

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ БИХРОМАТА КАЛИЯ

И.И. Юрасова

Glotovaii@mail.ru

Н.И. Юрасов

Д.А. Сулегин

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Получены кинетические кривые процесса разложения пероксида водорода в присутствии бихромата калия с помощью измерения кислотности и объема кислорода. Предложен оригинальный детальный механизм этого процесса. Оценена константа скорости первой стадии процесса разложения. Указана возможность присутствия в системе таких радикалов, как бихромат-анион и хромат-анион, неизвестных ранее. Описаны цикл, обеспечивающий плавное изменение кислотности системы при выделении кислорода, и поддерживающий цикл, в котором выделен молекулярный кислород

Ключевые слова

Пероксид водорода, бихромат калия, кинетика, механизм разложения, константа скорости, гомогенный катализ

Поступила в редакцию 28.03.2016
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016

Пероксид водорода — важнейший продукт химической промышленности. Спектр его применения необычайно широк — от медицины и бытовой химии до металлургии, сельского хозяйства и экологии. Следует отметить важность пероксида, как компонента жидких и твердых ракетных топлив, поскольку это самодостаточное взрывчатое вещество, обладающее большой энергией разложения и экологически безвредными продуктами распада, ценными для систем обеспечения жизнедеятельности человека и безопасными для окружающей среды [1].

Важными особенностями химического поведения пероксида являются высокая специфичность и многообразие механизмов реакций, проходящих с его участием.

При исследовании сверхчистых растворов пероксида водорода с массовыми долями 20, 40, 70 и 90 масс. % [2] скорость разложения не зависит от исходной концентрации пероксида. Реакция разложения точно подчиняется нулевому порядку и не имеет индукционного периода. Однако малейшие примеси, добавленные с водой для разбавления или с другими компонентами, приводят к образованию индукционного периода (начальной стадии процесса, протекающей без выделения кислорода) и изменению скорости разложения в широких пределах [3].

Стабильность пероксида при добавлении к нему кислот, щелочей и солей уменьшается. При этом отмечается аномальная зависимость скорости разложения от концентрации пероксида водорода H_2O_2 , а именно, скорость разложения

повышается тем сильнее, чем ниже концентрация последнего в растворе. При этом при введении кислот природа аниона не влияет на изменение скорости разложения, а определяется исключительно концентрацией протонов [4, 5].

Катионы металлов переходной валентности также ускоряют процесс разложения пероксида водорода. Хроматы и бихроматы тоже катализируют процесс выделения кислорода, хотя механизм разложения при этом не вполне понятен. Полагают, что механизм разложения включает в себя образование перекисного соединения катализатора с дальнейшим его распадом на кислород, воду и исходный анион катализатора [6, 7]. Детальное описание механизма разложения с использованием в качестве катализатора бихромата калия неизвестно, возможно вследствие того, что путь процесса разложения очень специфичен и каждый новый набор исходных реагентов способен кардинально его изменить.

В соответствии с особенностями такого механизма выделенный при каталитическом разложении кислород входит первоначально именно в молекулу пероксида водорода [8].

Вызывает особый интерес разложение концентрированного пероксида, выпускаемого промышленностью серноокислотным способом, и его применение в синтезе известных и новых органических, а также неорганических соединений.

Цель работы — выяснение деталей механизма разложения пероксида водорода с использованием бихромата калия.

Исследовано разложение 50 масс. % пероксида водорода H_2O_2 в присутствии небольших количеств бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Концентрации исходных реагентов в системе после смешения растворов приведены в таблице. Объем реакционной смеси составил 2 мл. Реактор — стеклянный стакан — термостатировали ледяной баней. Температуру контролировали стеклянными термометрами внутри и снаружи реактора. Равномерность охлаждения обеспечивалась магнитным перемешивающим устройством. Температура снаружи составляла $+0,4 \pm 0,2$ °С, внутри — $+1,5 \pm 0,5$ °С. Одновременно в закрытом сосуде того же объема и состава исследуемой смеси контролировали объем выделяющегося кислорода с помощью цифрового датчика объема газа с рабочим диапазоном измерения 0...400 мл и погрешностью измерения ± 5 мл [9]. Кислотность раствора контролировали цифровым рН-метром с диапазоном измерения 0...14, с чувствительностью 0,01 и погрешностью $\pm 0,1$. Продолжительность эксперимента 8 ч.

