

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ
 ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛДИЭТАНОЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ
 КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VI 1971

Изучена кинетика реакции персульфата калия с этилдиэтаноломином в водных растворах в атмосфере азота. Показано, что закон скорости этой реакции имеет вид:

$$W = \frac{K(P)^2(A)^3}{a + b(A)^2}$$

При значительных концентрациях амина скорость реакции по амину псевдо-первого порядка. Порядок же по персульфату в широком интервале его концентраций остается постоянным.

Сравнение данных настоящей работы с ранее полученными приводит к заключению, что при окислении персульфатом калия третичных аминоспиртов большую роль играют ассоциаты аминоспиртов.

Рис. 4, табл. 1, лит. ссылок 4.

Детальное изучение кинетики окисления аминсоединений персульфатом калия (P) в водных растворах привело к заключению, что наличие спиртовых групп в молекуле взятого типа восстановителя значительно влияет на скорость и механизм распада персульфата [1—4].

В инертной атмосфере были получены следующие данные:

$$W_{P+(C_2H_5)_3N(C_2H_5)} = K_1(P)(A)^2 \quad [1]$$

$$W_{P+(C_2H_5)N(C_2H_5OH)} = K_2(P)^2(A)^2 \quad [2]$$

$$W_{P+(HOOC_2H_4)_2N(C_2H_5OH)} = K_3(P)(A) \quad [3, 4]$$

Для объяснения кинетического поведения триэтаноломина, которое резко отличается от поведения других аминов, возникла необходимость изучения кинетики реакции персульфата с этилдиэтаноломином — $(C_2H_5)_2N(C_2H_4OH)_2$, занимающим промежуточное положение между диэтиламиноэтаноламин и триэтаноломином.

Методика работы подробно описана в предыдущих сообщениях. Этилдиэтаноломин перегонялся в атмосфере азота, собиралась фракция, кипящая при 90—91°/1 мм. Амин и его водные растворы хранились в темноте в атмосфере азота. Опыты по определению порядка реакции про-

водились при 25°. Экспериментальные данные показали, что по персульфату порядок равен двум, а по амину, в зависимости от начальной концентрации его, получается переменным. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются эмпирическим уравнением:

$$\frac{(A)_0}{W_0} = \text{const}' + \text{const}'' \frac{1}{(A)_0^2} \quad (1)$$

или:

$$W_0 = \frac{C^1 (A)_0^3}{a + b (A)_0^2} \quad (2)$$

Так как в серии опытов по определению порядка по амину начальная концентрация персульфата $(P)_0$ была постоянной (0,01 моль/л), то при учете концентрации и порядка P получаем:

$$W_0 = \frac{K (P)_0^2 (A)_0^3}{a + b (A)_0^2} \quad (3)$$

При сравнении уравнений (1) и (3) получаем:

$$\text{const}' = \frac{b}{K (P)_0^2} \quad \text{const}'' = \frac{a}{K (P)_0^2} \quad (4)$$

Из рис. 1, следует, что:

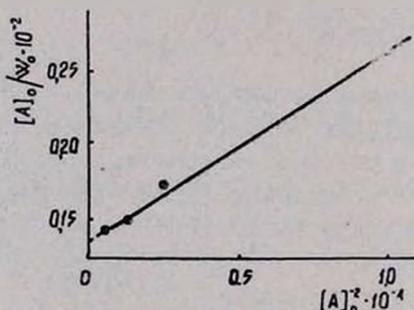


Рис. 1. Зависимость функции $\frac{(A)_0}{W_0}$ от $(A)_0^{-2}$.

$$\frac{b}{k(P)_0^2} = 14; \quad \frac{b}{k} = 14 \cdot 10^{-4}; \quad (5)$$

$$\frac{a}{k(P)_0^2} = 1,33 \cdot 10^{-3}; \quad \frac{a}{k} = 1,33 \cdot 10^{-7}.$$

Для текущих же скоростей*

* Во всех указанных реакциях амин+персульфат с одним молем персульфата реагируют два моля амина.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K[(P)_0 - x^2][(A)_0 - 2x]^2}{a + b[(A)_0 - 2x]^2} \quad (6)$$

Если уравнение (3) описывает процесс правильно, то значения « k », « a » и « b » не должны зависеть от начальных концентраций амина и персульфата, т. е. должны сохранять постоянное значение по ходу реакции.

