

СКОРОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА РЕАГИРУЮЩЕЙ  
СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ-ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛ В ВОДНЫХ  
РАСТВОРАХ

Н. М. БЕИЛЕРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Изучена скорость поглощения кислорода реагирующей системой персульфат калия + диэтиламиноэтанол при различных температурах и с различными начальными концентрациями реагентов.

Установлено, что скорость начального периода процесса поглощения кислорода при небольших начальных концентрациях реагентов описывается уравнением:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k_{\text{эфф.}}(P)(A)$$

Эффективная энергия активации процесса — 6 ккал/моль. При больших начальных концентрациях реагентов порядок скорости поглощения кислорода по амину и по персульфату меньше единицы. При  $(A_0)/(P_0) \neq 2$  объем поглощенного кислорода во времени проходит через максимум, при  $(A_0)/(P_0) = 2$  максимума не наблюдается.

С увеличением концентрации щелочи в растворе скорость поглощения кислорода увеличивается.

Из предыдущей нашей работы [1] следовало, что реакции персульфат + диэтиламиноспирты протекают по радикально-ценному механизму и было установлено ингибирующее действие кислорода, а также винилацетата на эти реакции. Ингибирование этих реакций кислородом могло иметь место вследствие обрыва реакционных цепей путем образования менее активного свободного радикала  $AO_2$  при реакции аминного радикала с поглощенной системой кислородом. Для суждения о наличии и скорости этого акта мы определили скорость поглощения кислорода и зависимость этой скорости от различных факторов.

## Экспериментальная часть

Скорость поглощения кислорода определялась с помощью аппарата Варбурга. Объем поглощенного кислорода измерялся в микролитрах с точностью  $\pm 1 \mu\text{л}$ . Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,02^\circ\text{C}$ . Общий объем реакционного раствора 4 мл. Применялся бидистиллят. Персульфат пятикратно кристаллизован из бидистиллята, а диэтиламиноэтанол перегнан под пониженным давлением в атмосфере азота.

*Влияние концентрации реагентов на скорость поглощения кислорода.* Опыты ставились при  $35^\circ\text{C}$  с начальной постоянной концентрацией

диэтиламиноэтанола, равной 0,04 моль/л. Начальная концентрация персульфата варьировалась в пределах  $(0,5-8) \cdot 10^{-2}$  моль/л. Кинетическая кривая для случая  $(A_0)=0,04$  моль/л и  $(P_0)=0,005$  моль/л, при  $35^\circ$  приведена на рисунке 1.  $[(A_0)/(P_0)=8]$ . На оси ординат отложены значения объемов поглощенного кислорода в микролитрах (приведенных к нормальным условиям), а на оси абсцисс—время в минутах.

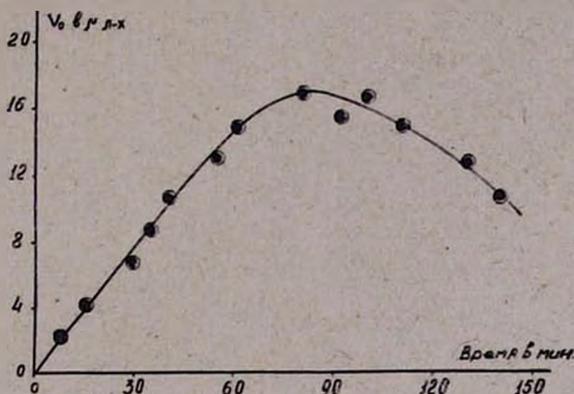


Рис. 1. Зависимость объема поглощенного кислорода в микролитрах от времени. Условия опытов:  $(A_0) = 0,04$  моль/л,  $(P_0) = 0,005$  моль/л,  $t = 35^\circ$ .

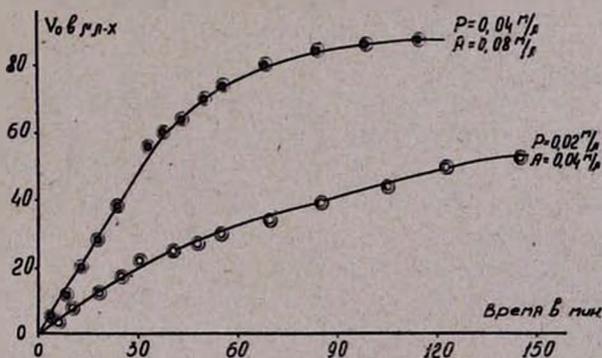


Рис. 2. Зависимость объема поглощенного кислорода в микролитрах от времени, при стехиометрической смеси  $(A_0)/(P_0)=2$ . Условия опытов: (●) —  $(A_0)=0,08$  моль/л,  $(P_0)=0,04$  моль/л, (○) —  $(A_0)=0,04$  моль/л,  $(P_0)=0,02$  моль/л,  $t = 35^\circ$ .

