

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСОДИФОСФАТА КАЛИЯ ИОНАМИ СЕРЕБРА (I) МЕТОДОМ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

В. А. Луненок-Бурмакина, С. К. Рубаник, В. Б. Емельянов,
Г. Г. Лезина, А. Г. Мирошниченко

Методом конкурирующих реакций нами было доказано, что при каталитическом разложении пероксодисульфата калия ионами серебра (I) в первой стадии реакции образуются радикал-ионы сульфата [1]. Представляло интерес использовать этот метод для обнаружения фосфатных радикал-ионов в промежуточных стадиях реакций, в частности при каталитическом разложении пероксодифосфата калия ионами серебра (I).

В настоящей работе акцепторами фосфатных радикал-ионов служили тимин (2,4-диокси-5-метилпиримидин), метанол и 2-пропанол при рН 3 и НДМА (*n*-нитрозодиметиланилин), метанол и 2-пропанол при рН 9. Кинетику взаимодействия промежуточных радикалов с двумя их акцепторами, находящимися в системе, изучали измерением на спектрофотометре МОМ-202 концентрации тимина при $\lambda=264$ нм и НДМА при $\lambda=440$ нм.

Концентрацию веществ, конкурирующих за предполагаемые фосфатные радикал-ионы с тимином (рН 3), изменяли в пределах $1,4 \times 10^{-4}$ — $9,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л для метанола и $1,2 \cdot 10^{-5}$ — $4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л для 2-пропанола, а с НДМА (рН 9) — $7,2 \cdot 10^{-4}$ — $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л для метанола и $2,3 \cdot 10^{-4}$ — $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л для 2-пропанола. Растворы спиртов, серной кислоты, тетрабората натрия, нитрата серебра в областях света, при которых проводили измерения, не поглощают как каждый в отдельности, так и при совместном присутствии. Небольшое поглощение растворов пероксодифосфата калия учитывалось при расчетах.

Метанол и 2-пропанол очищали перегонкой; пероксодифосфат калия получали электролизом [2]; НДМА дважды перекристаллизовывали из эфира [3]; тимин, серную кислоту, тетраборат натрия, нитрат серебра марки «х. ч.» дополнительной очистке не подвергали. Все растворы готовили на трижды дистиллированной воде.

Таблица 1

Относительные и абсолютные константы скорости реакций предполагаемых фосфатных радикал-ионов с тимином и вторыми акцепторами

Второй акцептор	k_2/k_1	$k_2 \cdot 10^{-7}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	
		в системе $K_2P_2O_8$ — H_2SO_4 — $AgNO_3$	по литературным данным [5]
Метанол	$0,095 \pm 0,022$	0,912	1
2-Пропанол	$0,951 \pm 0,192$	9,13	14

Опыты по изучению кинетики взаимодействия промежуточных продуктов каталитического разложения пероксодифосфата калия ионами серебра (I) проводили следующим образом. При комнатной температуре готовили 50 мл раствора, содержащего $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л тимина или $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л НДМА, $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л пероксодифосфата калия, 4×10^{-5} моль/л нитрата серебра, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л серной кислоты или $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л тетрабората натрия, а также добавку метанола или 2-пропанола. Контрольные опыты показали, что тимин и НДМА устойчивы в течение опыта в полученных смесях при комнатной температуре, а также при 70° в отсутствие нитрата серебра или пероксодифосфата калия в системах. Приготовленные смеси, содержащие тимин, выдер-

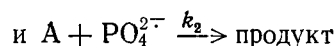
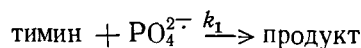
живали в термостате при 70° в течение 7 мин, а системы, содержащие НДМА,— в течение 30 мин. После термостатирования растворы быстро доводили до комнатной температуры погружением в охлаждающую смесь. Затем спектрофотометрически определяли концентрацию тимина или НДМА (первого акцептора), которая уменьшалась в результате взаимодействия этих акцепторов с предполагаемыми фосфатными радикал-ионами. На основании полученных данных находили относительные константы скорости реакций предполагаемых фосфатных радикал-ионов со спиртами и тиминном или спиртами и НДМА. Относительные

Таблица 2

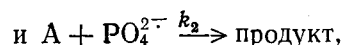
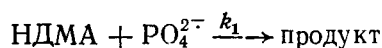
Относительные и абсолютные константы скорости реакций предполагаемых фосфатных радикалионов с НДМА

Второй акцептор	k_2/k_1	$k_1 \cdot 10^{-9}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ [5]
Метанол	0,0057±0,0018	1,75±0,55
2-Пропанол	0,0142±0,0024	1,76±0,30

константы скорости конкурирующих реакций



или



где A — метанол или 2-пропанол, вычисляли, как и в работе [4]. Отношение k_1/k_2 рассчитывали по методу наименьших квадратов на ЭВМ «МИР-1».

