

УДК 541.127

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. А. КАЗАРНОВСКИЙ, Н. П. ЛИПИХИН

О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ СВОБОДНЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ И МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В РАСТВОРАХ

Имеющиеся представления о реакциях свободного гидроксильного радикала весьма противоречивы. Предметом дискуссии был, в частности, вопрос о реакции ОН-радикалов между собой и о механизме образования перекиси водорода ⁽¹⁾. Принятая в радиационной химии воды и водных растворов реакция димеризации $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (механизм I) ⁽²⁾ встретила возражения, так как в газовой фазе установлена реакция диспропорционирования $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ⁽³⁾. Возникает вопрос, нет ли механизма, позволяющего с единой точки зрения охватить явления в газовой фазе и в водных средах. По предлагаемой нами гипотезе образование перекиси водорода из свободных гидроксильных радикалов протекает в основном по уравнениям $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$; $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$; $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ и суммарно $6\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (механизм II) ⁽⁴⁾.

Для проверки этой гипотезы нами исследовались реакции ОН-радикалов между собой и с перекисью водорода в широком интервале концентраций, от чистой воды до 9,3 М раствора перекиси водорода с использованием в качестве источника свободного гидроксила — реакции разложения озонида калия водой $\text{KO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{OH} + \text{O}_2$, протекающей мгновенно и позволяющей получать гидроксил в больших концентрациях. Этот источник имеет то преимущество, что первично не образует других активных частиц, кроме ОН. Экспериментальная методика описана в работе ⁽⁴⁾. Препарат озонида калия представлял собой тонкий порошок с преобладающим размером частиц от 1 до 10 м. Химический состав его был (в процентах): KO_3 87,3; KOH 10,5; H_2O (в виде $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 2,18. Изменение содержания H_2O_2 при внесении навески в ~100 мг KO_3 (~1 ммоль) в воду или раствор перекиси водорода определялось титрованием 0,1 N раствором KMnO_4 . В основных опытах (рис. 1) порошок KO_3 вносился порциями по ~1,5 мг при интенсивном перемешивании. Хронометрирование показало, что такая порция успевала прореагировать менее чем за 1 сек. Вся навеска вносилась 60—70 порциями за 180—200 сек., после чего определялось содержание H_2O_2 . При этом пробы брались весовым методом. Объем исходных растворов был 5 или 50 см³. При изложении результатов опытов представлялось целесообразным ввести величину — степень использования ОН, принимая условно за 100% расход двух молей ОН как на образование, так и на разложение

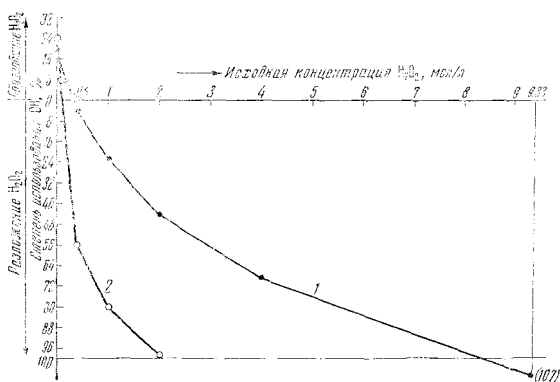


Рис. 1. Реакция KO_3 с водными растворами H_2O_2 (0°). Образование и разложение H_2O_2 действием свободных гидроксильных радикалов. 1 — $V = 5$ см³, $[\text{OH}]_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 2 — $V = 50$ см³, $[\text{OH}]_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$ мол/л

Реакция K_2O_3 с водой: $\text{K}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{OH} \cdot \begin{cases} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2; \text{O}_2; \text{H}_2\text{O} (\alpha) \\ \rightarrow \text{O}_2; \text{H}_2\text{O} (\beta) \end{cases}$