На рисунке 2 приведена кинетическая кривая для случая стехиометрической смеси  $(A_0)/(P_0)=2$ . Независимо от абсолютных значений начальных концентраций реагентов, когда  $(A_0)/(P_0) \neq 2$  вид кинетических кривых подобен кривой, приведенной на рисунке 1. На рисунке 3 приведена зависимость начальной скорости поглощения кислорода, выраженной в микролитрах /минут от начальной концентрации персульфата при  $(A_0)=\text{const}$ .

Влияние концентрации диэтиламиноэтанола на скорость поглощения кислорода определялось аналогичным способом. В этом случае начальная концентрация персульфата, равная 0,04 моль/л, оставалась постоянной и варьировалась начальная концентрация амина в пределах  $(0,5-8) \cdot 10^{-2}$  моль/л. Вид кинетических кривых такой же, как и в предыдущем случае. Зависимость начальной скорости поглощения кислоро-

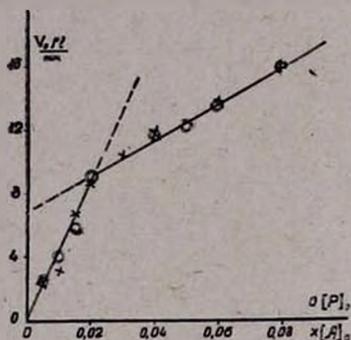


Рис. 3. Зависимость начальной скорости поглощения кислорода от концентрации персульфата. Условия опытов:  $\circ - (P)_0 = 0,02$  моль/л = const,  $\times - (A)_0 = 0,02$  моль/л = const  $t = 35^\circ$ .

да от начальной концентрации амина изображена на рисунке 3. Из рисунка 3 следует, что

$$W_0 \sim (A_0)^n (P_0)^n,$$

где  $n = 1$  до  $(A)_0$  или  $(P)_0 = 0,02$  моль/л, и  $n < 1$  при  $(A)_0$  или  $(P)_0 > 0,02$  моль/л.

При определении скорости поглощения кислорода в атмосфере чистого кислорода, установлено, что она не зависит от парциального давления последнего, т. е. реакция нулевого порядка по кислороду. Следовательно:

$$W_0 = k_{эф.} [(P_0) (A_0)]^n,$$

где  $n = 1$  при  $(A)_0$  и  $(P)_0 \leq 0,02$  моль/л и  $n < 1$  при  $(A)_0$  и  $(P)_0 > 0,02$  моль/л.

*Температурная зависимость скорости поглощения кислорода.*

Опыты ставились при температурах 20, 25, 30 и  $35^\circ$  и начальных концентрациях реагентов:  $(A)_0 = 0,04$  моль/л и  $(P)_0 = 0,02$  моль/л. Кинетические кривые приведены на рисунке 4, а на рисунке 5 изображена зависимость логарифма начальной скорости поглощения кислорода от обратной величины абсолютной температуры. Эффективная энергия активации, определенная по тангенсу угла наклона прямой, оказалась равной 6,0 ккал/моль.

Надо отметить, что при  $(A)_0/(P)_0 \neq 2$  вид кинетической кривой подобен кривой рисунка 1 при всех температурах наших опытов.

*Зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации щелочи в растворе.* Ранее нами было установлено [2], что в присутствии сильной щелочи скорость реакций персульфата с аминами увеличивается и в случае аминоспиртов даже меняется вид кинетической кривой: она становится s-образной. Если считать, что кислород поглощается свободным аминным радикалом, возникшим вследствие распада комплекса амин—персульфат, то нужно было выяснить: ускоряет ли щелочь гомолитический или гетеролитический распад комплекса амин—персульфат? С этой целью нами была определена скорость поглощения кисло-

рода при  $35^{\circ}$  раствором, в котором  $(A)_0 = 0,04$  моль/л,  $(P)_0 = 0,02$  моль/л, а концентрация щелочи (KOH) изменялась в пределах  $0,01$ — $0,06$  моль/л. Из рисунка 6 видно, что скорость поглощения кислорода линейно возрастает от концентрации щелочи.

