

ИЗУЧЕНИЕ РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ГЕКСАДЕКАНОЛОВ МЕТОДОМ КАЛОРИМЕТРИИ

Г. П. ПИРУМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 III 1981

Методом калориметрии изучена кинетика и предложен механизм взаимодействия персульфата калия с ПОЭГД-20 и ПОЭГД-55. Показано, что скорость реакции описывается уравнением $W = k_{\text{эф}} [\text{ПК}]_0^1 [\text{ПОЭГД}]_0^{1/2}$. Эффективная энергия активации составляет 89,9 кДж/моль. Предложен механизм реакции ПК с ПОЭГД по аналогии с реакциями ПК с низкомолекулярными первичными спиртами.

Рис. 3, библиографические ссылки 6.

Методом йодометрии было установлено ускоряющее действие неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) полиоксиэтилированных гексадеканола-20 (ПОЭГД-20) и гексадеканола-55 (ПОЭГД-55) на скорость распада персульфата калия (ПК) [1, 2]. Было показано практическое отсутствие распада ПК при температурах ниже 45°. Эффективная энергия активации распада ПК в присутствии ПОЭГД 89,9 кДж/моль в отличие от значения эффективной энергии активации спонтанного распада ПК в отсутствие НПАВ—137,9 кДж/моль в сильнощелочной среде и 108,7 кДж/моль—в сильноокислой [3].

Такое действие НПАВ могло бы быть результатом либо бимолекулярной реакции между ПОЭГД и ПК, либо индуцированного распада ПК под действием НПАВ. Ввиду того, что йодометрическое определение персульфата в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), вообще, и при наличии в среде полиоксиэтилированных ПАВ, в частности, недостаточно надежно [4], представлялось необходимым изучить этот процесс другим методом. Для этой цели была применена калориметрия на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1М типа Кальве.

При 25° критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ПОЭГД-20 равна $7,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а ПОЭГД-55— $6,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. О чистоте использованных НПАВ судили по величине удельной электропроводности их водных растворов [5]. Низкая удельная электропроводность водных растворов этих ПАВ $(0,4-0,9) \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·см⁻¹ говорит о практическом отсутствии примесей электролитов.

Скорость реакции рассчитывалась из кривых q (Дж) — t (мин). Из рис. 1 видно, что скорость реакции зависит от концентрации ПК в степени 1, а из рис. 2 следует, что скорость реакции зависит от концентрации ПОЭГД в степени 1/2. Следовательно, суммарная скорость реакции, определенная по начальным скоростям, описывается уравнением

$$W_0 = k_{\text{эф}} [\text{ПК}]_0^1 [\text{ПОЭГД}]_0^{1/2} \quad (1)$$

Определена зависимость скорости реакции от температуры в интервале от 54 до 70° (рис. 3). Эффективная энергия активации, рассчитанная из данных рис. 3, составляет 89,9 кДж/моль. Необходимо отметить, что выбор интервала температуры в этом случае не зависит от исследователя.

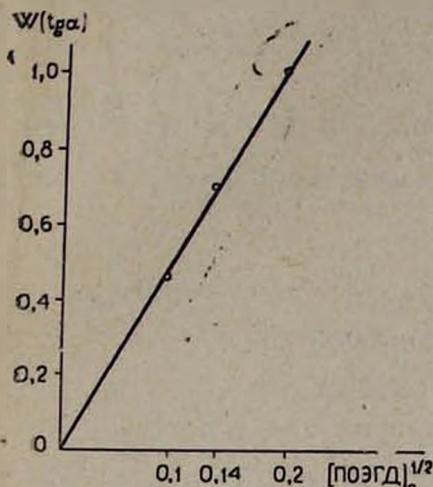


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации ПК.

