

УДК 66.092.4:546.215

К.Ю. Кудюков, Ю.П. Кудюков, Н.Ф. Тюпало, А.Н. Кузюков, В.С. Гак,
Т.А. Лищенко

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ
ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ИОНАМИ
ЖЕЛЕЗА(II)

ООО НИПИ «Водоочистные технологии», Технологический институт Восточноукраинского
национального университета им. В. Даля, г. Северодонецк

В работе изучены кинетические закономерности реакции разложения пероксида водорода ионами железа в присутствии ионов металлов главной подгруппы второй группы. Определены константы скорости реакций по пероксиду водорода при различных температурах, рассчитаны энергетические параметры активирования реакции. Высказано предположение, что изменение скорости изучаемой реакции связано с протеканием дополнительных реакций, при этом не происходит изменение механизма процесса.

Как показано в [1] скорость разложения пероксида водорода под воздействием ионов железа(II) заметно изменяется в присутствии ионов металлов второй группы. Она зависит от природы ионов, которые могут как замедлять, так и ускорять реакцию. В настоящей работе приведены результаты проведенных нами исследований влияния температуры на скорость исследуемого процесса и активационные параметры реакций. Предпринята, также, попытка выяснить зависимость найденных параметров от физико-химических констант металлов второй группы и значений окислительно-восстановительных потенциалов изучаемых систем.

Исследования проводились по методике, описанной ранее [1] при температурах 288 К, 293 К, 303 К и 313 К.

На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения концентрации пероксида водорода и их анаморфозы при температуре 293 К из которых видно, что ионы магния и кальция замедляют процесс, а стронция и бария — ускоряют. Линейный характер анаморфоз в координатах $\ln(C_{\phi}/C_0)$ — время, свидетельствует о первом порядке данной реакции. При других температурах кинетические кривые изменения концентрации пероксида водорода и их анаморфозы имеют аналогичный вид.

Константы скорости реакции k определяли по уравнению [2]:

$$k = \tau^{-1} \cdot \ln \frac{C_0}{C_{\tau}}$$

где C_{ϕ} — текущая концентрация, моль/дм³; C_0 — начальная концентрация, моль/дм³; τ — время, с.

Значения констант скоростей реакций и абсолютные погрешности их определения, рассчитанные методом наименьших квадратов [3]

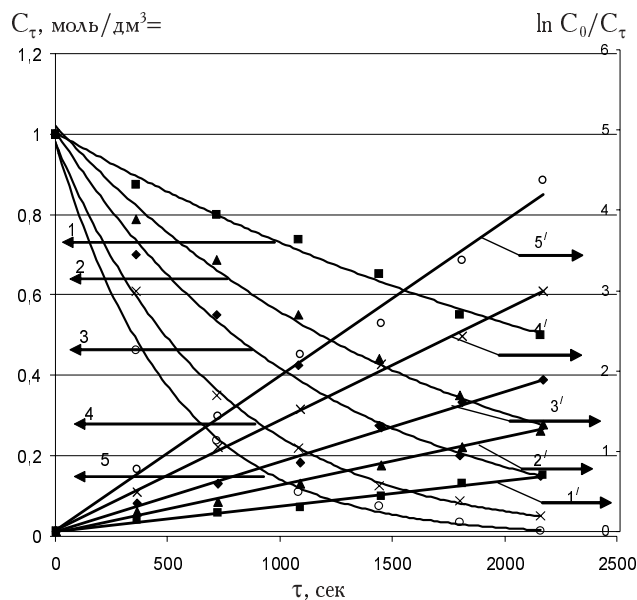


Рис. 1. Зависимость концентрации пероксида водорода от времени (1 — Fe и Mg; 2 — Fe и Ca; 3 — Fe; 4 — Fe и Sr; 5 — Fe и Ba) и соответствующие им анаморфозы (1 — Fe и Mg; 2 — Fe и Ca; 3 — Fe; 4 — Fe и Sr; 5 — Fe и Ba) при температуре 293 К

Влияние температуры на константы скорости разложения пероксида водорода под влиянием ионов железа в присутствии ионов металлов второй группы

Металлы второй группы, использованные в системе	$k_{cp} \cdot 10^5, c^{-1}$			
	288 К	293 К	303 К	313 К
—	6,4±0,1	8,8±0,2	94,4±1,9	172,6±3,9
[Mg ²⁺]	2,4±0,1	3,2±0,2	80,8±2,6	172,4±3,7
[Ca ²⁺]	5,4±0,1	5,8±0,3	87,1±1,5	202,3±5,0
[Sr ²⁺]	7,6±0,1	14,0±1,3	117,6±4,0	222,9±8,6
[Ba ²⁺]	9,6±0,1	19,8±0,8	175,9±3,1	239,2±3,2

