

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Самвелян, Н. М. Бейлерян, член-корреспондент АН Армянской ССР  
 О. А. Чалтыкян

О некоторых особенностях кинетики окисления этилового спирта и глицерина персульфатом калия в водных растворах на воздухе

(Представлено 1/III 1968)

Окисление персульфатом спиртов вообще, и этанола в частности относится к числу тех реакций, о механизме которых имеются противоречивые представления (1-3).

В работе (1) указывается, что в отсутствие ионов  $Ag^+$  реакция  $S_2O_8^{2-} + C_2H_5OH$  не протекает в водных растворах при температурах ниже  $40^\circ$ . Разными авторами получены различные выражения скорости указанной реакции:

$$W = k(P)^{1/2}(EtOH)^{1/2}, \quad (1)$$

$$W = k(P)(EtOH)^0. \quad (2)$$

Для изучения скорости реакции  $S_2O_8^{2-} + C_2H_5OH$  нами применялся пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята персульфат, двухкратно перегнанная вода и этанол, содержащий следы ацетальдегида ( $<0,01\%$ ), определенные хроматографически. Оказалось, что применяя очищенные реагенты, этанол даже в присутствии воздуха окисляется персульфатом. Изучение зависимости начальной скорости расходования персульфата от начальных концентраций персульфата

показало, что:  $-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} \sim [S_2O_8^{2-}]_0$  (фиг. 1). Из данных табл. 1

следует, что:

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} \sim [C_2H_5OH]^0.$$

Следовательно:

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = k_{\text{эфф}}[S_2O_8^{2-}]. \quad (3)$$

Наши кинетические измерения говорят в пользу уравнения, полученного авторами работы (1) при температурах  $>40^\circ C$ . На основании

данных, полученных при изучении зависимости начальной скорости от температуры нами вычислена энергия активации исследованного процесса. Она составляет  $18,3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ . Значение это совпадает со

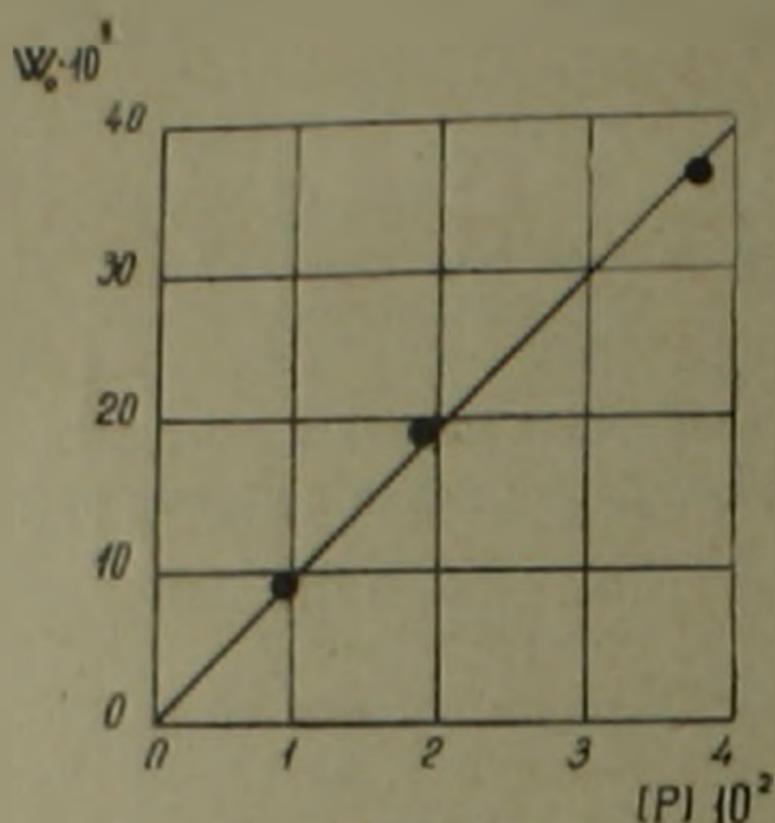


Рис. 1. Зависимость скорости реакции персульфата калия с этиловым спиртом от начальной концентрации персульфата

значением, полученным нами ранее при изучении кинетики реакции персульфат — поливиниловый спирт (<sup>3</sup>), однако оно значительно отличается от значения энергии активации, полученного другими исследователями (<sup>1,2</sup>). Интересно отметить, что окисление этилового спир-

Таблица 1

Влияние начальной концентрации этанола на скорость расходования персульфата при 35°C и при  $[K_2S_2O_8]_0 = 0,019 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  в атмосфере воздуха

| время, мин.                    | 50 | 100  | 150 | 200 |
|--------------------------------|----|------|-----|-----|
| $X \cdot 10^4$                 |    |      |     |     |
| $\frac{[C_2H_5OH]_0}{1,5\%}$   | 8  | 11,5 | 18  | 20  |
| $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ |    |      |     |     |
| 50%                            | 9  | 11,5 | 19  | 21  |

где X — прореагировавшая часть персульфата.

та персульфатом носит самоингибирующий характер. Ввиду того, что стабильными конечными продуктами главным образом являются ионы  $SO_4^{2-}$  и ацетальдегид, то нами изучалось влияние этих веществ на скорость расходования персульфата. Полученные данные приведены в табл. 2.



Этот тип комплекса может распадаться приводя к разрыву связи —O—O— персульфата.

Ингибирующее действие метанола можно было объяснить тем, что он с ионом  $S_2O_8^{--}$  образует преимущественно комплекс типа I, причем константа устойчивости образовавшегося комплекса во много раз больше константы устойчивости комплекса этанол +  $S_2O_8^{--}$  первого типа.

В литературе спорным является также механизм распада персульфата в присутствии спиртов. По мнению Левитта и Малиновского (1) он в случае изопропанола носит гетеролитический характер, а по Вибергу (2) — гомолитический. Ввиду того, что кислород сильно влияет на скорость окисления этанола персульфатом, а винилацетат и акрилонитрил быстро полимеризуются при добавлении смеси  $S_2O_8^{--} + C_2H_5OH$ , это указывает на наличие по крайней мере определенной доли гомолиза персульфата.

В литературе отсутствуют данные об окислении глицерина перекисями вообще. Поэтому нами изучено так же окисление глицерина персульфатом калия в водных растворах в интервале температур 20 — 40 C. на воздухе. Скорость расходования персульфата калия в присутствии глицерина выражается уравнением (3), а эффективная энергия активации составляет  $18,3 \frac{KKA}{MOLE}$ .

Ереванский государственный университет

Ա. Լ. ՍԱԼԳՎԵԼՅԱՆ, Ն. Մ. ԲՆՅՆԲՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԻԼ Իդրոսիլից-տեղամ Հ. Հ. ՉԱԼՔԻՄՅԱՆ

Ջրային լուծույթներում, օդում կալիումի պերսուլֆատով էթիլ սպիրտի և գլիցերինի օքսիդացման կինետիկայի մի քանի առանձնահատկությունների մասին

Ուսումնասիրվել է կալիումի պերսուլֆատով էթիլ սպիրտի և գլիցերինի օքսիդացման կինետիկան 25—40°C ջերմաստիճանային միջակայքում թթվածնի ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ սեպտիկ արագությունը կախված չէ էթիլ սպիրտի կոնցենտրացիայից, իսկ կարգը ըստ պերսուլֆատի համասար է մեկի: Պրոցեսի ակտիվացման էներգիան 18,3 կկալ/մոլ է, կցետալիդեհիդրի ազդում սեպտիկ արագության վրա, իսկ  $SO_4^{--}$  իոնները խիստ դանդաղեցնում են այն: Լեթալի ներկայությամբ սեպտիկ պրակտիկորեն չի գնում:

Ենթադրվում է, որ  $S_2O_8^{--}$  իոնները սպիրտների հետ առաջացնում են երկու տիպի կոմպլեքս, որոնցից մեկը չի կապտում  $S_2O_8^{--}$ -ի հետագա քայքայմանը: Պերսուլֆատ-լիանոլ սեպտիկ ժամանակ պերսուլֆատը ենթարկվում է հոմոլիտիկ քայքայման: Նման օրինաչափություններ գիտվում են նաև պերսուլֆատ-գլիցերին սեպտիկ ժամանակ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1 C. Bowen and D. Margerison, Transaction of the Faraday Society 51, Pt. 7, 925 (1955). 2 L. Subbaraman and M. Santappa, Current Sci № 7, 208 (1964). 3 J. Edwards, A. Gallopo, J. Mc. Isaac, Journal of the American Chemical Society № 16

3891 (1966). \* V. Stenik, F. Flala, *Chemické Zvesti* 2, № 20 (1966). \* И. М. Бейлер-ян, О. А. Чалтыкян, А. Л. Самвелян, Л. А. Вараданян, *Армянский химический журнал*, т. 20, № 5, 138 (1967). \* P. Bartlett and J. Cotman, *Journal of the American Chemical Society* № 71, 1119 (1949). \* L. Levitt and E. Malinowski, *Journal of the American Chemical Society*, 77, 4517 (1955). \* K. Wilberg, *Journal of the American Chemical Society* 81, 252 (1959).