

6. Trlpolsky A. J., Pavlenko N. V., Talbiz G. M., Golodets G. J. — Reaction kinetics and Catal. letters, 1983, v. 367, № 3—4, p. 367.
 7. Пароникян Д. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 337.
 8. Саядян Р. А., Гукасян П. С., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 143—146 (1989 г.)

УДК 541.1+531.1

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ДИМЕТИЛЭТАНОЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ Ag^+ .

Т. Т. ГУКАСЯН и Р. П. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 VII 1987

Исследована кинетика реакции персульфата калия с диметиламиноэтанолом в присутствии ионов Ag^+ при температурах 20—35°.

Установлено, что увеличение концентрации Ag^+ приводит к уменьшению скорости поглощения кислорода. Дан вероятный механизм акта инициирования реакции. Закон скорости реакции описывается уравнением:

$$W = k_{эф} [Ag^+]^{1/2} [A] [P]^0 [O_2]^0$$

Рис. 4, библ. ссылок 2.

В работах [1, 2] изучено каталитическое влияние ионов Ag^+ и Cu^{2+} на кинетические закономерности реакции персульфата калия с аминэтанолом в водных растворах, атмосфере азота и в присутствии кислорода при разных температурах. Однако особенности окисления аминспиртов в зависимости от их природы и структуры в присутствии персульфатов и ионов металлов переменной валентности мало изучены.

Нами поставлена задача исследовать реакцию между персульфатом калия и диметиламиноэтанолом в водной среде в присутствии ионов Ag^+ .

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Окисление аминспиртов исследовали при помощи аппарата «Варбург». Использовали $K_2S_2O_8$ марки «ч.» после 4-кратной перекристаллизации из воды. Полученные кристаллы высушивались при 40° до постоянной массы. Чистота продукта, определенная йодометрически, составляла 99,9%.

Диметиламиноэтанол очищали перегонкой при 9 торр в среде азота. Была отобрана фракция с $t_{кип.} 45^\circ$, $n^{20} = 1,4440$, $d = 0,889$. Растворы были приготовлены в бидистиллированной воде.

Использован $AgNO_3$, марки «ч. д. а.».

На рис. 1 приведена зависимость поглощения кислорода каталитической системой персульфат—диметиламиноэтанол в присутствии ионов серебра. На оси ординат отложены значения объемов поглощенного кислорода в микролитрах. Как видно, с увеличением концентрации Ag^+

скорость поглощения кислорода падает. Используя численные значения скоростей поглощения кислорода рассматриваемой системы, получили порядок реакции по катализатору, равный 0,5. Это говорит в пользу того, что катализатор участвует в начальных реакциях комплексообразования между аминоспиртом и персульфатом, соответственно.

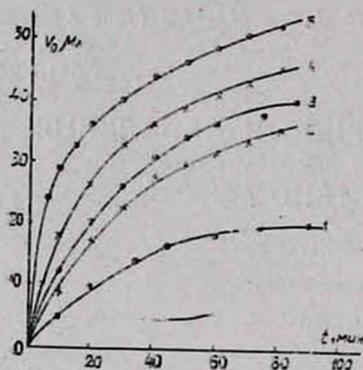


Рис. 1. Зависимость поглощения кислорода от времени при изменении концентрации ионов Ag^+ , моль/л: $[Ag^+] = 0,002$ (1), $[Ag^+] = 0,0007$ (2), $[Ag^+] = 0,0005$ (3), $[Ag^+] = 0,002$ (4), $[Ag^+] = 0,000125$ (5).

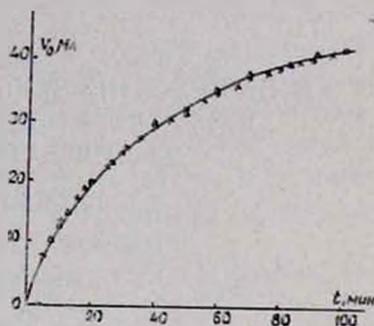


Рис. 2. Зависимость поглощения кислорода от времени при разных концентрациях персульфата калия, моль/л: $[A] = 0,0$, $[Ag^+] = 0,0005$, $(x) = 0,01$, $(\bullet) = 0,02$, $(\nabla) = 0,04$.

При исследовании влияния начальных концентраций основных компонентов изучаемой системы на общую скорость поглощения кислорода оказалось, что персульфат калия практически не влияет на общую скорость поглощения (порядок реакции по персульфату нулевой (рис. 2), в то время как последняя сильно зависит от концентрации аминоспирта (рис. 3)). Как видно из рис. 3, с повышением концентрации амина в системе увеличивается скорость поглощения кислорода. Однако при концентрации аминоспирта в интервале $0,01 \div 0,03$ м/л кривая поглощения проходит через максимум, место расположения которого зависит от содержания аминоспирта. С повышением концентрации аминоспирта в указанном интервале максимум смещается вправо относительно координат времени.

Появление максимума на кривых 1—3 (рис. 3) и дополнительное газовыделение системой, приводящее к затормаживанию поглощения кислорода, по всей вероятности, связаны либо с выделением альдегидов, либо кислорода в результате распада переменных функциональных групп.

Как в данной работе, так и в [3] при мольном соотношении $[A]/[P] = 2$ и более газовыделение практически не наблюдается. При увеличении абсолютного соотношения $[A]/[P]$ увеличивается и скорость поглощения кислорода. Порядок по амину равен единице. Отметим, что при разной начальной концентрации аминоспирта, персульфата и ионов серебра скорость поглощения кислорода не зависит от его парциального давления, что указывает на нулевой порядок реакции по кислороду.

