

Химия

УДК 541.1+531.1

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Со(II)–ДИМЕТИЛЭТАНОЛАМИН

Р. П. МХИТАРЯН*

Кафедра неорганической химии ЕГУ, Армения

Изучена закономерность кинетики реакции персульфат калия+Co²⁺+ диметиламиноэтанол. Определены суммарная скорость реакции, а также температурная зависимость константы скорости:

$$W_{\text{об}}=K_{\text{эфф}}[\text{Co}^{2+}]^{0,4}[\text{P}_0-x][\text{A}_0-2x], \quad K_{\text{эфф}}=2 \cdot 10^{12} \exp^{-60/RT}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Показано, что реакция параллельно протекает по радикальному и нерадикальному механизму: $W_{\text{об}}=W_{\text{р}}+W_{\text{нр}}$. Дан вероятный механизм радикального хода реакции, где роль катализатора выполняет комплексная система Co²⁺–диметиламиноэтанол.

Ключевые слова: персульфат калия, металл-ион, аминоспирт.

Введение. В литературе достаточно много информации по исследованию персульфата калия (ПК) в качестве инициатора полимеризации виниловых мономеров [1]. Как отмечается в указанной работе, полимеризация виниловых мономеров как в растворе, так и в эмульсиях обычно проводится при температуре не ниже 50–55⁰С. Радикальная полимеризация виниловых мономеров при относительно высоких температурах из-за передачи цепи на растущую макромолекулу приводит к образованию полимеров с разветвленной структурой, которые для практического использования являются некондиционными [1]. С целью получения полимеров с относительно упорядоченной структурой и повышенными физико-механическими и технологическими показателями целесообразно процесс полимеризации проводить при низких температурах (ближе к комнатной) [2, 3]. Для получения высокомолекулярных соединений важное значение имеет отбор эффективных инициаторов.

В данном сообщении в качестве инициатора применен ПК при температуре 20⁰С в присутствии каталитической системы Со(II)–диметиламиноэтанол (ДМЭА).

Экспериментальная часть. Реагенты:

- персульфат калия K₂S₂O₈ (Р), чистота 99,9%;
- диметиламиноэтанол (СН₃)₂NCH₂CH₂OH (А) очищен перегонкой в атмосфере азота. Отобрана фракция с $d=0,889 \text{ г/см}^3$, $n^{20}=1,444$, чистота 99,92%;

* E-mail: r.mchitaryan@ysu.am

в) кристаллогидрат $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (марки х.ч.).

Растворы приготовлены в бидистиллированной воде.

Для исследования закономерности кинетики реакции $\text{P} + \text{A} + \text{Co}^{2+}$ вначале определен порядок реакции по отдельным компонентам. За ходом реакции следили по расходу ПК и ДМЭА. Методика исследования описана в [4]. Определена также стехиометрия реакции. Оказалось, что на один моль персульфата расходуется два моля диметиламиноспирта (1P:2A). Опыты проводились при 20°C . Концентрации реагентов варьировались в интервале $0,01\text{--}0,04$ моль/л для ПК и ДМЭА, и $1 \cdot 10^{-4}\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ моль/л для иона кобальта.

Результаты и их обсуждение. Изучено влияние концентрации персульфата и аминспирта на скорость реакции. Из кинетических кривых были определены начальные скорости реакции

$$W = K_{\text{эфф}} [\text{Co}^{2+}]^n [\text{P}_0 - x][\text{A}_0 - 2x], \quad (1)$$

с помощью которых определен порядок по ПК и ДМЭА, который в обоих случаях оказался равным единице (рис. 1, 2).

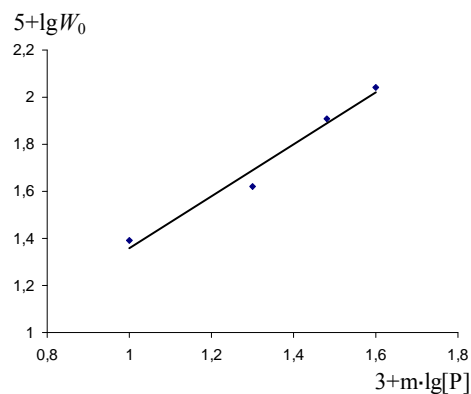


Рис. 1. Зависимость логарифма начальной скорости реакции от логарифма концентрации ПК.

