УДК 66.092.4:546.215

К.Ю. КУДЮКОВ, ООО НИПИ «Водоочистные технологии»,
Ю.П. КУДЮКОВ, докт. хим. наук, ***Н.Ф. ТЮПАЛО***, докт. хим. наук,
В.С. ГАК, СТИ ВУНУ, Северодонецк.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ

В даній роботі вивчалися кінетичні закономірності реакції розкладання пероксида водню іонами заліза у присутності іонів металів другого періоду. Визначені константи швидкості реакції розкладання пероксида водню у присутності різних металів другого періоду. Анаморфози кінетичних кривих показали протікання реакції по першому порядку.

In the given work kinetic laws of reaction of decomposition peroxyd of hydrogen by ions of iron at the presence of ions of metals of the second period were studied. Constants of speed of reaction of decomposition peroxyd of hydrogen at the presence of various metals of the second group are determined. Anamorphozes of kinetic curves have shown course of reaction under the first order.

Разложение пероксида водорода и органических пероксидов ионами (комплексами) металлов переменной валентности является классическим методом генерирования свободных радикалов [1] и широко применяется в процессах радикальной полимеризации алкенов и алкенилсодержащих соединений, в частности, винилацетата [3]. Для этих целей достаточно часто применяют реагент Фентона – систему $Fe^{2+} + H_2O_2$, образование свободных радикалов в которой протекает по реакции [2, 3]:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^{\bullet} + HO^{-} + Fe^{3+} \qquad (1)$$

или реакции железа с органическими пероксидами [4, 5]:

$$HOOR + Fe^{2+} \rightarrow HO^{-} + RO^{\bullet} + Fe^{3+} \qquad (2)$$

где R – H, Alk, Ar, и т.д.

Реакция взаимодействия металла с пероксидом водорода протекает через образование промежуточного комплекса [2]:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow [Fe \cdot H_2O_2]^{2+} \qquad (3)$$

Всем известно промотирующее действие металлов, неспособных высту-

пать в соединениях, более чем в одной степени окисления, в реакциях окислительной полимеризации [4]. Однако, данные о влиянии таких металлов на процессы разложения пероксидов и, в частности, разложения пероксида водорода в современной литературе отсутствуют.

В данной работе определяли скорость разложения пероксида водорода ионами Fe^{2+} в присутствии ионов металлов второй группы: Mg, Ca, Ba, Sr. Ионы Fe^{2+}, вводили в реакцию в виде $FeSO_4$. Концентрация $[Fe^{2+}]$, а также ионов металлов второй группы составляла 0,01моль/дм^3. Разложение пероксида водорода проводили при температуре 20^{o}C. Начальная концентрация пероксида водорода составляла 1 моль/дм^3. Металлы вводили в виде хлоридов. pH поддерживали добавлением HCI до значения 1,7-1,8. На протяжении всего процесса и по окончании реакции реакционный раствор оставался прозрачным, однородным, без включений. Концентрацию пероксида водорода в реакционном растворе определяли перманганатометрически по ГОСТ 177-88 с интервалом в 1 час.

Кинетические кривые зависимости концентрации пероксида водорода от времени представлены на рисунке 1.

