

УДК 541.127+542.943+547.551.1

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С АНИЛИНОМ
В ВОДНОМ И В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРАХ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 6 IX 1968

Изучена кинетика реакции анилина с персульфатом калия в водных и водно-этанольных растворах. Показано, что реакция имеет радикальный, но не цепной характер.

В зависимости от соотношения количеств анилина и персульфата в водных растворах получают различные продукты: при избытке анилина образуется азобензол, а при избытке персульфата — анилиновый черный. При проведении реакции в водно-этанольной среде анилин окисляется в азобензол — как при избытке амина, так и перекиси. При этом соразтворитель — этанол также подвергается окислению в ацетальдегид.

Реакция в обеих средах имеет порядок по компонентам $\frac{3}{2}$, причем значения эффективных констант реакций следующие. При проведении реакции в водной среде:

$$K_{эф} = 4,61 \cdot 10^{11} \exp(-12650/RT) \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1},$$

а в водно-этанольной среде:

$$K_{эф} = 2,3 \cdot 10^8 \exp(-13100/RT) \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Рис. 4, библиографических ссылок 14.

В литературе имеется много работ, в основном препаративного характера, относительно окисления анилина различными окислителями [1—4]. Изучение условий этих реакций приводит к выводу, что продуктом реакции обычно является смесь нескольких веществ.

Гольдшмидт с сотрудниками [5—7] показали, что различие в поведении анилина при окислении обусловлено реакционной способностью первично образованного фенилхинондиimina ($C_6H_5N=C_6H_4=NH$), который превращается в целый ряд продуктов дальнейшего окисления: димер и тример эмеральдина, азофенин, дианилинохинон-анил и т. д.

Изучение кинетики и механизма реакции анилина с перекисью бензонла привело Хорнера с сотрудниками [8, 9] к заключению, что при этом происходит несимметричный по отношению к перекисной связи распад окислителя. Багдасарьян и Милютинская [10] показали, что в этой реакции перекись распадается симметрично, реакция имеет радикальный, но не цепной характер.

Таким образом, относительно механизма окисления анилина в литературе нет единого мнения.

Возникает необходимость систематического изучения кинетики окисления анилина различными перекисями в различных средах.

В настоящем сообщении излагаются данные о кинетике реакции анилина с персульфатом калия в водно—этанольных растворах.

Экспериментальная часть

Анилин марки „ч“ очищался трехкратной перегонкой в атмосфере азота при пониженном давлении. В каждой серии опытов применялся свежеперегнанный анилин. Степень чистоты контролировалась по показателю преломления и по данным элементарного анализа. Очистка персульфата калия описана в предыдущей работе [11]. Применялись бидистиллят и ректифицированный этанол.

Для определения скорости реакции между персульфатом калия (P) и анилином (A) в водном растворе йодометрически анализировалось количество персульфата в пробах и колориметрически — оптическая плотность раствора во времени (в случае водно—этанольного раствора) [11].

Полученные результаты и их обсуждение

Кинетическое исследование реакции начали с определения влияния кислорода воздуха на скорость изучаемой реакции. Измерения показали, что кислород воздуха не влияет на скорость реакции, следовательно, дальнейшие опыты можно было проводить в его присутствии. Показано также, что на скорость расхода персульфата в водном растворе анилина не влияют добавки акрилонитрила.

Как и следует из приведенных литературных данных, при различных соотношениях количеств анилина и персульфата получают различные продукты (при избытке анилина получается коричневый осадок, а при избытке персульфата — черный).

Чтобы иметь дело только с одной реакцией, порядок по анилину и по персульфату определяли в серии опытов с избытком анилина:

$$[P] = \text{const} = 0,005 \text{ моль/л}, \quad [A] = 0,04, 0,06, 0,08 \text{ и } 0,1 \text{ моль/л}.$$

Стехиометрическое молярное отношение реакции при долгом стоянии, определенное йодометрически, оказалось равным $1A : 2P$.

Порядок по компонентам 1,5 (см. рис. 1).

Температурную зависимость скорости реакции определили в температурном интервале $17-37^\circ$ (см. рис. 2).

Скорость расходования персульфата в водном растворе анилина выражается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{эф}} (P)^{1,5} (A)^{1,5},$$

которое переходит в

$$\frac{dx}{dt} = K' (P)^{1,5}$$

при $[P]_0 \ll [A]_0$ и

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{эф}}(P)^3$$

при $[A]_0 = [P]_0$ (см. рис. 2)

Порядок реакции по анилину определен по тангенсу угла наклона прямых, приведенных на рисунке 1.