Навеска K ₂ O ₃		Реагент	Т-ра, °C	Количе- ство OH		Колич. об- разовавшейся H ₂ O ₂ , ммол.	Расход OH (ммол.) на об- разование 1 ммоль H ₂ O ₂	Используй- вание OH на об- разование O ₂ и H ₂ O, %	Используй- вание OH на об- разование O ₂ и H ₂ O, %	pH в конце опыта	Примечание
мг	ммол.			ммол.	мол/л						
125,2	1,308	250 см ³ H ₂ O	0	1,308	0,005	0,134	9,76	20,5	79,5	11,0	Перемешивание 400 об/мин. Внесение K ₂ O ₃ под слой воды
83,4	0,836	50 см ³ H ₂ O	0	0,836	0,017	0,090	9,29	21,5	78,5	12,3	Перемешивание 3000 об/мин. • Внесение K ₂ O ₃ на поверхность
102,5	1,02	50 см ³ H ₂ O	0	1,02	0,020	0,046	22,2	9,0	91,0	12,3	Без перемешивания
80,5	0,807	35 см ³ CCl ₄ насыщ. водой	-21	0,81	—	0,01	80,0	2,5	97,5	—	Прибор с магнит- ной мешалкой
119,0	1,253	50 см ³ льда	-78	1,25	—	0,01	117	1,7	98,3	12,4	Навеска K ₂ O ₃ растер- та со льдом; размо- раживание
102,9	1,03	2 см ³ льда	0	1,03	—	0,006	154	1,3	98,7	—	Без перемешивания; навеска K ₂ O ₃ внесена на лед

1 моля H_2O_2 *. При справедливости механизма II расход K_2O_3 на образование 1 моля H_2O_2 должен был бы быть около 6 или более 6 молей K_2O_3 (степень использования $\text{OH} \cdot \leq 33,3\%$), а при справедливости механизма I — около 2 молей (или во всяком случае степень использования $\text{OH} \cdot > 33,3\%$).

Из данных табл. 1 следует, что реакция $\text{OH} \cdot$ -радикалов идет по двум путям: (α) и (β). Путь α, протекающий в объеме раствора, дал на образование 1 моля H_2O_2 расход в 9—10 мол. $\text{OH} \cdot$, что говорит в пользу нашего механизма II. Отклонение найденной на опыте степени использования $\text{OH} \cdot$ -радикалов в 20—22% от теоретически предельной для механизма II в 33,3% объясняется, по-видимому, тем, что часть радикалов HO_2 не используется на образование перекиси водорода, а исчезает по реакции $\text{HO}_2 + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Путь β, идущий на границе фаз с практически нулевым выходом H_2O_2 , протекает, вероятно, по схеме $\text{OH} \cdot + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; $\text{O} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{HO}_2$; $\text{HO}_2 + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ и суммарно $4\text{OH} \cdot = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Из данных рис. 1 ** явствует, что для объема раствора в 5 см³ при переходе от воды к растворам перекиси водорода степень использования $\text{OH} \cdot$ на образование H_2O_2 уменьшается и при $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,32$ мол/л делается равной нулю. При дальнейшем увеличении концентрации исходного раствора H_2O_2 наблюдается уже убыль перекиси водорода, достигающая в пределе ~0,5 моля H_2O_2 на 1 моль K_2O_3 , что соответствует стехиометрии реакции $2\text{OH} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. При этом имеет место практически 100%-е использование $\text{OH} \cdot$ -радикалов на разложение перекиси водорода. Опыты с 0,25 N H_2SO_4 показали, что изучаемая реакция не зависит в широких пределах (или мало зависит) от рН раствора ***. Специальные опыты показали отсутствие цепей в условиях наших экспериментов. Это вытекало из того, что количество разложившейся перекиси водорода было прямо пропорционально навеске K_2O_3 , т. е. величина $\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{K}_2\text{O}_3$ не зависела от навески K_2O_3 .

При количественном рассмотрении взаимодействия K_2O_3 с водой и водными растворами H_2O_2 мы исходили из следующих упрощенных представ-

* Пересчетная формула для степени использования $\text{OH} \cdot$ (в процентах) $y = \frac{2}{x} \cdot 100$, где x — найденный на опыте расход K_2O_3 в молях на образование или разложение 1 моля H_2O_2 .

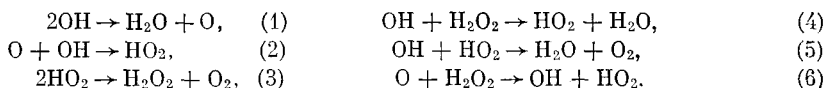
** Подробные табличные данные приведены в работе (4).

