

ВЛИЯНИЕ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ
 ПЕРСУЛЬФАТ+ТРИЭТАНОЛАМИН. II.

О. А. ЧАЛТЫКЯН, Р. М. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Изучено влияние начальных концентраций персульфата, триэтанолamina, мерзолята натрия, температуры, монсмера, кислот и щелочи на скорость реакции персульфат + триэтанолamin на воздухе. Установлено, что в присутствии мицелл эмульгатора реакция протекает с самоускорением. Эмульгатор ускоряет начальный период реакции, снижает эффективную энергию активации, но снижает и глубину реакции. Добавки эмульгатора больше 3% не влияют на скорость начального периода реакции. Стирол замедляет реакцию, щелочь увеличивает скорость, ликвидирует начальный медленный период. Скорость реакции при изменении концентрации взятых кислот проходит через максимум.

В первом сообщении [1] было показано, что в атмосфере инертного газа и в присутствии мицелл мерзолята натрия (МТ) скорость реакции персульфат + триэтанолamin почти в два раза увеличивается при 25° по сравнению со скоростью в отсутствие МТ. Ввиду того, что кислород сильно меняет кинетику и механизм реакции персульфат + триэтанолamin [2], мы сочли интересным изучить кинетику этой реакции при доступе кислорода и в присутствии мицелл эмульгатора.

Влияние начальных концентраций персульфата, триэтанолamina и мерзолята на скорость реакции. Для выявления зависимости расходования перекиси от концентрации эмульгатора опыты проводились в условиях: $(P)_0 = (A)_0 = 0,02$ моль/л, температура 20,7, 25 и 35°C.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые некоторых опытов. Из рисунка следует, что с увеличением количества мерзолята (МТ) в растворе увеличивается начальная скорость. Интересно отметить, что в присутствии МТ не наблюдается накопления промежуточной перекиси (область *abc* на рис. 1), кроме того, по мере увеличения концентрации МТ глубина расхода перекиси уменьшается. Ввиду того, что кинетические кривые сигмоидны, для сравнения полученных данных ограничили сравнением нулевых скоростей, определенных для начального, медленного периода реакции.

Полученные данные приведены в таблице 1.

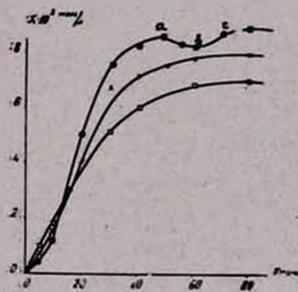


Рис. 1. Влияние количества эмульгатора. Условия опытов: $(P)_0 = (A)_0 = 0,02$ моль/л, $t = 25^\circ$. ● — МТ=0; x — МТ=1,5; □ — МТ=3%.

Таблица 1

Начальные концентрации реагентов: $(A)_0 = (P)_0 = 0,02$ моль/л

T°, C	20,7					25					35				
	0	0,5	1,5	3	5	0	0,5	1,5	3	5	0	0,5	1,5	3	5
MT, %															
$W_0 \cdot 10^5$ моль/л·мин	2	5	6	7	7	4	10	13	14	14	13,5	30	30	40	40
Предельная конверсия, %	80	71	68	62	60	90	80	79	69	70	100	87	90	83	84

Из данных таблицы 1 следует также, что при $MT > 3\%$ не наблюдается изменение в скорости. На основании таблицы графически можно оценить эффективную энергию активации процесса в начальном периоде реакции, откладывая по оси ординат $\lg W_0$ и по оси абсцисс обратную величину абсолютной температуры. Данные расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

(MT) ₀ , %	0	0,5	1,5	>3
$E_{эф.}$, ккал/моль	26,2	23,8	22,9	21,0

Из этих данных следует, что по мере увеличения числа мицелл в растворе, т. е. по мере увеличения общей поверхности раздела фаз, эффективная энергия активации начального медленного периода уменьшается (на 5 ккал/моль). По-видимому, реакция параллельно протекает как в объеме, так и в слоях мицелл, о чем говорит закономерное уменьшение $E_{эф.}$ по мере увеличения числа мицелл.

Влияние кислорода и стирола на скорость распада персульфата в присутствии мерзольта. Для того, чтобы выявить влияние кислорода воздуха на реакцию персульфат + триэтанолламин в присутствии MT, нами изучена скорость расходования персульфата в системе с доступом кислорода и в инертной атмосфере. Полученные кинетические данные обсуждены в работе [1].

Влияние стирола изображено на рисунке 2. Влияния кислорода и стирола сходны. Кислород может связаться с аминным радикалом, а ионы-радикалы SO_4^- , в основном могут захватываться молекулами мономера, в данном случае—стирола. Сходство в действии обоих веществ заключается в том, что в их присутствии скорость, по крайней мере в начальном периоде реакции, замедляется. По-видимому, замедляющее действие кислорода и стирола заключается в уменьшении длины кинетической цепи. Но между ними имеется и существенное различие. При наличии кислорода и эмульгатора реакция персульфат + триэтанолламин имеет самоускоряющийся характер, чего не

наблюдается в отсутствие кислорода [1]; стирол же подавляет самоускорение (рис. 2).

Интересно отметить, что стирол не влияет на скорость реакции в начальном периоде реакции. Следовательно, кислородом обусловлено самоускорение, а в присутствии стирола его нет. Независимость скорости реакции от количества стирола можно было бы объяснить насыщением им среды.

