

КИНЕТИКА РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В ВОДЕ
В ПРИСУТСТВИИ МАЛЫХ ДОБАВОК ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

А. Л. САМВЕЛЯН, Дж. А. ПЕТРОСЯН и Н. М. БЕПЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 I 1985

Изучена кинетика реакции персульфата калия (Р) с диметилформамидом в водных растворах в интервале температур 313—343 К. Установлено, что это радикально-цепная реакция. Методом ингибиторов показано, что цепи инициируются спонтанным мономолекулярным гомолизом Р. Определены константа скорости инициирования и ее температурная зависимость.

Рис. 4, табл. 4, библиографические ссылки 7.

В работе [1] развита та точка зрения, что количественным критерием, определяющим реакционную способность восстановителя по отношению к пероксидам, является его потенциал ионизации (I). Экспериментально показано, что вещества с $I \geq 9,0$ эВ непосредственно не реагируют с пероксидами. К числу таких соединений относятся пиридин, вода, спирты, альдегиды, кетоны. Согласно литературным данным, $I_{\text{ДМФ}} = 9,12$ эВ [2]. Таким образом, ДМФ не может реагировать с пероксидами по бимолекулярному механизму.

В работе [3] показано отсутствие непосредственной реакции между пероксидом бензоила и ДМФ.

Авторами работ [4, 5] установлено, что реакция Р в воде с растворимыми спиртами, формальдегидом, ацетальдегидом и ацетоном протекает по радикально-цепному механизму, причем цепи инициируются мономолекулярным гомолизом Р:



где $k_{\text{расп}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ при $T = 313 \text{ К}$ [4] в полном согласии с данными Кольтгофа и Миллера [6], относящимися к гомолизу Р в водных растворах при $\text{pH} \geq 7$.

В настоящей работе поставлена задача изучить реакцию Р+ДМФ в воде.

Экспериментальная часть

Использовались дважды дистиллированная вода, 5-кратно перекристаллизованный из бидистиллята Р (йодометрически определенная чистота $\sim 99,9\%$), ДМФ марки «ч. д. а.», который перегонялся в токе азота, содержащего не более $0,01\%$ кислорода. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,5^\circ$. За скоростью реакции следили по убыли концентрации Р во времени, определяемой йодометрически. Скорость инициирования определялась методом ингибиторов. В качестве ингибитора применялся нитроксильный стабильный

радикал 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил, для регистрации которого использовался радиоспектрометр ЭПР-2М ИХФ АН СССР. В данном случае коэффициент ингибирования равен единице [7].

В табл. 1 приведены данные расхода персульфата калия в отсутствие и в присутствии ДМФ в водном растворе при 333 К в атмосфере азота.

Таблица 1

Данные расхода персульфата калия в отсутствие и в присутствии ДМФ в водном растворе при 333 К в атмосфере азота. $[P]_0 = [DMF]_0 = 0,02$ моль/л

	Условия	Время, мин								
		0	5	10	20	30	40	50	60	80
$X \cdot 10^3$, моль/л	в отсутствие ДМФ	—	—	—	—	—	10	—	—	20
	в присутствии ДМФ	0	40	60	90	116	132	153	160	170

Из табл. 1 следует, что в присутствии ДМФ скорость распада Р значительно увеличивается. Надо отметить, что суммарная скорость реакции мало чувствительна к рН среды. Из данных, представленных на рис. 1, следует, что начальная скорость суммарной реакции

$$W = k_{\Phi}^{2*} \cdot [P]_0^2 [DMF]_0^{1/2} \quad (2)$$

При $[DMF]_0 \gg [P]_0$ получается, что

$$W = k_1 [P]_0^2, \quad (3)$$

где $k_1 = k_{\Phi}^{2*} [DMF]_0^{1/2}$

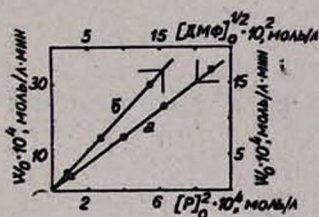


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции: а — от начальной концентрации Р, б — от начальной концентрации ДМФ.

