

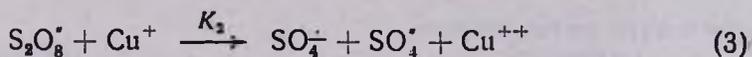
Обсуждение результатов

Поскольку некатализованный распад должен идти по схеме:



соответствие кинетических данных уравнению первого порядка говорит о том, что наиболее замедленной является реакция (1).

Так как при наличии CuI возможно параллельное протекание



реакции, причем соответственно:

$$W_1 = \frac{d[S_2O_8^{\cdot-}]}{dt} K_1 [S_2O_8^{\cdot-}]$$

$$W_2 = \frac{d[S_2O_8^{\cdot-}]}{dt} = K_2 [S_2O_8^{\cdot-}]^n [Cu^+]^m,$$

то суммарная скорость расхода S₂O₈^{·-}-иона должна быть равна:

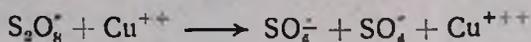
$$W = W_1 + W_2 = K_1 [S_2O_8^{\cdot-}] + K_2 [S_2O_8^{\cdot-}]^n [Cu^+]^m,$$

т. е.

$$W = K_1 [P_0 - X] + K_2 [P_0 - X]^n [M_0 - Y]^m,$$

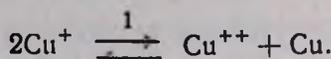
где P₀ и M₀ — соответственно исходные концентрации персульфат и Cu⁺-ионов. Следовательно, при наличии CuI кинетические данные

описывались бы уравнением первого порядка только в том случае, если скорость (3) была бы пренебрежимо мала по отношению к скорости (1) или же в том случае, если бы $[Cu^+] = const$ и $n = 1$. То обстоятельство, что опытные данные в присутствии Cu^+ -иона не подчиняются уравнению первого порядка (см. табл. 1), говорит о том, что скорости (1) и (3) соизмеримы и что $[Cu^+] \neq const$. Поскольку, согласно экспериментальным данным, скорость распада $S_2O_8^{2-}$ не зависит от присутствия или отсутствия Cu^{++} -иона, и реакция первого порядка, то, по-видимому, скорость реакции



весьма незначительна.

Замедляющее действие $C_2O_4^{2-}$ -иона на реакцию распада $S_2O_8^{2-}$ -иона в присутствии избытка аллилацетата и при отсутствии Cu^+ и Cu^{++} -ионов следует объяснить изменением рН среды. При наличии Cu^+ , кроме этого, имеет место дисмутация:



В результате комплексообразования с $C_2O_4^{2-}$ [8] происходит уменьшение равновесной концентрации Cu^+ -иона и, следовательно, ослабевает его влияние на скорость распада $S_2O_8^{2-}$; при этом, однако, концентрация Cu^+ -иона почти постоянна, чем, по-видимому, и объясняется первый порядок реакции. Замедление же реакции распада при наличии Cu^{++} -иона под действием $C_2O_4^{2-}$ -иона, вероятно, также обусловлено изменением рН среды.

Ереванский государственный
университет

Поступило 19 IV 1966

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏԻ ԹԵՐՄԻԿ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՎՐԱ
 Cu^+ - ԻՈՆԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Ն. ՄԱՄՅԱՆ Լ Ա. Մ. ՔԵՇԻՇՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինքնու միջավայրում (N_2) և ալիլացետատի ալիլցուկի պարամաններում հետազոտված է Cu^+ , Cu^{++} և $C_2O_4^{2-}$ իոնների ազդեցությունը $S_2O_8^{2-}$ -իոնի թերմիկ քայքայման արագության վրա: Ըստ հետազոտության արդյունքների ալիլացետատի ալիլցուկի պարամաններում և $C_2O_4^{2-}$ -իոնի բացակայության դեպքում Cu^+ -իոնը մեծացնում է, իսկ Cu^{++} -իոնը գործնականորեն չի ազդում

$S_2O_8^{2-}$ -իոնի թերմիկ քայքայման արագութիւնն վրա: $C_2O_4^{2-}$ -իոնը դանդաղեցնում է թերմիկ քայքայումը. նրա առկայութեամբ դարձյալ Cu^{+} -իոնը մեծանում է, իսկ Cu^{++} -իոնը գործնականորեն չի փոփոխում $S_2O_8^{2-}$ -իոնի թերմիկ քայքայման արագութիւնը: Տրված է դիտված արդյունքների որակական մեկնարանութիւնը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. L. Allen, J. Am. Chem. Soc., 83, 4352 (1961).
2. О. А. Чалтыкян, А. Н. Мамян, Р. В. Мовсесян, Науч. тр. Ер. госунта. Серия хим. наук, 60, 134 (1957).
3. А. Н. Мамян, Арм. хим. ж., 19, 319 (1966).
4. G. Rao, J. Ramanjanyulu, V. Rao, Proc. Nat. Inst. Sci. India 11, 331 (1945), 12, 277 (1946).
5. Синтезы органических препаратов, ИЛ, Москва, том 3, 1952, стр. 121.
6. Препаративная органическая химия, Гос. науч. тех. изд. хим. лит. Москва, 1959, стр. 167.
7. Н. М. Кольтгоф, Р. Бельгер, В. А. Стенгер, Дж. Мацуяма, Объемный анализ, Гос. науч. тех. изд. хим. лит., Москва, 1961, т. III, стр. 343.
8. Е. А. Ужие, А. Н. Левин, ЖФХ, 27, 1397 (1953).