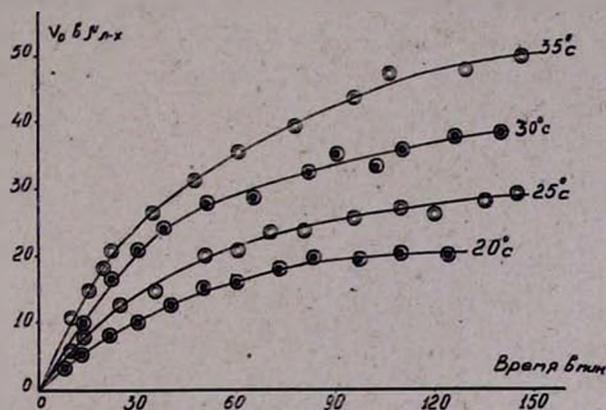


Рис. 4. Температурная зависимость скорости поглощения кислорода. Условия опытов:  $(A)_0 = 0,04$  моль/л,  $(P)_0 = 0,02$  моль/л,  $t = 20, 25, 30$  и  $35^{\circ}$ .

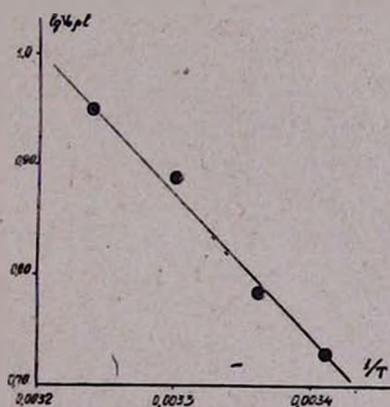


Рис. 5. Зависимость логарифма начальной скорости поглощения кислорода от обратной величины абсолютной температуры. Условия опытов:  $(A)_0 = 0,04$  моль/л,  $(P)_0 = 0,02$  моль/л,  $t = 20, 25, 30$  и  $35^{\circ}$ .

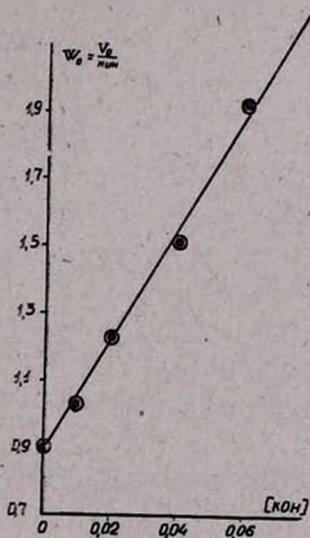


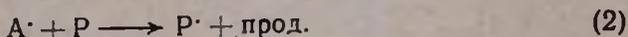
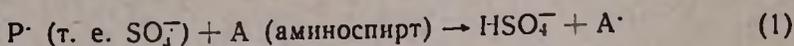
Рис. 6. Зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации щелочи. Условия опытов:  $(A)_0 = 0,04$  моль/л,  $(P)_0 = 0,02$  моль/л,  $t = 35^{\circ}$ .

## Обсуждение результатов

Факт поглощения кислорода при реакции персульфата калия с диэтиламиноэтанолом указывает на промежуточное образование свободного радикала, отличного от иона радикала  $\text{SO}_4^-$ , так как при термическом распаде персульфата кислород не поглощается.

Поскольку реакции персульфата с аминспиртами протекают по радикально-цепному механизму с промежуточным образованием также свободных радикалов аминспирта ( $\text{A}^\cdot$ ), остается допустить, что частицей, поглощающей молекулы кислорода, является свободный аминспиртовый радикал  $\text{A}^\cdot$ .

Реакционная цепь развивается элементарными актами:



При доступе кислорода в реагирующую систему вклинивается еще один элементарный акт, конкурирующий с актом (2):