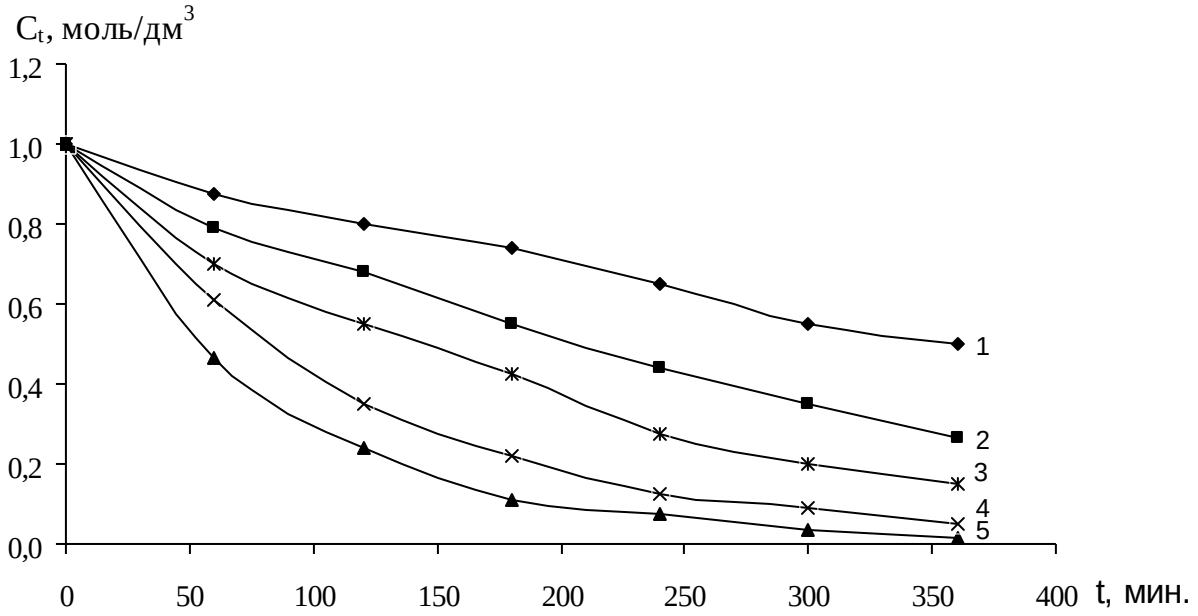

Рис. 1. Зависимость концентрации пероксида водорода от времени:
1- Fe и Mg; 2-Fe и Ca; 3-Fe; 4-Fe и Sr; 5-Fe и Ba

Анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что наличие ионов металлов второй группы оказывает существенное влияние на скорость разложения пероксида водорода металлами переменной валентности.

Определение порядка реакции по пероксиду водорода проводили интегральным методом. Было установлено, что данная реакция имеет первый порядок, о чем свидетельствуют прямолинейный характер анаморфоз кинетических кривых (рис. 2). Расчет констант скорости реакции разложения пероксида водорода проводили по уравнению первого порядка [6]:

$$k = \frac{1}{2} \bullet \left(\ln \frac{Co}{C^2} \right),$$

где k – константа скорости, $с^{-1}$; C^2 - текущая концентрация, моль/дм^3; Со – начальная концентрация, моль/дм^3(1,0 моль/дм^3); τ – время, с.

