

КИНЕТИКА РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФОРМАМИДА

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

Ереванский государственный университет

Поступило 6 II 1987

Изучена кинетика распада персульфата калия (Р) в водных растворах формамида в интервале температур 323—353 К. Установлено, что реакция протекает по радикально-цепному механизму и цепи инициируются гомолизом Р.

Рис. 3, библиограф. ссылок 7.

В работе [1] нами было установлено, что в присутствии диметилформамида (ДМФ) скорость распада Р в воде значительно увеличивается. Эта реакция радикально-цепная и цепи инициируются гомолизом одного Р. Отсюда следует, что первичный акт реакций мономолекулярен и нет непосредственной реакции между Р и ДМФ. Этот факт свидетельствовал в пользу того мнения, что в реакциях с участием пероксида определяющим является потенциал ионизации восстановителя [2].

Имеется одно существенное отличие между формамидом (ФА) и ДМФ. Оно заключается в том, что диэлектрическая проницаемость $D_{\text{ФА}}$ значительно больше $D_{\text{ДМФ}}$ и $D_{\text{H}_2\text{O}}$ (соответственно $D_{\text{ФА}} = 109,5$ [3], $D_{\text{H}_2\text{O}} = 80,3$, $D_{\text{ДМФ}} = 36,5$ при 293 К [4]). Исходя из этих обстоятельств нами изучался распад Р в ФА. Полученные результаты изложены в данном сообщении.

Экспериментальная часть

Методика проведения экспериментов, очистка исходных материалов описаны в [1]. Использовался свежеперегнанный ФА.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расхода Р в отсутствие и в присутствии ФА. Легко можно убедиться в том, что, во-первых, в присутствии ФА значительно больше скорость расхода Р, во-вторых, что реакция распада частично протекает по радикально-цепному механизму, т. к. кислород замедляет реакцию. Из рис. 2 и 3 следует, что при $[\text{ФА}] \geq 0,4$ моль/л общая скорость процесса

$$W = \frac{d[P]}{dt} = k_p [P], \quad (1)$$

а $E_{\text{акт}} = 76,5$ кДж/моль.

Опыты показали, что в присутствии ФА винилацетат полимеризуется с большей скоростью, чем в отсутствие ФА. Этот факт является дополнительным доводом в пользу того, что в системе Р+ФА в действительности генерируются свободные радикалы.

Что касается влияния добавленного ингибитора—иминоксильного стабильного свободного радикала ($\text{RNO}\cdot$), то период индукции наблюдается при $(\text{RNO}\cdot)_0 \geq 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $T \leq 333$ К.

В этих условиях установлено, что

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

при 333 К $k_{\text{ин}} = 2k_p = 3,8 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.

Это значение практически близко к значению, полученному при изучении гомолиза персульфата калия в нейтральных водных растворах [5]. Это указывает на то, что в действительности скорость инициирования не зависит от $[\text{ФА}]_0$. Кроме того, из кинетических кривых видно, что периоды индукции не зависят от $[\text{ФА}]_0$.

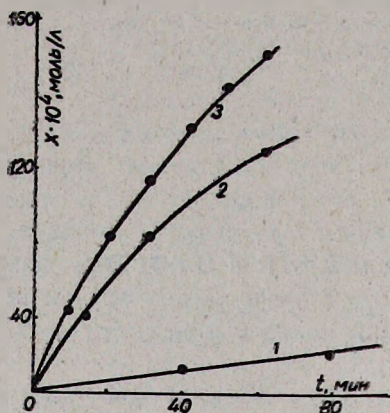


Рис. 1. Кинетика расходования Р: 1 — без ФА, 2 — в присутствии ФА (на воздухе), 3 — в присутствии ФА (в атмосфере азота). X — концентрация вошедшего в реакцию персульфата, моль/л.

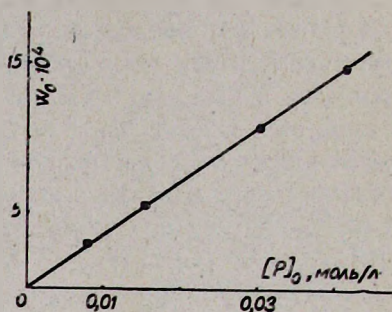


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции (W_0 , М · мин⁻¹) ФА—Р от начальной [концентрации персульфата $[P]_0$ (моль/л).

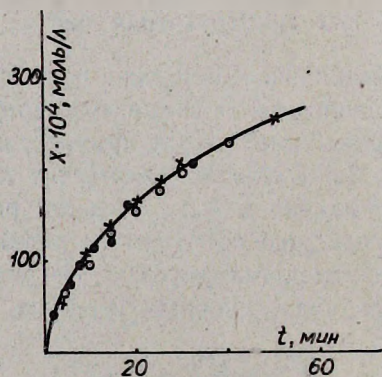


Рис. 3. Кинетика расходования Р в присутствии ФА: $[\text{ФА}]_0 = 0,633$ (●), 1,265 (x) и 2,53 (o) моль/л.

При 343 К, $[P]_0 = 1,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ФА}]_0 = 1,265$ моль/л, серная кислота и гидроксид калия до 0,01 моль/л не действуют на W , т. е.

скорость реакции не должна зависеть от концентрации одного из продуктов реакции— KHSO_4 .

