

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

Кинетика реакций персульфата калия с аминами
в водных растворах

III. О порядке реакции некоторых вторичных аминов с персульфатом калия

(Представлено академиком АН Армянской ССР Г. Х. Бунятыном 29. XII 1959)

При исследовании кинетики взаимодействия вторичных аминов с перекисью бензоила (ПБ) было установлено ⁽¹⁾, что по кинетике и механизму реакции с ПБ вторичные амины делятся на две группы. При реакции с ПБ аминов первой группы суммарный порядок второй, по компонентам—первый, как по ходу реакции, так и при изменении начальных концентраций порядок реакции не меняется, промежуточное образование свободных радикалов не наблюдается.

При реакции с ПБ аминов второй группы начальная скорость (W_0 , т. е. скорость при $t \rightarrow 0$) также второго порядка (первая по отдельным компонентам), но меняется по ходу реакции и при увеличении начальных концентраций. Имеет место промежуточное образование свободных радикалов. Природа конечных стабильных продуктов иная, чем в случае аминов первой группы, т. е. реакция протекает с осложненным механизмом ⁽²⁾.

К аминам первой группы относятся диэтиловый, дипропиловый, дибутиловый, диизобутиловый, пиперидин и, по-видимому, все алифатические вторичные амины ⁽¹⁾. К аминам второй группы относятся дибензиловый, дифениловый ^(3,4), а также третичный амин—диметиланилин ^(5,6), т. е. арилалкил- и ариламины.

Интересно было проверить, наблюдается ли такая же закономерность и при реакции персульфата калия с аминами в водных растворах. Такой интерес оправдывается тем, что персульфат калия очень часто применяется в качестве компонента инициатора полимеризации в водных эмульсиях.

В настоящей работе для реакции с персульфатом калия были взяты диэтиловый, диизобутиловый амины, пиперидин, а также диэтаноламин. Первые три амина, согласно вышесказанному, принадлежат к первой группе аминов, отличаясь друг от друга своим строением. В качестве представителя второй группы аминов брать дифенил-

или дибензиламины в данном случае было нецелесообразно из-за того, что они не растворимы или очень мало растворимы в воде и водных растворах. Мы предположили, что таким амином мог быть диэтаноламин, так как спиртовые группы могли бы осложнить его реакцию с персульфатом калия.

Скорость реакции была определена при 20°С при различных начальных концентрациях амина (A) или персульфата (P). Непрореагировавший амин определялся ацидиметрически, а персульфат—иодометрически. В течение всего периода определения скорости реакции (2—11 часов) окрашенные продукты не образовались. Так как при реакции образуется кислая сернокислая соль калия, то на каждый моль прореагировавшего персульфата затрачивается два моля амина—один моль на реакцию с персульфатом, второй моль на нейтрализацию бисульфат-иона, если реакция не осложняется. Это обстоятельство надо учитывать при внесении текущей концентрации амина в уравнение скорости реакции, если к реагирующей смеси не добавляется другая (кроме амина) щелочь. Из полученных экспериментальных данных количества вошедшего в реакцию персульфата (или амина) в моль/л (x) за время t в минутах рассчитывались значения $\frac{\Delta x}{\Delta t}$. Из последних данных определялись порядок реакции как общий,

так и по компонентам, а также начальные скорости w_0 при $t \rightarrow 0$.

Ниже приводим результаты нашего исследования.

I. а) Для реакции персульфата калия с диэтиловым амином ранее одним из нас (¹) было найдено, что скорость ее также, как и с перекисью бензоила, при 20°С удовлетворяет уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k(A - 2x)(P - x), \quad (1)$$

где $A=0,050$ моль/л—начальная концентрация амина,

$P=0,025$ моль/л—начальная концентрация персульфата,

$(A - 2x)$ —текущая концентрация свободного, реакционноспособного, амина (с учетом солеобразования), а

$(P - x)$ —текущая концентрация персульфата.

В той же работе (¹) было показано, что второй порядок скорости реакции сохраняется вплоть до 35°С.

Для вывода порядка реакции по компонентам в настоящей работе определяли скорость при различных начальных концентрациях компонентов. Данные этих определений в координатах $x-t$ приведены на фиг. 1.