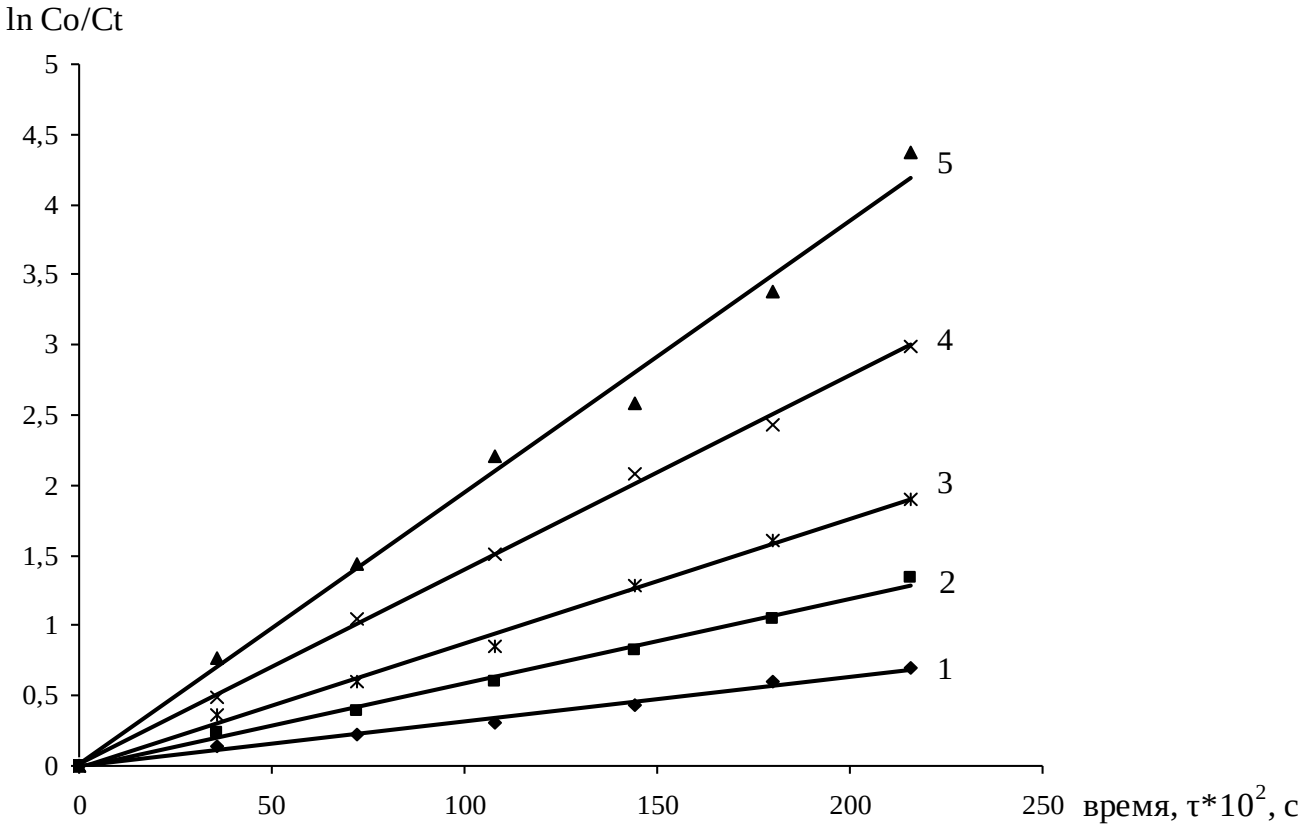

Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых разложения пероксида водорода в присутствии: 1 – Fe и Mg; 2 – Fe и Ca; 3 – Fe; 4 – Fe и Sr; 5 – Fe и Ba в координатах первого порядка

Расчет абсолютных погрешностей определения констант скорости проводили методом наименьших квадратов [7]. Экспериментальные и расчетные данные приведены в таблице.

Таблица

Определение константы скорости реакции разложения пероксида водорода ионами железе в присутствии ионов металлов второй группы.

