

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127+547.26

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ
 ПЕРСУЛЬФАТОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

II. О МЕХАНИЗМЕ АКТА ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ
 ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С ЭТАНОЛОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 45°C

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН и О. А. ЧАЛТЫҚЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 VI 1969

Методом ингибирования установлено, что скорость инициирования реакции персульфата калия (P) с этанолом при температурах $<45^\circ$ не зависит от концентрации спирта. Скорость описывается уравнением

$$W_{\text{ин.}} = 2k_{\text{расп.}} [P],$$

где $k_{\text{расп.}}$ — константа скорости термического распада персульфата калия. Изучена температурная зависимость константы скорости инициирования в интервале $30-45^\circ$, которая удовлетворяет уравнению Аррениуса

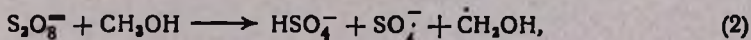
$$k_{\text{ин.}} = (6,08 \pm 0,51) \cdot 10^{15} \exp [(-29000 \pm 1000)/RT] \text{ мин}^{-1}.$$

В отсутствии ингибитора реакция персульфата калия с этанолом радикально-цепная. Длина кинетической цепи $\bar{\nu} = 1050 \pm 12$ при $t = 35^\circ$.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

При окислении спиртов персульфатом расход последнего заметно ускоряется по сравнению со спонтанным распадом персульфата.

Бартлет и Котман [1], исследуя окисление метанола персульфатом при $79,8^\circ$, предполагают, что реакция иницируется двумя параллельными реакциями:

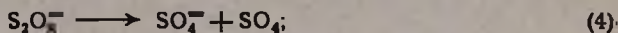


где уравнение (1) изображает термический распад персульфата. Термический распад персульфата в водных растворах детально изучен Кольтофом и Миллером [2]. Им показано, что скорость расхода персульфата (P) выражается уравнением

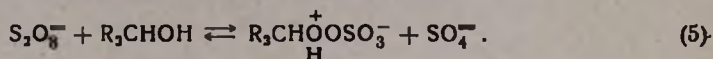
$$-\frac{d[P]}{dt} = k_1 [P] + k_2 [H^+] [P], \quad (3)$$

в котором $k_1 [P]$ — скорость гомолитического распада (в нейтральной и щелочной средах), а $k_2 [H^+] [P]$ — скорость гетеролитического распада, катализируемого ионом водорода (в сильноокислой среде).

Левит и Малиновский [3], изучая окисление изопропанола, в качестве первичного предполагают акт



в другой же работе [4] первичным принимается акт



Эдвардс с сотрудниками [5] для этой же реакции при температурах выше 45° предлагают в качестве первичного акта



В ряде работ указывается на первичное образование при температурах >45° нон-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot -}$. Из изложенного следует, что в литературе нет единого мнения о механизме инициирования реакции окисления спиртов персульфатом.

Ранее нами было сообщено [6], что реакция персульфата калия с этанолом радикально-цепная. В настоящей работе приводятся данные о кинетике и механизме инициирования упомянутой реакции.

Экспериментальная часть

Методика работы и очистка реагентов описаны в работе [6]. За скоростью реакции следили йодометрически. Скорость инициирования определялась методом ингибирования по формуле при $f = 1$

$$W_{\text{ин.}} = - \frac{\Delta [\text{Inh}]}{\Delta t} = \frac{[\text{Inh}]_0}{\tau} \quad (7)$$

где $[\text{Inh}]_0$ — начальная концентрация ингибитора, τ — индукционный период.

В качестве эффективного ингибитора был использован свободный стабильный радикал Розанцева—2,2,6,6-тетраметил-4-он-пиперидин-1-оксил ($\text{RNO}^{\cdot}$). Ингибитор в концентрации порядка 10^{-5} моль/л вводился в реакционный сосуд в начале опыта.