Порядок реакции по компонентам был вычислен методом Вант-Гоффа

$$n = \frac{\lg\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_1 - \lg\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_2}{\lg c_1 - \lg c_2}. \quad (2)$$

Были найдены следующие средние значения

$$\bar{n}_{\text{ам.}} = 0,92 \cong 1,$$

$$\bar{n}_{\text{перс.}} = 0,95 \cong 1.$$

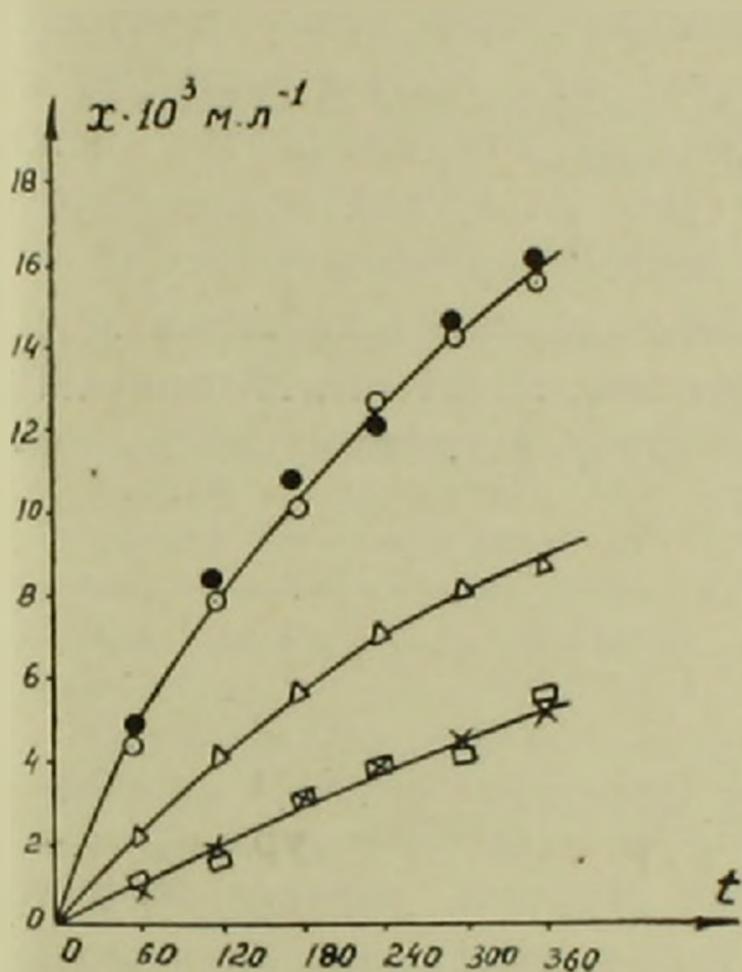
Из графиков $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ — время, путем экстраполяции найдены начальные скорости w_0 при $t \rightarrow 0$ для различных исходных концентраций компонентов.

Из этих данных следует, что начальная скорость

$$w_0 = k(A)(P), \quad (3)$$

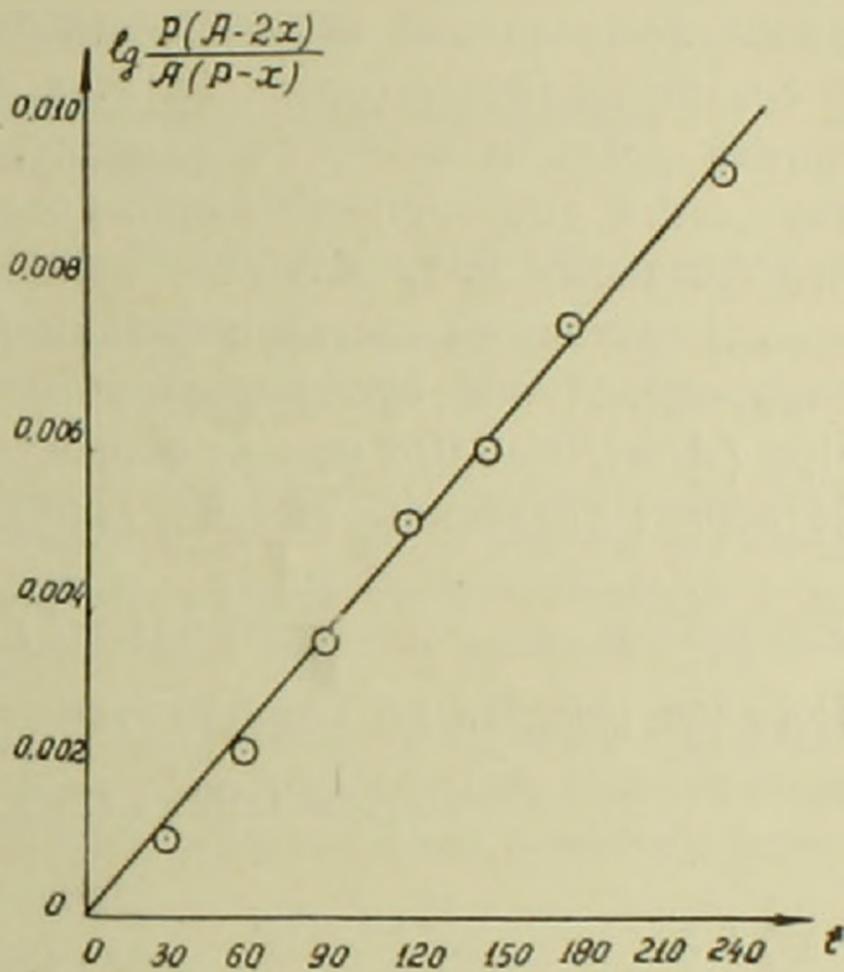
а текущая скорость

$$w = k(A - 2x)(P - x). \quad (4)$$



Фиг. 1.

- $[P]=0,025$ моль/л; $[A]=0,10$
- $[A]=[P]=0,050$;
- △ $[A]=0,050$; $[P]=0,025$
- $[A]=[P]=0,025$;
- × $[A]=0,050$; $[P]=0,0125$



Фиг. 2.

б) Для реакции персульфата калия с пиперидином нами найдены аналогичные данные.

Как видно из фиг. 2, зависимость $\lg \frac{P(A-2x)}{A(P-x)}$ от времени прямолинейна, т. е. удовлетворяет интегрированной форме уравнения (1):

$$\lg \frac{P(A-2x)}{A(P-x)} = \frac{(A-2P)k_t}{2,303} t. \quad (5)$$

Средние значения порядка по компонентам, вычисленные по (2), оказались следующие:

$$\bar{n}_{\text{ам.}} = 0,98 \cong 1,$$

$$\bar{n}_{\text{перс.}} = 0,96 \cong 1.$$

Из наших данных следует, что и в этом случае имеют место уравнения (3) и (4).

в) Реакция персульфат калия — диизобутиламин также не составляет исключения из этого правила. Следует отметить, что глубина упомянутых нами реакций доведена до 60–70% превращения и не наблюдаются никакие отклонения от второго порядка, т. е. как начальные, так и текущие скорости второго порядка, а по компонентам первого порядка.

II. Реакция персульфата калия с диэтаноломином.

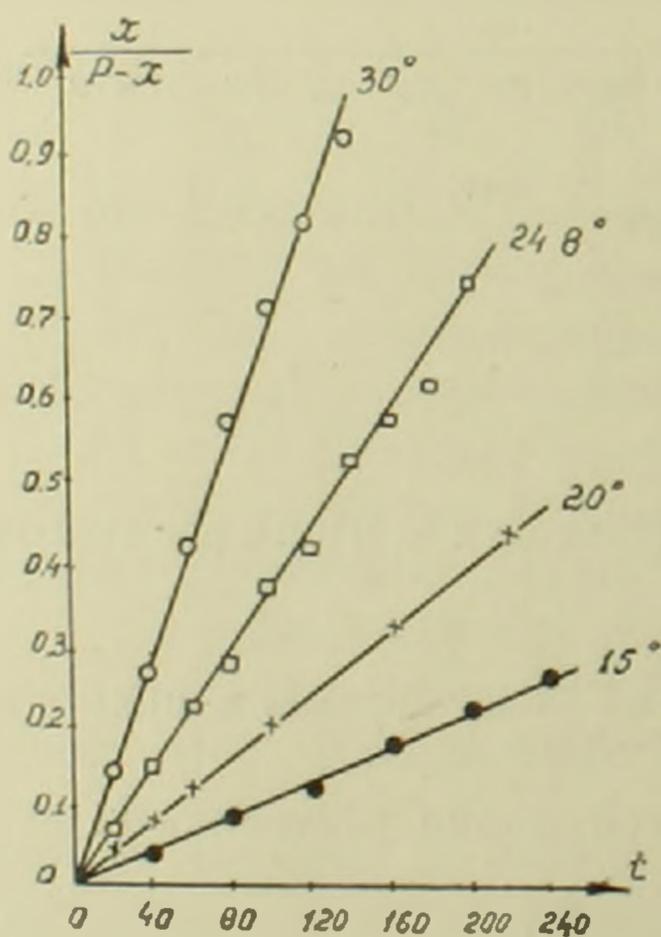
При изучении этой реакции нами было замечено, что кинетика ее в умеренно-щелочных и сильно-щелочных растворах резко отличается. В сильно-щелочной среде (т. е. в присутствии КОН в растворе) кинетика реакции меняется по ходу, реакция самоускоряется, между тем как в умеренно-щелочной среде (рН=10,14) ход реакции подобен обычному ходу в случае аминов первой группы.