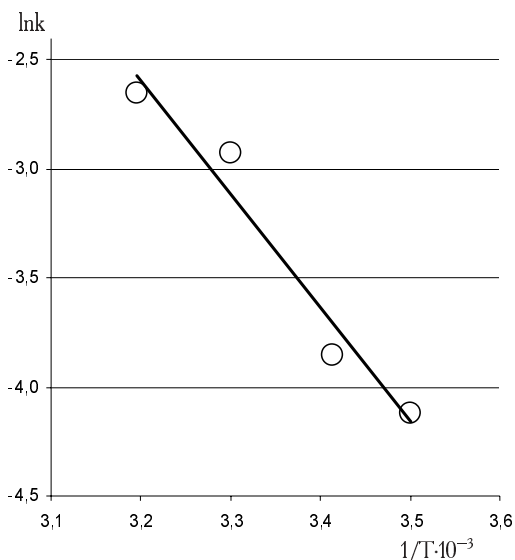


Рис. 2. Аррениусовская зависимость реакции разложения пероксида водорода ионами Fe²⁺ в присутствии Sr²⁺

приведены в табл. 1.

Для примера на рис. 2 приведена зависимость найденных нами констант скорости реакции от температуры в аррениусовых координатах [4] для реакции разложения H₂O₂ ионами железа в присутствии Sr²⁺, по которой определяли энергию активации. Аналогично определяли энергии активации для реакций в присутствии других металлов. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения активационных параметров процесса разложения пероксида водорода ионами железа(II) в присутствии ионов металлов второй группы

№ п/п	Ионы металлов второй группы	Значения показателей	
		E, кДж/моль	lgA (c ⁻¹)
1	—	74,9	-2,750
2	[Mg ²⁺]	151,9	-2,738
3	[Ca ²⁺]	134,9	-2,672
4	[Sr ²⁺]	105,3	-2,634
5	[Ba ²⁺]	94,9	-2,605

Отметим, что константы скорости разложения пероксида водорода ионами железа(II) меньше,

чем ионами железа в присутствии Sr²⁺ или Ba²⁺. Вместе с тем, значения эффективных энергий активации процесса разложения пероксида водорода ионами железа(II) также меньше, чем при использовании железа совместно со Sr²⁺ или Ba²⁺. Поэтому, можно предположить, что ионы металлов второй группы либо изменяют механизм протекающего процесса, либо вызывают протекание дополнительных реакций.

Для выяснения механизма этих реакций нами определены значения электропроводности и окислительно-восстановительных потенциалов рабочих растворов. Значения электропроводности растворов при различных концентрациях CaCl₂, FeSO₄ и их смеси в соотношении 1:1, а также расчет электропроводности смесей растворов, выполненный как среднее арифметическое электропроводности индивидуальных растворов приведены рис. 3. (Измерения выполнены при рН=1,7).

Полученные данные свидетельствуют об аддитивном характере изменения электропроводности растворов этих солей при их смешении, что указывает на отсутствие комплексообразования в исследуемых системах.

Значения окислительно-восстановительных потенциалов рабочих растворов приведены в табл. 3. Измерение потенциалов проводили с

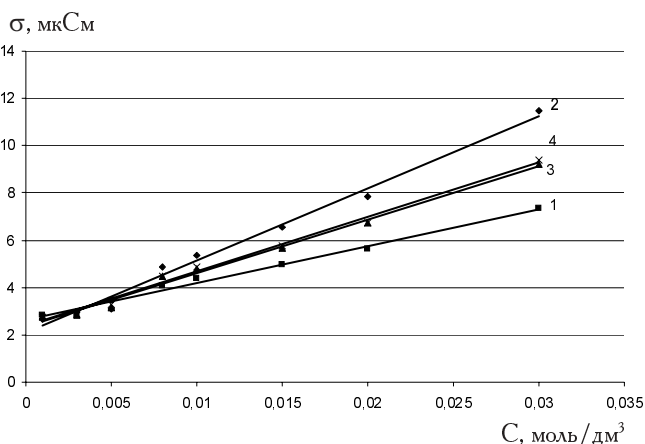


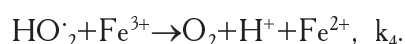
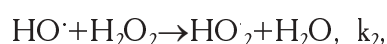
Рис. 3. Электропроводность растворов CaCl₂ и FeSO₄ при различных концентрациях: 1 – FeSO₄; 2 – CaCl₂; 3 – смесь растворов FeSO₄ и CaCl₂; 4 – расчетные значения смесей растворов

Окислительно-восстановительные потенциалы рабочих растворов по отношению к НВП

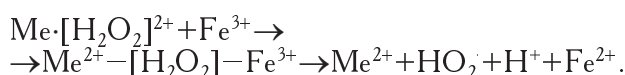
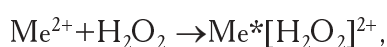
№ п/п	Исследуемый раствор	Значение потенциала при температурах, В		
		293 К	303 К	313 К
1	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$	0,4222	0,4222	0,4222
2	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ba}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$	0,4292	0,4292	0,4292
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	0,4182	0,4182	0,4182

использованием потенциостатического устройства ПИ-2.1А в стандартной электрохимической ячейке. рН всех исследуемых растворов – 1,7. Концентрация пероксида водорода – 1 М, металлов – 0,01 М.

