

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ ТИПА ОС

Г. П. ПИРУМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ерewanский государственный университет

Поступило 22 XI 1977

В работе [1] йодометрически была определена скорость распада персульфата калия в водных растворах полиоксиэтилированного гексадеканола-20, а в [2] — в водных растворах полиоксиэтилированного гексадеканола-55. Было установлено ускоряющее действие этих ПАВ на скорость распада персульфата. Кроме того, было показано практическое отсутствие распада персульфата при температурах ниже 45°C, несмотря на то, что эффективная энергия активации суммарного процесса оказалась значительно ниже  $E_{акт}$  спонтанного распада персульфата в отсутствие НПАВ. Ввиду того, что йодометрическое определение персульфата в присутствии ПАВ вообще и при наличии в среде ОС в частности не обладает достаточной чувствительностью [3], необходимо было изучить этот процесс без применения йодометрии. Поэтому в исследованиях применялся метод калориметрии. Использовался дифференциальный автоматический калориметр ДАК-1-1М (типа Кальве). Преимущество этого метода заключается в том, что непосредственно используется линейная зависимость между молями реагирующих (или образующихся) веществ с тепловым эффектом реакции. Эффект записывается автоматически, что позволяет легко получить кинетическую кривую.

На рис. 1 приведена характерная калориграмма реакции.

Данные табл. 1 показывают, что скорость реакции зависит от концентрации ОС-20. Концентрация персульфата поддерживалась постоянной.

Данные табл. 2 показывают, что скорость реакции зависит от концентрации персульфата. Концентрация ОС-20 поддерживалась постоянной.

Обработка кинетических данных показала, что между персульфатом калия и ОС-20 протекает химическая реакция, суммарная скорость которой описывается уравнением  $W = k[P]_0^1 [ОС-20]_0^1$  (рис. 2, 3).

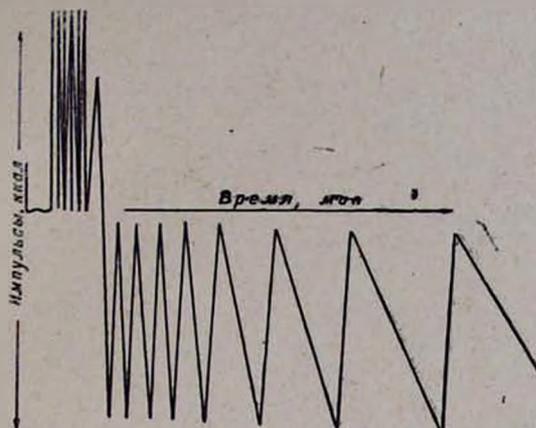


Рис. 1. Характерная калориграмма реакции. Каждый пик, начиная с начала, охватывает 1000 импульсов.

Таблица 1

 $[P]_0 = 0,08 \text{ м/л}, T = 60^\circ\text{C}$ 

$t, \text{ мин}$	100	200	300	400	500	600	700	800	900	
$x, \text{ м/л}$ ( $C_0 - C$ )	$[OS-20]_0 = 0,04 \text{ м/л}$	0,014	0,022	0,028	0,031	0,034	0,036	0,038	0,04	—
	$[OS-20]_0 = 0,02 \text{ м/л}$	0,006	0,01	0,013	0,015	0,016	0,017	0,018	0,019	0,02
	$[OS-20]_0 = 0,01 \text{ м/л}$	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,01

Таблица 2

 $[OS-20]_0 = 0,04 \text{ м/л}, T = 60^\circ\text{C}$ 

$t, \text{ мин}$	10	20	30	40	50	60	70	80	
$x, \text{ м/л}$ ( $C_0 - C$ )	$[P]_0 = 0,05 \text{ м/л}$	0,005	—	0,015	—	0,023	0,025	0,029	0,033
	$[P]_0 = 0,064 \text{ м/л}$	—	—	0,02	—	0,028	0,033	0,039	0,043
	$[P]_0 = 0,08 \text{ м/л}$	—	0,02	—	0,035	0,041	0,05	0,055	0,061