Как в случае ДМФ, так и в этом случае, общая скорость расхода P зависит от начальной скорости расходования ДМФ и ФА. Дело в том, что при

$$\begin{array}{ll} [\text{ДМФ}]_0 \leq P_0 & W_1 = k_1 (P)^2 (\text{ДМФ})_0^{1/2} \\ & \gg P_0 & W_2 = k_2 (P)^2 \\ [\text{ФА}]_0 \leq P_0 & W_3 = k_3 (P) (\text{ФА}) \\ & \gg P_0 & W_4 = k_4 (P) \end{array}$$

Как и следовало ожидать, значения энергии активации также отличаются друг от друга. Так,

$$E_1 = 31,8 \text{ кДж/моль}, \quad E_2 = 103,6 \text{ кДж/моль} \quad [1],$$

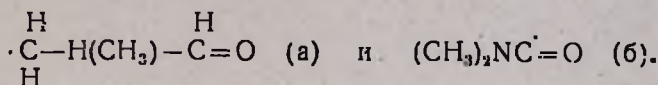
$$E_3 = 133,7 \text{ кДж/моль}, \quad E_4 = 76,5 \text{ кДж/моль},$$

хотя в обоих случаях $E_{\text{ин}} = 121,2 \text{ кДж/моль}$.

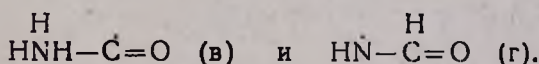
Эти различия обусловлены наличием дополнительных актов, приводящих к изменению механизма распада P в целом. Каждый акт имеет свою энергию активации, которая алгебраически складывается.

$$[1/2 E_{\text{ин}} + (E_p - 1/2 E_{\text{об}})].$$

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что, как и ДМФ, ФА непосредственно не реагируют с P , но легко взаимодействуют с SO_4^- , а свободные радикалы, образующиеся из молекулы ФА, индуцируют распад $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Средняя длина кинетических цепей ($\bar{\nu}$) не превышает 10, что почти на порядок меньше $\bar{\nu}_{P+\text{ДМФ}}$. Одна из причин заключается в том, что $(\text{ФА}\cdot)$ менее реакционноспособен, чем $(\text{ДМФ}\cdot)$. В случае ДМФ возможно образование следующих свободных радикалов:



Они оба способны реагировать с $\text{RNO}\cdot$, т. к. имеется свободная валентность у обоих радикалов на атоме углерода. В случае ФА также могут образовываться два свободных радикала:

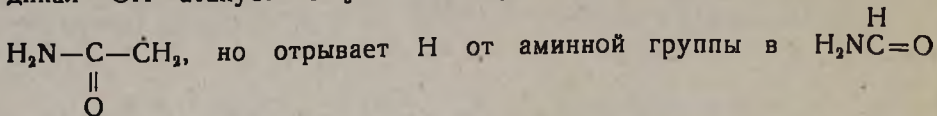


Радикал (в) несравненно более активен по отношению к O_2 и $\text{RNO}\cdot$, чем (г). Исходя из того, что при $[\text{RNO}\cdot] > 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ реакция $P + \text{ФА}$ ингибируется $\text{RNO}\cdot$ и на скорость реакции мало действует O_2 , нам кажется вероятным образование как (в), так и (г). (б) более реакционноспособен, чем (в) и (г), т. к. наличие двух атомов водорода у азота в ФА снижает реакционную способность радикала из-за образования внутримолекулярной Н-связи. Поэтому $\bar{\nu}_{P+\text{ДМФ}} \gg$

» $\bar{\nu}_{P+FA}$. Здесь не рассматривается делокализация свободного электрона по карбонильной группе, т. к. она общая для радикалов (б) и (в), тем более что группа CH_3 обладает электронодонорными свойствами.

Благодаря тому, что $W_{DMF} + S_2O_8^{2-} > W_{FA} + S_2O_8^{2-}$, и факту, что $I_{DMF} < I_{FA}$ ($W_{SO_4^- + DMF} > W_{SO_4^- + FA}$) [6], становится понятным, почему $\bar{\nu}_{P+DMF} > \bar{\nu}_{P+FA}$.

Авторами работы [7] методом ЭПР показано, что свободный радикал $\dot{O}H$ атакует CH_3 в молекуле ацетамида с образованием



($HN-C=O$), в молекуле которой отсутствует метильная группа.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՅՈՐՄԱՄԻՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

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

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի (Պ) քայքայման կինետիկան ֆորմամիդի (Ֆ) ջրային լուծույթներում 323—353 Կ տիրույթում: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի մեխանիզմը կախված է $[F]_0$ -ից: Երբ $[F]_0 > 0,4$ մոլ/լ պերսուլֆատի քայքայման արագությունը ըստ Պ-ի առաջին կարգի է և ըստ Ֆ-ի՝ 0 կարգի: Նշված ռեակցիան ռադիկալային շղթայական է, $\bar{\nu} \simeq 10$: Քննարկված է Պ-ի քայքայման արագության վրա Ֆ-ի և դիմեթիլֆորմամիդի ազդեցությունների նմանությունը և տարբերությունը հաշվի առնելով այդ երկուսի իոնացման պոտենցիալների տարբերությունը և կառուցվածքային առանձնահատկությունները:

THE KINETICS OF POTASSIUM PERSULFATE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF FORMAMIDE

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

The kinetics of potassium persulfate decomposition in aqueous solutions of formamide within 323—353 K temperature range has been studied. It has been established that the reaction belongs to the chain-radical type of reactions, and that chain initiation takes place by homolysis of potassium persulfate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Самвелян А. Л., Петросян Дж. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 352.
2. Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 128.
3. Краткая химическая энциклопедия, 1967, т. 5, с. 466
4. Эме Ф. — Диэлектрические измерения: пер. с нем., Химия 1967, с. 144 и 149.
5. Kolthoff J., Miller J. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3055.
6. Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 540.
7. Smith P., Wood P, B. — Can. J. Chem., 1966, v. 44, p. 3085.