ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIII, № 4, 1980

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+531.1

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДИМЕТИЛАМИНОСПИРТОВ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. П. МХИТАРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 VII 1979

Изучена кинетика образования формальдегида при окислении диметиламиноспиртов персульфатом в водных растворах. При стехиометрическом отношении $[A]_0/[P]_0=2$ половина начальной концентрации взятого аминоспирта превращается в формальдегид, а расход персульфата калия в 2 раза больше образовавшегося формальдегида. Эффективная энергия активации реакции равна 9,50 *ккал/моль*. Процесс описывается уравнением

$$-\frac{d(S_2O_8^{=})}{dt}=2\frac{d(CH_2O)}{dt}=K_{эф}[P]_0^{1/2}[A]_0$$

Рис. 3, табл. 3, библ. ссылок 7.

Ранее нами было показано, что окисление аминоспиртов персульфатом в водных растворах носит сложный характер и одним из продуктов реакции является альдегид [1—4].

Для выявления механизма окисления диметиламиноспиртов персульфатом калия необходимо было изучить кинетику образования формальдегида. Скорость накопления формальдегида определялась полярографически. Фоном для измерений служил 0,1 *н* водный раствор LiOH.

Показано, что ртуть практически не влияет на скорость упомянутых реакций [2].

Влияние концентраций реагентов на скорость накопления формальдегида. Исходная концентрация персульфата $[P]_0=0{,}01$ *моль/л* = const, $(CH_3)_2N(CH_2)_2OH$—0,005—0,02 *моль/л* при $t=20°$. Кинетические данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость количества образовавшегося формальдегида во времени от начальных концентраций диметиламиноэтанола

$[A]_0=0{,}005$ *моль/л*		$[A]_0=0{,}01$ *моль/л*		$[A]_0=0{,}015$ *моль/л*		$[A]_0=0{,}02$ *моль/л*	
t, *мин*	$10^3 \cdot C_{фа}$, *моль/л*	*t*, *мин*	$10^3 \cdot C_{фа}$, *моль/л*	*t*, *мин*	$10^3 \cdot C_{фа}$, *моль/л*	*t*, *мин*	$10^3 \cdot C_{фа}$, *моль/л*
2	0,90	2	1,55	2	1,70	2	2,00
3	1,30	4	2,35	4	2,40	3	2,50
6	2,00	6	2,50	6	2,90	4	3,00
8	2,25	8	2,75	9	3,30	6	3,55
10	2,40	10	3,00	12	3,65	10	3,75
12	2,65	12	3,30	15	3,85	12	4,00
15	2,95	15	3,50	20	4,05	15	4,20
18	3,15	18	3,60			20	4,25
20	3,25	20	3,75				

Нужно отметить, что максимальное количество образовавшегося формальдегида при данной концентрации аминоспирта зависит от отношения A/P.

Когда отношение $[A]_0/[P]_0$ равняется стехиометрическому и равно двум (в данном случае $[A]_0=0{,}02$ *моль/л* и $[P]_0=0{,}01$ *моль/л*), половина аминоспирта превращается в формальдегид, а количество израсходованного персульфата в 2 раза больше образовавшегося количества формальдегида.

В этом случае можно написать:

$$-\frac{d(S_2O_8^{=})}{dt} = 2\frac{d(CH_2O)}{dt}$$

Кинетические данные приведены на рис. 1.

Влияние начальных концентраций аминоспирта на реакцию образования формальдегида приведено в табл. 1. Результаты обработки данных табл. 1 отображены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что порядок по аминоспирту первый. Таким же образом определена зависимость скорости образования формальдегида от начальной концентрации персульфата. Опыты проводились при 20°, $[A]_0=0{,}02$ *моль/л* = const и $[P]_0=0{,}005$—$0{,}02$ *моль/л* (табл. 2).

По данным табл. 2 определялась скорость накопления формальдегида при различных начальных концентрациях персульфата. Оказалось, что порядок по персульфату равен 3/2. Таким образом, суммарная скорость накопления формальдегида описывается уравнением

$$\frac{d(CH_2O)}{dt} = K_{эф}[P]^{3/2}[A]$$

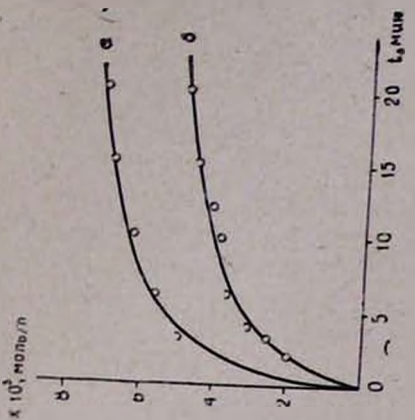

Рис. 1. а) Зависимость расхода персульфата калия от времени; б) зависимость образования формальдегида от времени. Условия опытов: $[P]_0$= =0,01 *моль/л*, $[A]_0$=0,02 *моль/л*, t=20°.

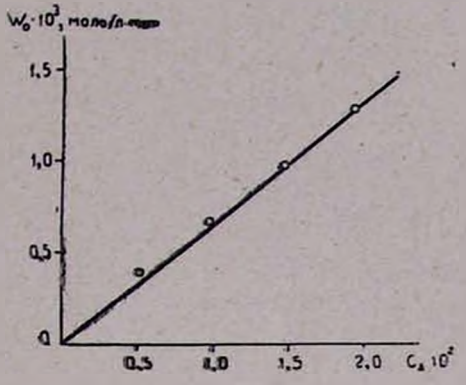

Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования формальдегида от начальных концентраций аминоспирта. Условия опыта: $[P]_0$=0,01 *моль/л*, $[A]_0$= 0,005—0,02 *моль/л*, t=20°.

