

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 531.1+547.554+661.185.1+661.312

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ПАВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ
 АНИЛИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНО-
 ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, С. А. АСЛАНЯН,
 Р. К. ГАМБУРЯН и А. Г. ДАВТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1977

Изучено влияние анионоактивного (Е-30) и неионогенного (ОС-20) поверхностно-активных веществ (ПАВ) на скорость окисления анилина (А) персульфатом калия (Р).

Показано, что в водно-этанольных растворах добавки Е-30 уменьшают скорость накопления окрашенного продукта окисления анилина и одновременно увеличивают скорость расхода Р, добавки же ОС-20 до концентрации 9% увеличивают, а при [ОС-20] > 10% уменьшают скорость накопления продукта реакции.

Показано также, что в водных растворах добавки Е-30 не влияют, а добавки ОС-20 уменьшают начальную скорость образования продукта реакции. Из кинетических данных определены концентрации ПАВ, необходимые для солубилизации образовавшегося в виде осадка продукта реакции.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Скорость реакции дифениламина с персульфатом калия в водно-этанольных мицеллярных растворах анионоактивного Е-30 и неионогенных ПАВ—ОС-20 и Ц-30 уменьшается по сравнению с безмицеллярными растворами [1,2]. Замедляющее реакцию действие указанных мицелл объяснено различным местом локализации реагентов, отличающихся своим средством к слою ПАВ.

В настоящей работе изучено влияние мицелл этих же ПАВ на реакцию Р с анилином, являющимся более гидрофильным амином.

Ранее было установлено [3], что реакция А с Р в водно-этанольных гомогенных растворах радикальная, но не цепная, продуктом реакции является азобензол и суммарная скорость расхода Р выражается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^{1/2}(P-x)^{1/2}.$$

Методики эксперимента и очистки реагентов описаны в [1,3].

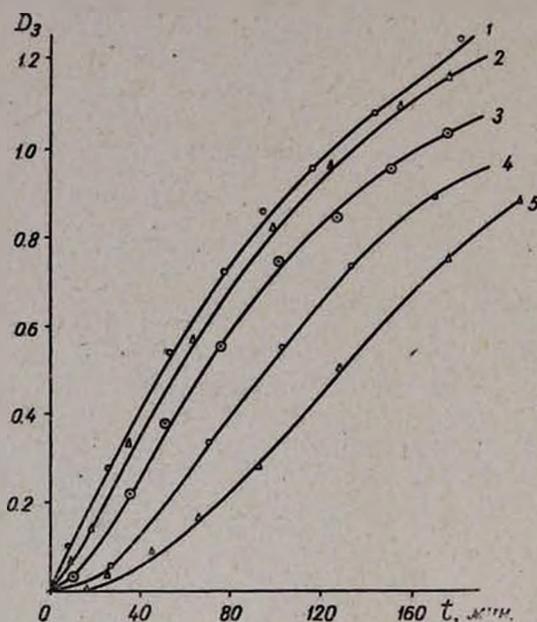


Рис. 1. Кинетические кривые накопления продукта реакции анилина с персульфатом калия в водно-этанольных растворах, содержащих различные концентрации добавок Е-30 ($[A] = [P] = 0,01$ моль/л): 1 — 0; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 6; 5 — 9%.

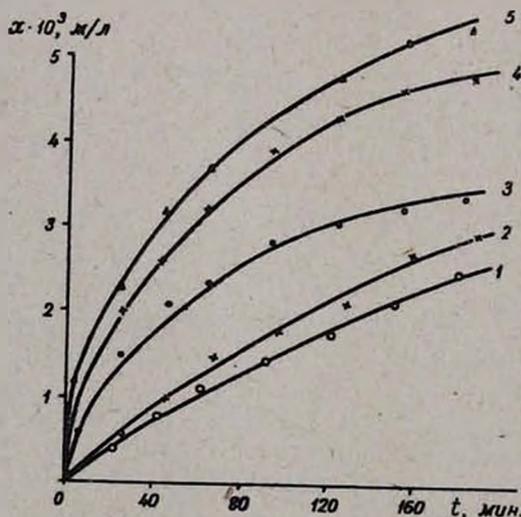


Рис. 2. Кинетические кривые расхода персульфата калия в водно-этанольных растворах анилина ($[A] = [P] = 0,01$ моль/л), содержащих различные концентрации Е-30: 1 — 0; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 9; 5 — 12%.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые накопления окрашенного продукта реакции (прибор ФЭК-56 м, $\lambda = 440$ нм) и расхода Р в водно-этанольных реакционных смесях А+Р, содержащих добавки

Е-30 различной концентрации. Как видно из этих рисунков, наличие Е-30 в реакционных смесях уменьшает скорость накопления продукта реакции и увеличивает скорость расхода Р тем в большей мере, чем больше концентрация ПАВ.

