

УДК 541.128.3

Е. Д. Першина, И. В. Алексашкин, С. В. Костык

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

В настоящее время наблюдается тенденция роста заинтересованности многих исследователей к водным растворам пероксида водорода. Данный интерес базируется на близости окислительных механизмов с участием данного соединения к механизмам естественного самоочищения природных водоемов. Исследования в этом направлении показывают, что в процессах самоочищения большую роль играют окислительно-восстановительные превращения с участием H_2O_2 естественного происхождения и ионов металлов переменной валентности [1].

Модель природной воды включает микроводорослевую биоту, которая участвует как в реакциях образования H_2O_2 , так и в его разрушении за счет био- и абиотических восстановителей. Кроме того, обращает на себя факт влияния ионов металлов переменной валентности на реализацию механизмов распада пероксида водорода, что в значительной степени определяет состав и свойства продуктов окисления. Эффективность радикальных процессов самоочищения определяется балансом скоростей накопления в среде восстановителей и свободных радикалов, образовавшихся в процессе распада H_2O_2 [2]. При этом участие тяжелых металлов предполагается только в радикальных процессах, как следствие реализации гомогенно-каталитических механизмов. Молекулярный распад и влияние на него гетерогенно-каталитических эффектов при этом не берутся в учет. Также в данной модели не учитывается влияние водородного показателя, который является одним из основных факторов, регулирующих форму и концентрацию содержания металла, и стабильность H_2O_2 в системе [3].

На основании этого, нами были проведены исследования влияния рН на процессы распада пероксида водорода в системах, содержащих ионы марганца и ионы железа.

Выбор данных ионов осуществлялся не только по принципу их биологической активности, но и учитывалось влияние водородного показателя на форму нахождения данных ионов в растворе, что играет существенную роль на реализацию и течение дальнейших каталитических и окислительно-восстановительных процессов [4]. Выбор диапазонов рН осуществлялся на основе данных о среднестатистических значениях водородного показателя в природных водоемах. На основании этого был выбран диапазон рН: 6-7.

Термодинамические и кинетические исследования при малых концентрациях железа и марганца и низких скоростях реакций, проводились с потенциометрическим контролем. В результате для различных условий протекания реакции (рН, концентраций реагента и катализатора) строились зависимости ЭДС от рН, характеризующие продукты, определяющие потенциал системы в ходе реакции и ее стадийность, а также находились кинетические зависимости «рН – время» и «ЭДС – время», позволяющие судить об относительной длительности характерных стадий реакции.

Концентрация растворов железа (III) и (II) варьировалась в пределах 10^{-2} - 10^{-4} моль/л, а концентрация марганца 10^{-3} - 10^{-4} моль/л, что приближается к условиям природного водоема и водопроводной воды. Концентрация пероксида водорода устанавливалась на уровне 10^{-4} - 10^{-6} моль/л. По данным [1] такие концентрации пероксида водорода применяются в технологиях водоочистки и являются стимулирующими при самоочищении природного водоема.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что окислительно-восстановительная трансформация ионов железа и марганца под влиянием водородного показателя сопровождается агрегатными видоизменениями. Так в области рН 6-7 железо содержится в виде двух основных форм $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Fe^{2+} [5], что соответствует значениям окислительно-восстановительного потенциала 0,2-0,6 В и 0-0,2 В соответственно. Введение в систему пероксида водорода снижает значение водородного показателя относительно исходного в среднем на 0,5 единиц, а значение окислительно-восстановительного потенциала на 0,6-0,2 В, что практически означает преобладание в растворе ионов Fe^{2+} , при этом конечный результат в широком диапазоне исходных концентраций солей железа (10^{-2} до 10^{-4} моль/л) оставался неизменным. Следовательно, при концентрациях пероксида водорода 10^{-5} моль/л в системах, содержащих железо в виде малорастворимых гидроксидов при снижении рН на 0,5 единиц происходит растворение последних, что повышает вероятность реализации процесса распада пероксида водорода по гомогенно-каталитическому механизму с реализацией Фентоновской схемы [6].

Однако следует отметить, в случае снижения исходных концентраций солей железа менее 10^{-5} моль/л вышеописанной зависимости не наблюдалось и изменение значений рН при введении пероксида водорода не приводило к значительным изменениям окислительно-восстановительного потенциала (Рис.1), что подтверждает наличие в системе незначительного количества $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а следовательно и реализацию гетерогенно-каталитических механизмов распада пероксида водорода.

