

М.Г. ГЕВОРКЯН, С.Ш. ЯВРЯН, Н.М. БЕЙЛЕРЯН

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ДИФЕНИЛАМИНА В ВОДНО-ДИОКСАНОВЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Изучено влияние добавок H_2SO_4 к мицеллярным водно-диоксановым растворам Е-30 на скорость реакции дифениламина с персульфатом калия при $T=298\text{ K}$. Показано, что в водно-органических мицеллярных растворах Е-30 добавки H_2SO_4 в интервале концентрации 0,34–0,9 М почти не влияют на начальную скорость реакции, вызывая ее увеличение лишь во второй части процесса.

Ранее нами было изучено окисление дифениламина (А) персульфатом калия (Р) в водно-органических растворах (50 % этанольных, 33 % диоксановых или 45 % ацетоновых) с одинаковой диэлектрической проницаемостью и показано, что независимо от природы органического соразтворителя эта реакция протекает постадийно.

Первым продуктом окисления является тетрафенилгидразин (ТФГ), который под действием H^+ , подвергаясь бензидиновой перегруппировке, превращается в дифенилбензидин. Второй молекулой Р он окисляется в дифенилбензидинвиолет [1–3].

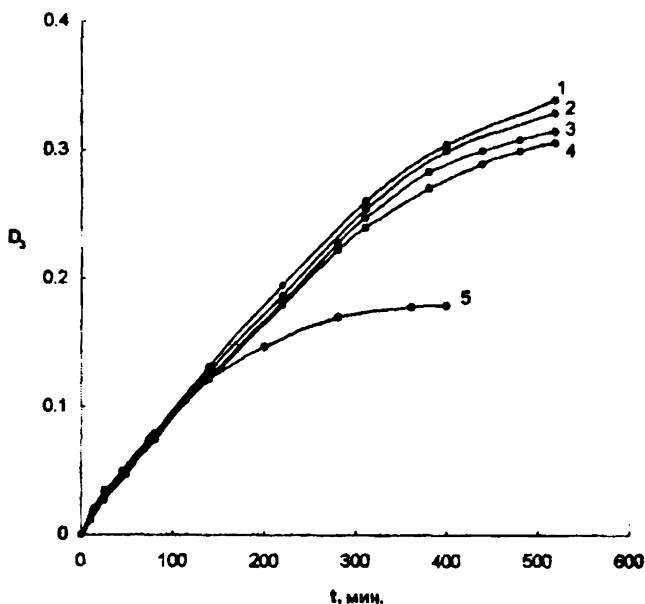
Установлено, что независимо от природы органического соразтворителя (этанол [4], диоксан [5]) мицеллы анионного пентадецилсульфоната натрия (Е-30), а также мицеллярные водно-этанольные растворы неионогенных ПАВ (ОС-20, Ц-30 [6], стеарокс - 920) вызывают замедление реакции $A+P$. Это объяснено различными местами локализации водорастворимого Р и окисляемого маслорастворимого ТФГ. Спектральными методами показано, что ТФГ локализуется в гидрофобной части мицелл, недоступной Р [7]. Это предотвращает дальнейшее окисление ТФГ, за счет чего уменьшается также число молей Р, израсходованных на 1 моль А, т.е. уменьшается общая скорость расходования Р [8]. При $[E-30]=6,4 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ в водно-диоксановых растворах установлен следующий кинетический закон скорости реакции:

$$W = k(P - x) \left(A - \frac{x}{2} \right) [5]. \text{ На основании кинетических данных по влиянию}$$

Е-30 на скорость накопления продукта реакции рассчитаны коэффициенты распределения восстановителя (А или ТФГ) в водно-диоксановом мицеллярном растворе Е-30 $P_A=133,3$ [5], а в водно-этанольной среде – $P_A=35,8$ [4].

В данной работе поставлена цель – изучить влияние добавок серной кислоты к мицеллярным водно-диоксановым растворам Е-30 на скорость реакции между А и Р.

Оказалось, что добавки H_2SO_4 в водно-диоксановых мицеллярных растворах Е-30 в интервале концентраций 0,34–0,9 М почти не влияют на начальную скорость реакции, они лишь вызывают ее увеличение примерно после 160 мин взаимодействия (см. рис.). При этом увеличение скорости реакции, определенной и по накоплению ее окрашенного продукта при $\lambda=415$ нм и по расходу Р, незначительно зависит от концентрации кислоты (см. рис., кр. 2–5).



Кинетические кривые, выраженные по зависимости оптической плотности системы от времени, для реакции $P+A$ в мицеллярных растворах Е-30 при различных концентрациях H_2SO_4 . Условия опытов: $[P]_0 = [A]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $[E-30] = 6,4 \cdot 10^{-2}$ М, $\lambda = 415$ нм, $T = 298$ К, $[H_2SO_4]$: 0(1); 0,34 М(2); 0,45 М(3); 0,68 М(4); 0,90 М(5).