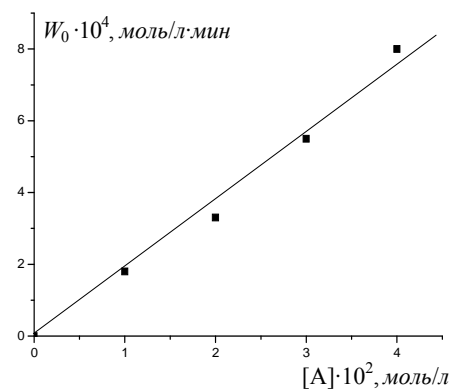


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации ДМЭА.

Определен также порядок реакции по Co^{2+} (рис. 3). Так как при высоких концентрациях Co^{2+} в присутствии аминспирта в растворе образуется осадок серого цвета, $[\text{Co}^{2+}]$ варьировалась в интервале $1 \cdot 10^{-4}\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

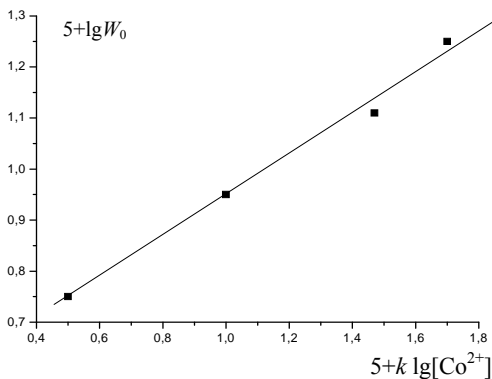


Рис. 3. Зависимость логарифма начальной скорости реакции от логарифма концентрации Co^{2+} .

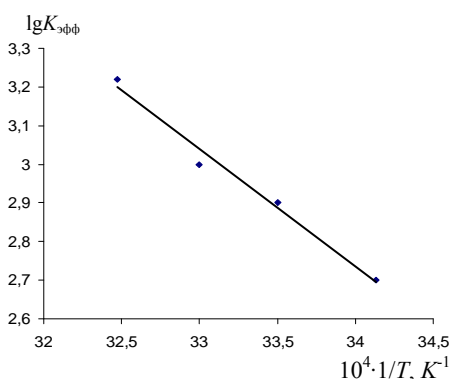


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры.

С помощью кинетических кривых и на основании уравнения (1) получаем $W = K_{\text{эфф}}[\text{Co}^{2+}]^n$, откуда $\lg W = \lg K_{\text{эфф}} + n \lg[\text{Co}^{2+}]$.

Из рис. 3 получаем порядок реакции по катализатору Co^{2+} , равный 0,4. Таким образом, суммарная скорость реакции определяется уравнением

$$W = K_{\text{эфф}}[\text{Co}^{2+}]^{0,4} [\text{P}_0 - x][\text{A}_0 - 2x]. \quad (2)$$

Интеграл уравнения скорости реакции второго порядка имеет вид

$$1/[\text{P}_0 - x] - 1/\text{P}_0 = K_{\text{эфф}}[\text{Co}^{2+}]^{0,4} t. \quad (3)$$

При температурном интервале 20–35°C с использованием уравнения (3) графически определена константа скорости реакции (см. таблицу).