Исходные концентрации всех компонентов системы

Реагент	Концентрация, моль/л	Количество, ммоль	Примечания
H_2O_2	11,278	22,56	ГОСТ 177–88 Термостатирование при температуре 273 К
$Cr_2O_7^{2-}$	0,088	0,175	Химически чистый; смешивали с водой, термостатировали и добавляли к пероксиду водорода

Реагент	Концентрация, моль/л	Количество, ммоль	Примечания
H ₂ O	31,2	62,40	Дистиллированная
SO ₄ ²⁻	0,003	0,006	По ГОСТ 177–88
H ⁺	0,006	0,012 0,014	Расчет по SO ₄ ²⁻ ; по данным кислотности pH
K ⁺	0,175	0,35	В растворе бихромата

Следует отметить такие особенности этого процесса, как мгновенное изменение цвета системы при смешении реагентов — от оранжевого до фиолетово-коричневого. В конце стадии выделения кислорода цвет системы плавно переходил в желтый. Исходную оранжевую окраску раствор приобретал значительно позднее. Эту стадию процесса зафиксировать не удалось, хотя проведение эксперимента при более высоких температурах (298 К) показало возврат системы к оранжевому цвету.

В ходе разложения пероксида водорода были измерены два параметра: 1) водородный показатель реакционной смеси pH; 2) объем выделяющегося кислорода V_{O₂}. Кинетические кривые процесса разложения пероксида водорода в присутствии бихромата калия приведены на рис. 1, а, начальный участок полученных кривых — на рис. 1, б. Отчетливо наблюдается индукционный период в течение первых семи секунд процесса.

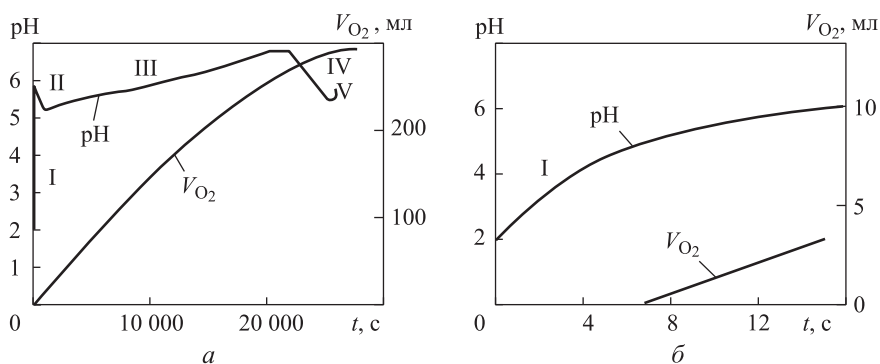
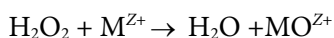
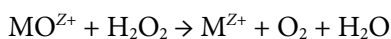


Рис. 1. Кинетические кривые (а) процесса разложения пероксида водорода в присутствии бихромата калия и их начальные участки (б)

Обсуждение результатов. В качестве механизмов, описывающих процесс разложения пероксида водорода, были предложены два варианта: 1) механизм Брея и Горина; 2) механизм Габера и Вейса [9].

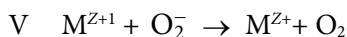
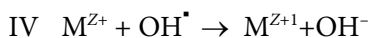
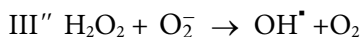
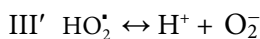
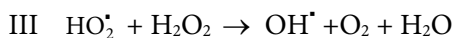
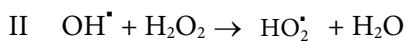
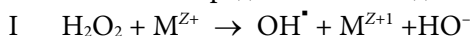
Согласно варианту 1, механизм процесса сводится к следующим элементарным реакциям:





где М — металл переменной валентности.