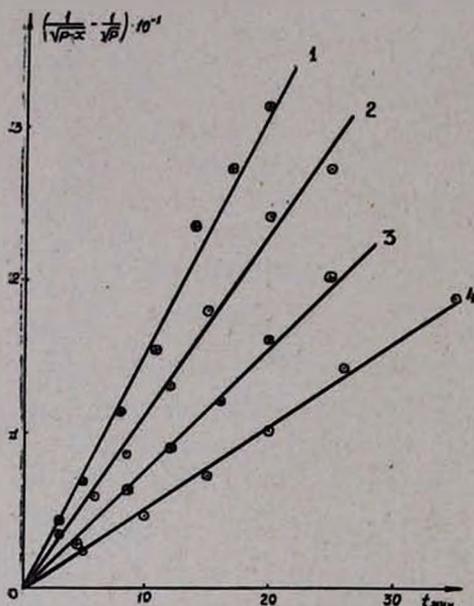


Рис. 1. Определение порядка реакции по компонентам в водных растворах. ($[P] = \text{const} = 0,005$ м./л., $t = 32^\circ$). 1 — $[A] = 0,1$ м./л.; 2 — $[A] = 0,08$ м./л.; 3 — $[A] = 0,06$ м./л.; 4 — $[A] = 0,04$ м./л.

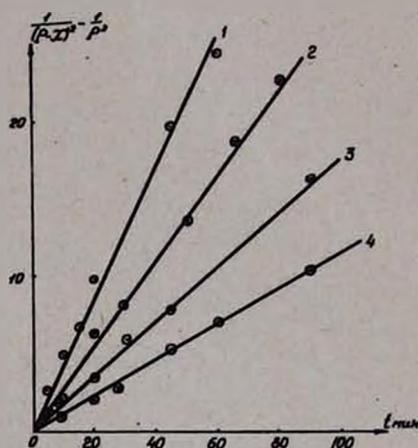


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от температуры. ($[A] = [P] = 0,01$ м./л.), 1 — 37° ; 2 — 32° ; 3 — 25° ; 4 — 17° .

Температурная зависимость константы скорости реакции в водном растворе выражается уравнением:

$$K_{\text{эф}} = 4,61 \cdot 10^{21} \exp(-12650/RT) \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Конечный продукт реакции, осаждающийся в виде черного осадка, отделен от реакционной смеси и подвергнут спектральному (на приборе ИКС-14) и элементарному анализу; этот продукт оказался анилиновым черным [12].

При добавлении этанола к реакционной смеси (50% по объему) скорость расхода персульфата понижается почти в 4 раза по сравнению со скоростью расхода в водной среде (рис. 3).

Так как в результате реакции персульфата с анилином в водно-этанольной среде реакционная смесь окрашивается в желтовато-оранжевый цвет без образования осадка, то за скоростью этой реакции следили колориметрически [11]. Порядок реакции и в случае водно-этанольного раствора по отдельным компонентам равен 1,5, а

$$K_{\text{эф}} = 2,3 \cdot 10^8 \exp(-13100/RT) \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (см. рис. 4).}$$

Полярграфически показано, что по ходу реакции происходит медленное накопление ацетальдегида в реакционной среде (при проведении реакции в инертной среде).

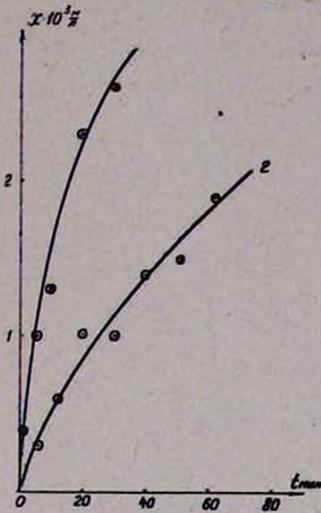


Рис. 3. Скорость расхода персульфата в растворах анилина $[A]=[P]=0,01$ м./л. 1—в воде; 2—в водно-этанольном растворе (50% по объему).