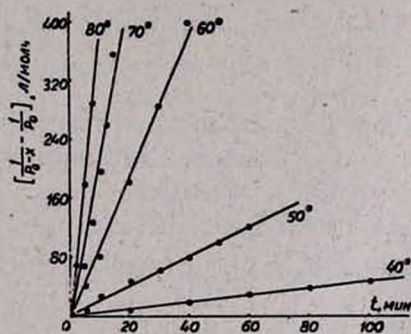


Рис. 2. Зависимость $\left[\frac{1}{P_0-x} - \frac{1}{P_0} \right]$ от времени,

Из данных, приведенных на рис. 2, определена температурная зависимость k_1 . Эффективная энергия реакции оказалась равной 103,7 кДж/моль. Согласно развитым в [1] представлениям и сложной зависимости скорости реакции (2) от концентрации, можно предположить, что изученная реакция радикально-цепная и цепи инициируются реакцией (1). В пользу этого свидетельствуют кинетические данные, приведенные в табл. 2.

$$[P]_0 = [\text{ДМФ}]_0 = 0,02 \text{ моль/л}$$

Условия	Время, мин							
	0	5	10	15	20	25	30	40
	$[P]_0 - [P_0 - x] = x \cdot 10^4 \text{ моль/л}$							
В атмосфере азота	0	58	87	111	132	142	144	147
На воздухе	0	0	14	—	42	—	62	72
В присутствии винилацетата, 0,1 моль/л*	0	0	0	2	14	26	30	60
В присутствии нитроксильного стабильного радикала, $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л	0	5	52	89	105	118	126	136

* Винилацетат полимеризуется.

Методом ингибиторов исследовался также механизм иницирования цепи. Концентрация ингибитора ($RNO\cdot$) менялась в интервале $(1 + 4) \cdot 10^{-4}$ моль/л. На основании данных, представленных на рис. 3, рассчитана скорость иницирования ($W_{ин}$):

$$W_{ин} = \frac{[Inh]_0}{\tau}, \quad (4)$$

где $[Inh]_0$ — начальная концентрация ингибитора, моль/л; τ — период индукции, мин.

Из данных, представленных на рис. 4, следует, что

$$W_{ин} = k_{ин} [P]_0 = 2k_{расп} [P]_0, \quad (5)$$

что, как и ожидалось, согласуется с (1), т. к. ДМФ не участвует в акте иницирования. Значения $k_{ин}$ приведены в табл. 3.

Энергия активации акта иницирования оказалась равной 117 кДж/моль. Эти данные находятся в полном согласии с литературными [3, 5, 6], а именно: при 323 К $k_{расп} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ [3, 6], по нашим данным, $\frac{12,5}{2} \cdot 10^{-5} = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, $E_{расп}$ по [3] равна.

123,3* кДж/моль, а по нашим данным — 111 кДж/моль.

Расходование $RNO\cdot$ нами доказано методом ЭПР (табл. 4).

Длина кинетической цепи $\nu = \frac{W}{W_{ин}}$ для изучаемой реакции при

$T = 333 \text{ К}$ и $[P]_0 = [\text{ДМФ}]_0 = 0,02 \text{ моль/л}$ в нейтральной среде равна 200, где $W = 13 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$, а $W_{ин} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$.

* В работе [3] $E_{акт}$ при pH 1 составляла 109 кДж/моль, а при pH 13—140,0 кДж/моль. Для нейтральных сред нами взяты средние значения, т. к. $k_{расп}$ нами определялась почти в нейтральной среде.

Таблица 3

$[P]_0 = [DMF]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Т, К	313	323	333	343
$10^5 \cdot k_{ин} \cdot \text{мин}^{-1}$	3,0	12,5	31,6	165

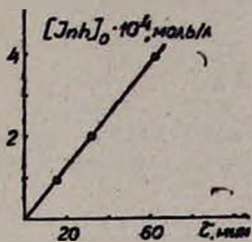


Рис. 3. Зависимость периода индукции от начальной концентрации ингибитора.