Влияние температуры на скорость образования формальдегида. Опыты ставились в интервале 15—30° и при $[A]_0$=0,02, $[P]_0$= =0,01 *моль/л*.

Таблица 2

Зависимость количества образовавшегося формальдегида во времени от начальных концентраций персульфата калия

$[P]_0$=0,005 *моль/л*		$[P]_0$=0,01 *моль/л*		$[P]_0$=0,015 *моль/л*		$[P]_0$=0,02 *моль/л*	
t, *мин*	$10^3 \cdot C_{фа}$, *моль/л*	t, *мин*	$10^3 \cdot C_{фа}$, *моль/л*	t, *мин*	$10^3 \cdot C_{фа}$, *моль/л*	t, *мин*	$10^3 \cdot C_{фа}$, *моль/л*
2	0,70	2	2,00	2	2,70	2	3,30
4	1.25	3	2,50	4	3,90	4	4,30
6	1,70	4	3,00	6	4,10	6	4,65
10	2,10	6	3,55	8	4,40	10	5,25
12	2,60	10	3,75	10	4,60	13	5,30
15	2,80	12	4,00	15	4,85	16	5,40
18	3,10	15	4,20	17	4,90		
20	3,25	20	4,50	20	4,95		

Данные измерения приведены на рис. 3 в аррениусовских координатах. Эффективная энергия активации реакции равна 9,5 *ккал/моль*. Было доказано, что при $[LiOH]_0 \geqslant 0{,}075$ *моль/л* скорость накопления формальдегида не зависит от концентрации щелочи (табл. 3, [7]). Аналогичное явление наблюдалось нами и ранее [4, 5].

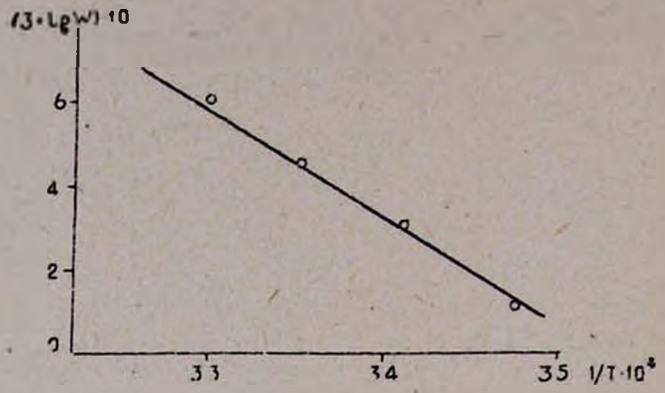

Рис. 3. Температурная зависимость образования формальдегида.

Таблица 3

Сравнение законов скорости расходования персульфата и накопления формальдегида

$W = -\frac{d(S_2O_8^{--})}{dt}$ по измерению расхода $K_2S_2O_8$	$W = 2\frac{d(CH_2O)}{dt}$ по накоплению формальдегида
$K_{эф}[P]^2[A]$	$K_{эф}[P]^{3/2}[A]$
$E_{эф} = 9{,}0$ *ккал/моль*	$E_{эф} = 9{,}5$ *ккал/моль*
при $[LiOH]_0 \geqslant 0{,}075$ *моль/л*	при $[LiOH]_0 \geqslant 0{,}075$ *моль/л*
$W_- \neq f(LiOH)$	$W_+ \neq f(LiOH)$

ՖՈՐՄԱԼԴԵՀԻԴԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ-ՍՊԻՐՏՆԵՐԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼԻՍ

Ռ. Գ. ՄԱՀԹԱՐՅԱՆ, Թ. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ֆորմալդեհիդի առաջացման կինետիկան դիմեթիլամինոսպիրտները կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացնելիս։ Օգտագործվել է ուսումնասիրման պոլյարոգրաֆիկական մեթոդը։ $\frac{[A]_0}{[P]_0} = 2$ *ստեխիոմետրիկ հարաբերության դեպքում ամինոսպիրտի սկզբնական կոնցենտրացիայի կեսը փոխարկվում է ֆորմալդեհիդի, իսկ կալիումի պերսուլֆատի ծախսը երկու անգամ շատ է ֆորմալդեհիդի կոնցենտրացիայից։ Ռեակցիայի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան հավասար է 9,5 կկալ/մոլ։*

Պարզվել է նաև, որ՝

$$-\frac{d(S_2O_8^{--})}{dt} = 2\frac{d(CH_2O)}{dt} = K_{էֆ}[P]_0^{3/2}[A]_0$$

KINETICS OF FORMALDEHYDE FORMATION DURING THE OXIDATION OF DIMETHYLAMINOALCOHOLS WITH POTASSIUM PERSULPHATE IN AQUAOUS SOLUTION

R. P. MKHITARIAN, T. T. GOUKASSIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of formaldehyde formation during the oxidation of dimethylaminoalcohols with persulphate has been studied by a polarographic method. The effective activation energy was found to be 9.5 *kkal/mole*. It has been established that the rate of persulphate expence is twice the rate of aldehyde formation. The following expression

$$-\frac{d[S_2O_8]}{dt} = 2\frac{d[HCHO]}{dt} = K_{eff}[P]_0^{1/2}[A]_0$$

has been also derived.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, С. А. Акопян, О. А. Чалтыкян,* ДАН Арм. ССР, 45, 210 (1967).
2. *Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, К. А. Касакян,* Уч. зап. ЕГУ, № 1, 44 (1968).
3. *Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян,* ДАН Арм. ССР, 46, 244 (1968).
4. *Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян,* Арм. хим. ж., 21, 225 (1968).
5. *Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Г. Н. Есаян,* ДАН Арм. ССР, 44, 174 (1967).
6. *Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян,* Уч. зап. ЕГУ, № 3, 69 (1977).