

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ СМОЛЫ КУ-2 В Н—ФЕ-ФОРМЕ

Г. П. Шпата, И. А. Тарковская

Использование сорбированных ионов для ускорения реакций представляет существенный интерес. В работах [1—4] показаны особенности и различия в действии растворенных и сорбированных на различных ионообменниках ионов железа и меди на ускорение или замедление протекания некоторых окислительно-восстановительных реакций.

Известно, что на каталитическую активность растворенных ионов влияет ряд факторов, например pH среды, комплексообразование, природа поверхности носителя и др. При этом, в частности, реакция разложения H_2O_2 в присутствии ионов железа (III) весьма сильно зависит от pH среды [5, 6]. Вместе с тем в работах [1, 2, 4] было обнаружено практически полное отсутствие каталитического действия у ионов железа (III) в реакции разложения перекиси водорода, сорбированных сульфосмолой. Интересно было исследовать влияние pH на изменение катализа разложения H_2O_2 в присутствии H—Fe-форм катионита КУ-2.

Для оценки влияния pH среды на протекание каталитической реакции разложения H_2O_2 в присутствии смолы КУ-2×8 в H—Fe-форме использовали образец смолы, сорбировавший ионы железа при pH 1,5 в количестве 16,46 мг на 1,0 г сорбента. Его каталитическое действие в реакции разложения перекиси водорода изучено при pH 1,5; 4; 7; 9; 10; 11; 12. Указанные значения pH соответствуют начальному состоянию среды. Нужные значения pH создавали добавлением в раствор перекиси водорода азотной кислоты или едкого натра. Величины pH растворов измеряли стеклянным электродом с использованием потенциометра ЛПУ-01. Во всех опытах определяли также и равновесное значение pH. Результаты опытов представлены в табл. 1, 2.

Было обнаружено, что в процессе разложения перекиси происходит подкисление раствора. При этом также изменялся и ионный состав внутри смолы, что учитывалось при анализе опытных данных. Опыты показали, что разложения H_2O_2 в присутствии смолы КУ-2 в Fe-форме при начальных pH от 1,5 до 10 практически не происходило. В этом случае смола была в смешанной Na—H—Fe-форме, так как содержание в ней ионов Na^+ составляло 0,5, ионов Fe (III) — 0,28, ионов H^+ — 2,56 мг·экв/г. Как известно [1, 2], смола в смешанной Na—H—Fe-форме даже с меньшим содержанием ионов водорода в фазе смолы не катализировала изучаемую реакцию. Небольшое увеличение количества разложившейся перекиси водорода при pH_{нач}, равном 10, по сравнению

Таблица 1

Разложение H_2O_2 смолой КУ-2 в H—Fe(III)-форме при pH_{нач} от 1,5 до 10,0 ($m=0,5$; $V=25$ мл H_2O_2 с массовой долей 1%; $T=293$ К)

Время, с	Массовая доля разложившейся H_2O_2 , %				
	Смола в H—Fe-форме		Смола в Na—H—Fe-форме		
	pH _{нач} 1,5; pH _{равн} 1,3	pH _{нач} 4,0; pH _{равн} 3,2	pH _{нач} 7,0; pH _{равн} 3,8	pH _{нач} 9,0; pH _{равн} 3,8	pH _{нач} 10,0; pH _{равн} 4,0
300	0,40	0,88	1,00	1,10	2,80
600	0,80	1,74	1,80	2,00	3,60
1200	1,30	2,47	2,60	2,70	5,00
1800	1,70	2,83	3,10	3,30	5,32
2400	2,20	3,20	3,50	3,60	5,50
3000	2,50	3,32	3,65	3,70	5,81
3600	2,90	3,50	3,80	3,80	5,90

Таблица 2

Разложение H_2O_2 смолой КУ-2 и в растворе при $pH_{\text{нач}} = 11$ и 12 ($m = 0,5$ г; $V = 25$ мл H_2O_2 с массовой долей 1%; $T = 293$ К)

