

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлэрян и А. Л. Самвелян

Температурная зависимость скорости реакции
персульфат—триэтанолламин

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. А. Тер-Карапетяном 6/XII 1963)

Ранее нами было установлено (¹), что в присутствии аминов, в водных растворах и при комнатных температурах персульфат распадается с измеримой скоростью. Из изученных нами аминов особый интерес представлял триэтанолламин. В его присутствии не только скорость распада персульфата больше, но эта реакция протекает сложным механизмом, по всей вероятности из-за промежуточного образования свободных аминных радикалов и ион-радикалов SO_4^- . (²). Механизм этой реакции сильно зависел от температуры и от начальных концентраций реагентов.

Впервые Бартоломэ и Герренс (³), измеряя в эмульсии скорость полимеризации стирола инициированной системой персульфат-триэтанолламин, установили, что бимолекулярная реакция персульфат-триэтанолламин протекает примерно в 100 раз быстрее, чем мономолекулярный термический распад одного персульфата. Пользуясь данными скорости инициирования полимеризации стирола, они вычислили энергию активации реакции, протекающей между персульфатом и триэтанолламином. Она оказалась 7,7 ккал/м. Ввиду того, что это значение невероятно, упомянутые авторы вводят поправку, учитывая разность в значениях энергии активации термического, гомолитического распада персульфата, найденного ими ($E_1 = 24,9$ ккал/м), а также Кольтгофом и Миллером ($E_2 = 33,5$ ккал/м). Таким образом, они считают, что энергия активации реакции персульфат-триэтанолламин должна быть 16,3 ккал/м ($7,7 + (33,5 - 24,9)$). Данные работы (³) не вытекают из прямого измерения скорости реакции персульфат-триэтанолламин, поэтому они не могут быть очень надежны.

В настоящем сообщении изложены данные об энергии активации этой реакции, вычисленные на основании прямого измерения скорости реакции персульфат-триэтанолламин.

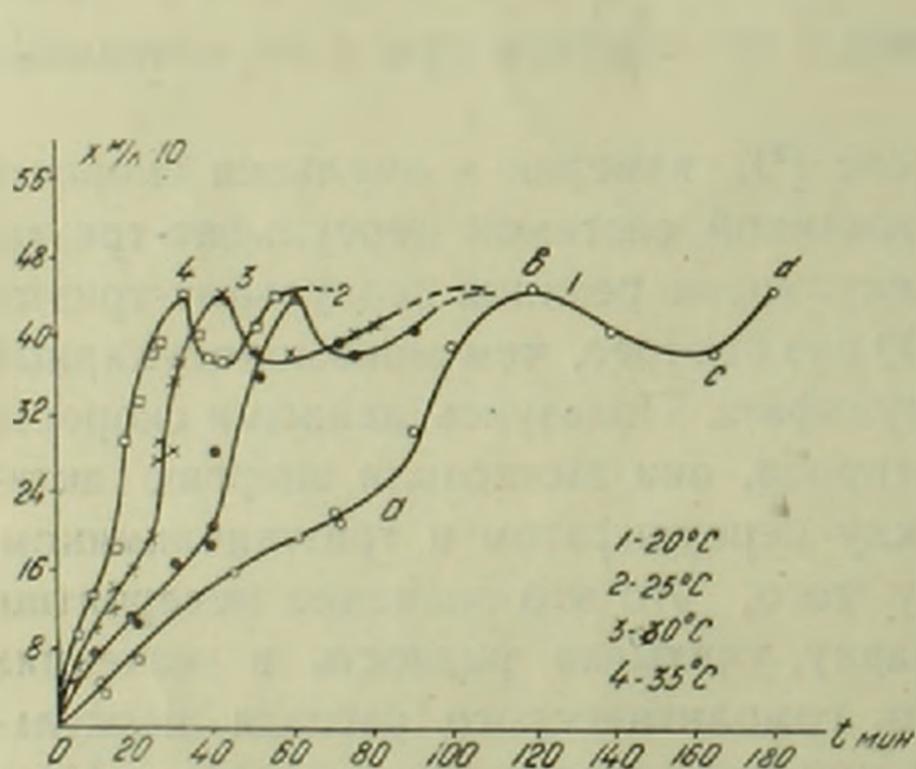
Растворы готовились на бидистилляте, полученном в пирексовом аппарате. Температура термостата поддерживалась постоянной с

точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. В отличие от предыдущих работ персульфат был очищен пятикратной перекристаллизацией из бидистиллята. Чистота 99,98% (по иодометрическому анализу). Триэтанолламин был трижды перегнан под остаточным давлением 3 мм рт. ст. Чистота проверялась сравнением физико-химических констант с имеющимися в литературе данными, а также ацидиметрически (индикатор метил рор). За скоростью реакции следили, в одном случае определяя убыль концентрации персульфата иодометрически, а в другом триэтанолламина ацидиметрически. При проведении опыта в атмосфере азота, содержащего 0,05% кислорода, водные растворы персульфата и триэтанолламина замораживались сухим льдом и подвергались откачке 3—4 раза.