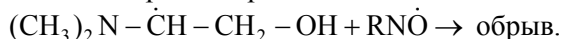
Зависимость константы скорости реакции от температуры

| | | | | |
|--|-------|------|------|-------|
| T, K | 293 | 298 | 303 | 308 |
| $10^4 \cdot 1/T, K^{-1}$ | 34,13 | 33,5 | 33,0 | 32,47 |
| $K_{\text{эфф}}, \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | 50 | 80 | 99,5 | 340 |
| $\lg K_{\text{эфф}}$ | 2,7 | 2,9 | 3,05 | 3,22 |

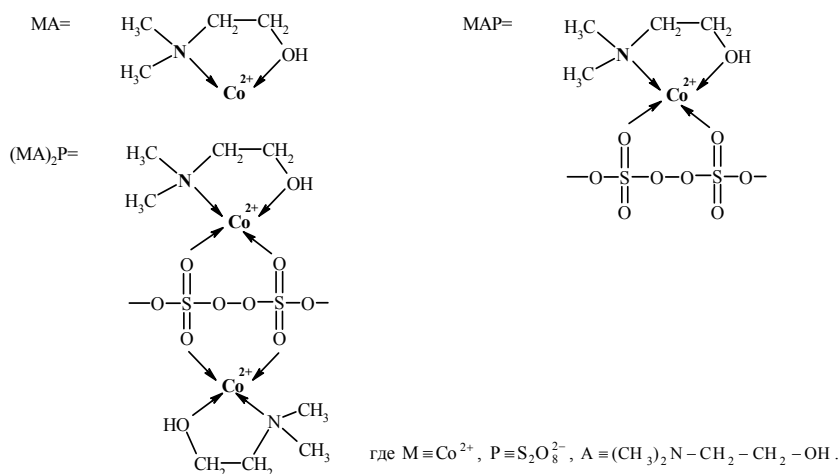
Используя данные таблицы и с помощью уравнения Аррениуса графически определена эффективная энергия активации реакции, которая равна 60 кДж/моль (рис. 4). Из данных таблицы определена предэкспонента реакции $PZ = 2 \cdot 10^{12} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Таким образом, температурная зависимость константы скорости реакции имеет вид: $K_{\text{эфф}} = 2 \cdot 10^{12} \exp^{-60/RT}$, л · моль⁻¹ мин⁻¹.

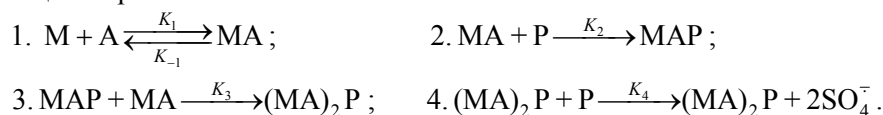
Для определения характера реакции в реакционную смесь добавили иминоксильный свободный радикал Розанцева. Известно, что этот радикал связывается только с аминспиртовым радикалом:



А тот факт, что этот стабильный радикал полностью не тормозит реакцию, а только замедляет ее, говорит о том, что реакция протекает параллельно по двум механизмам – радикальному и нерадикальному: $W_{\text{об}} = W_{\text{р}} + W_{\text{нр}}$. Схема радикального распада ПК в присутствии каталитической системы $\text{Co}(\text{II})$ –ДМЭА можно представить следующим образом:



Механизм каталитического радикального распада ПК представляем следующим вероятным механизмом:



Скорость реакции радикалообразования

$$W_p = K_4[(\text{MA})_2\text{P}][\text{P}]. \quad (4)$$

Определяем концентрации полученных комплексов, используя метод стационарности:

$$-\frac{d[(\text{MA})_2\text{P}]}{dt} = K_3[\text{MAP}][\text{MA}] - K_4[(\text{MA})_2\text{P}][\text{P}] = 0, [(\text{MA})_2\text{P}] = \frac{K_3[\text{MAP}][\text{MA}]}{K_4[\text{P}]}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{MAP}]}{dt} &= K_2[\text{MA}][\text{P}] - K_3[\text{MAP}][\text{MA}] = 0, \\ [\text{MAP}] &= \frac{K_2[\text{P}]}{K_3}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$-\frac{d[\text{MA}]}{dt} = K_1[\text{M}][\text{A}] - K_{-1}[\text{MA}] - K_2[\text{MA}][\text{P}] - K_3[\text{MAP}][\text{MA}] = 0,$$

$$[\text{MA}] = \frac{K_1[\text{M}][\text{A}]}{K_{-1} + K_2[\text{P}] + K_3[\text{MAP}]}.$$