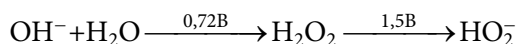
В механизме 2 предполагают стадии



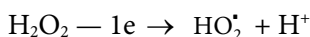
где M^{Z+1} , O_2^- — радикалы.

Изучая механизм 1, можно заметить, что кислотность среды при протекании процессов не изменяется, или изменяется слабо (если учесть процессы гидролиза). В механизме 2 изменение кислотности рН среды должно быть существенным. При этом на стадии I идет увеличение кислотности рН за счет образования гидроксогрупп. Это вполне может удовлетворять участку I на кривой рН (см. рис. 1, а).

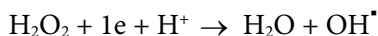
Кроме того, вид первой химической реакции можно спрогнозировать, рассматривая схему Латимера для пероксида водорода в кислой среде [10]:



т. е. пероксид может окисляться по реакции

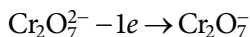


протекающей с понижением кислотности рН, а может восстанавливаться по реакции



приводящей к ее увеличению.

В изучаемой системе начальная стадия (участок I) сопровождается резким увеличением кислотности рН, поэтому именно последнюю реакцию рассматриваем как инициирующую стадию процесса. Восстановительная стадия предполагает и окислительный процесс. С учетом того, что окислить хром Cr (VI) в относительно мягких условиях настоящего эксперимента невозможно, допустим протекание следующей окислительной реакции с участием бихромат-иона:



Суммарная реакция первой стадии процесса может быть записана как



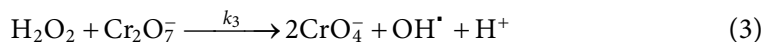
Тримолекулярные элементарные реакции маловероятны. Поэтому первую стадию можно представить в виде двух бимолекулярных реакций, в сумме дающих записанную выше реакцию (0):



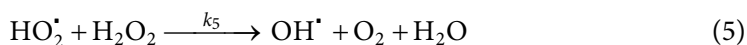
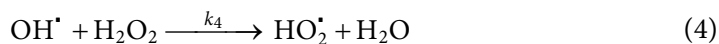
где k_1 , k_2 — константы скорости реакций (1) и (2); Cr_2O_7^- — бихромат анион-радикал. Наличие подобных ион-радикалов отмечено в работах [11, 12]. Косвенным подтверждением существования анион-радикалов в системе пероксид водорода–раствор бихромата может быть наличие спектров электронного парамагнитного резонанса этих растворов [13, 14].

Константа скорости реакции нейтрализации (2) известна, и при температуре 273 К: $k_2 = 9 \cdot 10^9$ л/(моль·с) [15]. Участок I кривой $\text{pH} = f(t)$ соответствует индукционному периоду на кривой выделения кислорода продолжительностью 7 с (см. рис. 1, б). Сделав допущение, что в этот интервал времени протекают только реакции (1) и (2), зная значения pH , оценим константу скорости реакции (1): $k_1 = 10^{-4}$ л/(моль·с). Начиная с восьмой секунды в системе наблюдается выделение кислорода. На кривой pH этому процессу соответствуют участки II–V (см. рис. 1, а).

Снижение скорости возрастания кислотности pH на участке II можно объяснить протеканием процесса взаимодействия анион-радикала бихромата с пероксидом водорода:



Гидроксильный радикал, образующийся в реакциях (1) и (3), накопившись в системе, запускает цикл, приводящий к выделению молекулярного кислорода [9]:

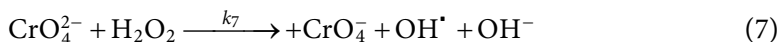


Этот цикл (4), (5) не связан с изменением кислотности pH раствора, и скорее всего, реализуется на участке III кривой pH , когда кислотность системы изменяется незначительно.

Объяснить значительное снижение кислотности pH на участке IV можно, включив в систему уравнений кроме реакции (3) процессы, связанные с взаимодействием хромат анион-радикала с пероксидом водорода:



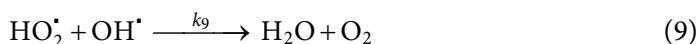
Хромат анион так же, как и бихромат анион, может активно включаться в процесс взаимодействия с пероксидом водорода, образуя свой цикл (реакции (6), (7)).