Скорость инициирования определялась при условиях $[P]_0 = 0,04$ моль/л, $[\text{этанол}]_0 = 0,2$ моль/л. Из рисунков 1 и 2 следует, что экспериментальные данные удовлетворяют эмпирическому уравнению

$$\frac{[\text{Inh}]_0}{\tau} = \text{const.} \quad (8)$$

Нами определена зависимость скорости инициирования от начальных концентраций персульфата и этанола. В одной серии опытов начальные концентрации персульфата и радикала Розанцева оставались постоянными ($[P]_0 = 0,04$ моль/л, $[\text{RNO}^{\cdot}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), а начальная концентрация этанола менялась в интервале 0,05—0,4 моль/л. Как видно из рисунка 3, скорость инициирования не зависит от концентрации этанола (так как для его различных концентраций $\tau = 18$ мин = const.). Во второй серии опытов концентрация персульфата варьировалась в ин-

тервале 0,02—0,05 моль/л. Из рисунков 4 и 5 видно, что порядок скорости инициирования по персульфату равен 1.

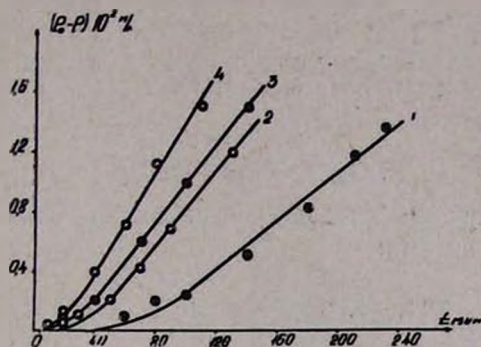


Рис. 1. Кинетические кривые расходования персульфата ($[P]_0 = 0,04$ моль/л, $[C_2H_5OH]_0 = 0,2$ моль/л, $t = 35^\circ$) в присутствии ингибитора в концентрациях: 1 — $4 \cdot 10^{-5}$; 2 — $2 \cdot 10^{-5}$; 3 — $1,5 \cdot 10^{-5}$; 4 — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

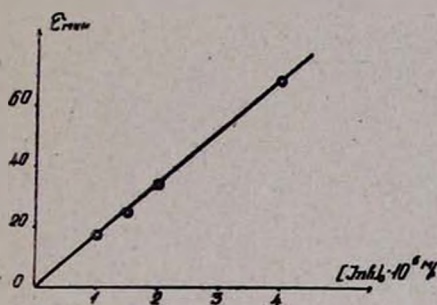


Рис. 2. Зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора.

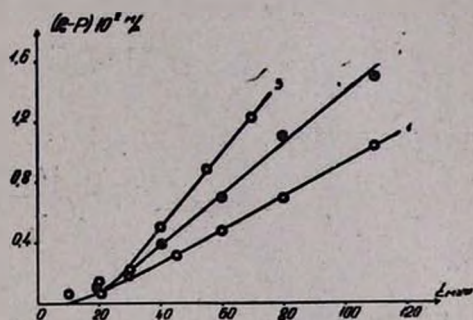


Рис. 3. Кинетические кривые расходования персульфата ($[P]_0 = 0,04$ моль/л, $[Inh]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 35^\circ$) при различных концентрациях этанола: 1 — 0,055; 2 — 0,2; 3 — 0,4 моль/л.

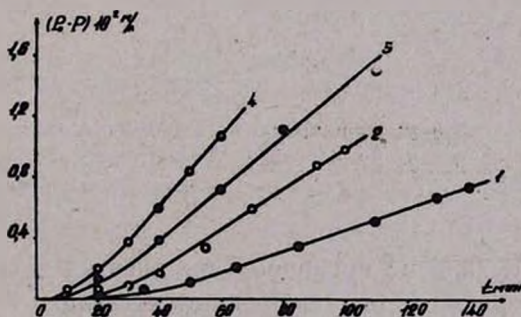
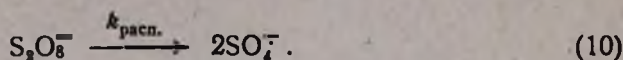


Рис. 4. Кинетические кривые расходования персульфата ($[C_2H_5OH]_0 = 0,2$ моль/л, $[Inh]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 35^\circ$) при концентрациях: 1 — 0,0192; 2 — 0,0297; 3 — 0,0401; 4 — 0,0488 моль/л.