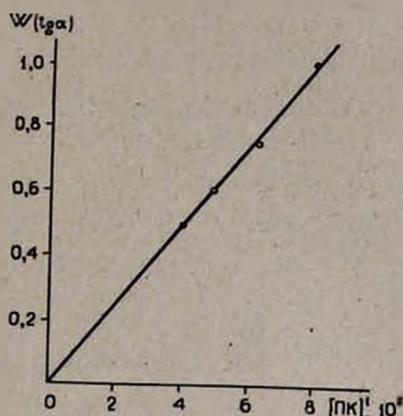


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации ПОЭГД.

В реакционных смесях ПК-ПОЭГД методами полярографии и хроматографии нами обнаружены ацетальдегид и в малых количествах формальдегид.

Уравнение (1) напоминает уравнение скорости реакций ПК + низкомолекулярные первичные спирты [6], конечным продуктом которых является соответствующий альдегид, способный индуцировать распад ПК [6]. На основании этих данных для начального периода реакции предложен нижеследующий механизм по аналогии с реакциями ПК + низкомолекулярные первичные спирты.

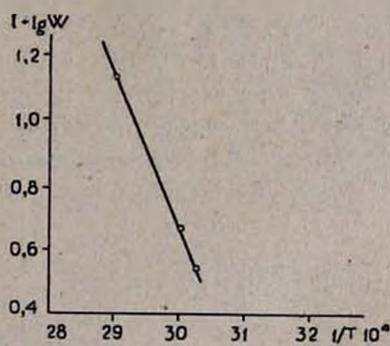
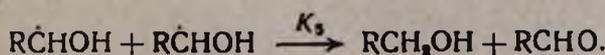
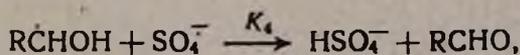
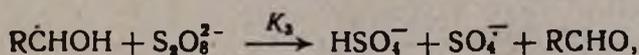
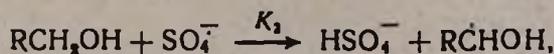
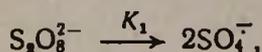


Рис. 3. Зависимость lg W от 1/T.



Из этой схемы следует, что

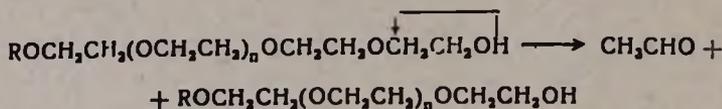
$$\left(-\frac{d[\text{PK}]}{dt}\right)_0 = \frac{k_3(2k_1k_2)^{1/2} [\text{PK}]_0^{1/2} [\text{ПОЭГД}]_0^{1/2}}{(2k_3k_4)^{1/2} [\text{PK}]_0^{1/2} + (k_2k_5)^{1/2} [\text{ПОЭГД}]_0^{1/2}} \quad (2)$$

Для случая $(2k_3k_4)^{1/2} [\text{PK}]_0^{1/2} \gg (k_2k_5)^{1/2} [\text{ПОЭГД}]_0^{1/2}$ получается выражение

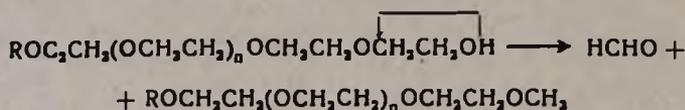
$$\left(-\frac{d[\text{PK}]}{dt}\right)_0 = \left(\frac{k_1k_2k_3}{k_4}\right)^{1/2} [\text{PK}]_0 [\text{ПОЭГД}]_0^{1/2}$$

совпадающее с эмпирическим уравнением (1), где $k_{\text{эф}} = \sqrt{\frac{k_1k_2k_3}{k_4}}$.

Образование ацетальдегида и формальдегида из молекулы ПОЭГД представляется как результат деполимеризации ПОЭГД.



