Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 421—424 (1982 г).

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127.661.494

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ РАСПАДЕ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В СРЕДАХ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Дж. М. НАЛБАНДЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 III 1981

Изучена кинетика хемилюминесценции (ХЛ) распада персульфата калия в водных растворах кислот и щелочей при 40—60°. Показано, что интенсивность ХЛ увеличивается в присутствии кислот H_2SO_4, HNO_3, CCl_3COOH. Установлен спектральный состав свечения. В случае уксусной и трихлоруксусной кислот разложение персульфата носит радикально-цепной характер с короткими длинами цепей. Анион уксусной кислоты тушит свечение ХЛ.

Рис. 3, библ. ссылок 6.

Окисление азотсодержащих, а также оксиэтилированных ПАВ персульфатом калия в кислых средах сопровождается ХЛ, описывающейся сложной кинетикой [1—3]. С целью упрощения системы отдельно изучена кинетика ХЛ при распаде персульфата калия в водных растворах кислот и щелочей в интервале 40—60°.

Методика измерения ХЛ описана в [4]. Персульфат калия очищался 5-кратной перекристаллизацией из бидистиллята. Кислоты и щелочи марки «х. ч.». Спектральный состав свечения определялся светофильтрами. Инертная атмосфера создавалась продуванием в реакционную смесь особо чистого гелия.

При разложении персульфата в водном растворе при 40—60° регистрируется слабое свечение, интенсивность которого не зависит от присутствия кислорода. Щелочи (NaOH и LiOH) не влияют на интенсивность ХЛ.

В присутствии как минеральных (H_2SO_4, HNO_3), так и карбоновых кислот (CCl_3COOH) интенсивность ХЛ увеличивается, причем в случае минеральных кислот ХЛ наблюдается только в инертной атмосфере, а в присутствии трихлоруксусной кислоты (ТХУК)—при продувке кислорода. При наличии уксусной кислоты свечения не наблюдается при продувке как гелия, так и кислорода. Как видно из рис. 1, кривые ХЛ указанных реакций проходят через максимум, лишь с той разницей, что светосумма в случае ТХУК значительно больше.

Спектральный состав свечения в присутствии H_2SO_4, HNO_3 и CCl_3COOH, установленный при помощи светофильтров, однороден. На рис. 2 приведена зависимость отношения интенсивности свечения в случае H_2SO_4, измеренного с тем или иным светофильтром, к суммарному фототоку без светофильтра. Такая же зависимость получена для других кислот. Таким образом, можно заключить, что эмиттер ХЛ не меняется

по ходу реакции. Однако, если в случае минеральных кислот максимум свечения лежит в видимой области спектра 500—520 *нм*, то для ТХУК он сдвинут на 20—30 *нм* в коротковолновую область.

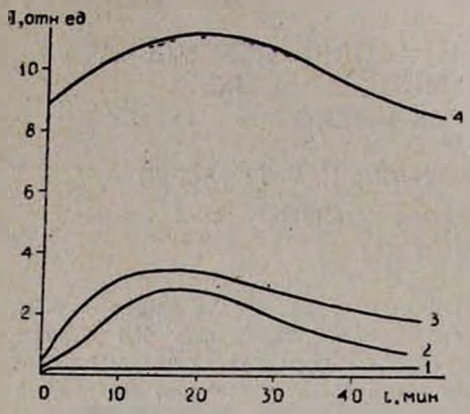

Рис. 1. Кинетические кривые интенсивности ХЛ разложения персульфата (0,05 *моль/л*) в присутствии кислот (0,1 *моль/л*): 1—без кислоты; 2—HNO_3, 3 — H_2SO_4, 4 — Cl_3CCOOH. Растворитель—вода, 40°.