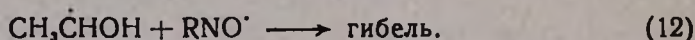
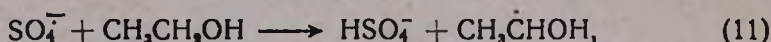
Из этих данных следует, что закон скорости иницирования выражается уравнением:

$$W_{\text{ин.}} = k_{\text{ин.}} [P], \quad k_{\text{ин.}} = \frac{W_{\text{ин.}}}{[P]}. \quad (9)$$

Интересно, что скорость иницирования не зависит от концентрации этанола, т. е. акт иницирования протекает без участия этанола:



Расход стабильного свободного радикала Розанцева обусловлен нижеследующими актами:



(Известно, что $\text{RNO}^{\cdot}$ не реагирует с ион-радикалом $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [7]). Следовательно,

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Inh}]}{dt}, \quad (13)$$

откуда следует, что

$$k_{\text{ин.}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{[\text{Inh}]_0}{\tau} = 2k_{\text{расп.}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]. \quad (14)$$

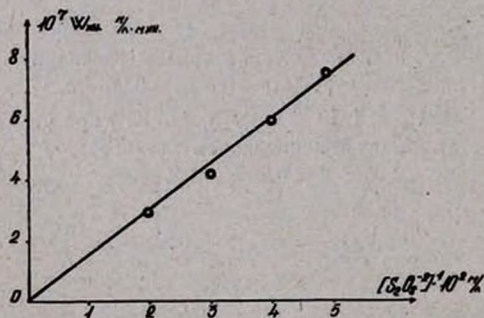


Рис. 5. Зависимость скорости иницирования от начальной концентрации персульфата.

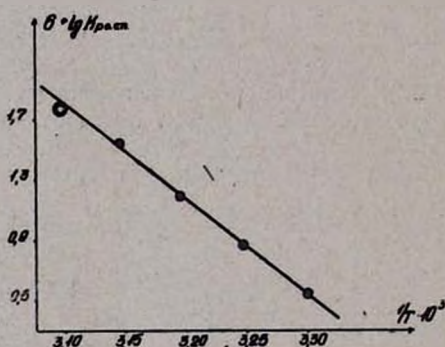


Рис. 6. Зависимость константы термического распада персульфата от температуры в аррениусовских координатах.

При таком механизме иницирования энергия активации скорости иницирования должна быть равна энергии активации термического распада персульфата.

Зависимость скорости иницирования от температуры изучалась при 30, 35, 40 и 45° в условиях $[\text{P}]_0 = 0,04$ моль/л, $[\text{этанол}]_0 = 0,2$ моль/л. При каждой температуре менялась $[\text{RNO}^{\cdot}]_0$, определялся τ и по (7) и (9) рассчитывалась $k_{\text{ин.}}$. Экспериментальные и расчетные данные приведены в таблице. На рисунке 6 приведена зависимость константы терми-

ческого распада персульфата от температуры в аррениусовских координатах. Большому кружочку соответствуют данные Кольтгофа и Миллера [2] для константы термического распада персульфата при 50° и в нейтральных водных растворах. Рассчитанная энергия активации для акта инициирования $E_{ин.} = 29,0 \pm 1,0$ ккал/моль. Энергия активации термического распада персульфата, по данным работы [2] 26,0 (при pH 2) и 33,5 ккал/моль (при pH 13). Для нейтральной среды можно полагать, что $E \approx \frac{26,0 + 33,5}{2} = 29,8$ ккал/моль, а по нашим данным, $29 \pm \pm 1$ ккал/моль.