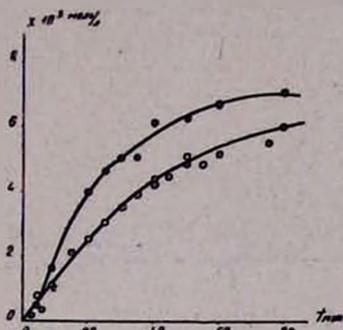


Рис. 2. Влияние стирола. Условия опытов: $(MT)_0 = 3\%$; $(A)_0 = (P)_0 = 0,02$ моль/л, $t = 25^\circ$.
● — $(\text{стирол})_0 = 0$; ○ — $(\text{стирол})_0 = 0,05-0,2$ м.л.

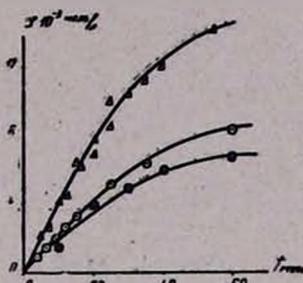


Рис. 3. Влияние щелочи. Условия опытов $(MT)_0 = 3\%$; $(A)_0 = (P)_0 = 0,02$ моль/л, $t = 25^\circ$. ● — $(\text{КОН}) = 0$; ○ — $(\text{КОН}) = 0,01$; △ — $(\text{КОН}) = 0,1$ моль/л.

Влияние щелочи и кислот на скорость реакции персульфат + триэтаноламин в присутствии МТ. Нами ранее было установлено [2, 3], что щелочь увеличивает скорость реакций персульфата калия с аминами и меняет механизм реакций персульфата с аминспиртами [4]. В этом случае интересно было изучить действие щелочи на скорость реакции персульфат + триэтаноламин в присутствии мерзольята.

На рисунке 3 приведены кинетические данные, полученные под действием различных количеств щелочи. Из рисунка следует, что и в присутствии эмульгатора щелочь увеличивает скорость упомянутой реакции.

Мыла, как известно, подвергаются гидролизу, ускоряемому кислотами. С этой точки зрения естественно предположить, что малые добавки кислоты могут привести к изменению природы слоев мицелл. Если слои мицелл являются очагом протекания реакции, то скорость последней должна зависеть от количества добавленной кислоты. Кроме того, надо учесть, что сопряженные с аминами кислоты R_3NH^+ не способны окисляться персульфатом [2, 4]. В этом отношении кислоты должны уменьшать скорость реакции персульфат + триэтаноламин.

Из рисунка 4 следует, что скорость распада персульфата при изменении количества добавляемой серной кислоты проходит через максимум. Если учесть, что серная кислота может только привести к

снижению скорости, то наличие максимума указывает на то, что имеется еще положительное действие кислоты, которое проявляется при малых концентрациях последней. Для того, чтобы убедиться, что это явление связано с действием ионов водорода, изучалось также

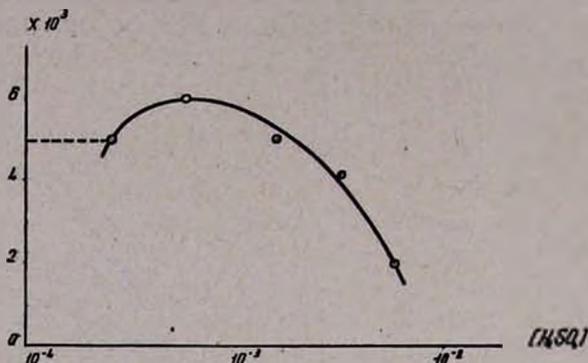


Рис. 4. Зависимость количества израсходованного персульфата по истечении 30 минут от концентрации серной кислоты.

влияние уксусной кислоты. И в этом случае получается максимум действия, с той лишь разницей, что оптимальной концентрацией является $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. По-видимому, положительное действие кислот обусловлено изменением природы слоев мицелл. Надо отметить, что добавки сульфата калия в количестве, равном оптимальной концентрации кислоты, не влияют на скорость реакции.

Ереванский государственный
университет

Поступило 25 III 1967

ԷՄՈՒԿԱՏՈՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ + ՏՐԻԷՔՍԱՆՈՎԱՄԻՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Հ. Հ. ԶԱԹԻԿՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ ԵՎ Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է օդի ներկայությամբ անիոնակա և կատիոնակա էմուլզիայի մերզոլյատի ազդեցությունը պերսուլֆատ + տրիէքսանոլամին ռեակցիայի կինետիկայի վրա: Յույց է տրված, որ մերզոլյատի քանակի ավելացման հետ ռեակցիայի սկզբնական տիրույթի արագությունը մեծանում է, բայց նվազում է ռեակցիայի փոխարկման աստիճանը: էմուլզատորը, երբ 3 տոկոսից ավելի է, այլևս չի ազդում ռեակցիայի արագության վրա:

Հիշյալ ռեակցիան ունի ինքնարագացող բնույթ, որը չի դիտվում թթվածնի բացակայությամբ և ստիբոլի ներկայությամբ: Այս վերջինն ընդհանրապես զանդադեցնում է ռեակցիան:

Ուսումնասիրելով ուժեղ հիմքի և ծծմբական ու քացախական թթուների ազդեցությունը, պարզված է, որ հիմքի քանակի ավելացման հետ մեծանում է ռեակցիայի արագությունը: Յուրահատուկ է թթվի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա. վերցրած թթվի քանակից կախումն անցնում է առավելագույնի վրայով: Ենթադրվում է, որ թթվի քիչ քանակները, փոխելով միջեղների մակերևույթի բնույթը, ռեակցիայի արագության մեծանալուն նպաստում են ավելի մեծ շահով, քան թթուն նվազեցնում է այն՝ ամինը մասամբ վերածելով համապատասխան զուգորդված թթվի՝ R_2NH^+ , որը ինչպես պարզված է մեր նախկին աշխատանքներում, անընդունակ է օքսիդանալու պերսուլֆատով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 643 (1968).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 33 (1958).
3. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 387 (1960).
4. О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 70 (1961).