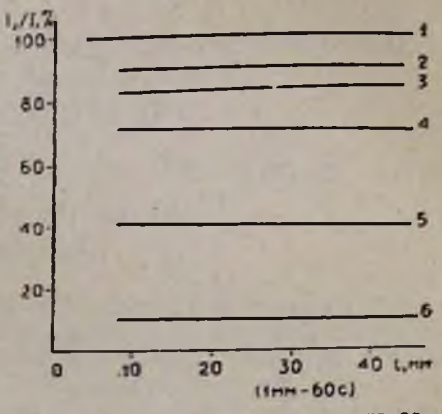

Рис. 2. Зависимость спектрального состава и отношения интенсивности ХЛ к интенсивности со светофильтрами (2—6) в случае H_2SO_4 от времени при температуре 40°. 1—интенсивность свечения без светофильтра, 2 — со светофильтром ЖС-11 (область спектра 500—3000 *нм*), 3—БС-7 (400—3000 *нм*), 4 — СЗС-7 (400—500 *нм*); 5 — СС-4 (340—460 *нм*), 6—ЖС-18 (600—3000 *нм*).

Для внесения некоторой ясности в наблюдавшиеся явления, в частности, для объяснения резкого отличия поведения ТХУК, были определены скорости разложения персульфата йодометрически (рис. 3) и выделения газообразных продуктов на манометрической установке.

Экспериментальные данные показывают, что в ряду CH_3COOH, CCl_3COOH и H_2SO_4 с увеличением pK_a скорость разложения персульфата закономерно увеличивается. Этот факт, на первый взгляд, хорошо согласуется с литературными данными [5] о том, что ионы водорода катализируют распад персульфата, причем установлено, что как анион кислоты (SO_4^{2-}, NO_3^-), так и кислород воздуха не влияют на кинетику процесса. Однако в нашем случае, если разложение персульфата в присутствии H_2SO_4, действительно, не зависит от наличия в системе кислорода [6], то в присутствии ТХУК кислород ингибирует процесс (ср. кр. 3 и 5). Это указывает на образование радикалов, способных давать с кислородом воздуха пассивные пероксидные радикалы. Отсюда можно сделать вывод, что в системе генерируются радикалы с неспаренным электроном на углероде. Экспериментально установлен любопытный факт, что если при разложении персульфата в указанных минеральных кислотах одним из продуктов является кислород, то в присутствии ТХУК интенсивно выделяется CO_2. Отметим, что при концентрации указанных кислот 0,2 *моль/л* и персульфата калия 0,1 *моль/л* скорости выделения газа составляют соответственно $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ и $6 \cdot 10^{-7}$ $M \cdot c^{-1}$. Вы-

шеизложенное свидетельствует об участии аниона ТХУК в разложении персульфата, в отличие от серной и азотной кислот. На основании нижеследующей схемы можно легко объяснить выделение CO_2 в случае ТХУК.

$$Cl_3CCOO^- \xrightarrow{S_2O_8^{2-} \text{ или } SO_4^-} Cl_3CCOO^{\cdot} \longrightarrow Cl_3C^{\cdot} + CO_2$$

На основании этого предположения объясняются также и следующие факты:

1. Смещение максимума свечения на 20—30 *нм* в коротковолновую область, свидетельствующее об изменении природы эмиттера ХЛ в случае ТХУК.

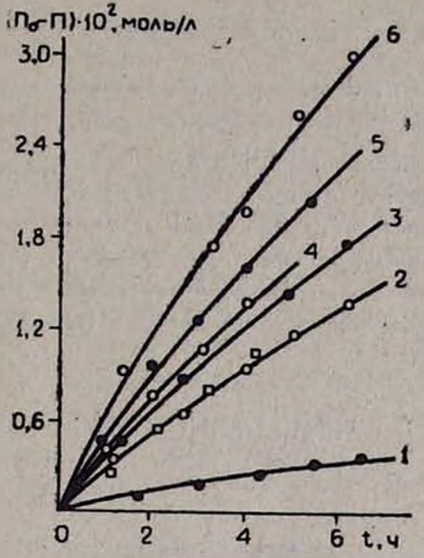

Рис. 3. Кинетические кривые расходования персульфата (1) в присутствии кислот—H_2SO_4 (6), CCl_3COOH (3 и 5, на воздухе и в анаэробных условиях, соответственно), 2 — CH_3COOH (о) и ацетата натрия (2-квадратики и 4, на воздухе и в анаэробных условиях, соответственно). Концентрации персульфата — 0,05, кислот и соли — 0,1 *моль/л*, температура 60°.