Таким образом, можно прийти к заключению, что механизм и кинетические закономерности окисления аминоспиртов в системе зависят от концентрации ионов серебра. Порядок суммарной скорости реакции по персульфату калия равен нулю. Это свидетельствует о том, что первичные активные центры (SO_4^- ион-радикал) в основном образуются в результате распада промежуточного комплекса $(\text{AgAP})^+$ (А-аминоспирт, Р-персульфат калия) и не зависят от начальной концентрации персульфата. Образование таких комплексов можно представить следующим механизмом:

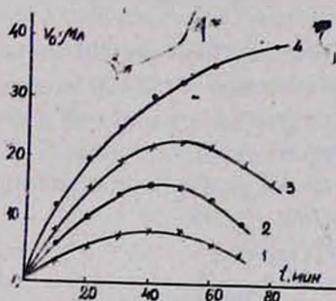
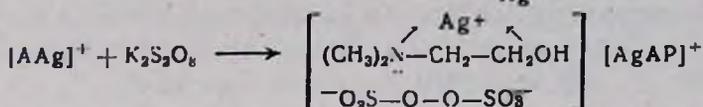
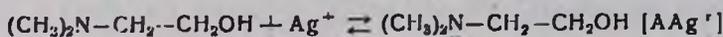


Рис. 3. Зависимость поглощения кислорода от времени при $[\text{Ag}^+] = 0,01$ (1), $0,02$ (2), $0,03$ (3), $0,04$ (4), моль/л. $[\text{P}] = 0,02$ моль/л. $[\text{Ag}^+] = 0,0005$ мол/л.

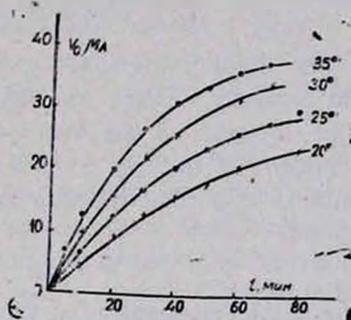


Рис. 4. Зависимость поглощения кислорода от времени в температурном интервале 20—35, $[\text{P}] = 0,02$, $[\text{A}] = 0,04$ и $[\text{Ag}^+] = 0,0005$ моль/л.

Общую скорость каталитического окисления диметиламиноэтанола в системе персульфат—амин в присутствии ионов серебра можно представить в виде:

$$W = k_{\text{эф}} [\text{Ag}^+]^{1/2} [\text{A}] [\text{P}]^0 [\text{O}_2]^0.$$

Уравнение справедливо только при условиях:

$$[\text{P}] \gg [\text{Ag}^+], \quad [\text{A}]/[\text{P}] = 2, \quad [\text{O}_2] \gg [\text{A}] \text{ и } [\text{P}].$$

На рис. 4 представлена зависимость поглощения кислорода от температуры. Эффективная энергия активации оказалась равной 28 кДж/моль.

ԴԻՄԵԹԻԼԵԲԱՆՈՒԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏ-ԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ
Ag⁺ ԻՈՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ք. Տ. ՎՈՒԿԱՅԱՆ և Ռ. Պ. ՄԻԹԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է դիմեթիլամինաէթանոլի հետ կալիումի պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկան Ag⁺ իոնների ներկայութեամբ 20-ից մինչև 35° ջերմաստիճաններում:

Օգտագործված է թթվածնի կլանման մեթոդը:
 Հաստատված է, որ Ag^+ -ի կոնցենտրացիայի մեծացումը հասցնում է
 թթվածնի կլանման արագության փոքրացման, որը բացատրվում է Ag^+
 իոնների մասնակցությամբ կինետիկական շղթայի հատման պրոցեսում:
 Լեակցիայի արագության մակրոկինետիկական օրենքն արտահայտվում է
 հետևյալ հավասարումով.

$$W = k_{\text{эф}} [Ag^+]^{1/2} [P]^0 [O_2]^0 [A]$$

Տրված է ռեակցիայի հարուցման ակտի հավանական մեխանիզմը:
 Լեակցիայի արդյունավետ ակտիվացման էներգիան հավասար է 28 կՋ մոլ:

KINETIC REGULARITIES OF DIMETHYLAMINOETHANOL OXIDATION IN PERSULFATE-AMINE SYSTEM IN THE PRESENCE OF Ag^+ IONS

T. T. GHOUKASSIAN and R. P. MKHITARIAN

The kinetics of dimethylaminoethanol-potassium persulfate reaction in the presence of Ag^+ ions has been investigated by using oxygen absorption method. It has been determined that an increase of Ag^+ ions concentration results in a decrease of oxygen absorption rate. The macrokinetic law of the reaction rate could be expressed by the following equation.

$$W = k_{\text{ef}} [Ag^+]^{1/2} [P]^0 [O_2]^0 [A]$$

The probable mechanism of the initial act has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, ст. 897.
2. Бейлерян Н. М., Гукасян Т. Т., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 3, ст. 225.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 146—153 (1989 г.)

УДК 574.6

МЕТОДИКА АНАЛИЗА РЕДОКС-СОСТОЯНИЯ И КАТАЛАЗНО- ПЕРОКСИДАЗНОЙ АКТИВНОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Г. П. ПИРУМЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ, А. Г. МХИТАРЯН,
 Л. О. БАТОВСКАЯ и Е. В. ШТАММ

Ереванский государственный университет
 Севанская гидробиологическая станция АН Армянской ССР
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 26 I 1987

Разработана методика анализа малых концентраций H_2O_2 в присутствии плавни донных отложений. С применением этой методики изучены окислительно-восстанови-