

УДК 544.473.039

Е. Д. Першина, И. В. Алексахин, А. И. Стрижевский

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ H_2O_2 В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МЕДИ (II)

Механизмы каталитического распада пероксида водорода в присутствии меди (II) весьма чувствительны к величине pH раствора. Поэтому, несмотря на многочисленные исследования в этой области, полученные результаты весьма неоднозначны и имеют различную трактовку [1]. Кроме того известно, что щелочная среда способствует диссоциации H_2O_2 и росту концентрации HO_2^- -ионов, дестабилизации H_2O_2 в растворе и увеличению доли ион-радикальной составляющей в механизме распада. Некоторое увеличение (до 0,1 моль/л) концентрации OH^- -ионов повышает скорость разложения H_2O_2 , после чего начинается ее спад [2], что может быть связано со сменой механизма распада (снижением роли чисто радикальной составляющей). Это подтверждается в работах [3], где изучен распад H_2O_2 в присутствии ловушек свободных радикалов: реакция протекает наиболее быстро по цепному механизму с участием радикалов HO^{\bullet} , $O^{\bullet-}$ и $O_2^{\bullet-}$ при pH 11,6. В связи с этим изучение кинетических закономерностей процесса каталитического разложения пероксида водорода ионами меди(II) в концентрации, не превышающей 10^{-1} М, при значениях pH от 7 до 12, находящихся в коллоидно-дисперсной и растворимой фазе, а также интерпретация полученных результатов представляет несомненный интерес. А учитывая характер реагента (иона металла), с которым H_2O_2 образует переходный комплекс, можно прогнозировать возможность разрыва O—O связи, то есть соотношение в активных продуктах гидроксильного и супероксидного радикалов. При этом акцепторные свойства перекисных соединений проявляются в результате перехода электронов от реагентов на свободную разрыхляющую p^* -орбиталь перекисной связи. Донорные свойства связаны с возможностью передачи акцепторам с 2p-несвязывающих орбиталей перекисей. Проявление донорных и акцепторных свойств перекисных соединений предлагают считать основой для деления их реакций на два типа [4]. По данной классификации реакции с участием комплексов меди (II) принято относить ко второму типу. Реакции 2-го типа происходят при переходе электрона с несвязывающей p -орбитали перекиси водорода, пергидроксильного иона на свободную орбиталь партнера реакции. Такой акцепторной орбиталью являются d -орбитали соединений переходных элементов. В этих реакциях очень вероятно одноэлектронное восстановление с образованием пергидроксильного радикала. Именно эти пероксокомплексы меди могут быть обнаружены спектрофотометрическим методом и учтены в исследованиях превращений пероксида водорода.

Коллоидные катализаторы, на основе солей меди(II) стабилизированные 0,5%-ным крахмалом, готовили по методике, описанной в работе [5], достоинством которого, является возможность отслеживания его состояния при взаимодействии с H₂O₂ спектрофотометрически: 0.5 г крахмала растворяли в 100 мл горячей воды, прибавляли после охлаждения аликвоту раствора сульфата меди, при интенсивном перемешивании доводили до нужного значения pH. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре «Spesord UV VIS» (ошибка измерения ± 3%). Стабилизированный коллоидный катализатор изучался в УФ области и в видимой области [3]; pH реакционных смесей доводили до нужного значения добавлением рассчитанного количества HNO₃ или NaOH. Измерения pH проводили на pH-метре ELWRO PRLT-517 (Польша) с точностью ± 0,01 ед.

Каталитическую активность форм меди(II) изучали газо-волюмометрическим методом [6]. Скорость разложения пероксида водорода определяли измерением объема выделившегося кислорода во времени ($\Delta V(O_2)/\Delta t$). Результаты измерения объемов кислорода приводили к стандартным условиям с учетом парциального давления насыщенного водяного пара. Процесс проводили в статическом режиме. Эксперимент считали законченным, когда объем выделившегося газа, составлял больше половины теоретически рассчитанного. Предельный объем выделившегося кислорода (V_∞) при полном разложении пероксида водорода рассчитывался по следующей формуле [7]:

$$V_\infty = \frac{C_n \cdot V_n}{2} \cdot 22400, \quad (1)$$

где C_n – концентрация H₂O₂, моль/см³; V_n – объем раствора, вводимый в реакционный сосуд, см³.