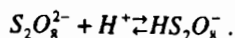
По литературным данным [9], при взаимодействии пероксидов с аминами (за исключением тех, что содержат бензильную группу) добавки кислот вызывают лишь замедление реакции. Это может быть объяснено двояко: либо связыванием амина в соль, либо же стабилизацией промежуточного аминного катион-радикала (если реакция $P+A$ радикально-цепная). В безмицеллярных водно-органических средах добавки кислот не оказывают влияния на скорость окисления дифениламина персульфатом, т.к. дифениламин слишком слабое основание ($pK_a = 13,15$ [10]), не способное к заметному солеобразованию. Поэтому в присутствии добавок кислоты концентрация свободного амина, а следовательно, и скорость его окисления не уменьшаются [11].

Поэтому обнаруженный нами факт ускоряющего реакцию действия кислоты в мицеллярных растворах Е-30 невозможно объяснить ее влиянием непосредственно на реакцию ДФА+Р, иными словами – специфическим кислотно-основным катализом.

Ускоряющее реакцию ДФА+Р действие кислот в присутствии анионных мицелл может быть вызвано несколькими причинами.

Во-первых, можно полагать, что H_2SO_4 , действуя как электролит, уменьшает поверхностный заряд мицелл Е-30. В результате поверхность мицелл становится доступной как для $S_2O_8^{2-}$, так и для ДФА.

Во-вторых, возможно уменьшение электростатического отталкивания аниона $S_2O_8^{2-}$ от отрицательной поверхности мицелл Е-30 за счет уменьшения его заряда по реакции



В третьих, можно полагать, что за счет специфической адсорбции H^+ происходит перезарядка поверхности мицелл Е-30.

Однако во всех этих случаях следует ожидать увеличение скорости I стадии процесса, что противоречит полученным данным. Поэтому наблюдаемое после 160 мин ускоряющее реакцию действие H_2SO_4 в мицеллярных растворах Е-30 следует объяснить тем, что за счет электростатических взаимодействий в присутствии мицелл анионного ПАВ происходит концентрирование катионов H^+ в зоне реакции. Это приводит к увеличению скорости катализируемой H^+ ионами бензидиновой перегруппировки и к увеличению скорости II стадии реакции.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 20.05.2000

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. – Уч. зап. ЕГУ, 1969, № 3, с. 129.
2. Геворкян М. Г., Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М., Сукиасян Дж. Г. – Арм. хим. ж., 1970, т. 23, с. 669.
3. Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. – Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 11, с. 978.
4. Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Аштян А. П. – Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 291.
5. Gevorgyan M. G., Beilerian N. M. – J. Surface Sci. Technol., 1999, v. 15, № 1-2, p. 90.
6. Геворкян М. Г., Карапетян Т. Г., Марьянян А. И., Левонян А. В., Мелконян Л. Г. – Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 296.
7. Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Кишоян В. С. – Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 348.
8. Геворкян М. Г. Об увеличении селективности реакции относительно промежуточного продукта окисления дифениламина. – Тез. V респуб. конф. "Органический синтез", Ер., 1999, с. 22.
9. Бейлерян Н. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. н. Ер., 1974.
10. Измайлов Н. А., Можарова Т. В. – ЖФХ, 1960, т. 34, с. 1709.
11. Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. – Уч. зап. ЕГУ, 1969, № 2, с. 54.

Ա. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Շ. ԶԱՐԻՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՅԻԼՍՈՒՖՈՆԱՏԻ ԶՐԱ-ԴԻՕՔՍԱՆԱՅԻՆ
ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ
ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ
ԾՏՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է H_2SO_4 -ի հալելությունների ազդեցությունը Е-30-ի ջրա-դիօքսա-

նային միջեւային լուծույթներում ընթացող կալիումի պերսուլֆատ - դիֆենիլամին
ռեակցիայի արագության վրա:

Ցույց է տրված, որ ջրա-դիօքսանային միջեւային լուծույթներում H_2SO_4 -ի հավե-
լույթները 0,34-0,9 *M* սահմաններում համարյա չեն ազդում ռեակցիայի սկզբնական
արագության վրա և արագացնում են այն միայն ռեակցիայի սկսվելուց 160 րոպե հե-
տո:

M. G. GEVORGIAN, S. SH. YAVRIAN, N.M. BEILERIAN

ON THE INFLUENCE OF SULFURIC ACID ON THE OXIDATION RATE OF
DIPHENYLAMINE BY POTASSIUM PERSULFATE IN WATER - DIOXANE
MICELLAR SOLUTIONS OF SODIUM PENTADECYLSULFONATE

Summary

The influence of H_2SO_4 additions to micellar water-dioxane mixtures of E-30
on $Ph_2NH + K_2S_2O_8$ reaction rate is studied.

It is shown that in the initial stage H_2SO_4 additions to water-1,4 dioxane E-30
micellar solutions they have almost no influence on the reaction rate. Only 160
minutes after the start of the reaction its rate begins to increase.