

КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ + БЕНЗИЛАМИН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. М. БЕИЛЕРЯН, М. Г. ГЕВОРКЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Изучена кинетика поглощения кислорода системой персульфат + бензиламин в водных растворах. Установлено, что в отличие от систем персульфат + третичные аминоспирты, при наличии в реакционной среде избытка бензиламина или персульфата нет обратного выделения кислорода. Скорость поглощения кислорода описывается уравнением:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{k'}{k'' + (O_2)} (A) (P).$$

Эффективная энергия активации 16,13 ккал/моль.

В первой работе [1] этой серии было показано, что кислород воздуха сильно искажает кинетику реакции персульфат (P) + бензиламин (A), причем по ходу реакции образуется йодометрически титруемая перекись в количестве, почти эквивалентном распавшемуся персульфату. По этой причине дальнейшие исследования кинетики взаимодействия персульфата с бензиламином велись в отсутствии кислорода. Было показано, что кинетика реакции бензиламина с персульфатом в водных растворах существенно отличается от кинетики реакции того же амина с перекисью бензоила в бензоле [2]. Самый факт влияния кислорода на реакцию бензиламина с персульфатом в водных растворах указывает на промежуточное образование активных частиц, поглощающих кислород. Для установления природы этих частиц и роли их в разворачивании реакции бензиламин + персульфат нужно было изучить кинетику поглощения кислорода реагирующей системой. В настоящей статье изложены результаты этого исследования.

Экспериментальная часть

Скорость поглощения кислорода определялась с помощью аппарата Варбурга. Влияние концентрации реагентов изучалось при 35°. На рисунке 1 приведены кинетические кривые, позволяющие определить зависимость скорости поглощения кислорода от начальных концентраций персульфата при избытке бензиламина и $(A)_0 = \text{const}$. Рисунок 2 показывает, что с увеличением начальной концентрации бензиламина скорость поглощения кислорода также увеличивается при $(P)_0 = \text{const}$.

Сравнение зависимости начальных скоростей от начальных концентраций бензиламина и персульфата, а также применение метода Вант-Гоффа приводят к заключению, что скорость поглощения кислорода — первого порядка по персульфату и по бензиламину.

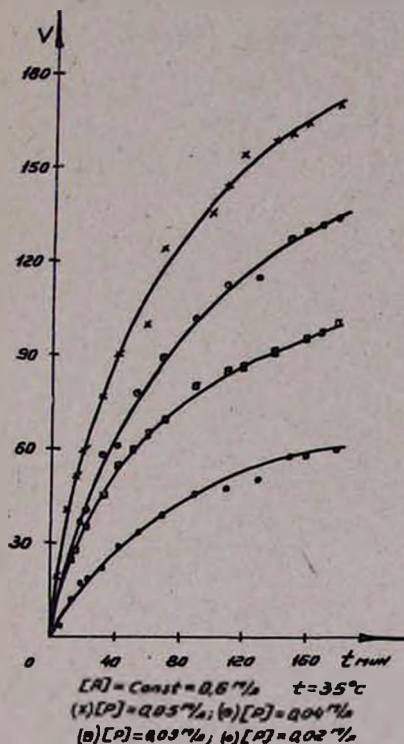


Рис. 1.

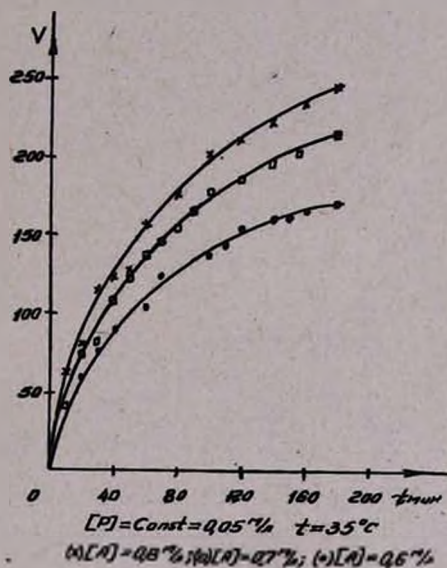


Рис. 2.