Подставляя значения из уравнения (6), получим

$$[\text{MA}] = \frac{K_1[\text{M}][\text{A}]}{K_{-1} + 2K_2[\text{P}]}.$$

Значения MA, MAP и $(\text{MA})_2\text{P}$ подставляем в уравнение (4), получаем скорость радикального распада ПК в присутствии каталитической системы Co(II)–ДМЭА:

$$W_p = \frac{K_1 K_2 [\text{M}][\text{P}][\text{A}]}{K_{-1} + 2K_2[\text{P}]}.$$

Таким образом, в результате проведенных исследований выяснено, что промежуточное комплексное соединение $(\text{MA})_2\text{P}$ является катализатором для радикального распада персульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Поступила 28.03.2012

ЛИТЕРАТУРА

1. Чалтыкян О.А., Гукасян Т.Т., Бейлерян Н.М., Асатрян Р.А. Иницирование полимеризации винилацетата в водных растворах системой персульфат–диэтиламиноэтанол. // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 4, с. 277.
2. Мхитарян Р.П., Гукасян Т.Т., Бейлерян Н.М. Получения высокомолекулярного ПВС. 3-я Всесоюзная конференция. Иркутск, 1987, с. 35.
3. Мхитарян Р.П. Влияние третичного аминспирта на механизм получения и на ММР, ПВА в водных растворах в присутствии ПК. // Информационные технологии и управление, 2000, № 2, с. 56–60.
4. Бейлерян Н.М., Григорян С.К., Чалтыкян О.А. Исследование распада кумолгидроперекиси в неводных растворах. // Изв. АН Арм. ССР, 1964, т. 17, № 6, с. 245–248.

Ռ. Պ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՍԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
Co(II)–ԳԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԷԹԱՆՈԼ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ
ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել են կալիումի պերսուլֆատ+Co²⁺+դիմեթիլամինոէթանոլ ռեակցիայի ընթացքի օրինաչափությունները: Որոշվել է ռեակցիայի գումարային արագությունն, ինչպես նաև արագության հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը.

$$W_q = K_{\text{էֆ}} [\text{Co}^{2+}]^{0.4} [\text{P}_0 - x][\text{A}_0 - 2x], \quad K_{\text{էֆ}} = 2 \cdot 10^{12} \exp^{-60/RT} \text{ l/mol} \cdot \text{min} :$$

Ցույց է տրվել, որ ռեակցիան զուգահեռ ընթանում է ինչպես ռադիկալային, այնպես էլ ոչ ռադիկալային ընթացքով. $W_q = W_r + W_{nr}$:

Տրվել է ռեակցիայի ռադիկալային ընթացքի հավանական մեխանիզմը, որտեղ կատալիզատորի դեր է կատարում Co²⁺–դիմեթիլամինոէթանոլ կոմպլեքսային համակարգը:

R. P. MKHITARYAN

STUDY OF POTASSIUM PERSULFATE DECOMPOSITION AT THE
PRESENCE OF Co(II)–DIMETHYLAMINOETHANOL
CATALYTIC SYSTEM

Summary

Regularity of potassium persulfate+Co²⁺+dimethylaminoethanol reaction has been studied. The rate of the reaction has been determined:

$$W_s = K_{\text{eff}} [\text{Co}^{2+}]^{0.4} [\text{P}_0 - x][\text{A}_0 - 2x], \quad K_{\text{eff}} = 2 \cdot 10^{12} \exp^{-60/RT} \text{ l/mol} \cdot \text{min}.$$

It has been shown that the reaction occurs by two parallel mechanisms: radical and non-radical, $W_s = W_r + W_{nr}$. Possible mechanism of the radical path of the reaction, where Co²⁺–dimethylaminoethanol is catalytic system, is given.