Надо полагать, что свободный радикал  $\text{AO}_2^\cdot$ , подобно другим радикалам  $\text{RO}_2^\cdot$ , более устойчив, чем  $\text{R}^\cdot$  [3] и вклинивание акта (3) должно обрывать цепи основной реакции, т. е. кислород должен ингибировать реакцию персульфата с аминспиртом, что и наблюдается [1-4]. Для достаточно сильного ингибирования реакции персульфата с аминспиртом концентрация  $\text{AO}_2^\cdot$  или  $\text{AOOH}$  может быть незначительной по сравнению с концентрацией персульфата. Действительно, при  $35^\circ$  и при  $(\text{A})_0 = 0,04$  моль/л,  $(\text{P})_0 = 0,02$  моль/л максимальная скорость поглощения кислорода 4 миллилитрами раствора составляет 9  $\mu\text{л/мин.}$  или  $4 \cdot 10^{-7}$  молей/мин. с образованием стольких же молей/мин.  $\text{AO}_2^\cdot$  или  $\text{AOOH}$ . В пересчете на 1 л. объема  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л-мин., что составляет всего 0,5% от начальной концентрации персульфата  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л (при допущении, что весь поглощенный кислород идет на образование  $\text{AO}_2^\cdot$ ).

Поэтому при определении начальных скоростей расхода иодометрически определяемой перекиси, на долю  $\text{AOOH}$  приходится величина, лежащая ниже предела точности этого метода.

Выше было отмечено, что при  $(\text{A})_0/(\text{P})_0 \neq 2$  (т. е. отличного от стехиометрического), объем поглощенного кислорода со временем проходит через максимум. Это означает, что после некоторого накопления  $\text{AO}_2^\cdot$  (или  $\text{AOOH}$ ), последний разлагается с обратным выделением кислорода. При  $(\text{A})_0/(\text{P})_0 \neq 2$  период максимального накопления распада  $\text{AO}_2^\cdot$  (или  $\text{AOOH}$ ) наступает раньше, чем при  $(\text{A})_0/(\text{P})_0 = 2$ . На данном этапе исследования количественный расчет кинетики накопления  $\text{AO}_2^\cdot$  в зависимости от скорости генерации радикалов  $\text{P}^\cdot$  и  $\text{A}^\cdot$  и от скорости обрыва цепей на актах рекомбинации и образования  $\text{AO}_2^\cdot$  пока невозможен.

Что касается уменьшения порядка скорости поглощения кислорода как по персульфату, так и по амину с увеличением начальных концентраций последних, то оно обусловлено распадом  $AO_2$  (или  $AOOH$ ) под действием персульфата или амина с обратным выделением кислорода.

Следовательно, брутто уравнение скорости поглощения кислорода реагирующей системой персульфат + диэтиламиноэтанол будет иметь вид:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k(P)(A) - k'f[(P),(A),(AO_2)]$$

Из этого уравнения следует, что по мере накопления  $AO_2$  (или  $AOOH$ ) скорость поглощения кислорода должна уменьшаться, стремясь к нулю.

Интересно влияние щелочи на скорость поглощения кислорода системой персульфат + диэтиламиноэтанол. Линейная зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации щелочи указывает на то, что последняя каталитически ускоряет также гомолитический распад комплекса аминспирт—персульфат с генерацией свободных радикалов  $SO_4^-$  и  $A^{\cdot}$ .

Ереванский государственный университет

Поступило 19 I 1967

**ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԴԻԷԹԻԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈՒ ՄԻՍՏԵՄԻ ԿՈՂՄԻՑ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՑԹՈՒՄ ԹԹՎԱԾՆԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ե. Մ. ԲԵՆԼԵՐՅԱՆ, Թ. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Պերսուլֆատ-դիէթիլամինաէթանոլ սիստեմի կողմից թթվածնի կլանման արագութիւնը նկարագրվում է հետևյալ հավասարումով.

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k[(P)_0(A)_0]^n$$

երբ  $(A)_0$  և  $(P)_0 \ll 0,02$  մոլ/լ,  $n = 1$ , իսկ երբ  $(A)_0$  և  $(P)_0 > 0,02$  մոլ/լ  $n < 1$ -ից:

Այն բոլոր դեպքերում, երբ ամինասպիրտ-պերսուլֆատ հարաբերութիւնը, չի համապատասխանում ստեխիոմետրիկ հարաբերութիւնը, նկատվում է գազի անջատում:

Հիմքը արագացնում է թթվածնի կլանման ռեակցիան: Թթվածնի կլանման արագութիւն և հիմքի կոնցենտրացիայի միջև գոյութիւն ունի զծախի կախում: Թթվածնի կլանման ռեակցիայի ակտիվացման էֆֆեկտիվ էներգիան 6,0 կկալ/մոլ է:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 197 (1968).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 153 (1958).
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, «Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе», Москва, 1965.
4. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян и А. Л. Савмелян ДАН Арм. ССР 39, № 1, 35 (1964).