Уравнение (6) при условии $2(P)_0 = (A)_0$ примет вид:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{8k[(P)_0 - x]^5}{a + b[(A)_0 - 2x]^2}$$

Интегрирование приводит к выражению:

$$\frac{1}{[(P)_0 - x]^4} - \frac{1}{(P)_0^4} = k_{\text{эф.}} \cdot t \quad (7)$$

при $t = 0$, когда $x = 0$

$$k_{\text{эф.}} = \frac{32k}{a + b(A)_0^2}, \quad (8)$$

откуда:

$$\frac{k}{k_{\text{эф.}}} = \frac{a}{32k} + \frac{b}{32k}(A)_0^2 \quad (9)$$

Для проверки уравнения (8) брались следующие соотношения концентрации персульфата и амина:

$$\frac{0,0025}{0,0050}; \quad \frac{0,010}{0,005}; \quad \frac{0,015}{0,0075}; \quad \frac{0,025}{0,0125}; \quad \frac{0,030}{0,015}; \quad \frac{0,040}{0,020}$$

В таблице даются значения $k_{\text{эф}}$ при различных значениях $(A)_0$.

Таблица							
$(A)_0 \cdot 10^2$ моль/л	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
$k_{\text{эф}}$	15	2,3	1	0,6	0,4	0,24	0,14

Из рис. 2 и таблицы очевидно, что при увеличении концентрации амина $(A)_0$, численное значение $k_{\text{эф}}$ падает и экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (6).

Рис. 2 в координатах $\frac{1}{k_{\text{эф.}}} - (A)_0^2$ показывает, что уравнение (6) соответствует закону скорости реакции. Из прямой рис. 2 получаем:

$$\frac{B}{32k} = 0,4 \cdot 10^{-4} \quad \text{или} \quad \frac{B}{k} = 12,8 \cdot 10^{-4}.$$

Из уравнения (5) следует, что отрезок, отсекаемый прямой на оси (число порядка 10^{-7}), не охватывается чувствительностью графика. Поэтому прямая выходит из „начала координат“.

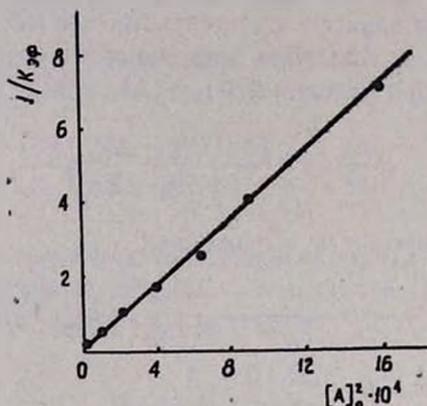


Рис. 2. Зависимость обратной величины эффективной константы скорости от $(A)_0$.

В принципе нужно было ожидать, что при больших значениях $(A)_0$ уравнение (6) примет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k' [(P)_0 - x]^2 [(A)_0 - 2x],$$

При условии, если $(A)_0 \gg (P)_0$, получим:

$$\frac{dx}{dt} = k [(P)_0 - x]^2 \cdot (A)_0 \quad (10)$$

Из рис. 3 в координатах $[(P_0 - x)^{-1} - (P_0)^{-1}] - \text{время}$, видно, что в широком интервале начальных концентраций амина (0,005–0,2 моль/л) порядок по персульфату остается неизменным (равным 2). Закон этот не меняется при изменении температуры (от 12,8 до 30°), как очевидно из рис. 4. Следовательно, в указанном интервале температур уравнение (10) выполняется.

Полученные экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Арреннуса и $E_{\text{эф}} = 11,5 \text{ ккал/моль}$.

Предварительные опыты по изучению влияния кислорода показали его замедляющее действие. Наблюдено также ингибирование реакции стабильным свободным иминоксильным радикалом. Это указывает на то, что исследуемая реакция радикально-цепная.