Относительные константы скорости реакций предполагаемых фосфатных радикал-ионов с метанолом и тиминном, с 2-пропанолом и тиминном и вычисленные из них абсолютные константы скорости реакций фосфатных радикал-ионов с метанолом и 2-пропанолом (k_2) приведены в табл. 1. При расчете использовали значение k_1 , приведенное в работе [5]:

$$k_{\text{PO}_4^{2-} + \text{тимин}} = (9,6 \pm 1,0) 10^7 \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Константы скорости взаимодействия метанола и 2-пропанола с промежуточными продуктами реакции ионов пероксодифосфата с ионами серебра (I) близки к значениям констант скорости реакций этих веществ с радикал-ионами PO_4^{2-} [5]. Это свидетельствует о том, что при каталитическом разложении пероксодифосфата калия ионами серебра (I) при pH 3 в промежуточных стадиях реакции образуются фосфатные радикал-ионы.

В табл. 2 представлены относительные константы скорости реакций предполагаемых фосфатных радикал-ионов с метанолом и НДМА, с 2-пропанолом и НДМА и вычисленные из них абсолютные константы скорости реакций радикал-ионов PO_4^{2-} с НДМА (k_1) с использованием величин k_2 , приведенных в работе [5]:

$$k_{\text{PO}_4^{2-} + \text{CH}_3\text{OH}} = 1 \cdot 10^7 \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$k_{\text{PO}_4^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Константы скорости k_1 , вычисленные из двух независимых серий опытов с применением в качестве вторых акцепторов метанола и 2-пропанола, близки. Это доказывает, что при каталитическом разложении пероксодифосфата калия ионами серебра (I) при pH 9 в промежуточных стадиях реакции образуются фосфатные радикал-ионы.

Проведенные исследования показывают, что каталитическое разложение пероксодифосфата калия ионами серебра (I) проходит с образованием фосфатных радикал-ионов в широком интервале pH (3—9).

1. Изучение каталитического разложения пероксодисульфата калия ионами серебра (I) методом конкурирующих реакций / В. А. Луенюк-Бурмакина, Г. Г. Лезина, В. Б. Емельянов, С. К. Рубаник. — Укр. хим. журн., 1978, 43, № 10, с. 1044—1046.
2. Хачатурян О. Б., Кравчинский А. П. Изучение анодных процессов и условий образования перекисных соединений в растворах солей фосфорной кислоты. — В кн.: Химия перекисных соединений. М., 1964, с. 162—168.
3. Общий практикум по органической химии. — М.: Мир, 1965. — 678 с.
4. Изучение каталитического разложения перекиси водорода четырехокисью осмия методом конкурирующих реакций / В. А. Луенюк-Бурмакина, Г. Г. Лезина, В. Б. Емельянов и др. — Журн. физ. химии, 1974, 48, вып. 1, с. 197—198.
5. Ross A. B., Neta P. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. — U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Nat. Stand. Ref. Data Ser., 1979, N 65, 1-V, p. 1—55.

Киевский медицинский институт

Поступила
17 мая 1982 г.

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАСТВОРИТЕЛЕМ

В. Т. Грушак, А. М. Сорокинский, С. Т. Зелизна

Экстракция ароматических углеводородов из нефтяных фракций N-метилпирролидоном (N-МП) достигла высокого технологического уровня. Однако теоретическая основа процесса — межмолекулярное взаимодействие растворителя с ароматическими углеводородами, главным образом бициклическими, — изучена недостаточно. Этой теме и посвящена данная работа.

В качестве модельных углеводородов выбраны α -метил-нафталин (α -МН), толуол и бензол. Особое внимание уделено системам с α -МН, типичным представителем бициклической ароматики, присутствующей в средних нефтяных фракциях. В отдельных опытах использовали природную смесь ароматических углеводородов, выделенную хроматографически из тяжелого (A_T) и среднего (A_C) парафинового масла нефти месторождения Долина. Физико-химические константы используемых индивидуальных соединений отвечали литературным данным.

Из большого числа методов исследования межмолекулярного взаимодействия [1] мы применили спектроскопические. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 при толщине слоя 0,2 мм, УФ-спектры — на спектрометре фирмы «Перкин—Эльмер», а ЯМР — на РЯ-2308 с рабочей частотой 60 МГц при 20°, внешним стандартом — тетраметилсианом. Плотность определяли пикнометрически по всему диапазону концентраций.

Необходимость изучения концентрационной зависимости свойств растворов во всем интервале обусловлена ролью формы кривой свойство — состав при оценке взаимодействия компонентов в растворе. В работе [2] показано, что определения химического сдвига в системе фенолы — CCl_4 только при одной концентрации недостаточно. Располагая данными о концентрационном изменении химических сдвигов, можно установить соотношение между формой кривых и способностью изученных соединений к образованию Н-связей.

На изотермах состав — плотность отклонения от аддитивности мало заметны. Поэтому по общепринятой методике [3] были рассчитаны избыточные плотности d^E и объемы V^E (рис. 1). Образование растворов N-МП и α -МН сопровождается увеличением плотности упаковки молекул, уменьшением молярного объема и связанным с этим повышением степени упорядоченности системы (уменьшением энтропии). Экстремумы на изотермах слегка сдвинуты в сторону растворов, богатых