

тора. Этот метод может быть полезным особенно в том случае, если скорость реакции $S_2O_8^{2-} + Me^{n+}$ не подлежит определению.

В настоящем сообщении приводятся кинетические данные, полученные этим методом для реакции $S_2O_8^{2-} + Ag^+$. Эта система часто применяется как сильный окислитель [3, 4]. Она является также хорошим источником генерации свободных радикалов для инициирования радикальной полимеризации [5—7].

Луненок-Бурмакиной и Бродским [8] было установлено, что взаимодействие $S_2O_8^{2-}$ с Ag^+ начинается переходом одного электрона от иона Ag^+ к иону $S_2O_8^{2-}$. Однако кинетика этого процесса недостаточно изучена. Для реакции $P + Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} + SO_4^{1-} + SO_4^{2-}$ найдено [9] значение энергии активации $17,9 \text{ ккал/моль}$, а в работе [10], где изучено окисление этанола и метанола персульфатом в присутствии Ag^+ , получено для $E_{\text{эф}} = 8 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ в случае реакции $P + \text{этанол}$ и $7,5 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ для реакции $P + \text{метанол}$. Непонятно высокое значение энергии активации, приведенное в работе [9]. Во второй работе $E_{\text{эф}}$ относится к суммарному процессу.

Экспериментальная часть

Скорость инициирования реакции $K_2S_2O_8 + AgNO_3 + C_2H_5OH$ определялась методом ингибирования по уравнению

$$W_{\text{ин.}} = \frac{f [Inh]_0}{\tau}, \quad (3)$$

где τ — индукционный период, $[Inh]_0$ — начальная концентрация и f — стехиометрический коэффициент ингибитора.

В качестве эффективного ингибитора нами взят иминоксильный

стабильный радикал $\text{OC} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{NO} \cdot$, стехиометрический коэффициент

которого равен 1.

Все опыты проведены в атмосфере азота, содержащего не больше $5 \cdot 10^{-3} \%$ кислорода. В раствор персульфата и ингибитора после термостатирования впрыскивались шприцем этанол и раствор $AgNO_3$, заранее освобожденные от растворенного в них кислорода. Подробное описание эксперимента и степень очистки реагентов приведены в работах [1, 2].

В одной серии опытов начальные концентрации персульфата калия (P), ингибитора (RNO) и $AgNO_3$ оставались постоянными, менялась начальная концентрация этанола (Э). Из рисунка 1 видно, что до концентрации этанола $0,08 \text{ моль/л}$ скорость инициирования не зависит от

нее (в случае концентрации спирта 0,02; 0,04 и 0,08 моль/л индукционный период не зависит от последнего и равен 15 минутам). Это указывает на то, что в определенном интервале начальной концентрации этанола последний не принимает участия в процессе инициирования. По этой причине дальнейшие измерения проводились при $[Э]_0 = 0,08$ моль/л. Таким же способом определялась зависимость скорости инициирования от начальных концентраций P и $AgNO_3$ (рис. 2 и 3). Экспериментальные данные обработаны, предполагая, что одновременно имеются два параллельных пути генерации активных центров (Ag^{2+} и $SO_4^{\cdot-}$):

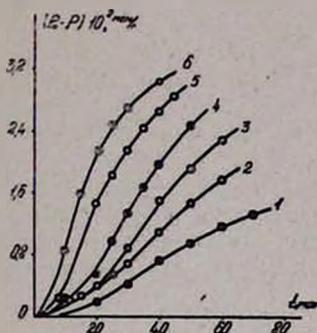
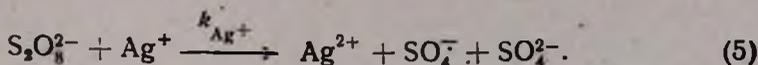
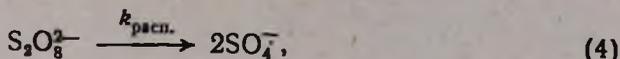


Рис. 1. Кинетические кривые расходования персульфата ($[P] = 0,042$, $[AgNO_3] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[RNO] = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 35^\circ$) при различных концентрациях этанола: 1 — 0,02; 2 — 0,04; 3 — 0,08; 4 — 0,12; 5 — 0,2; 6 — 0,4 моль/л.

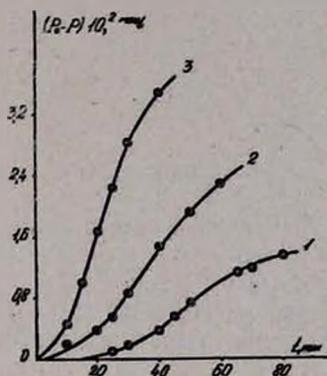


Рис. 2. Кинетические кривые расходования персульфата ($[Э] = 0,08$, $[AgNO_3] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[RNO] = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 35^\circ$) при концентрациях персульфата: 1 — 0,020; 2 — 0,042; 3 — 0,083 моль/л.

Из приведенной схемы следует, что

$$W_{ин.} = W_{ин.}^{\circ} + W_{ин. Ag^+} \quad (6)$$

или

$$W_{ин.} = k_{ин.}^0 [S_2O_8^{2-}] + k_{ин. Ag^+} [Ag^+] [S_2O_8^{2-}], \quad (7)$$

Откуда

$$W_{ин.} - k_{ин.}^0 [S_2O_8^{2-}] = k_{ин. Ag^+} [Ag^+] [S_2O_8^{2-}]. \quad (8)$$

Кривые 1 и 2 рисунка 4 указывают на правильность сделанного предположения относительно механизма генерации активных центров.

Расходование ингибитора происходит по следующим актам*.

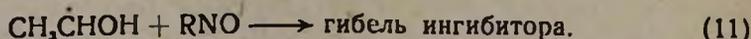
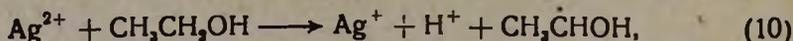
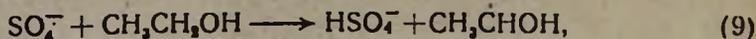


Рис. 3. Кинетические кривые расходования персульфата ($[P] = 0,042$, $[Э] = 0,08$, $[\text{RNO}] = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 35^\circ$) при различных концентрациях AgNO_3 : 1— $1 \cdot 10^{-4}$; 2— $4 \cdot 10^{-4}$; 3— $4 \cdot 10^{-4}$; 4— $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

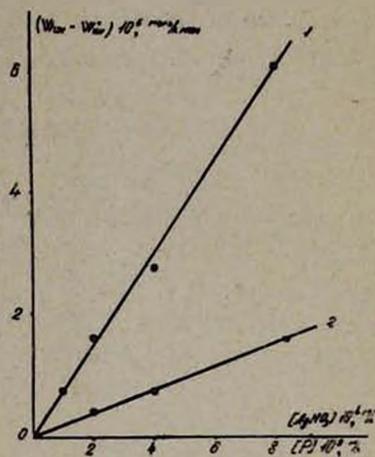


Рис. 4. Зависимость скорости ингибирования [обусловленной актом (5)] от начальных концентраций AgNO_3 (кр. 1) и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (кр. 2).

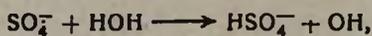
Отсюда следует, что ингибитор расходуется в 2 раза быстрее, чем персульфат, т. е.

$$-\frac{d[\text{Inh}]}{dt} = -2 \frac{d[P]}{dt}, \quad (12)$$

а так как для акта (5)

$$-\frac{d[\text{Inh}]}{dt} = W_{\text{инг. Ag}^+} = k_{\text{инг. Ag}^+} [\text{Ag}^+] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (13)$$

* Не исключается возможность участия радикала OH в упомянутых актах:



Но это не может менять кинетику расходования RNO , так как число активных центров не меняется в актах (9) и (10), вместо Ag^{2+} и SO_4^- будет фигурировать радикал OH .

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{Ag^+} [Ag^+] [S_2O_8^{2-}], \quad (14)$$

и

$$k_{Ag^+} = \frac{k_{ин. Ag^+}}{2}, \quad (15)$$

где $k_{ин. Ag^+}$ определяется из опытных данных по (8), а k_{Ag^+} — константа элементарного акта (5).

