

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54-386+546.32+547.821

О КОМПЛЕКСЕ ПИРИДИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

О. А. ВАРТАПЕТЯН, О. А. ЧАЛТЫКЯН и А. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 IX 1970

Комплексное соединение пиридина с персульфатом калия в водной среде изучено спектрофотометрическим методом при температуре  $15 \pm 0,1^\circ$ . Установлен состав комплекса 1 пиридин : 4 персульфата калия. Рассчитана константа устойчивости, равная  $1,45 \cdot 10^8 \pm 0,23 \cdot 10^8$ , что указывает на значительную стабильность этого комплексного соединения.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 5.

При исследовании кинетики реакций перекисей с аминами в нашей лаборатории было установлено, что персульфат калия в водных растворах [1], и перекись бензоила в органических растворах [2] не реагируют с пиридином при температурах до  $40^\circ$  [3].

Для выяснения причины инертности пиридина по отношению к упомянутым перекисям нами изучена возможность комплексообразования пиридина с персульфатом калия в водных растворах спектрофотометрическим методом в УФ области.

В литературе имеются сведения о комплексообразовании перекиси бензоила с пиридином [4]. При изучении кинетики инициированной перекисью бензоила (ПБ) полимеризации диметакрилатолигосилоксанов в присутствии пиридина наблюдалось снижение скорости полимеризации, объясняемое авторами образованием комплекса ПБ-пиридин. Распад этого комплекса происходит намного медленнее, чем одной ПБ. Наличие комплекса пиридин-ПБ подтверждено с помощью тонкослойной адсорбционной хроматографии и определением молекулярного веса. В данном случае вероятно образование комплекса состава 2 ПБ: 1 пиридин. Что касается комплекса пиридин+персульфат калия, то в литературе о нем нет никаких указаний.

Экспериментальная часть

Персульфат калия был очищен 4-кратной перекристаллизацией, а пиридин—фракционной перегонкой над окисью бария.

Измерения оптической плотности производились на спектрофотометре СФ-4А, камера которого была термостатирована на  $15 \pm 0,1^\circ$  циркулирующей воды из ультратермостата U-10. Были использованы кварцевые цилиндрические кюветы с  $l = 18$  мм.

### Полученные результаты и обсуждение

*Определение состава комплекса с помощью эквимольных смесей пиридина с персульфатом калия в водном растворе.* Эксперименты показали, что независимо от концентраций компонентов смеси (от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  М\* и длины волны (от 260 до 290 мкм), во всех случаях наблюдается один единственный максимум для кривых  $D$ — и  $\Delta D^{**}$ —состав смеси (рис. 1 и 2).

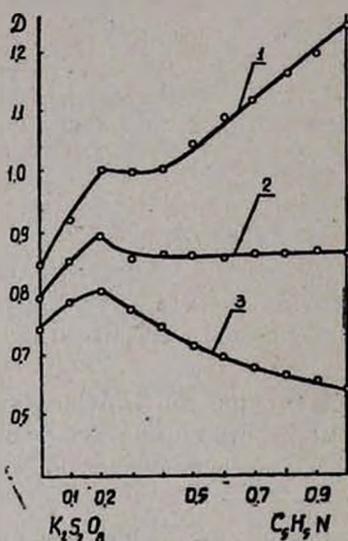


Рис. 1. Кривые зависимости  $D$  (оптической плотности) от эквимольных смесей в водной среде. Условия опыта:  $C_{K_2S_2O_8} = 10^{-1}$ ,  $C_{C_4H_5N} = 10^{-1}$  моль/л,  $t = 15^\circ$ . 1 —  $\lambda = 276$ ; 2 —  $\lambda = 277$ ; 3 —  $\lambda = 278$  мкм.

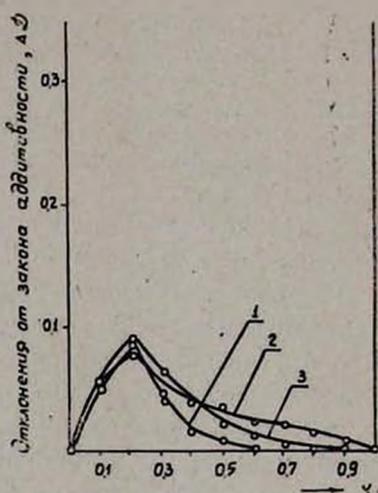


Рис. 2. Кривые отклонения от закона аддитивности эквимольной смеси при  $t = 15^\circ$ . 1 —  $\lambda = 276$ ; 2 —  $\lambda = 277$ ; 3 —  $\lambda = 278$  мкм.

Максимум приблизительно соответствует составу смеси 1 пиридин : 4 персульфата калия.

*Определение константы устойчивости  $K$  комплекса с помощью неэквимольных смесей [5].* Объем  $(1-x)$  раствора персульфата мольной концентрации  $(C)$  был смешан с объемом  $x$  раствора пиридина мольной концентрации  $C' = pC$ .

\* Малая растворимость  $K_2S_2O_8$  не позволяла брать более высокие концентрации.

\*\*  $\Delta D$  — отклонения оптической плотности от закона аддитивности.

Кривые  $D = f(x)$  построены для разных  $\lambda$  (рис. 3, 4). На тех же рисунках приводятся также кривые  $\Delta D$  для точного определения положения максимума.