Для установления влияния концентрации кислорода на скорость его поглощения системой персульфат + бензиламин изменялось парциальное давление кислорода над раствором от ~ 136 мм (воздух) до 680 мм рт. ст. (чистый кислород). Поскольку концентрация растворенного кислорода прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором, в условиях наших опытов она менялась почти пятикратно.

Из рисунка 3 следует, что с увеличением концентрации кислорода в растворе (в 5 раз) скорость его поглощения уменьшается. Зависимость скорости поглощения кислорода от его концентрации выражается соотношением: $W \sim 1/(O_2)^n$, где $0 < n < 1$.

Изучено также влияние температуры на скорость поглощения кислорода системой персульфат + бензиламин. Кинетические кривые приведены на рисунке 4, из которого следует, что в интервале $20\text{--}35^\circ\text{C}$ скорость поглощения кислорода увеличивается с повышением темпе-

ратуры. Эффективная энергия активации процесса поглощения кислорода — 16,13 ккал/моль.

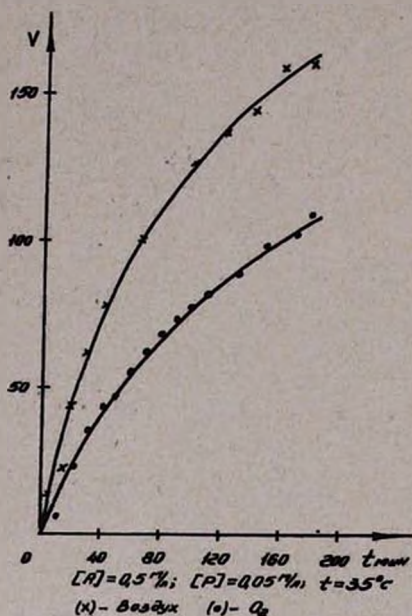


Рис. 3.

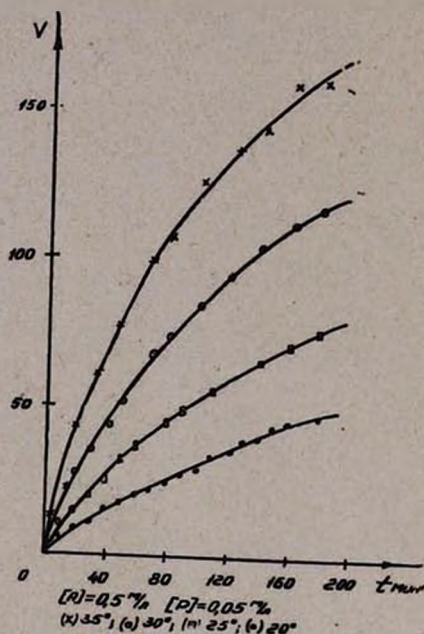


Рис. 4.

Обсуждение результатов

Из полученных кинетических данных следует, что скорость поглощения кислорода можно выразить уравнениями:

$$W = \frac{k_1}{(O_2)^n} (A) (P) \quad (1)$$

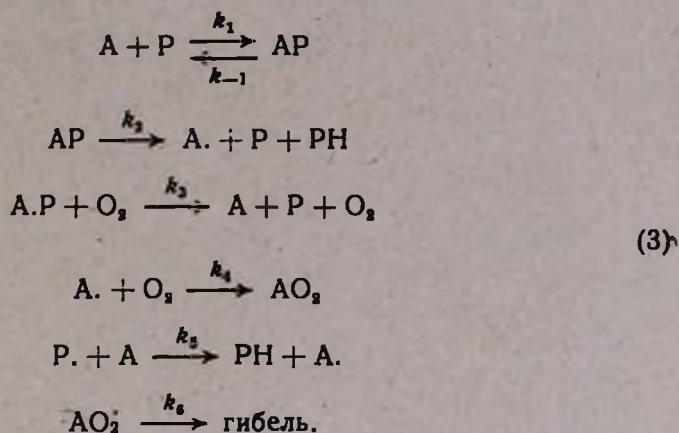
или

$$W = \frac{k_2}{a + O_2} (A) (P), \quad (2)$$

где (O₂) относится к кислороду, растворенному в реакционной среде.