	90	100	110	120	130	150	170
	0,035	0,038	0,04	0,042	0,045	0,047	0,05
	0,049	0,052	0,055	0,06	0,064	—	—
	0,057	0,073	0,08	—	—	—	—

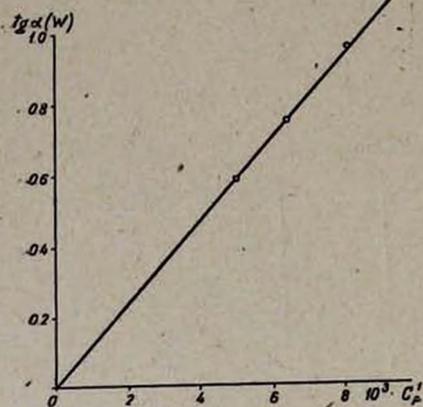
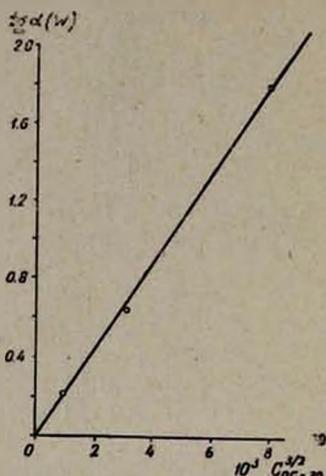
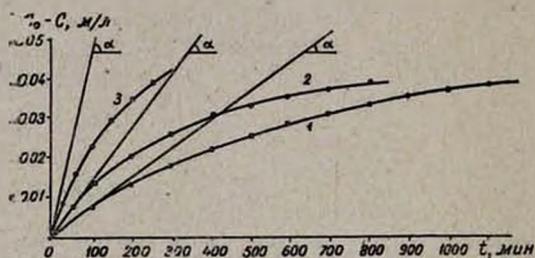
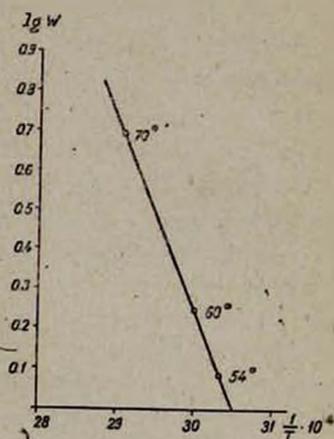
Рис. 2. Зависимость  $\lg \alpha(W)$  от  $[P]_0^1$ .Рис. 3. Зависимость  $\lg \alpha(W)$  от  $[OC-20]_0^{21/2}$ .

Рис. 4. Кинетические кривые распада персульфата калия в присутствии ОС-20 при температурах (°C): 1 — 54, 2 — 60, 3 — 70.

Рис. 5. Зависимость  $\lg W$  от  $1/T$ .

Определены зависимости скорости реакции от температуры в интервале 54—70°C (рис. 4). По рис. 5 рассчитана эффективная энергия активации. Она составляет 20,6 ккал/моль. По аналогии с реакциями персульфата калия со спиртами предполагалось участие в реакции групп ОН молекулы ОС-20. Продуктами окисления первичных спиртов являются соответствующие альдегиды. Для выяснения механизма реакции были поставлены опыты для обнаружения накопления альдегидов. Полярнографическим методом был обнаружен ацетальдегид при температурах выше 45°C в отсутствие персульфата калия. По-видимому, персульфат калия вступает в реакцию с концевой ОН группой НПАВ, как и со спиртами.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 1975.
2. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, А. С. Оганесян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1976.
3. S. Sigglu, A. Starke, Ir. Garls, C. Stahl, Anal. Chem., 115, 30, 1958.