Сравнивая потенциалы системы $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (0,418 мВ) и систем $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ (0,422 мВ) и $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ba}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ (0,429 мВ) можно сделать вывод, что добавление ионов металлов второй группы не изменяет окислительно-восстановительный потенциал системы, а следовательно, можно предположить, и не влияет на механизм процесса. Таким образом, ускорение или замедление исследуемого процесса в присутствии металлов второй группы является следствием протекания дополнительных реакций исходных или промежуточных веществ с указанными металлами. Барбом, Бексенделом и др [5] предложены реакции описывающие процесс взаимодействия пероксида водорода с закисным и окисным железом:



Причем, распад пероксида водорода под влиянием Fe^{3+} , протекает значительно медленнее, чем с Fe^{2+} [5–11]. Однако, в присутствии некоторых веществ [12,13], способных образовывать комплексные соединения с железом, скорость каталитической реакции распада пероксида водорода под влиянием соединений Fe^{3+} резко увеличивается. Возможно, также образование комплексов соединений вводимых металлов с пероксидом водорода, изменяющих условия протекания реакции восстановления Fe^{3+} :



Найденные значения энергии активации, являются эффективными и складываются из энергий

активации процесса взаимодействия пероксида водорода с ионами железа, а также энергии активации процессов протекающих с участием ионов металлов второй группы.

Неизменность потенциалов исследуемых систем при различных температурах, подтверждает адекватность найденных нами значений энергий активаций рассматриваемых процессов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение металлов второй группы в процесс разложения пероксида водорода ионами железа(II) приводит к изменению скорости данного процесса. С увеличением порядкового номера металла в периодической таблице увеличивается значение константы скорости реакции. При использовании ионов Ва или Sr происходит увеличение констант скорости процесса при одновременном увеличении значений энергии активации в сравнении со стандартным процессом. Установлено, что наблюдаемое явление вызвано протеканием дополнительных реакций с участием металлов второй группы. Указанные металлы не образуют комплексных соединений с металлами переменной валентности, используемых в реакциях разложения пероксида водорода, а также не изменяют механизм протекающего процесса, их действие является аддитивным совместно с элементами переменной валентности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинетические закономерности разложения пероксида водорода ионами железа в присутствии ионов металлов второй группы / К.Ю. Кудюков, Ю.П. Кудюков, Н.Ф. Тюпало, В.С. Гак // Вестник Нац. техн. ун-та "ХПИ". – 2006. – № 25. – С3-7.
2. Эмануэль Н.М., Кноре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Выс. шк., 1969. – 131 с.
3. Касандрова О.В., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. – М.: Наука, 1970. – 89 с.
4. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. – М.: Мир – 1966. – 349 с.
5. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I / W.G. Barb, J.H. Baxendele, P. George, K.R. Hargrave // Trans. Faraday Soc. – 1951. – Vol.47. – № 341. – P.462-500.
6. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II / W.G. Barb, J.H. Baxendele, P. George,

- K.R. Hargrave // Trans. Faraday Soc. – 1951. – Vol.47. – № 342. – P.591-615.
7. Баксендаль Дж. Катализ. Исследование гомогенных процессов: Пер. с англ. / Ред. А.А. Баландина, А.М. Рубинштейна. – М.: Изд-во иностр. лит., 1957. – С.96-158.
8. Вейс Дж. Катализ. Исследование гомогенных процессов: Пер. с англ. / Ред. А.А. Баландина и А.М. Рубинштейна. – М.: Изд-во иностр. лит., 1957. – С.159-182.
9. Simon A., Kotschau K. Zur Frage der Eisenaktivitat. V. Mitteilung. Die Benzidinreaktion // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. – 1927. – Bd.164. – № 1/3. – S.101-108.
10. Uber aktives Eisen. VII. Mitteilung. Uber die Ferrisalzkatalase / A. Simon, W. Haufe, Th. Reets, R. Preissier // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. – 1936. – Bd. 230. – № 1/2. – S.129-147.
11. Abel E. The mechanism of the oxalic acid-permanganate reaction and the so-called “active oxalic acid” // Monatsh. – 1952. – Bd.83. – № 2. – S.422-439; 1956. – Bd.87. – № 1. – S.113-119.
12. Wang J.H. Hemoglobin studies. I. Combination of carbon monoxide with hemoglobin and related model compounds // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – Vol.77. – № 18. – P.4715-4719.
13. Jarnagin R.C., Wang J.H. Further studies on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by triethylenetetramine-Fe(III) complex and related substances // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – Vol.80. – № 24. – P.6477-6481.

Поступила в редакцию 20.05.2007