*** Ввиду отсутствия надежных данных об электролитической диссоциации $\text{OH} \cdot$ и HO_2 , мы условно принимаем наличие недиссоциированных форм $\text{OH} \cdot$ и HO_2 и в щелочных растворах.

лений. Озонид калия при соприкосновении с водой быстро разлагается по уравнению $\text{KO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{OH} + \text{O}_2$ и в условиях описанных выше опытов образующиеся радикалы OH распределяются по всему объему раствора раньше, чем их количество существенно изменится. Чтобы такое распределение радикалов OH по объему было возможно, их длительность жизни в водном растворе должна быть много больше, чем в газовой фазе. Это повышение стабильности OH -радикалов действительно имеет место (см. ниже). Оно может быть приписано их взаимодействию с водой путем образования водородных связей ⁽⁵⁾.

Благодаря наличию на крупинках порошка озонида калия поверхностной пленки KOH (или $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) естественно принять, что при внесении порошка озонида калия, сначала, например за $\sim 0,1$ сек., достигается равномерное распределение крупинок порошка KO_3 по объему раствора и растворение пленки KOH , после чего происходит реакция $\text{KO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{OH} + \text{O}_2$. При этом максимальный путь выделяемых OH -радикалов для их равномерного распределения резко снижается и делается равным от $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ см вместо нескольких сантиметров при отсутствии пленки KOH . Быстрому распределению OH -радикалов способствует также их диффузия в воде по Гроттусу ⁽⁶⁾, скорость которой по различным оценкам намного больше, чем скорость обычной диффузии ⁽⁷⁾. Для непосредственной проверки сделанного предположения о равномерном распределении OH -радикалов представлялось желательным найти способ оценки исходной концентрации OH -радикалов в объеме раствора и сопоставить найденное значение с вычисленным из вносимой навески KO_3 . Такая приближенная оценка возможна, исходя из того, что в точке пересечения кривых рис. 4 с осью абсцисс скорости образования и разложения перекиси водорода равны. Это приводит к уравнению $k_1[\text{OH}]_0^2 = k_4[\text{OH}]_0 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ и отсюда $[\text{OH}]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / (k_1 / k_4)$. Подставляя для точки пересечения кривой с $V = 5$ см³ значение $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,32$ мол/л и для отношения констант принятое в литературе значение $k_1 / k_4 \approx 100$ ⁽⁸⁾, находим $[\text{OH}]_0 = 0,32 / 100 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л, в близком согласии с вычисленной из навески в 1,5 мг KO_3 величиной $3 \cdot 10^{-3}$ мол/л *. Отсюда вытекает, что предположение о равномерном распределении OH -радикалов является, по-видимому, удовлетворительным приближением. Отсутствие существенных потерь OH -радикалов подтверждается и наблюдаемым для больших концентраций H_2O_2 в исходных растворах практически 100%-м использованием OH на разложение H_2O_2 (рис. 1).

Для вывода количественных отношений мы учитывали из возможных в рассматриваемой системе элементарных реакций следующие:



Все эти элементарные реакции практически необратимы. Их совокупность образует сложную консекитивную радикальную реакцию, в которой OH , H_2O_2 являются исходными, H_2O , H_2O_2 и O_2 конечными, а O и HO_2 промежуточными веществами. На основе этого механизма, принимая, что реакция протекает квазистационарно по отношению к концентрациям промежуточных веществ O и HO_2 , были получены уравнения для изменения состава раствора. При взаимодействии KO_3 с водой найдено

$$[\text{OH}]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_\infty = 6 + 16 / (-1 + \sqrt{1 + 8k_1k_3 / k_5^2}). \quad (\text{A})$$

Здесь $[\text{OH}]_0$ — начальная концентрация гидроксильных радикалов,

* Пользуясь вычисленным из навески KO_3 значением $[\text{OH}]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ мол/л, находим для отношения констант $k_1 / k_4 = 0,32 / 3 \cdot 10^{-3} = 107$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_\infty$ — концентрация H_2O_2 по завершении реакции, k_1 , k_3 , k_5 — константы скорости элементарных реакций (1), (3), (5).