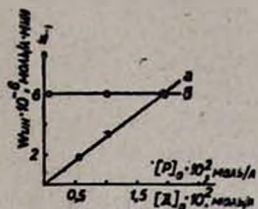


Рис. 4. Зависимость скорости иницирования: а — от начальной концентрации P, б — от начальной концентрации ДМФ.

Таблица

$[P]_0 = [DMF]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $[RNO \cdot]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, T = 333 K

Время, мин	0	5	6,5	7,2	8,0	9,5	10,2	11,0
Условная высота второй линии триплета сигнала ЭПР, см	21	19,7	17,0	14,9	12,6	9,6	6,7	5,6

ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴԻ ՓՈՔՐ ՀԱՎԵԼՈՒՅՔՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄՔ ԶՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ա. Լ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Զ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 313—343 Կ շերմաստիճանային տիրույթում դիմեթիլֆորմամիդի փոքր քանակների ներկայությամբ շրոմ կալիումի պերսուլֆատը քայքայվում է մեծ արագությամբ: Ուսումնասիրելով թթվածնի, վինիլացետատի և կայուն իմինօքսիլային ազատ ռադիկալի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա պարզել ենք, որ այդ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական է: Ռեակցիան բարդ կարգի է ըստ պերսուլֆատի և ԴՄՖ-ի:

Ինհիբիցման մեթոդով հաստատված է, որ շղթան հարուցվում է պերսուլֆատ անիոնի մոնոմոլեկուլային հոմոլիզի արգասիքով:

THE KINETICS OF POTASSIUM PERSULFATE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF SMALL AMOUNTS OF DIMETHYLFORMAMIDE

A. L. SAMVELIAN, J. A. PETROSSIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that the decomposition of potassium persulfate in aqueous solutions within the temperature range of 313—343°K in the

presence of small amounts of dimethylformamide process with high rate. An investigation of the influence of oxygen. Vinylacetate as well as imineoxyl type free radical on reaction rate indicates that this reaction is the chain-radical type one. The reaction has the complex order with respect both to persulfate and to DMF. The inhibition method employed proves that the chains are initiated by products of monomolecular homolysis of persulfate anion.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М. — Системы амин—перекись как источник свободных радикалов и своеобразных инициаторов радикальной полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук, Ереван ЕГУ, 1974, с. 12.
2. Гурвич Л. В. — Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации и сродство к электрону, Наука, М., 1974, с. 261.
3. Beylerian N. M., Khachatryan A. G. — J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1984, № 12 p. 1937.
4. Бейлерян Н. М., Хачатрян А. Г., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 7, с. 575.
5. Kolthoff, J., Miller J. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 3055.
6. Бейлерян Н. М., Согомонян Б. М., Чалтыкян О. А. — Кин. и кат., 1972, т. 13, вып. 5, с. 1131.
7. Чалтыкян О. А., Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1971, т. 12, вып. № 4, с. 1049.

Армянский химический журнал, т. 10, № 6, стр. 356—362 (1987 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37 : 666.112.6

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $MgB_2O_4-BaF_2-0,6CaF_2-0,4AlF_3$

Е. В. КУМКУМАДЖЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 IV 1986

Исследованы некоторые свойства стекол фторсодержащей боратной системы. Показано, что введение фторидов крупного и малого катионов способствует уплотнению упаковки структурных мотивов. Сделаны предложения о координационных состояниях бора, алюминия и возможности встраивания фтора в каркас кислородной сетки стекол.

Рис. 3, библиограф. ссылок 14.

Введение фтора в оксидные стекла сообщает им ряд новых свойств, которые недостижимы для чисто оксидных стекол. В боратных системах введение фтора способствует синтезу фторсодержащих стекол, сочетающих в себе легкоплавкость боратов и фторидов, совместно с высокими электроизоляционными, механическими и другими свойствами [1].