В настоящей статье приводим данные изучения кинетики в умеренно-щелочном, буферированном растворе с рН=10,14 при 20°C. При (A)=(P)=0,025 моль/л скорость реакции по нашим данным удовлетворяет уравнению второго порядка:

$$\frac{dx}{dt} = k(P-x)^2. \quad (6)$$

Порядок реакции по компонентам:

$$\bar{n}_{\text{ам.}} = 0,92 \cong 1, \quad \bar{n}_{\text{перс.}} = 1,03 \cong 1.$$



Фиг. 3

Начальная скорость реакции w_0 в этом случае также имеет линейную зависимость от концентраций компонентов. Казалось бы, что при повышении температуры спиртовые группы диэтанол-амина также должны были бы окисляться персульфатом и, осложняя ход реакции, привести ее к отклонению от второго порядка. Однако наши измерения скорости этой реакции в растворах с рН = 10,14 в интервале температур от 15 до 30°C не показали никакого отклонения от второго порядка, что видно из фиг. 3, показывающей строгую прямолинейную зависимость $\frac{x}{P-x}$ от времени вплоть до 30°C включительно.

Выводы. 1) Кинетика реакций алифатических вторичных аминов: диэтилового, диизобутилового и пиперидина с персульфатом калия такая же, как и с перекисью бензола, т. е. и в случае персульфата они ведут себя как амины первой группы.

2) Аминоспирт—диэтаноламин в водной среде с невысокой щелочностью ($pH=10,14$) проявляет такое же кинетическое поведение по отношению к персульфату калия как амины первой группы вплоть до $30^\circ C$. При повышении щелочности растворов кинетическое поведение диэтанолamina меняется.

Ереванский государственный университет

Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ 4 Ն. Ս. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

**Կալիումի պերսուլֆատ-ամիններ սեակցիաների կինետիկան
ջրային լուծույթներում**

III. Մի քանի երկրորդային ամինների և կալիումի պերսուլֆատի սեակցիայի կարգը

Ուսումնասիրված է ջրային լուծույթում կալիումի պերսուլֆատի և ալիֆատիկ ամինների՝ դիէթիլամինի, դիիզոբուտիլամինի, պիպերիդինի, ինչպես նաև ամինոսպիրտ՝ դիէթանոլամինի սեակցիայի կինետիկան:

Պարզվել է, որ առաջին երեք ամինների կինետիկական վարքագիծը կալիումի պերսուլֆատի նկատմամբ ջրային լուծույթներում նույնն է, ինչ որ բենզոլի պերօքսիդի նկատմամբ օրգանական լուծույթներում, այսինքն՝ նրանք պատկանում են առաջին խմբի ամինների շարքին, որոնց սեակցիան պարզ երկրորդ կարգի է, առանց կինետիկական բարդացումների:

Դիէթանոլամինը $10,14$ pH-ով ջրային լուծույթներում իրեն պահում է նույնպես առաջին խմբի ամինների նման, մինչև՝ նույնիսկ $30^\circ C$, բայց լուծույթի pH-ը բարձրացնելու դեպքում այդ ամինի կինետիկական վարքագիծը պերսուլֆատի նկատմամբ կտրականապես փոխվում է:

ЛИТЕРАТУРА — Կ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

¹ О. А. Чалтыкян и др., Ж. Ф. Х. 32, 2501 (1958); ² О. А. Чалтыкян и др. Ж. Ф. Х. 33, 36 (1959). ³ О. А. Чалтыкян, Изв. Ун-та АрмССР, 5, 253 (1930). ⁴ О. А. Чалтыкян и Е. Н. Атанасян, ДАН АрмССР, XXVII, 65 (1953). ⁵ Ф. Грабак, кандидатская диссертация, М. (1958). ⁶ М. Imoto and S. Choe, J. Poly. Sci. XV, 485 (1955). ⁷ Н. М. Бейлерян, Тр. Ереванского гос. университета 60, 143 (1957).