Для реакции KO_3 с растворами H_2O_2 получено *

$$\frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{OH}]_0} = \frac{1}{6} - \frac{2}{9} \frac{k_1 [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{k_1 [\text{OH}]_0} \ln \left(1 + 3 \frac{k_1 [\text{OH}]_0}{k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]_0} \right). \quad (\text{Б})$$

Количества H_2O_2 , образующиеся из каждой порции KO_3 или разлагающиеся при внесении каждой порции KO_3 , складываются, так что уравнения (А) и (Б) могут применяться к суммарному результату опыта.

Уравнение (А) показывает, что при реакции KO_3 с водой отношение $[\text{OH}]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_\infty$, т. е. расход гидроксильных групп на образование одной молекулы перекиси водорода не может быть меньше 6 и не зависит от начальной концентрации OH , что соответствует опытным данным. Из этой независимости вытекает, что экспериментальное значение $[\text{OH}]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_\infty$ может быть использовано для расчета из (А) отношения констант скоростей $k_1 k_3 / k_5^2$ даже в том случае, если предположение о предварительном равновесном распределении OH -радикалов по объему раствора фактически не выполняется строго. При объеме раствора 50 см^3 было получено на опыте $[\text{OH}]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_\infty \approx 8$, что дает $k_1 k_3 / k_5^2 \approx 10$. Подставляя в это уравнение найденное различными авторами значение $k_3 = 1,5 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (9) и используя вывод датских и американских исследователей о практическом равенстве констант k_1 и k_5 (10), а также полученное выше значение $k_1 / k_4 = 107$, находим приближенные абсолютные значения для комнатной температуры:

$$\begin{aligned} k_1 &= k(\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}) = 1,5 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \\ k_5 &= k(\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2) = 1,5 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \\ k_4 &= k(\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2) = 1,4 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \end{aligned}$$

Принятые до сих пор значения констант скорости исчезновения OH -радикалов в воде и констант k_5 и k_4 около $4,0 \cdot 10^9$ и соответственно $4,5 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (8), по-видимому, преувеличены на 3–4 порядка.

Интересно сопоставить новые значения констант скорости реакции между гидроксильными радикалами в водном растворе с константами этой же реакции в газовой фазе (3b). В газовой фазе установлено $(k_1)_g = 1,5 \cdot 10^9$, а в водном растворе мы нашли $(k_1)_{aq} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. В водном растворе реакция протекает в тысячу раз медленнее, чем в газовой фазе. По принятому же до сих пор значению $(k_1)_{aq} = 4,0 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (8), скорость реакции в водном растворе в несколько раз больше, чем в газовой фазе, что явно противоречит свойствам системы $\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$.

Результаты настоящей работы должны привести к критическому пересмотру экспериментального материала по химии гидроксила, а также материальных балансов и механизма радиолиза воды.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
26 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. A. Giguère, I. A. Herman, *Radiation Res.*, Suppl. 1, 149 (1959); A. O. Allen, *Ibid.*, Suppl. 4, 54 (1964). ² A. O. Allen, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*, 1961. ³ а) I. Weiss, *Nature*, 153, 748 (1944); *Disc. Farad. Soc.* 12, 161, 263 (1952); б) K. F. Bonhoeffer, T. Pearson, *Zs. phys. Chem. B*, 14, (1931); в) F. Kaufman, F. Del Greco, IX Symp. on Combustion, 1963, p. 659. ⁴ И. А. Казарновский, Н. П. Липихин, *ЖНХ*, 9, 2662 (1966). ⁵ W. A. Waters, *Disc. Farad. Soc.*, 2, 176 (1947). ⁶ И. А. Казарновский, Н. П. Липихин, М. Р. Тихомиров, *ЖФХ*, 30, 1456 (1956); *Nature*, 178, 100 (1956); *ДАН*, 120, 1038 (1958). ⁷ M. Eigen, *Disc. Farad. Soc.*, 17, 204 (1954). ⁸ L. M. Dorfman, R. F. Firestone, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 18, 182 (1967); L. M. Dorfman, M. S. Matheson, *Progress in Reaction Kinetics*, 3, 239 (1965). ⁹ А. Р. Пикаев, Б. Г. Ершов, *Усп. хим.*, 32, 1427 (1967). ¹⁰ K. Schested, O. L. Pasmussen, H. Fricke, *J. Phys. Chem.* 72, 626 (1968).

* Подробный вывод уравнений (А) и (Б) приведен в работе (4). Там же показано, что вычисленные из (Б) величины находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными.