

Химия

УДК 541.128.1

А. Г. ХАЧАТРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ
ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С ПРОПИОНАТОМ НАТРИЯ,
КАТАЛИЗИРОВАННОЙ ИОНАМИ МЕДИ (II)

Реакция между персульфатом калия и пропионатом натрия протекает в анаэробных условиях при 50°C только в присутствии ионов меди. Методом ингибирования установлено, что механизм первичного акта исследуемой радикально-цепной реакции представляется гомолизом персульфат-иона.

Разложение персульфата калия (ПК) при эмульсионной полимеризации некоторых промышленно важных мономеров часто происходит в присутствии солей жирного ряда, вступающих в процесс в качестве мицеллообразующих веществ. Авторами работы [1] установлено, что наличие лаурата натрия и стирола в реакционной смеси не оказывает влияния на скорость распада персульфата. В [2] показано, что в присутствии мицелл мыл наблюдается некоторое снижение энергии активации гомолиза персульфат-иона. Авторы работы [3] установили, что концентрации лаурата калия выше и ниже критической концентрации мицеллообразования увеличивают скорость разложения ПК одинаковым образом, что, по мнению авторов, следует объяснить индуцированным распадом ПК, а не мицеллярным катализом.

В [4, 5] сделано предположение, что имеет место непосредственная реакция между ПК и солями жирного ряда, притом с бимолекулярным актом инициирования. Иванчев и Юрженко [6] показали, что соли как высших, так и низших жирных кислот проявляют двойное влияние на распад ПК. Наряду с непосредственным взаимодействием с инициатором указанные соли проявляют электролитные свойства, понижая скорость распада ПК.

В реакциях с участием ПК определенную роль играют ионы металлов переменной валентности, в частности, ионы меди (II) [7], следы которых могут присутствовать в воде. Нами было показано [8], что ПК реагирует с ацетатом натрия в анаэробных условиях при 50°C лишь в присутствии ионов меди.

Целью настоящего сообщения является установление механизма инициирования реакции ПК с пропионатом натрия, катализированной ионами меди (II).

Применяли пропионат марки «х. ч.», очищенный в аппарате Сокслета. Персульфат калия и сульфат меди очищали пятикратной перекристаллизацией из бидистиллата. Опыты проводились при 50°C в атмосфере аргона, содержащего кислород менее 0,001%. Методика обезгаживания реакционного раствора от растворенного кислорода описана в

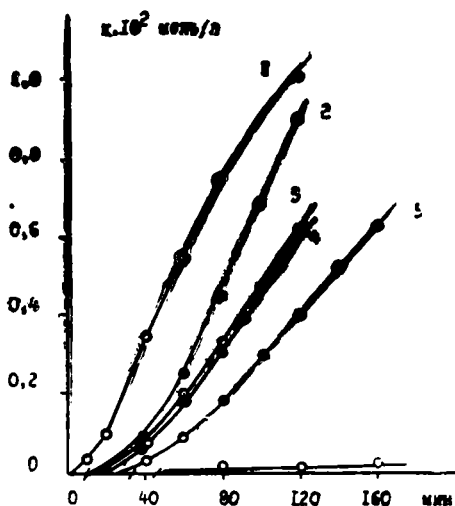
[9]. В пробах, отбираемых шприцем, непрореагировавший персульфат определяли йодометрически.

Опыты показали, что реакция между ПК и пропионатом натрия практически не имеет места при 50°C даже в анаэробных условиях (см. кр. 6 рисунка). Однако в присутствии малых количеств ионов меди реакция протекает со значительной скоростью (кр. 1). Здесь заслуживает внимания то обстоятельство, что кинетическая кривая исследуемой реакции, как и реакции с ацетатом натрия [8], имеет S-образный вид.

Ингибирующее влияние кислорода (реакция практически не протекает на воздухе) и азотокисного стабильного радикала (см. ниже), а также явления катализа ионами меди и самоускорения процесса указывают на то, что изучаемая реакция носит радикально-цепной характер.

Механизм первичного акта установили методом ингибирования. В качестве ингибитора использовали азотокисный стабильный радикал 2,2, 6,6-тетраметил-4-оксиперелин-1-оксил (RNO). В присутствии последнего на кинетических кривых реакции имеются хорошо выраженные индукционные периоды (кр. 2—5). Скорость инициирования определяли по формуле $W_{ин} = i[Inh]_0/\tau$, где $[Inh]_0$ — начальная концентрация ингибитора, τ — индукционный период, i — стехиометрический коэффициент ингибирования, равный единице для данного ингибитора.

На рисунке видно, что кинетическая кривая исследуемой реакции без ингибитора (1) образует индукционный период τ' , равный 10 минутам. При внесении ингибитора индукционные периоды увеличиваются (кр. 2—5). В таблице приведены экспериментальные индукционные периоды τ'' , а также расчетные τ ($\tau = \tau'' - \tau'$). Последние отражают остановку реакции только за счет ингибитора.

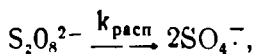


Кинетические кривые израсходования персульфата (x) в атмосфере аргона, $t = 50^\circ\text{C}$. 1. $[ПК] = 0,0215$ моль/л; $[PrNa] = 0,08$ моль/л; $[Cu^{2+}] = 0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 2—5. Условия приведены в таблице. 6. $[ПК] = 0,0215$ моль/л; $[PrNa] = 0,08$ моль/л.