и



ԿԱԼԻՌԻՄԵՏԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻՕՔՍԻԹԻԼԵՆԱՑՎԱԾ ՀԵՔՍԱԴԵԿԱՆՈԼՆԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՄԵԹՈՂՈՎ

Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄԻԱՆ

Կալորիմետրիայի մեթոդով ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի և ՊՕԷՀԴ-20 ու ՊՕԷՀԴ-55 միջև փոխազդեցության կինետիկան: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունը նկարագրվում է՝ $W = k_{\text{էֆ}} [\text{ԿՊ}]_0 \cdot [\text{ՊՕԷՀԴ}]_0^{1/2}$ հավասարմամբ: Ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան է 21,5 կկալ/մոլ: ԿՊ—ցածրամոլեկուլյար առաջնային սպիրտներ ռեակցիաների նմանությունը առաջարկված է ԿՊ—ՊՕԷՀԴ փոխազդեցության մեխանիզմը:

INVESTIGATION OF POTASSIUM PERSULPHATE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYOXYETHYLENATED HEXADECANOLS BY MEANS OF A CALORIMETRIC METHOD

G. P. PIROUMIAN

The kinetics of the reaction between potassium (PP) persulphate and polyoxyethylenated hexadecanol-20 and polyoxyethylenated hexadecanol-55 (POEHD) has been investigated by means of a calorimetric method. It has been shown that the reaction rate may be expressed by the equation $W = k_{\text{eff}} [\text{PP}]_0 \cdot [\text{POEHD}]_0^{1/2}$. The overall activation energy has been found to be 21.5 kcal/mol. A reaction mechanism has been proposed assuming the formation of formaldehyde and acetaldehyde as a result of polyoxyethylenated hexadecanol depolymerization.

1. Г. П. Пирумян, А. Л. Самвелян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 2 (1975).
2. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Р. С. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, № 1 (1977).
3. Н. М. Бсйлерян, Докт. дисс., ЕГУ, Ереван, 1974.
4. S. Siggli, A. Starke, Ir. Garis, C. Stable, Anal. Chem., 115, 30 (1958).
5. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Колл. ж., 26, 168 (1964).
6. А. Г. Хачатрян, Канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1972.

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 363—366 (1982 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ ИНКРУСТАЦИИ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

В. Н. ОВЧИЯН и Л. М. АВАНЕСОВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 VII 1981

Впервые изучена зависимость скорости коррозии углеродистой стали от толщины слоя алюмосиликатного осадка (инкрустации) на ее поверхности в условиях щелочно-го раствора. Выведено эмпирическое уравнение этой зависимости. Установлено, что повышение коррозионной стойкости стали при наличии инкрустации обусловлено преимущественно торможением катодных процессов.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

В глиноземных производствах [1], а также при комплексной гидротермальной переработке алюмосиликатных горных пород внутренние поверхности технологического оборудования, соприкасающиеся со щелочной пульпой, со временем покрываются слоем осадка (инкрустации).

Инкрустирование внутренней поверхности стальной аппаратуры может заметно изменить коррозионное и электрохимическое поведение углеродистой стали, обычно наблюдаемое в чисто щелочных и щелочно-силикатных растворах [2—4].

В данном сообщении впервые представлены результаты лабораторного изучения влияния инкрустации на коррозионную стойкость стали марки Ст. 3 в 7,5 н водном растворе NaOH при 80°.

В экспериментах были использованы образцы стали размерами 50×20×3 мм с чистой поверхностью ∇8, на которые предварительно наносился слой густой пасты, полученной в результате отстаивания автоклавной пульпы, взятой после гидротермальной переработки нефелиновых сиенитов на Опытном заводе ИОНХ АН Арм. ССР.

Усредненный состав твердой фазы пульпы (вес. %): SiO₂ — 39,56; Al₂O₃ — 27,90; Fe₂O₃ — 4,03; TiO₂ — 0,5; CaO — 3,51; MgO — 0,8; Na₂O — 3,6; K₂O — 18,2; ппп — 1,53.

Испытания на коррозию проводили лишь после полного высыхания алюмосиликатного осадка на поверхности испытываемых образцов. Продолжительность каждого опыта составляла 12 ч. Скорость коррозии оп-