Таблица

Зависимость скорости инициирования от температуры

$t^\circ \text{C}$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot 10^2$, моль/л	[этанол], моль/л	$[\text{RNO} \cdot] \cdot 10^3$, моль/л	τ , мин	$W_{ин.} \cdot 10^7$, моль/л · мин	$k_{ин.} \cdot 10^5$, мин ⁻¹	$k_{расп.} \cdot 10^5$, мин ⁻¹
30	3,75	0,2	0,5	19	2,63	0,701	0,350
	3,74	0,2	1	38	2,63	0,703	0,351
35	4,00	0,2	1	17	5,88	1,47	0,735
	3,95	0,2	2	33	6,06	1,53	0,765
	4,00	0,2	4	67	5,97	1,49	0,745
40	4,04	0,2	2	16	12,5	3,10	1,55
	4,03	0,2	3	24	12,5	3,10	1,55
	4,02	0,2	5	43	11,6	2,90	1,45
45	4,04	0,2	4	14	28,6	7,09	3,54
	4,04	0,2	6	21	28,5	7,07	3,53
	3,97	0,2	12	42	28,6	7,19	3,59

Из определенной нами скорости радикально-цепного окисления этанола персульфатом и скорости инициирования той же реакции можно рассчитать среднюю длину кинетической цепи $\bar{\nu}$ (при $t = 35^\circ$). Она оказалась равной

$$\bar{\nu} = \frac{W_{реакц.}}{W_{ин.}} = \frac{6,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}}{5,97 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}} = 1050,$$

где $W_{реакц.}$ — скорость развития цепей при $\nu \gg 1$. $W_{реакц.}$ определена по тангенсу угла наклона касательной к начальному участку кинетической кривой расхода персульфата.

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

II. 45°-ից 8ԱՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՋԱՆՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ + ԷԹԱՆՈԼ
ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԱԿՏԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ և Հ. Հ. ԶԱԹԻԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Վ

Նախորդ աշխատանքում ցույց էինք տվել, որ կալիումի պերսուլֆատ (P) + էթանոլ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական է: Այս աշխատանքում

բերվում են այդ ռեակցիայի հարուցման ակտի մեխանիզմի վերաբերյալ տվյալները: Ցույց է տրված, որ ինհիբիտորային եղանակով որոշված ռեակցիայի հարուցման արագութիւնը 45° -ից ցածր ջերմաստիճաններում կախված չէ ակտիվի կոնցենտրացիայից: Հարուցման արագութիւնն արտահայտվում է $W_{\text{հ.բ.}} = 2k_{\text{հ.բ.}} [P]$ հավասարումով, որտեղ $k_{\text{հ.բ.}}$ կալիումի պերսուլֆատի ջերմային քայքայման արագութիւն հաստատունն է: Ուսումնասիրված է հարուցման արագութիւն հաստատունի ջերմաստիճանային կախումը $30-45^{\circ}$ միջակայքում: Այն բավարարում է Արրենիուսի հավասարմանը՝

$$k_{\text{հ.բ.}} = (6,08 \pm 0,51) \cdot 10^{15} \exp [(-29000 \pm 1000)/RT] \text{ րոպե}^{-1},$$

Պերսուլֆատով էթանոլի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի շղթայի միջին երկարութիւնը 35° -ում $\bar{\nu} = 1050 \pm 12$,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. D. Bartlett, J. D. Cotman, J. Am. Chem. Soc., 71, 1419 (1949).
2. J. Kolthoff, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951).
3. L. Levitt, E. Mallinowski, J. Am. Chem. Soc., 77, 4517 (1955).
4. E. Mallinowski, L. Levitt, J. Am. Chem. Soc., 80, 5334 (1958).
5. P. Ball, M. Crutchfield, J. Edwards, J. Org. Chem., 25, 1599 (1960).
6. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 485 (1970).
7. А. Н. Плюснин, Автореферат канд. дисс., ИХФ АН СССР, Москва, 1967.