Время, τ, мин	C, моль/дм^3	Степень пре-вращения, P,%	ln(Co/Cт)	k×10^5, с$^{-1}$	$k_{ср}$×10^5, с$^{-1}$
[Fe^{2+}] = 0,01моль/дм^3					
60	0,70	30,00	0,3567	9,9076	8,804±0,189
120	0,55	45,00	0,5978	8,3033	
180	0,42	57,50	0,8557	7,9228	
240	0,27	72,50	1,2910	8,9652	
300	0,20	80,00	1,6094	8,9413	
360	0,15	85,00	1,8971	8,7830	
[Fe^{2+}]= 0,01моль/дм^3; [Mg^{2+}]= 0,01моль/дм^3					
60	0,8750	12,50	0,1335	3,7092	3,190±0,083
120	0,8000	20,00	0,2231	3,0992	
180	0,7376	26,24	0,3043	2,8175	
240	0,6509	34,91	0,4294	2,9821	
300	0,5500	45,00	0,5978	3,3213	
360	0,5000	50,00	0,6931	3,2090	
[Fe^{2+}] = 0,01моль/дм^3; [Ca^{2+}] = 0,01моль/дм^3					
60	0,7876	21,24	0,2387	6,6307	5,874±0,131
120	0,6800	32,00	0,3857	5,3564	
180	0,5500	45,00	0,5978	5,5355	
240	0,4400	56,00	0,8210	5,7013	
300	0,3500	65,00	1,0498	5,8323	
360	0,2626	73,74	1,3369	6,1896	
[Fe^{2+}] = 0,01моль/дм^3; [Sr^{2+}] = 0,01моль/дм^3					
60	0,6100	39,00	0,4943	13,7305	14,028±0,159
120	0,35	65,00	1,0498	14,5809	
180	0,22	78,00	1,5141	14,0197	
240	0,125	87,50	2,0794	14,4406	
300	0,0876	91,24	2,4344	13,5247	
360	0,050	95,00	2,9957	13,8691	
[Fe^{2+}] = 0,01моль/дм^3; [Ba^{2+}] = 0,01моль/дм^3					
60	0,4626	53,74	0,7708	21,4109	19,802±0,406
120	0,2376	76,24	1,4370	19,9579	
180	0,1100	89,00	2,2073	20,4377	
240	0,0750	92,50	2,5903	17,9880	
300	0,0340	96,60	3,3814	18,7855	
360	0,0126	98,74	4,3703	20,2330	

Данные, приведенные в таблице свидетельствуют, что скорость разложения пероксида водорода ионами Fe^{2+} довольно высока, и константа составляет величину (8,804±0,189) c^{-1}. Введение солей Ca и Mg снижают скорость разложения пероксида водорода в 2-2,5 раза. Соли таких металлов, как Sr и Ba в значительной мере активизируют процесс распада пероксида водорода и их константы скорости имеют значения в 2-2,5 раза выше, чем при использовании для разложения только железа.

Список литературы: **1**. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И.* Генерирование свободных радикалов и их реакции. - М. Наука,1982, 254с. **2.** *Денисов В.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. – Наука, 1971, 712с. **3.** *Багдасарян Х.С.* Теория радикальной полимеризации. – М. Наука, 1966, 300с. **4.** *Соломон Д.Г.* Химия органических пленкообразователей – М. Химия, 1971, 320с. **5.** Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры. – М. Химия, 1977, 232с. **6.** Эмануэль Н.М., Кноре Д.Г. Курс химической кинетики. – М. Высшая школа, 1969. 131с. **7**. Касандрова О.В., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. – М. Наука, 1970.

Поступила в редколлегию 3.08.06

УДК 666. 1/2

Н. П. СОБОЛЬ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», Харьков
О. В. СОБОЛЬ, канд. физ.-мат. наук**,** НТУ «ХПИ», Харьков
М. А. СВЕТЛИЧНЫЙ, студент, НТУ «ХПИ», Харьков

НАНОПОКРЫТИЯ ИЗ TiB_2, НАНОСИМЫЕ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ НА ЛИСТОВЫЕ СТЕКЛА

Наведено нові напрямки використання скломатеріалів підвищеної міцності. Показано, що у будівництві найбільш перспективним способом зміцнення поверхні скла є нанесення модифікаційних плівок з високими фізико-механічними показниками, зокрема на основі дибориду титана. Встановлено оптимальну товщину покриття із TiB_2, що дозволяє підвищити міцність листового скла та використовувати його в якості конструкційного елементу для будівництва. Визначено, що при нанесенні покриття декілька змінюються оптичні показники, однак в залежності від галузі використання вони знаходяться в межах, зазначених в ДСТУ.

The new area use of glasses is present. It is show that the most outlook method of creature strong glasses is drift cover on the surfaces of glass, in particular from TiB_2. The thickness of layer cover from TiB_2 is defined. Established, that this method can be used for building technology. Thus the optical indexes are a