Сопоставление рис. 1 и 2 наводит на мысль, что в водно-этанольных смесях, содержащих мицеллы Е-30, Р расходуется не только на окисление А. Можно было предположить, что в присутствии Е-30 увеличивается скорость термического распада Р. Однако экспериментальные данные отрицают это: в присутствии добавок [Е-30] = 6% скорость термического распада Р в водно-этанольных растворах ($[P] = 0,01$ м/л, $t = 35^\circ$) меньше, чем в его отсутствие. Возможно, увеличение скорости расхода Р связано с наличием анилина в реакционной среде, т. к. в присутствии дифениламина увеличение концентрации Е-30 уменьшает скорость расхода Р.

Характер влияния добавок Е-30 на скорость окисления анилина и дифениламина в отличие от кинетической кривой окисления ДФА имеет индукционный период, величина которого увеличивается с увеличением концентрации Е-30.

На рис. 3 представлены кинетические кривые оптической плотности водно-этанольных реакционных смесей, содержащих различные концентрации мицелл ОС-20. Как видно из этих данных, добавки ОС-20 до концентрации 9% увеличивают, а при [ОС-20] $\geq 10\%$ уменьшают скорость процесса.

Увеличение скорости реакции А с Р в присутствии мицелл, очевидно, объясняется локализацией и А, и Р в одном и том же участке мицеллы, служащей одной из возможных реакционных зон.

При этом в определенном интервале можно ожидать увеличения локализации реагентов с увеличением концентрации ПАВ, а при дальнейшем увеличении ПАВ она фактически уменьшается за счет увеличения гидрофобного объема мицелл.

Считая, что механизм и константа скорости непосредственной реакции А + Р в присутствии мицелл не меняется в первом приближении, из полученных данных можно предположить, что концентрация солюбилизованных реагентов при [ОС-20] = 10% равна их концентрации в исходной реакционной смеси.

Спектрофотометрически показано, что >NH группа молекулы дифениламина в присутствии мицелл как анионоактивного, так и неионогенного ПАВ находится в полярном окружении и молекула дифениламина, по-видимому, находится на поверхности мицелл. Молекула анилина, являясь более гидрофильной, очевидно, будет локализовываться полярной частью мицелл ОС-20 в большей мере. Отметим, что первые продукты окисления указанных аминов имеют различную полярность и соответственно солюбилизируются в различных местах: тетрафенилгидразин локализуется в углеводородном ядре мицелл, а азобензол [4]

находится частично в ядре, частично вблизи полярных групп мицелл $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$.

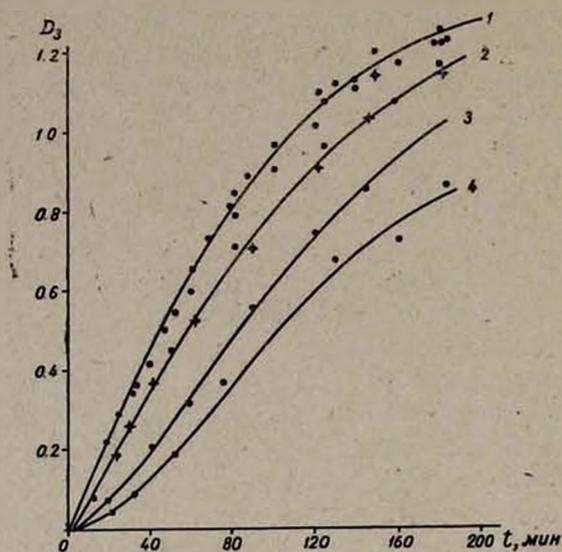


Рис. 3. Кинетические кривые накопления продукта реакции анилина с персульфатом калия в водно-этанольных растворах ($[A]=[P]=0,01$ моль/л), содержащих различные концентрации ОС-20: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 12; 4 — 15%.

Таким образом, можно заключить, что на кинетику окисления ароматических аминов персульфатом калия мицеллы неионогенного ПАВ влияют за счет локализации восстановления в гидрофобном и гидрофильном участках. Поскольку более вероятно нахождение персульфата в гидрофильной части, то в зависимости от полярности восстановителя исходного амина (или 1 продукта его окисления) возможно как ускорение, так и замедление реакции. В случае более гидрофобного дифениламина большую роль играет локализация в гидрофобном участке мицелл, что приводит к замедлению процесса. В случае же анилина при небольших концентрациях превалирует роль его локализации в гидрофильной части мицелл.