Частный порядок по пероксиду водорода в литературных источниках признается равным единице [4-5]; однако картина часто осложняется образованием пероксидных комплексов [8]. Если учесть, что реакция разложения пероксида водорода в области низких концентраций в соответствии с кинетическим уравнением протекает по первому порядку, то скорость разложения можно записать как

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1[H_2O_2], \quad (2)$$

где k_1 – константа скорости [с⁻¹], $[H_2O_2]$ – концентрация пероксида водорода, t – время.

При этом реальное снижение концентрации H₂O₂ считается пропорциональным накоплению кислорода в волюмометрической системе.

В результате эксперимента установлено, что при добавлении H₂O₂ к суспензии катализатора (при pH системы 7-8) наблюдается подкисление реакционной смеси со снижением pH на 0,4-0,5 ед., а к моменту полного разложения H₂O₂ pH раствора приобретает исходное значение. Выходы O₂ соответствовали количеству введенного в систему H₂O₂, что свидетельствует об отсутствии процессов окисления крахмала.

Средние значения констант скоростей реакции разложения пероксида водорода при различных значениях pH, определенные из серии параллельных опытов,

находили в соответствии с кинетическим уравнением реакций первого порядка. Для расчета энергии активации процесса разложения пероксида водорода были измерены константы скорости в диапазоне температур 20-60°C.

Полученные величины констант скоростей (20°C), а также значения энергии активации в зависимости от различных значений pH среды сведены в табл. 1.

Таблица 1.
Величины констант скоростей (20° С) и энергии активации процесса разложения H₂O₂ в присутствии гидроксоформ меди(II)

	FpH					
	7	8	9	10	11	12
k·10 ⁵ (с ⁻¹)	3,4±0,03	9,4±0,04	---	11,9±0,03	---	15,3±0,05
E _a , кДж/моль	63±0,3	66±0,6	---	67±0,3	---	56±0,8
Формы меди(II)	Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺		Cu(OH) ₂		Cu(OH) ₃ ⁻ Cu(OH) ₄ ²⁻	

При анализе полученных результатов на себя обращает внимание факт максимума величины константы скорости реакции (k) разложения пероксида водорода, наблюдаемый с ростом pH от 9 до 12, а также увеличение значения энергии активации реакции при pH 10. При данных значениях pH еще наблюдается преобладание гетерогенной составляющей Cu(OH)₂. Эти результаты указывают на усложнение течения распада за счет участия в реакции различных соединений меди(II).

Таблица 2.
Доли (%) различных форм гидроксокомплексов меди (II) в 0,001 М растворе при pH 5÷10

pH соедин.	5	6	7	8	9	10
Cu ²⁺	99,75	97,5	79,5	24,08	1,2	1,27·10 ⁻²
Cu(OH) ⁺	0,25	2,45	20,0	62,6	30,23	3,2
Cu(OH) ₂	5,48·10 ⁻⁵	5,35·10 ⁻⁵	0,43	13,24	66	71,3
Cu(OH) ₃ ⁻	0	0	0,07	4,8·10 ⁻²	2,4	25,4
Cu(OH) ₄ ²⁻	0	0	0	6,02·10 ⁻⁷	3,02·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻²

Известно, что форма нахождения меди (II) в растворе сильно зависит от величины pH. По литературным данным [9] в 10⁻³ М растворе при определенных значениях pH преобладают следующие соединения, представленные в таблице 2.

В диапазоне pH от 10 основными формами, катализирующими распад пероксида водорода, являются Cu(OH)₃⁻ и Cu(OH)₄²⁻. Кроме того, надо отметить склонность ионов меди (II) в щелочной среде к образованию коллоидно-дисперсных

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ H₂O₂ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МЕДИ (II)

систем достаточно устойчивых во времени. В таблице 2 представлены доли (%) основных гидроксоформ меди(II), рассчитанные для значений pH 5÷10.

Основной вклад в кинетику реакции распада пероксида водорода вносит не гетерогенная, а гомогенная составляющая. И приоритетную роль в данном случае играет концентрация катализатора.

Образование свободных радикалов при каталитическом разложении пероксида водорода обычно устанавливают методом ингибиторов. При наличии свободных радикалов на кинетических кривых появляется период индукции. В наших опытах добавки β-нафтола в концентрации 10⁻⁵ моль/л не приводили к уменьшению скорости реакции, что свидетельствует о преобладании молекулярного механизма реакции.