Из изложенного следует, что этилдиэтанолламин также как триэтил-амин и диэтиламиноэтанол вызывает радикально-цепной распад персульфата, причем порядок реакции по персульфату второй. Однако, с изменением числа оксигрупп в молекуле меняется также и порядок реакции по амину.

Необычный кинетический закон (см. уравнение (6)) можно объяснить тем, что в водных растворах аминоспирты находятся в ассоцииро-

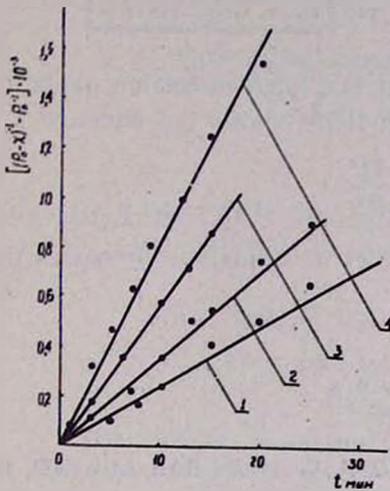


Рис. 3. Зависимость функции $[(P_0-x)^{-1} - (P_0)^{-1}] \cdot 10^3$ от времени при $(P_0)_0 = 0,005$ моль/л, $(A)_0 = 0,1$ моль/л и при температурах: 1 — 12,8; 2 — 17,5; 3 — 25; 4 — 30°.

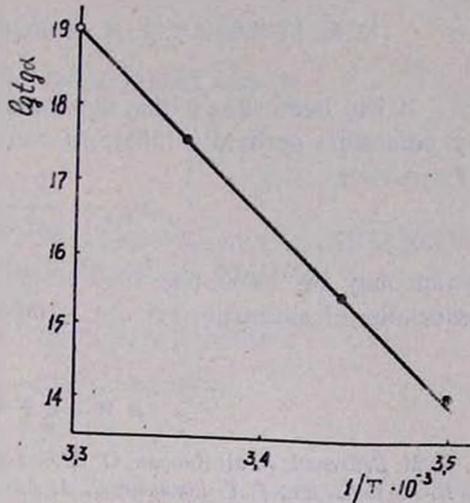


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости псевдопервого порядка реакции от температуры в аррениусовских координатах.

ванном состоянии и в актах инициирования и роста цепей могут принимать участие не только мономерные формы, но и их димеры и тримеры.

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏՈՎ ԷԹԻԼԴԻԵՏԱՆՈՒԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻՈՆ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՑԼԵՐՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և **Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՑԱՆ**

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է թթվածնազուրկ մթնոլորտում էթիլդիէթանոլամինի և պերսուլֆատի միջև ընթացող ուսակցիայի կինետիկան: Ցույց է տրված, որ ուսակցիայի արագությունը ամփնի կոնցենտրացիայից կախված է հետևյալ օրենքով:

$$W = \frac{K[P]^2[A]^3}{a + b[A]^2}$$

Այս և նախորդ աշխատանքներից հետևում է, որ պերսուլֆատով ջրային լուծույթում ամինասպիրտների օքսիդացման կինետիկան և մեխանիզմը մեծ չափով կախված են ամինասպիրտների մոլեկուլներից կազմված ասոցիատներից:

ON THE KINETICS OF ETHYLDIETHANOLAMINE OXIDATION BY POTASSIUM PEROXIDISULPHATE IN WATER SOLUTION

N. M. BEYLERIAN, R. M. HAKOPIAN and **H. A. CHALTIKIAN**

It has been shown that the kinetics of ethyldiethanolamine oxidation by potassium peroxidisulphate in water solution follows the equation

$$P_{\text{oxi}} = \frac{K(P)^2 \cdot (A)^2}{a + b(A)^2}$$

which may be explained by assuming that in oxidation processes the associates of aminoalkohol are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 24, 370 (1971).
2. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, С. А. Акопян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 45, 210 (1967).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН Арм. ССР, 39, 35 (1964).
4. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), № 3, 55 (1969).