Можно предположить также, что по сравнению с безмицеллярными системами и в случае окисления дифениламина имеется некоторое ускорение процесса, обусловленное локализацией дифениламина в гидрофильной части, но при этом замедляющее действие гидрофобной части больше. В пользу этого предположения говорит также тот факт, что добавки $C_{17}H_{36}O(OCH_2CH_2)_{30}H$ с более длинной оксиэтилированной цепочкой в меньшей мере замедляют скорость окисления дифениламина персульфатом, чем добавки ОС-20 той же концентрации [2].

Изучено также влияние мицелл Е-30 и ОС-20 на кинетику окисления анилина в водных растворах персульфата калия.

При взаимодействии анилина с персульфатом в воде [3] в зависимости от соотношений исходных концентраций А и Р природа продукта реакции меняется: при $[A]_0 > [P]_0$ образуется смесь азобензола с анилиновым черным, при $[P]_0 > [A]_0$ — только анилиновый черный.

На рис. 4 представлены кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей в присутствии различных концентраций ОС-20.

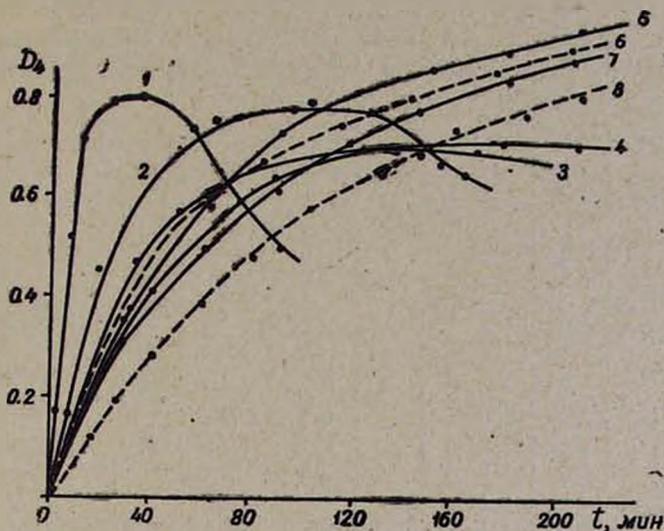


Рис. 4. Кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей анилина с персульфатом калия ($[A]=0,03$ моль/л, $[P]=0,005$ моль/л) в воде в присутствии различных концентраций ОС-20 (%): 1 — 0; 2 — 4; 3 — 5; 4 — 7; 5 — 8; 6 — 9; 7 — 10; 8 — 20.

Как видно из рис. 4, в отсутствие добавок ПАВ кинетическая кривая проходит через максимум, обусловленный образованием не растворимого в воде продукта. При введении возрастающих концентраций мицелл ОС-20 в реакционную смесь положение максимума смещается в сторону больших времен с одновременным расширением. При $[ОС-20]=8\%$ максимум на кинетических кривых полностью исчезает. Как видно из данных рис. 4, начальная скорость накопления продукта реакции уменьшается при увеличении концентрации ОС-20, а значения оптической плотности реакционных смесей увеличиваются. Возрастание значений оптической плотности и исчезновение максимума на кинетических кривых, очевидно, объясняются солюбилизацией мицеллами ПАВ образовавшегося реакционного продукта. Для проверки этого предположения к пробе из реакционной смеси, не содержащей ПАВ, был добавлен раствор ОС-20 и смесь перемешивалась в течение часа на магнитной мешалке. После перемешивания осадок исчез и значение оптической плотности существенно увеличилось. Из кинетических данных рис. 4 можно заключить, что $[ОС-20]=8\%$ достаточна для полной солюбилизации образовавшегося осадка.

Интересно отметить, что при $[A] = 0,005$ м/л, $[P] = 0,03$ м/л для полной солюбилизации образовавшегося продукта реакции достаточно $[OC-20] = 2\%$.

В таблице представлены данные по влиянию различных концентраций Е-30 на кинетику накопления продукта реакции $A+P$ в водных растворах.