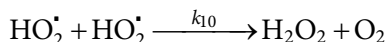
Этот цикл (6), (7), не связанный с выделением кислорода, но протекающий с выделением протонов и гидроксогрупп вполне может влиять на плавное смещение кислотности рН на участке III кривой.

После прекращения выделения кислорода (участок V кривой рН) цвет раствора из коричнево-фиолетового переходит в желтый, что вполне можно объяснить окраской хромат аниона, являющегося одним из компонентов цикла (6), (7). В циклах (4), (5) и (6), (7) выделяются гидроксид- и гидропероксид-радикалы, необходимые для поддержания цикла реакций (4), (5), в котором происходит выделение кислорода.

Обрыв цепи (4), (5) может происходить по следующим реакциям:

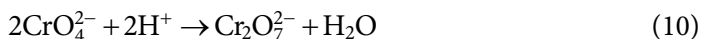


Реакция обрыва цепи с участием двух гидропероксид-радикалов [16]



была исключена, так как не вписывалась в суммарную реакцию (реакция брутто) процесса.

Окончание процесса и превращение хромат аниона в бихромат можно представить в виде общепринятой записи реакции перехода хромат аниона в бихромат анион в кислой среде:



Этому процессу вполне можно поставить в соответствие участок V на кривой рН, хотя реакция (9) не описывает механизма последней стадии.

Перечисленные стадии процесса (реакции (1)–(10)) дают суммарную реакцию брутто:

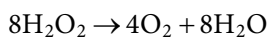


Схема каталитического разложения пероксида водорода бихроматом калия представлена на рис. 2.