В растворах, содержащих соли марганца при введении пероксида водорода и изменении значений рН на 0,5 происходило резкое смещение окислительно-восстановительного потенциала в отрицательную область (-0,1 В), что предполагает присутствие в системе только нестабильного $\text{Mn}(\text{OH})_2$ [5], который быстро переходит в диоксид марганца, выпадающий в осадок в течение 1-3 минут. При этом снижение исходной концентрации солей замедляло скорость осаждения и при концентрациях ниже 10^{-3} моль/л наблюдалось образование устойчивых (2-3 часа) гидрозолей диоксида марганца с размером частиц 18-20 нм. В этом случае е

реализация гомогенно-каталитического механизма распада перекиси водорода не возможна, и, следовательно, следует учитывать только гетерогенно-каталитический вклад. Однако необходимо учитывать специфику катализатора и отличие его от массивного образца диоксида марганца, где значительный вклад вносит гидродинамика уноса кислородных пузырьков, образующихся в результате поверхностного распада пероксида, что вносит дополнительные стерические трудности в реализацию данного механизма. Но в целом реализуется механизм связанный с образованием ион-радикальных форм молекулярного кислорода [7]. И таким образом в системе повышается количество активных окислителей за счет присутствия атомарного и молекулярного кислорода.

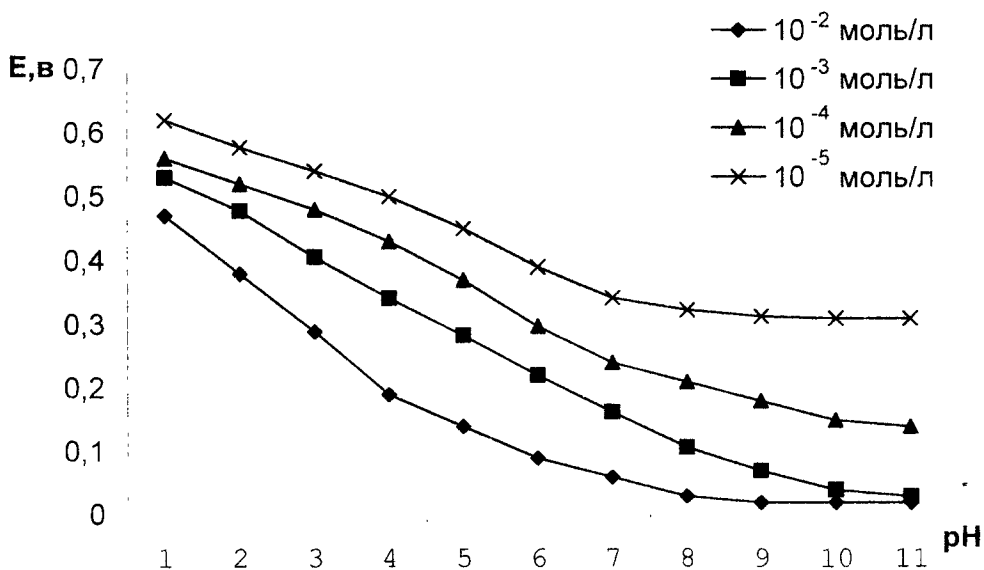


Рис.1 Зависимость электродвижущей силы растворов хлорида железа (III) разной концентрации от pH

В результате проведенных исследований нами был сделан вывод о существенном вкладе гетерогенно-каталитических процессов распада пероксида водорода в системах, содержащих ионы марганца и железа в областях pH 6-7, и как следствие реализация других механизмов окислительной деструкции органических соединений, находящихся в подобных системах. По-видимому, в этих реакциях существенную роль должна играть адсорбция взаимодействующих компонентов на образующихся гидрозолях, как предварительная стадия любого гетерогенно-каталитического процесса. Следствием этого может быть образование совершенно других продуктов окислительной деструкции, чем в реакциях гомогенно-каталитического окисления [8], что в итоге должно привести к изменению токсикологических характеристик системы.

Список литературы

1. Богдановский Г.А. Химическая экология. – М.: Изд-во МГУ, 1994. -237с.
2. Казарновский И.А. О механизме самопроизвольного распада перекиси водорода в водных растворах // Докл.АН СССР.-1975. –Т.221. - № 2.-С.353-356.
3. Nishukawa K., Lin S.H. Quantum mechanical calculation on the decomposition of H_2O_2 //Chem.Phys.Lett.-1988.-V.149. - № 3. – P.243-250.
4. Фиштик И.Ф., Вагаман И.И. Термодинамика гидролиза ионов металлов.-Кишинев:Штиинца,1998. 16с.
5. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник.-М.: Изд-во МГУ,1992.-400с.
6. Нагисв Т.М. Химическое сопряжение. Сопряженные реакции окисления перекисью водорода. -М. Наука,1989. –216 с.
7. Aubry J.M. Search for Singlet Oxygen in the Decomposition of Hydrogen Peroxide by Mineral Compounds in Aqueous Solutions //J.Amer.Chem.Soc.-1985. -V.107. -P.5844-5849.
8. Першина Е.Д., Костык С.В., Грошенко Н.А. Разложение пероксида водорода в водных золях MnO_2 в присутствии поливинилового спирта // Ученые записки Симферопольского госуд. ун-та. - № 7(46). -1998. -С.170-174.

Поступила в редакцию 07.09.2002 г.