Таблица

 $[A] = [P] = 0,01$ М/л

[ПАВ]=0		[Е-30]=2%		[Е-30]=6%		[Е-30]=8%		[Е-30]=10%		[Е-30]=15%	
<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л	<i>t</i> , мин	$x \cdot 10^3$ М/л
8	0,43	5	0,28	5	0,16	11	0,39	10	0,38	6	0,14
22	0,91	30	1,31	30	0,16	31	1,10	30	1,08	30	0,95
38	1,24	60	1,51	60	1,51	67	1,55	50	1,36	66	1,55
64	1,65	87	1,70	86	1,58	85	1,64	80	1,55	89	1,65
90	1,75	130	1,90	130	1,76	133	1,80	120	1,70	130	1,80
120	1,71	150	1,90	150	1,80	152	1,75	180	1,87	152	1,94
150	1,33	180	1,85	180	1,72	184	1,74	200	1,95	200	1,97

Из приведенных результатов видно, что добавки Е-30 в водных растворах почти не влияют на начальную скорость образования продукта реакции $A+P$, вызывая лишь солюбилизацию образовавшегося осадка, для полной солюбилизации которого достаточна концентрация $[E-30] = 10\%$.

Изучено также влияние добавок неионогенного ПАВ со строением $C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$ (ОП-10) на скорость реакции $A+P$ в воде.

Показано, что добавки ОП-10 от 0,5 до 4% лишь незначительно уменьшают начальную скорость образования продукта реакции и добавки $[ОП-10] = 0,5\%$ достаточны для ликвидации максимума на кинетической кривой оптической плотности реакционной смеси $[A] = [P] = 0,01$ м/л.

Сравнивая данные по влиянию ПАВ на кинетику реакции анилина с персульфатом в водных и водно-этанольных растворах, можно заключить, что с изменением природы растворителя характер влияния ПАВ меняется. В водных растворах добавки Е-30 не влияют на начальную скорость образования продукта реакции, в то время как в водно-этанольных растворах в присутствии Е-30 она уменьшается. В водно-этанольных растворах $A+P$ добавки ОС-20 до концентрации 9% увеличивают скорость реакции, а в водных растворах наблюдается лишь уменьшение скорости реакции. Последнее, по-видимому, можно объяснить уменьшением степени сольватации молекул (и мицелл) ОС-20 в присутствии этанола, что приводит к увеличению на них адсорбции анилина.

ՄԱԿԵՐԵՍՍՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԱՆԻԼԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ
ՎՐԱ ԶՐԱՑԻՆ ԵՎ ԶՐԱ-ԷԹԱՆՈԼԱՑԻՆ ԼՈՒՍՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՍԼԱՆՅԱՆ,
Ռ. Կ. ՂԱՄԲՈՒՐՅԱՆ և Ա. Գ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրված է անիոնակտիվ (E-30) և ոչիոնոգեն (OC-20) մակերեսորեն ակտիվ նյութերի (ՄԱՆ) ազդեցությունը կալիումի պերսուլֆատով (P) անիլինի (A) օքսիդացման կինետիկայի վրա:

Ցույց է տրված, որ ջրա-էթանոլային լուծույթներում E-30-ը փոքրացնում է անիլինի օքսիդացման արագսիք՝ դունավոր նյութի առաջացման արագությունը և միևնույն ժամանակ մեծացնում P-ի ծախսի արագությունը:

OC-20-ի ներկայությամբ նույն ռեակցիան խառնուրդներում վերջանյութի գոյացման արագությունը մեծանում է, եթե $[OC-20] < 9\%$, իսկ $[OC-20] \geq 10\%$ -ի դեպքում՝ փոքրանում է:

Ջրային լուծույթներում E-30-ը չի ազդում, իսկ OC-20-ը փոքրացնում է պերսուլֆատով անիլինի օքսիդացման սկզբնական արագությունները: Կինետիկ տվյալներից որոշված են օգտագործված ՄԱՆ-երի կոնցենտրացիաները, որոնք անհրաժեշտ են գոյացած անլուծելի վերջանյութի սոլյուբիլման համար:

THE INFLUENCE OF DETERGENT MICELLES ON ANILINE-
POTASSIUM PERSULPHATE REACTION KINETICS

M. G. GUEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN, S. A. ASLANIAN,
R. K. GHAMBURIAN and A. G. DAVTIAN

The reaction between potassium persulphate and aniline in aqueous and aqueous ethyl alcohol solutions has been studied in the presence of micelles of anionactive (I) and nonionic detergents (II).

It had been shown that the over-all rate depends on the presence of I and II.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, А. П. Аштян, Арм. хим. ж., 31, 291 (1978).
2. М. Г. Геворкян, Т. Г. Карапетян, А. И. Марьянյан, А. В. Левонян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 31, 296 (1978).
3. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 22, 288 (1969).
4. S. Reigelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, L. A. Strait, Coll. Sci., 13, 208 (1958).