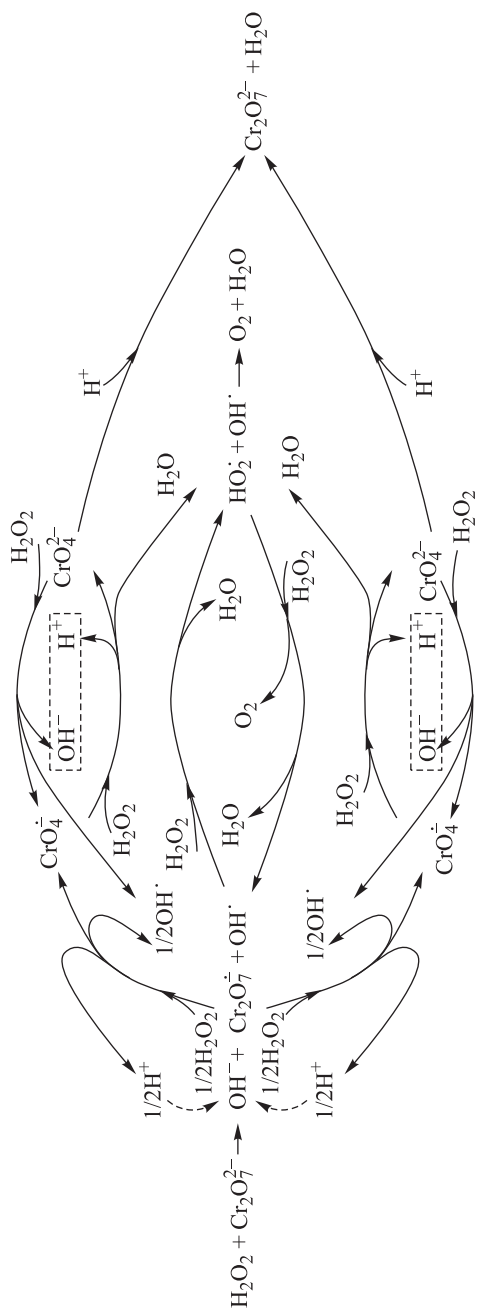


Рис. 2. Схема каталитического разложения пероксида водорода бихроматом калия

Выводы. Получены кинетическая кривая рН процесса разложения пероксида водорода в присутствии бихромата калия и кинетическая кривая выделения молекулярного кислорода. Для первой стадии процесса оценена константа скорости реакции: $k_1 = 10^{-4}$ л/(моль · с) при температуре 273 К. Предложен цикл, обеспечивающий плавное изменение кислотности рН системы. На основании полученных экспериментальных данных построена предположительная детальная схема каталитического разложения пероксида водорода в присутствии бихромата калия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг А.С. Быстрые реакции в энергоемких системах: высокотемпературное разложение ракетных топлив и взрывчатых веществ. М.: Физматлит, 2006. 208 с.
2. Химия и технология перекиси водорода / В.М. Беренблит, В.В. Бурдин и др. / Под ред. Г.А. Серышева. Л.: Химия, 1984. 200 с.
3. Garrido-Ramirez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions // A review 2010 Applied Clay Science. Vol. 47 (3–4). P. 182–192.
4. Yang X.J., Tian P.F., Wang H.L., Xu J.H. Catalytic decomposition of H_2O_2 over Au/Carbon catalyst: A dual intermediate model for the generation of hydroxyl radicals // J. of Catalysis. 2016. Vol. 336. No. 1. P. 126–132.
5. Kremer M.L. The Fenton reaction. Dependence of the rate on pH // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107. P. 1734–1741.
6. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985. 534 с.
7. Ткаченко К.Т., Гончаренко Е.Е., Юрасова И.И. Разложение пероксида водорода бихроматом калия // Труды XX конференции «Химия в нехимических вузах». М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2016. С. 58–60.
8. Joaquin F. Perez-Benito. Iron(III)–hydrogen peroxide reaction: Kinetic evidence of a hydroxyl-mediated chain mechanism // J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108. P. 4853–4858.
9. Коровин Н.В., Камышова В.К., Удрис Е.Я. Общая химия. Лабораторный практикум. М.: Кнорус, 2015. 336 с.
10. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. Справочник. М.: Дрофа, 2008. 686 с.
11. Мартыянов И.Н., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. Фотокаталитическое окисление метилвиологена в водной суспензии TiO_2 в присутствии кислорода и пероксида водорода. Влияние на скорость реакции рН раствора и концентрации H_2O_2 // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 1. С. 83–89.
12. Козлов Ю.Н., Дурова Е.Л., Пурмаль А.П. Метод определения скорости образования сульфатных анион-радикалов, возникающих при термическом гомолизе пероксидисульфата, и изучение их реакционной способности // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 2. С. 169–173.

13. Плисс Е.М., Тихонов И.В., Русаков А.И. Применение спектральных методов для исследования механизма химических реакций. Ярославль: ЯрГУ, 2013. 76 с.

14. Маргулис М.А., Пильгунов В.Н. // Свечение и электризация при течении диэлектрических жидкостей в узком канале // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1585–1590.

15. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н. Химия. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 780 с.

16. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: Академкнига, 2008. 918 с.

Юрасова Инна Игоревна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5).

Юрасов Николай Ильич — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5).

Сулегин Дмитрий Андреевич — студент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Юрасова И.И., Юрасов Н.И., Сулегин Д.А. Исследование процесса разложения пероксида водорода в присутствии бихромата калия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2016. № 5. С. 125–135. DOI: 10.18698/1812-3368-2016-5-125-135

STUDY OF POTASSIUM DICHROMATE-CATALYZED HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION

I.I. Yurasova

Glotovaii@mail.ru

N.I. Yurasov

D.A. Sulegin

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

We performed a study of potassium dichromate-catalyzed hydrogen peroxide decomposition process measuring the acidity and oxygen volume. This article offers a detailed description of the process and its kinetics. We estimated the constant of velocity for the first stage of decomposition. We discovered that it is possible that such radicals as dichromate anion and chromate anion are present in the system. This work describes the cycle ensuring the gradual change of acidity level of the system, and also the supporting cycle to liberate the molecular oxygen

Keywords

Hydrogen peroxide, potassium dichromate, kinetics, decomposition, velocity constant, homogeneous catalysis

REFERENCES

[1] Shteynberg A.S. Bystrye reaktsii v energoemkikh sistemakh: vysokotemperaturnoe razlozhenie raketnykh topliv i vzryvchatykh veshchestv [Rapid reactions in energy absorbing systems: high temperature decomposition of propellants and explosives]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2006. 208 p.