Зависимость $k_{расп.}$ и k_{Ag^+} от температуры приведена в таблице.

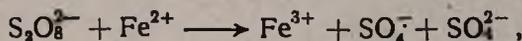
Таблица

$t, ^\circ C$	30	35	40	45
$k_{расп.} \cdot 10^5 [2], мин^{-1}$	0,351	0,748	1,52	3,55
$k_{Ag^+} \cdot 10^2, л/моль^{-1} \cdot мин^{-1}$	6,7	8,7	11,2	13,7

Приведенные в этой таблице данные удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$k_{Ag^+} = 3,45 \cdot 10^5 \exp(-9300/RT) л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}.$$

Полученное нами значение энергии активации (9,3 ккал/моль) для акта (5) дает основание полагать, что он правильно отражает механизм генерации свободных радикалов как переход одного электрона от Ag^+ к $S_2O_8^{2-}$, так как энергия активации реакции



по данным различных авторов, колеблется между 10 + 12 ккал/моль [11, 12].

Из акта (5) следует также, что переход одного электрона от Ag^+ к $S_2O_8^{2-}$ осуществляется вследствие взаимодействия между двумя разноименно заряженными ионами. В таком случае надо было ожидать отрицательный солевой эффект. Изучением влияния $NaNO_3$ на скорость акта (5) по описанному в данном сообщении методу установлено, что в действительности, между $\lg k_{Ag^+}$ и $\sqrt{\mu}$ (μ — ионная сила раствора) имеется линейная связь с тангенсом угла наклона, равным $-1,86$ (≈ -2). Этот результат находится в удовлетворительном согласии с теорией [13].

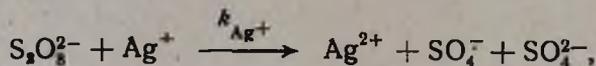
ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ-ԻՈՆ—ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՎԱԼԵՆՏԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԿԱՏԻՈՆ ԴԱՆԴԱՂ
ԸՆԹԱՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԱՐ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ—ԷԹԱՆՈՂ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՐԱՌԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Ե Զ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Փոփոխական վալենտականության կատիոնով պերսուլֆատ-իոնի վերականգնման տարրական ակտի կինետիկայի և մեխանիզմի ուսումնասիրության համար առաջարկված է նոր մեթոդ՝ $S_2O_8^{2-}$ + ալկոհոլներ սիստեմներին, որպես կինետիկական ինդիկատորի օգտագործում:

Հաստատված է, որ պերսուլֆատ-իոնի հետ արծաթի իոնի փոխազդումը տեղի է ունենում համաձայն հետևյալ ռեակցիայի



որտեղ k_{Ag^+} — տարրական ակտի արագության հաստատունն է, վերջինիս չերմաստիճանային կախվածությունը 30—45^o տիրույթում բավարարում է Արրենիուսի հավասարմանը՝

$$k_{Ag^+} = 3,45 \cdot 10^5 \exp(-9300/RT) \text{ l} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1},$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 485 (1970).
2. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 575 (1970).
3. D. A. House, Chem. Rev., 62, 185 (1962).
4. Н. М. Бейлерян, Автореферат канд., дисс., Ереван, 1962.
5. P. Vacon, Trans. Far. Soc., 42, 155 (1946).
6. T. Kagiya, S. Morita, K. Fukui, Bull. Chem. Soc., Japan, 42, 2587 (1969).
7. T. Kagiya, S. Morita, K. Fukui, Bull. Chem. Soc., Japan, 42, 2583 (1969).
8. В. Луненок-Бурмакина, А. Бродский, ДАН СССР, 129, 1335 (1959).
9. C. Vawn, D. Margerison, Trans. Far. Soc., 51, Pt 7. 925 (1955).
10. B. Stehlik, F. Fiala, Chem. Zvesti, 2, 97 (1966).
11. I. Kolthoff, A. Medalla, H. Raaien, J. Am. Chem. Soc., 73, 1733 (1951).
12. J. Fordham, H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 73, 1633 (1951).
13. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Изд. «Высшая школа», Москва, 1969, стр. 126.