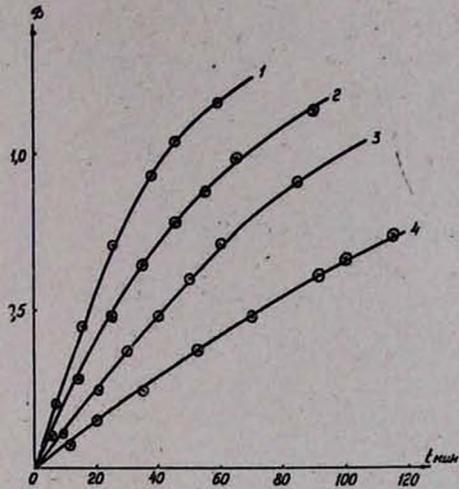


Рис. 4. Скорость накопления окрашенного продукта реакции в водно-этанольных растворах анилина. ($[A]=0,05$ м./л., $[P]=0,009$ м./л.), 1—37°; 2—31,5°; 3—25,6°; 4—17,3°.

В случае реакции анилин + персульфат калия не наблюдается ингибирования ни кислородом, ни виниловыми мономерами. Из этого следует, что изучаемая реакция не является цепной. С другой стороны, нами показано, что эта система поглощает NO [14], что является доказательством радикального механизма реакции [11]. Дробный порядок реакции по компонентам указывает на ее многостадийность.

Об уменьшении скорости окисления анилина в σ -аминофенол в 24%-ном растворе пропанола по сравнению с водным раствором было сообщено в работе [13]. Одной из причин замедления скорости расхода персульфата в водно-этанольном растворе (несмотря на параллельную реакцию окисления этанола) по сравнению с водным раствором может являться изменение полярности среды, как и в случае реакции дифениламина с персульфатом в водно-этанольной среде [11].

ԱՆԻԼԻՆԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԶՐԱՅԻՆ ԵՎ ԶՐԱ-ՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՅԱՆ ԵՎ Զ. Զ. ԶԱԼԹԻԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է անիլինի և կալիումի պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկան ջրային և ջրա-սպիրտային լուծույթներում:

Ցույց է տրված, որ թթվածինը և վինիլային մոնոմերները չեն ազդում ռեակցիայի արագության վրա:

Ռեակցիոն խառնուրդին էթանոլ ավելացնելիս (50% ըստ ծավալի) ռեակցիայի արագությունը նվազում է 4 անգամ և փոխվում է անիլինի օքսիդացման պրոդուկտի բնույթը: Զրային լուծույթում գոյանում է անիլին սև:

Պերսուլֆատի ծախսի արագությունը անիլինի լուծույթներում արտահայտված է հետևյալ հավասարումով՝

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{էֆ.}} (P)^{1/2} (A)^{3/2}$$

որտեղ ջրային լուծույթում՝

$$K_{\text{էֆ.}} = 4,6 \cdot 10^{11} \exp(-12650/RT) \text{ ս}^{-2} \cdot \text{րոպե}^{-1}$$

և ջրա-սպիրտային լուծույթում՝

$$K_{\text{էֆ.}} = 2,3 \cdot 10^8 \exp(-13100/RT) \text{ ս}^{-2} \cdot \text{րոպե}^{-1},$$

Ցույց է տրված, որ լուծիչի բաղադրիչներից մեկը՝ էթանոլը ռեակցիայի ընթացքում ենթարկվում է ինդուցված օքսիդացման, վերածվելով քացախալդեհիդի:

Եզրակացված է, որ ռեակցիան սկսվում է ազատ ռադիկալների առաջացման փուլով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Willstätter, R. Majima, Ber., 43, 2588 (1910); R. Majima, J. Aoki, Ber., 44, 3080 (1911); R. Majima, Ber., 44, 229 (1911).
2. J. Piccard, Moutmollini, Helv. Chim. Acta, 6, 1021 (1923).
3. M. Barakat, M. Abdel-Wahab, J. Am. Chem. Soc., 78, 4685 (1956).
4. H. Tanaöe, Yakugaku Zasshi, 77, 161 (1957); 78, 410 (1958).
5. S. Goldsmidt, B. Wurzschnitt, Ber., 55, 3216 (1922).
6. H. Wieland, C. A., 5, 3286 (1911).
7. S. Goldsmidt, Strohenger, Ber., 55, 3220 (1922).
8. L. Horner, H. Yunkermann, Lieb. Ann., 597, 53 (1955).
9. L. Horner, W. Kirmse, Lieb. Ann., 597, 48 (1955).
10. P. Милютинская, X. Багдасарьян, ЖФХ, 34, 405 (1960).
11. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., (в печати).
12. D. Mohlner, R. Adams, W. Agrgesinger, J. Am. Chem. Soc., 84, 3618 (1962).
13. E. Behrman, J. Am. Chem. Soc., 85, 3478 (1963).
14. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Докл. АН АрмССР, 47, 49 (1969).