- [2] Berenblit V.M., Burdin V.V., et al. *Khimiya i tekhnologiya perekisi vodoroda* [Chemistry and technology of hydrogen peroxide]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 200 p.
- [3] Garrido-Ramirez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. *A review 2010 Applied Clay Science*, vol. 47 (3–4), pp. 182–192.
- [4] Yang X.J., Tian P.F., Wang H.L., Xu J.H. Catalytic decomposition of H_2O_2 over Au/Carbon catalyst: A dual intermediate model for the generation of hydroxyl radicals. *J. of Catalysis*, 2016, vol. 336, no. 1, pp. 126–132.
- [5] Kremer M.L. The Fenton reaction. Dependence of the rate on pH. *J. Phys. Chem. A.*, 2003, vol. 107, pp. 1734–1741.
- [6] Dolgoplosk B.A., Tinyakova E.I. *Metallorganicheskiy kataliz v protsessakh polimerizatsii* [Organometallic catalysis in polymerization processes]. Moscow, Nauka Publ., 1985. 534 p.
- [7] Tkachenko K.T., Goncharenko E.E., Yurasova I.I. Decomposition of hydrogen peroxide with potassium dichromate. *Tr. XX konf. "Khimiya v nekhimicheskikh vuzakh"* [Proc. XX conf. Chemistry in non-chemical universities]. Moscow, MGTU im. N.E. Bauman Publ., 2016, pp. 58–60 (in Russ.).
- [8] Joaquin F. Perez-Benito. Iron(III)–hydrogen peroxide reaction: Kinetic evidence of a hydroxyl-mediated chain mechanism. *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, pp. 4853–4858.
- [9] Korovin N.V., Kamyshova V.K., Udriš E.Ya. *Obshchaya khimiya. Laboratornyy praktikum* [General chemistry. Laboratory workshop]. Moscow, Knorus Publ., 2015. 336 p.
- [10] Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv. Spravochnik* [The constants of inorganic substances. Reference-book]. Moscow, Drofa Publ., 2008. 686 p.
- [11] Mart'yanov I.N., Savinov E.N., Parmon V.N. Photocatalytic oxidation of methyl viologen in an aqueous suspension of TiO_2 in the presence of oxygen and hydrogen peroxide. The effect of the solution pH and H_2O_2 concentration on the reaction rate. *Kinetics and Catalysis*, 1997, vol. 38, no. 1, pp. 70–76.
- [12] Kozlov Yu.N., Durova E.L., Purmal' A.P. Method for determining the rate of sulfate anion-radical formation in peroxydisulfate thermal homolysis and study of SO_4 reactivity. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 1996, vol. 37, no. 2, pp. 169–173 (in Russ.).
- [13] Pliss E.M., Tikhonov I.V., Rusakov A.I. *Primenenie spektral'nykh metodov dlya issledovaniya mekhanizma khimicheskikh reaktsiy* [Application of spectral methods for chemical reaction mechanism study]. Yaroslavl', YarGU Publ., 2013. 76 p.
- [14] Margulis M.A., Pil'gunov V.N. Luminescence and electrification in a flow of dielectric liquids through narrow channels. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2009, vol. 83, no. 8, pp. 1414–1418.
- [15] Gurov A.A., Badaev F.Z., Ovcharenko L.P., Shapoval V.N. *Khimiya* [Chemistry]. Moscow, MGTU im. N.E. Bauman Publ., 2007. 780 p.
- [16] Temkin O.N. *Gomogenny metallokompleksnyy kataliz. Kineticheskie aspekty.* [Homogeneous metal-complex catalysis. Kinetic aspects]. Moscow, Akademkniga Publ., 2008. 918 p.

Yurasova I.I. — Cand. Sci. (Chem.), Assoc. Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation).

Yurasov N.I. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Professor of Physics Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation).

Sulegin D.A. — student of Physics Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Yurasova I.I., Yurasov N.I., Sulegin D.A. Study of Potassium Dichromate-Catalyzed Hydrogen Peroxide Decomposition. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2016, no. 5, pp. 125–135. DOI: 10.18698/1812-3368-2016-5-125-135