Более вероятным является уравнение (2) потому, что, во-первых, трудно представить дробный отрицательный порядок ($n \approx 0,3$), во-вторых, трудно предложить механизм, приводящий к дробному порядку только по кислороду и первому как по амину, так и по персульфату. Отрицательный порядок по кислороду говорит о том, что кислород вообще подавляет образование свободных бензиламинных радикалов, вероятных первоначальных частиц, способных поглощать кислород.

Из некоторых обсужденных кинетических схем только следующая приводит к результату, соответствующему экспериментально установленной закономерности:



(В акте (3) предполагается, что кислород, внедряясь в комплекс AP, способствует распаду последнего в сторону образования исходных веществ).

Из этой схемы следует, что

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k_4(A.) (O_2). \tag{4}$$

Для определения концентрации свободных аминных радикалов можно воспользоваться методом стационарных концентраций:

$$\frac{d(A.)}{dt} = k_2(AP) - k_4(A.) (O_2) + k_5(P.) (A) = 0, \tag{5}$$

$$\frac{d(P.)}{dt} = k_2(AP) - k_5(P.) (A) = 0.$$

Из уравнений (5) следует, что

$$k_4(A.) (O_2) = 2k_2(AP). \tag{6}$$

Подставляя (6) в (4), получим:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k_4(A.) (O_2) = 2k_2(AP). \tag{7}$$

Стационарная концентрация промежуточного комплекса амин—перекись определяется из схемы (3):

$$\frac{d(AP)}{dt} = k_1(A) (P) - [k_{-1} + k_2 + k_3(O_2)] (AP) = 0, \tag{8}$$

откуда:

$$(AP) = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2) + k_3(O_2)} (A) (P). \tag{9}$$

Подставляя (9) в (7), получим:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{2k_1k_2}{(k_{-1} + k_2) + k_2(O_2)} (A)(P) = \frac{k'}{k'' + (O_2)} (A)(P), \quad (10)$$

где

$$k' = \frac{2k_1k_2}{k_2} \quad \text{и} \quad k'' = \frac{k_{-1} + k_2}{k_2}.$$

Кроме того, что схема (3) приводит к приемлемому результату, надо учесть еще следующие обстоятельства. Количество образовавшегося радикала AO_2 почти эквивалентно количеству распавшегося персульфата. Из этой схемы не следует также взаимодействие AO_2 — радикала с персульфатом или амином с обратным выделением кислорода, что нами наблюдалось в случае поглощения кислорода системами персульфат + третичные аминспирты [2].

Ереванский государственный университет,
кафедра физической химии

Поступило 28 IV 1967

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ + ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆ ՍԻՍՏԵՄԻ ԹԹՎԱԾԻՆ ԿԼԱՆԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր առաջին հաղորդման մեջ ցույց էր տրված, որ ջրային լուծույթներում պերսուլֆատ + բենզիլամին ռեակցիայի ընթացքում թթվածնի ներկայությամբ առաջանում է պերսուլֆատի քայքայված քանակին մոտավորապես համարժեք նոր օքսիդիչ: Անհրաժեշտ համարվեց ուսումնասիրել հիշյալ սիստեմի թթվածին կլանելու կինետիկան: Ռեակցիան օդում և մաքուր թթվածնի մթնոլորտում կատարելիս թթվածնի կլանման արագությունը որոշելով պարզվել է, որ լուծույթի վրա թթվածնի պարցիալ ճնշման մեծացման հետ նվազում է թթվածնի կլանման արագությունը: Վերջինս արտահայտվում է հետևյալ փորձական հավասարումով՝

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{k'}{k'' + (O_2)} (A)(P),$$

որտեղ O_2 -ը ռեակցիոն խառնուրդում լուծված թթվածնի կոնցենտրացիան է: Պրոցեսի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 16,13 կկալ/մոլ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 21, 365 (1968).
2. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 128, 828 (1966).