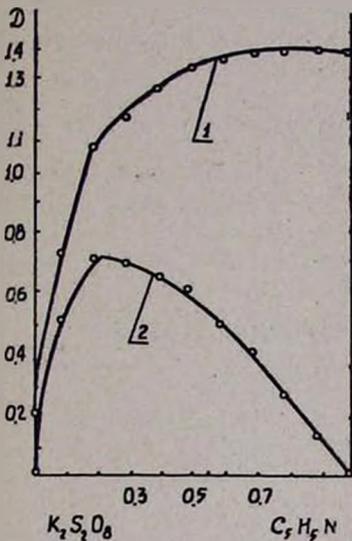


Рис. 3. Кривые зависимости  $D$  от разных процентных соотношений компонентов при  $\lambda = 265$  мкм. 2 — отклонение от закона аддитивности. Условия опыта:  $C_{K_2S_2O_8} = 10^{-2}$ ,  $C_{C_5H_5N} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $t = 15^\circ$ .

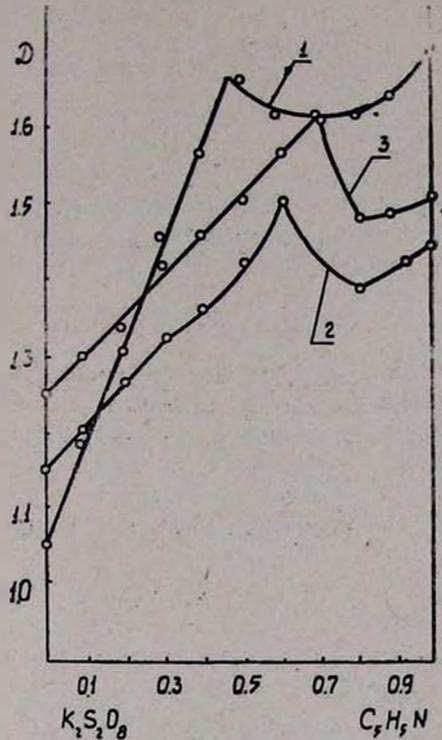
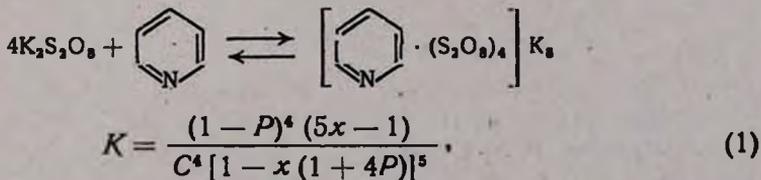


Рис. 4. Кривые зависимости  $D$  от разных процентных соотношений компонентов: Условия опыта: 1 —  $C_{K_2S_2O_8} = 10^{-1}$ ,  $C_{C_5H_5N} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $\lambda = 270$  мкм; 2 —  $C_{K_2S_2O_8} = 10^{-1}$ ,  $C_{C_5H_5N} = 10^{-2}$  моль/л,  $\lambda = 270$  мкм, 3 —  $C_{K_2S_2O_8} = 10^{-1}$ ,  $C_{C_5H_5N} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\lambda = 268$  мкм,  $t = 15^\circ$ .

Применением метода Жоба [5] получается уравнение для расчета  $K$  комплексообразования:

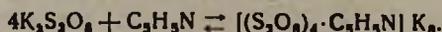


где все значения в правой части уравнения известны из эксперимента. В таблице приведены значения константы устойчивости, рассчитанные по уравнению (1).

Таблица

$C_{K_2S_2O_8}$ մոլ/լ	$P = \frac{C'}{C}$	$X_{\text{макс.}}$	$K (15^\circ)$
$10^{-1}$	0,1	0,60	$1,25 \cdot 10^8$
$10^{-1}$	0,2	0,48	$1,24 \cdot 10^8$
$10^{-1}$	0,05	0,70	$1,94 \cdot 10^8$
$10^{-2}$	0,5	0,22	$1,37 \cdot 10^8$

Как видно, значения  $K$  достаточно постоянны. Таким образом, при  $15^\circ$  образование комплекса пиридина с персульфатом калия протекает по уравнению:



Константа устойчивости равна  $1,45 \cdot 10^8 \pm 0,23 \cdot 10^8$ , т. е. такой комплекс значительно стабилен, отсюда и трудность его распада на продукты окисления-восстановления.

### ՊԻՐԻԴԻՆ—ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՄԱՍԻՆ

Օ. Ա. ՎԱՐՏԵՊԵՏՅԱՆ, Օ. Ա. ՉԱԼՏԻԿՅԱՆ և Ա. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր լաբորատորիայում կատարված հետազոտություններից հայտնի է, որ կալիումի պերսուլֆատը պիրիդինի հետ ջրային միջավայրում [1] մինչև  $40^\circ$  ռեակցիայի մեջ չի մտնում:

Ներկա աշխատանքում սպեկտրաֆոտոմետրիկ եղանակով, ուտրամանուշակագույն տիրույթում ուսումնասիրված է պիրիդին—կալիումի պերսուլֆատ կոմպլեքսը ջրային միջավայրում: Փորձերը ցույց տվեցին, որ  $15^\circ \pm 0,1$  ջերմաստիճանում ստացված կոմպլեքսն ունի  $[C_5H_5N(S_2O_8)_4]K_8$  բաղադրությունը: Հաշված է նրա կայունության հաստատունը ( $1,45 \cdot 10^8 \pm 0,23 \cdot 10^8$ ), որը ցույց է տալիս կոմպլեքսի բավականին կայուն լինելը: Դրանով էլ բացատրվում է ստացված կոմպլեքսի, օքսիդա-վերականգնման քայքայման դժվարությունը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Օ. Ա. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, М. С. Чобанян, Э. Р. Саруханян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 243 (1961).
- Ս. Լ. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Օ. Ա. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 527, (1963).
- Л. Hogner, E. Schwenk, Lieb. Ann., 566, 691 (1950).
- Э. Г. Новицкий, Г. В. Королев, Пласт. масс., № 7, 27 (1969).
- Р. Job, Ann. Chim., 19, 113 (1928):