2. Резкое увеличение интенсивности ХЛ при реакции П+ТХУК при продувке кислорода, связанное с изменением природы элементарного акта, ответственного за ХЛ, отличающегося высокой экзотермичностью:

$$Cl_3C^{\cdot} + O_2 \longrightarrow Cl_3CO_2^{\cdot}; \quad 2Cl_3CO_2^{\cdot} \longrightarrow \text{прод.} + h\nu$$

В присутствии азотной и серной кислот разложение персульфата не имеет цепного характера, поэтому кислород не ингибирует реакции. Отсутствие ХЛ при продувке O_2 в этих реакциях, скорее всего, нужно объяснить тушением свечения кислородом.

Как видно из рис. 3 (кр. 2), уксусная кислота, вопреки отсутствию свечения ХЛ, вызывает заметный распад персульфата. Для выяснения роли аниона кислоты при разложении персульфата изучалась кинетика распада последнего в присутствии ацетата натрия (йодометрически). Из той же кривой следует, что расходование персульфата в присутствии кислоты или соли происходит одинаково (в пределах ошибки опыта). Отсюда можно прийти к заключению, что распад персульфата обусловлен, главным образом, анионом уксусной кислоты.

Кривые 2 (квадратики) и 4 показывают, что и в случае соли кислород имеет ингибирующее действие, правда, в малой степени. Из из-

ложенного следует, что механизм влияния уксусной кислоты на распад персульфата аналогичен трихлоруксусной кислоте. Это подтверждается еще тем, что в случае CH_3COOH также выделяется CO_2.

Отсутствие же ХЛ в реакции персульфата с уксусной кислотой объясняется тушением свечения анионом кислоты. Установлено, что интенсивность ХЛ уменьшается также при ее совместном присутствии с минеральными кислотами.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՔԵՄԻԼՅՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՑԻԱՆ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ԵՎ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է թթուների և հիմքերի ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատի քայքայման քեմիլյումինեսցենցիայի կինետիկան 40—60° ջերմաստիճանային միջակայքում։ Յույց է տրված, որ քեմիլյումինեսցենցիայի ինտենսիվությունը մեծանում է H_2SO_4, HNO_3, CCl_3COOH թթուների ներկայությամբ։ Որոշվել է լուսարձակման սպեկտրալ բաղադրությունը։ Քացախաթթվի և տրիքլորքացախաթթվի դեպքում պերսուլֆատի քայքայումը ընթանում է ռադիկալային-շղթայական մեխանիզմով՝ շղթաների շատ փոքր երկարությամբ։ Քացախաթթվի անիոնը մարում է քեմիլյումինեսցենցիան։

CHEMILUMINESCENCE AT POTASSIUM PERSULPHATE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF MINERAL AND ORGANIC ACIDS

J. M. NALBANDIAN, A. C. KHACHATRIAN and N. M. BEYLERIAN

The chemiluminescence kinetics of potassium persulphate decomposition in aqueous solutions of acids and bases at 40—60°C shows that the intensity of chemiluminescence increaces in the presence of H_2SO_4, HNO_3 and CCl_3COOH. The spectral composition ot chemiluminescence has been studied. In the case of acetic and thrichloroacetic acids the persulphate decomposes by a radical-chain mechanism with chains of a very short length.

The chemiluminescence is quenched by the acetate anion.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дж. М. Налбандян, Г. Д. Акопян, Н. М. Бейлерян,* Арм. хим. ж., 30, 817 (1977).
2. *Г. П. Пирумян, Р. О. Чалтыкян, М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян,* Уч. зап. ЕГУ, 138, 157 (1978).
3. *М. Г. Геворкян, Дж. М. Налбандян, Н. М. Бейлерян,* Арм. хим. ж., 32, 505 (1979).
4. *О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян,* Уч. зап. ЕГУ, ест. науки, № 2, 40 (1972).
5. *I. Kolthoff, J. Miller,* J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951).
6. *А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян,* Арм. хим. ж., 28, 877 (1975).