Значения константы распада персульфата
 $[ПК] = 0,0215$ моль/л, $t = 50^\circ\text{C}$

№ опыта	$[RNO] \cdot 10^5$, моль/л	$[Cu^{2+}] \cdot 10^3$, моль/л	$[PrNa]$, моль/л	τ'' , мин	τ , мин	$W_{ин} \cdot 10^6$, моль/л. мин	$K_{расп} \cdot 10^5$, мин ⁻¹
2	8,0	1,0	0,08	35	25	3,20	7,44
3	8,0	0,4	0,08	34	24	3,33	7,74
4	8,0	0,1	0,08	34	24	3,33	7,74
5	12,0	0,4	0,08	47	37	3,24	7,53

Значение скорости инициирования из данных опыта 3 при 50°C равно $W_{ин} = 8,0 \cdot 10^{-3}/24 = 3,33 \cdot 10^{-6}$ моль/л мин. Если предположить, что первичный акт этой реакции, как и реакций персульфата калия со спиртами и алдегидами [10], представляет гомолиз персульфат-иона.



т. е. скорость инициирования выражается уравнением

$$W_{ин} = 2 k_{расп} [ПК], \quad (1)$$

то для константы распада персульфат-иона получается значение

$$k_{расп} = W_{ин} / 2 \cdot [ПК] = 3,33 \cdot 10^{-6} / 2 \cdot 0,0215 = 7,74 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}.$$

Это значение близко к значению константы разложения персульфата в воде и в нейтральной среде, полученной Кольтгофом и Миллером [11] при 50°C ($6,0 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$), а также хорошо коррелируется со значениями $k_{расп}$, которое получено нами при окислении спиртов и альдегидов персульфатом калия [12].

Установлено, что порядок инициирования по персульфату в уравнение (1) действительно, равен единице. Из данных таблицы следует, что концентрация пропионата натрия не должна фигурировать в уравнении (1) скорости инициирования (опыты 3 и 4). Данные таблицы показывают, что изменение концентрации ионов меди также не влияет на скорость первичного акта (опыты 2 и 3, в обоих случаях τ получается почти одинаковым—25 и 24 мин.). Их ускоряющее действие проявляется в дальнейших актах цепной реакции.

Нужно отметить, что ингибитор RNO не вносил искажений в определение механизма инициирования. Как следует из данных опытов 3 и 5, между концентрацией RNO и индукционным периодом τ наблюдается линейная зависимость так же, как и в других изученных нами реакциях [7, 10].

Таким образом, из приведенных данных следует, что при окислении пропионата натрия персульфатом, катализированном ионами меди (II), первичным актом является гомолиз персульфат-иона.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 22.10.1985

ЛИТЕРАТУРА

1. Grancio M. R., Williams D. I. Molecular Weight Development in Constant-Rate Styrene Emulsion Polyherization. — J. Polymer Sci., Part A-1, 1970, v. 8, p. 2733.
2. Юрженко А. И., Бражникова О. П., Лихолет Н. М. Исследование кинетики разложения надсернистого калия в связи с электролитным составом реакционной среды. — Укр. хим. ж., 1955, т. 21, с. 586.
3. Рябова М. С., Саутин С. Н., Смирнов Н. И. О влиянии мицелл эмульгатора на распад персульфата калия. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 8, с. 1719.
4. Kolthoff I. M., Miller I. K. The Chemistry of Persulfate. II. The Reaction of Persulfate with Mercaptans Solubilized in Solutions of Saturated Fally Acid Soaps. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5118.
5. Рябова М. С., Саутин С. Н., Смирнов Н. И. Реакции в истинном водном растворе при эмульсионной полимеризации стирола, инициированные персульфатом калия. — ЖПХ, 1978, т. 51, с. 2056.
6. Иванчев С. С., Юрженко А. И. Термическое разложение персульфата калия в присутствии солей кислот жирного ряда. — Изв. вузов: Химия и химическая технология, 1958, № 4, с. 13.
7. Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. О механизме каталитического действия ионов меди (II) на окисление спиртов персульфатом калия. — Докл. АН Арм. ССР, 1972, т. 54, с. 249.
8. Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М. О возможности реакций уксусной кислоты и ацетата натрия с персульфат-ионом. — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 1006.

9. *Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А.* Кинетика и механизм окисления спиртов персульфатом калия в водных растворах.—Арм. хим. ж., 1970, т. 23, с. 485.
10. *Beylegian N. M., Khachatryan A. G.* The Mechanism of the Oxidation of Alcohols and Aldehydes with Peroxydisulphate Ion. —J. Perkin Trans II, 1984, № 12, p. 1937.
11. *Kolthoff I. M., Miller I. K.* The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3055.
12. *Бейлерян Н. М., Хачатрян А. Г., Чалтыкян О. А.* Кинетика и механизм окисления спиртов персульфатом калия в водных растворах.—Арм. хим. ж., 1970, т. 23, с. 575.

Ա մ փ ո փ ու մ

Կալիումի պերսուլֆատի և նատրիումի պրոպիոնատի միջև ունեցած ռեֆանում է 50°C-ում և անօդ պայմաններում միայն պղնձի իոնների առկայությամբ: Ինհիբիտորիային եղանակով ցույց է տված, որ հետազոտվող ուղիկալա-շղթայական ունեցիայի առաջնային ակտը պերսուլֆատ-իոնի համոլիզն է:

Summary

The reaction between potassium persulfate and sodium propionate occurs at 323 K in absence of oxygen and only in the presence of catalysts, for example Cu(II) ions. Using the initiating step of the radical-chain reaction the initiating step of the radical-chain reaction $S_2O_8^{2-} + CH_3CH_2COO^-$ is the monomolecular homolysis of $S_2O_8^{2-}$ ion.