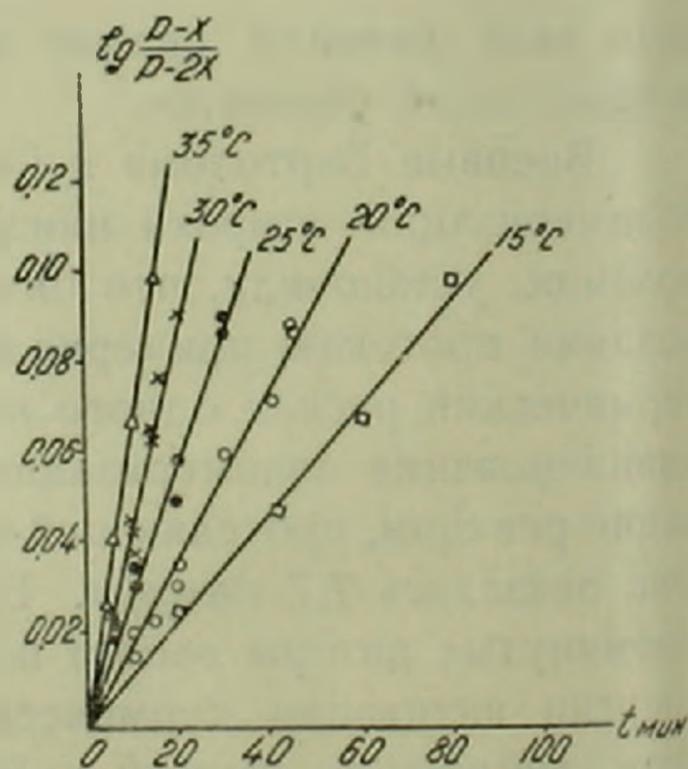
На фиг. 1 приведены кинетические кривые реакции, проведенной в присутствии воздуха при температурах 20, 25, 30 и 35°C и при начальных концентрациях реагентов: $(P)_0 = (A)_0 = 0,01$ М. Как видно, кинетические кривые расхода персульфата калия во времени в указанном интервале температур состоят из четырех участков: сравнительно медленного (Oa), самоускоряющегося (ab), ниспадающего (bc), указывающего на образование или накопление промежуточного вещества, окисляющего иодистый водород и снова восходящего (cd), указывающего на расходование этого промежуточного вещества.

Ввиду сложности кинетической картины реакции мы ограничились в этом сообщении исследованием только начальной части Oa .

Как следует из фиг. 2, эта часть описывается уравнением:



Фиг. 1.



Фиг. 2.

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

Это обычное уравнение второго порядка, общее для всех реакций, где амины взаимодействуют с перекисями (простым механизмом) по схеме Гамбаряна (4) и Чалтыкяна (5).

По данным табл. I вычислены энергия активации и предэкспонент начального периода реакции персульфат-триэтанолламин в водном растворе, находящемся в среде воздуха.

Таблица 1

	T°K	288	293	298	303	308
Анализ по персульфату	$k \cdot 10^3$ $\frac{\text{л}}{\text{моль}} \text{мин.}^{-1}$	1,20	1,86	3,00	4,40	7,0
Анализ по триэтанолламину	$k \cdot 10^3$ $\frac{\text{л}}{\text{моль}} \text{мин.}^{-1}$	—	1,79	3,00	4,80	7,5

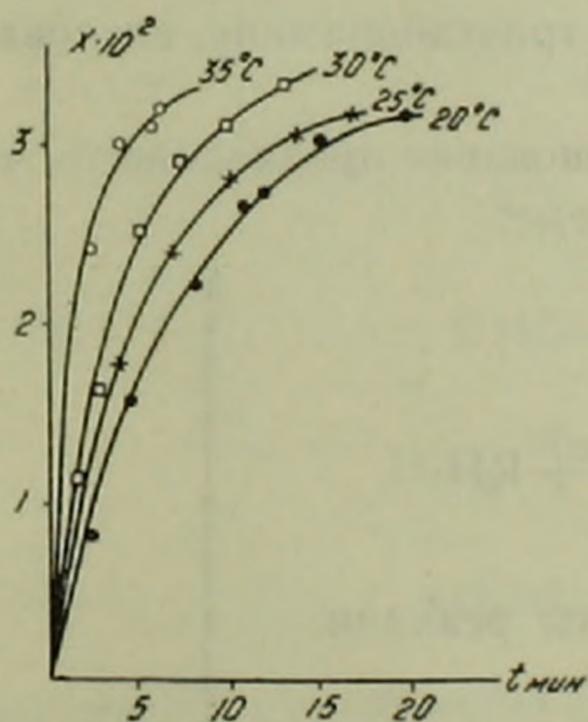
Данные эти удовлетворяют уравнению Аррениуса и