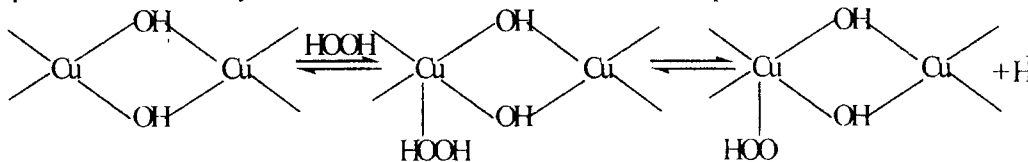
Коллоидный раствор Cu(OH)₂: при pH 7-11 имеет полосы поглощения при 250 (ε = 2500 лмоль⁻¹ см⁻¹) и 720 нм (ε = 40 лмоль⁻¹ см⁻¹) [5]. При добавлении H₂O₂ в количестве 0.001 моль/л независимо от pH появляются новые полосы при 280 и 350 нм. А интенсивность поглощения во всей области спектра существенно увеличивается (рис. 1, кривая 3). После введения H₂O₂ оптическая плотность при 280 нм падает, а при 350 нм растет (кривые 2, 3). Через 10 минут реакции наблюдается резкое понижение оптической плотности раствора. Надо отметить, что в системе, содержащей пероксид водорода, не наблюдается повышение оптической плотности при 540 нм, что свидетельствует об отсутствии полосы поглощения при 720 нм, характерной для иона Cu²⁺, данный факт может свидетельствовать об отсутствии не связанных ионов меди в растворе.

Известно, что в ходе реакции Cu(OH)₂ образует пероксокомплексы состава Cu : H₂O₂ = 1 : 1 и 2 : 1, вполне вероятно, что полосы поглощения, появившиеся при введении пероксида водорода могут соответствовать именно этим пероксокомплексам [10].

Основные реакции механизма распада H₂O₂ в присутствии ионов Cu²⁺ представлены в таблице 3.

В таблице не учитывается образование гидроксоформ меди, пероксокомплексов и других промежуточных соединений, что вносит отклонения в кинетические параметры. По-видимому, именно их присутствие вносит изменения в механизм распада, т.е. возможна смена радикального и ион-радикального механизма на молекулярный.

Гидроксид меди является полимерным соединением, молекула которого представляет собой плоскую цепочку из ионов меди, связанных друг с другом гидроксильными группами. Поэтому первую стадию взаимодействия H₂O₂ с катализатором можно представить как образование пероксида, который, вполне вероятно и дает одну из новых полос поглощения в спектре системы:



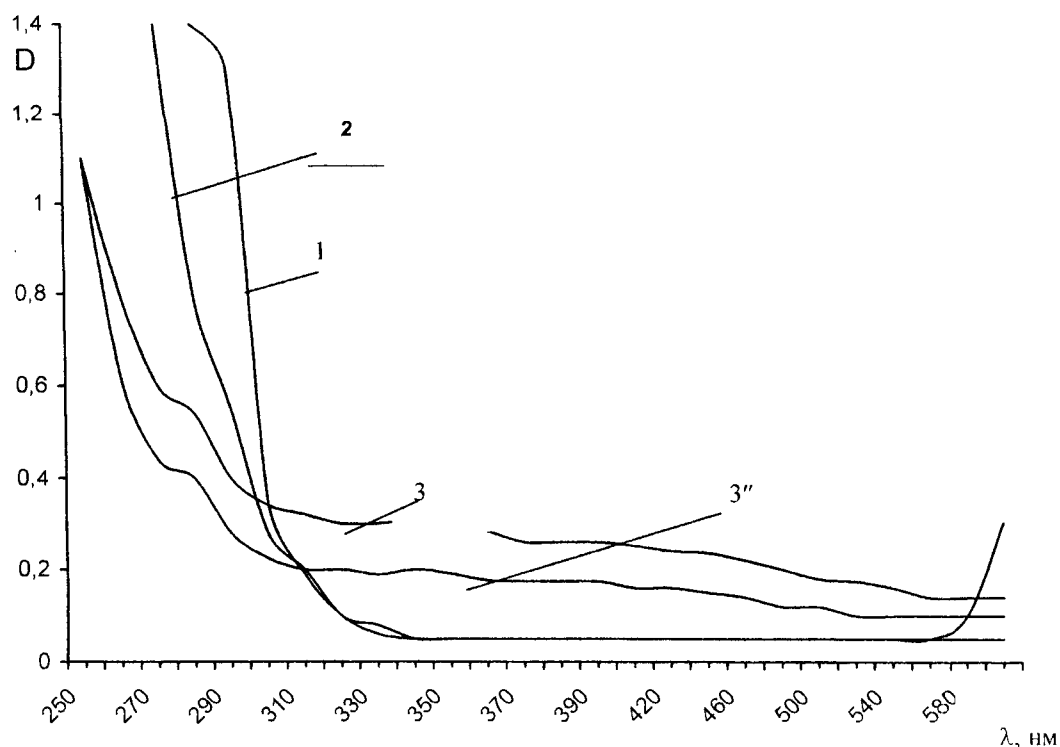


Рис. 1. Спектры поглощения растворов при pH 7-8. $[CuSO_4] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1), $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2), Время реакции, мин: 1 мин (3), 10 мин (3''). Длина кюветы 1 см.

Таблица 3.
Механизм распада пероксида водорода в присутствии ионов меди (II)

№	Реакция	k при 25°C
1	$Cu^{2+} + HO_2^- \rightarrow Cu^+ + HO_2\cdot$	0,47
2	$Cu^{2+} + HO_2\cdot \rightarrow Cu^+ + H^+ + O_2$	$1,2 \cdot 10^8$
3	$Cu^+ + \cdot OH \rightarrow Cu^{2+} + OH^-$	$10 \cdot 10^{10}$
4	$Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + \cdot OH + OH^-$	80
5	$Cu^{2+} + O_2^- \rightarrow Cu^+ + O_2$	$1,8 \cdot 10^9$
6	$Cu^+ + HO_2\cdot \rightarrow Cu^{2+} + HO_2^-$	$4,7 \cdot 10^9$

Выделение иона H^+ (подкисление реакционной смеси), увеличение интенсивности полос поглощения с добавлением H_2O_2 подтверждает данную схему.

Надо отметить, что в отличие от гидроксида железа (III), формально относящегося к той же классификационной группе, после полного разложения пероксида водорода медь остается в двухвалентном состоянии без разрушения гидроксидной структуры, и каталитическая способность меди не меняется. При переходе от аква-ионов меди, как катализаторов, к ее гидроксиду – механизм

реакции разложения пероксида водорода становится не радикальным, а молекулярным.

Не смотря на то, что детали разложения пероксида водорода пока не ясны, результаты экспериментов представляют интерес для уточнения закономерностей распада пероксида водорода в присутствии ионов меди (II).

Список литературы

1. Казарновский И.А. О механизме самопроизвольного распада перекиси водорода в водных растворах // Докл. АН СССР. – 1975. – Т.221. – №2. – С.353-356.
2. Луленок-Бурмакина В.А. Зависимость механизма реакции с участием неорганических перекисей от строения реагирующих веществ / В сб. "Неорганические перекисные соединения". – М.: Наука. – 1975. – С.27-30.
3. Каталитические реакции и охрана окружающей среды / Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. / Отв. ред. Д.Г.Батыр. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 272 с.
4. Химия и технология перекиси водорода. / Под ред. Г.А. Серышева. – Л.: Химия, 1984. – 200 с.
5. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Огородникова О.Л., Пармон В.Н. Роль пероксокомплексов при каталитическом разложении H_2O_2 в присутствии гидроксидов Cu(II) // Кинетика и катализ. - 2000. – Т.41. – №3. – С.366-374
6. Пат. 39623 А Україна, МКИ G01F22/00. Установа для виміру обсягу газу, що виділився. / Костик С.В., Алексашкін І.В., Першина К.Д., Грошенко М.А.– № 2000116399; Заявл. 13.11.2000; Опубл. 15.06.2001. Бюл. №5.
7. Кублановский В.С., Обловатная С.Я. Каталитическая активность синтетических азотсодержащих углей в реакции разложения пероксида водорода // Укр. хим. журн. – 2000. – Т.66. – №1. – С.18-20.
8. Csanyi L.J., Nagy I., Galbacs Z.M., Horvath I. Alkali-Induced Generation of Superoxide and Hydroxyl Radicals from Aqueous Hydrogen Peroxide Solutions // Z.Phys.Chem. (BDR). – 1983. – Bd.138. – S.107-116.
9. Фиштат И.Ф., Ватаман И.И. Термодинамика гидролиз ионов металлов. Кишинев: Штиинца. 1988. – 294 с.
10. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. – М.: Наука. 1983. – 136 с.

Поступила в редакцию 17.04.2002 г.