$$k = 3.55 \cdot 10^8 \exp(-15100/RT) \frac{\text{л}}{\text{моль}} \text{мин.}^{-1}.$$

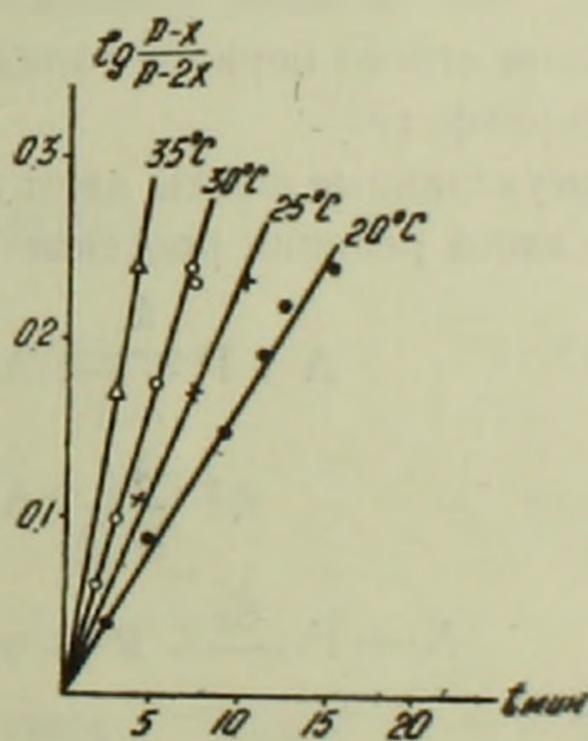
Из-за сложности реакции необходимо было следить за ходом ее по убыли концентрации как персульфата, так и триэтанолламина во времени. Значения констант скорости приведены в табл. 1. Энергия активации в обоих случаях оказалась равной 15,1 ккал/моль.

Интересно было выяснить, чем обусловлено образование промежуточного вещества, по-видимому, перекисного типа. Для этой цели опыты ставились в атмосфере азота.

Как следует из фиг. 3, реакция не только значительно ускоряется (примерно в 10 раз), но и снимается область самоускорения. Кроме того, иодометрический анализ не показывает образования промежуточной пе-

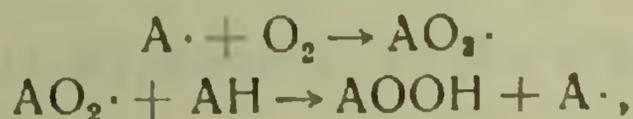


Фиг. 3.



Фиг. 4.

рекси. Не наблюдается также отклонения от второго порядка почти до полного расходования триэтанолламина или при равных начальных концентрациях 50% персульфата (фиг. 4). Отсюда можно заключить, что в акте образования промежуточной перекиси принимает участие кислород воздуха. Известно, что молекулярный кислород может образовать перекисные соединения в большинстве случаев тогда, когда в системе имеются свободные радикалы по актам:



$$\frac{d(AP)}{dt} = k_1(A)(P) - k_{-1}(AP) - k_2(H_2O)(AP) = 0.$$

Предполагая, что $k_3^*(R\cdot)(A) \cong k_2^*(A\cdot)(P)$ и скорость реакции обусловлена актом (3'), т. е. $w = k_3^*(A\cdot)(P)$ [или актом (3'')], получаем:

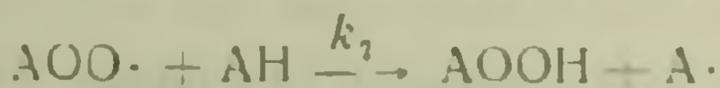
$$w = k(A)(P),$$

где

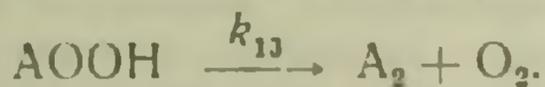
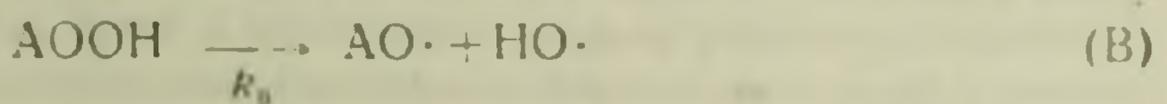
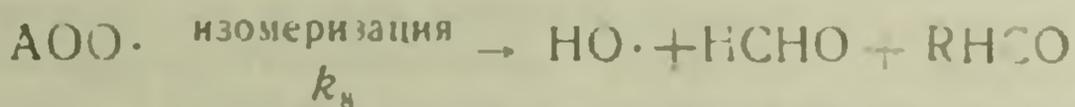
$$k = k_1 \left[\frac{k_3^* \cdot k_3^*(H_2O)}{k_4 [k_{-1} + k_2(H_2O)]} \right]^{1/2}$$

Приведенная нами схема указывает на второй порядок реакции.

2) В присутствии кислорода: в начале повторяются акты (А), но одновременно реакция осложняется кислородом. По-видимому, действие кислорода можно объяснить актами:



.....



Приведенной схемой можно качественно объяснить наблюдаемый ход расхода перекиси.

Акты (А) общие в азоте и в воздухе. Они относятся к области Oa , где реакция протекает вторым порядком и с одинаковой энергией активации.

Акты (Б) показывают специфическое действие кислорода. Предполагается образование гидроперекисного радикала AO_2 , приводящего к образованию гидроперекиси $AOOH$. Замедление реакции в присутствии кислорода, по-видимому, обусловлено заменой аминных радикалов сравнительно малоактивными радикалами AO_2 . Ускорение реакции может быть объяснено актом (В); это область «ав». Акты (Г) вероятны потому, что они предполагают накопление перекисей в системе (область «вс»).

Наконец, актами (Д) расходуются все перекиси, имеющиеся в системе (область «сд»).

Выводы: 1) Установлено, что кислород замедляет реакцию персульфат-триэтаноламин. Он осложняет также ее механизм.

2) Энергия активации начального периода реакции не меняется при проведении реакции в присутствии кислорода и в атмосфере азота. Она равна 15,1 ккал/м.

3) Удельная скорость убыли концентраций как персульфата, так и триэтаноламина почти одинакова.

4) При реакции в присутствии кислорода предполагается образование промежуточного вещества перекисного типа.

5) Приведены вероятные схемы реакции, качественно объясняющие установленные факты.

Ереванский государственный
университет

Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ, Ն. Բ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Լ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ

Պերսուլֆատ-տրիէթանոլամինի ռեակցիայի արագության կախումը ջերմաստիճանից

Նախկինում կատարած մեր հետազոտությունները բերել են այն եզրակացության, որ տրիէթանոլամինի ներկայությամբ, սենյակային ջերմաստիճանում պերսուլֆատը մեծ արագությամբ քայքայվում է առաջացնելով միջանկյալ ազատ ռադիկալներ:

Ներկա աշխատանքով պարզվեց, որ թթվածինը ոչ միայն դանդաղեցնում է, այլ նաև բարդացնում է հիշյալ ռեակցիայի ընթացքը: Կինետիկական անալիզը ցույց է տալիս, որ ռեակցիայի ընթացքում սիստեմում առաջանում է կուտակվում է մի միացություն, որն ընդունակ է իսկառաջացնելու կալիումի իոտիտից: Ազոտի միջավայրում այդպիսի միացության քայքայությունը հանգեցնում է այն եզրակացության, որ ռեակցիայի սկզբնական տիրույթում գոյանում է ամինային ռադիկալ, որը փոխազդելով թթվածնի հետ հիտրոպերօքսիդ է առաջացնում:

Հետաքրքիր է այն հանգամանքը, որ ռեակցիայի սկզբնական տիրույթը նկարագրվում է պարզ, երկրորդ կարգի հավասարումով անկախ այն յանից, թե ռեակցիան ընթանում է օդում թե ազոտի միջավայրում: Այդ տիրույթի համար ակտիվացման էներգիան նույնպես նույնն է հավասար 15,1 կկալ/մոլ:

Թթվածնի դանդաղեցնող ազդեցությունը բացատրվում է նրանով, որ ամինային ռադիկալը փոխարկվում է համեմատաբար պասսիվ AO_2 հիտրոպերօքսիդային ռադիկալի:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 31, 147 (1960), ² О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР 31, 73 (1960). ³ Е. Бартоломэ, и Х. Герренс, Z. Elektro. 61, 522 (1957). ⁴ С. Гамбарян, Изв. Гос. ун-та АрмССР, 1, 17 (1925). ⁵ О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, серия 11, 153 (1958)