Время, с	Массовая доля разложившейся H_2O_2 , %				
	$pH_{\text{нач}} = 11,0$; $pH_{\text{равн}} = 10,5$		$pH_{\text{нач}} = 12,0$; $pH_{\text{равн}} = 11,8$		
	Смола в Na—Fe-форме	Смола в Na-форме	Смола в Na—Fe-форме	Смола в Na-форме	Гомогенные условия с Fe^{3+}
300	10,06	9,80	18,70	8,90	32,45
600	16,80	12,80	40,75	12,70	47,58
1200	32,10	17,30	63,40	18,30	69,30
1800	41,50	21,35	74,40	25,86	83,45
2400	48,98	24,95	86,60	32,94	91,74
3000	60,00	32,80	93,70	36,60	94,30
3600	66,33	37,33	98,10	39,35	96,87

с pH менее 10 связано с разложением самой перекиси водорода в щелочной среде. В опытах с $pH_{\text{нач}} = 11$ ($pH_{\text{равн}} = 10,5$) наблюдалось существенное ускорение реакции (см. табл. 2). Смола в этом случае была в Na—Fe-форме. Для сравнения были поставлены параллельные опыты со смолой КУ-2 в Na-форме без железа. Сравнивая данные табл. 2 и табл. 1, можно заметить, что смола в Na-форме катализирует разложение H_2O_2 значительно лучше, чем смола в H-форме. Однако это вызвано, видимо, не каталитическими свойствами смолы в Na-форме, а тем, что в указанной среде быстрее разлагается сама перекись водорода [5].

Самое интенсивное разложение H_2O_2 в присутствии смолы КУ-2 в Na—Fe-форме наблюдалось при $pH_{\text{нач}} = 12$ ($pH_{\text{равн}} = 11,8$) (см. табл. 2). Как показало сопоставление, при $pH = 12$ каталитическое действие ионов железа, сорбированных смолой, приближается к каталитическому действию ионов железа в гомогенных условиях в среде с $pH = 12$, то есть в этих условиях уже не наблюдается ингибирующего действия смолы.

Можно предположить, что увеличение каталитического действия ионов железа, сорбированных смолой в сильнощелочной среде (при $pH = 12$) связано с образованием $Fe(OH)_3$ или феррат-ионов FeO_4^{2-} . В пользу такого предположения говорят некоторые косвенные данные, известные из литературы. Так, авторы работы [7] при изучении разложения H_2O_2 в гомогенных условиях в сильнощелочной среде в присутствии солей железа нашли, что каталитическим действием обладает железо в форме феррата FeO_4^{2-} . В то же время в работе [8] отмечается, что каталитической активностью может обладать железо в форме $Fe(OH)_3$, если его применять в качестве реагента на носителях типа $Co(OH)_2$ или $Cu(OH)_2$. Естественно, что ни феррат-ионы, ни тем более гидроксид железа не связаны химически с сульфокатионитом. Видимо, поэтому их действие в присутствии и в отсутствие смолы почти не отличается. Таким образом, наиболее вероятно предположить, что ингибирующее действие смолы КУ-2 (резкое уменьшение активности ионов, сорбированных сульфосмолой) обусловлено связыванием ионов железа (или других ионов) в каталитически неактивную форму.

1. Шпота Г. П., Тарковская И. А., Стражеско Д. Н. Сравнительное исследование каталитической активности ионов железа, сорбированных окисленным углем и сульфокатионитом КУ-2, в реакции разложения перекиси водорода.— Укр. хим. журн., 1974, 40, № 5, с. 698—702.
2. Шпота Г. П., Тарковская И. А., Стражеско Д. Н. О каталитической активности ионов железа (III), сорбированных сульфокатионом КУ-2, в реакции разложения перекиси водорода.— Там же, 1976, 42, № 6, с. 584—587.
3. О каталитической активности ионов меди, сорбированных окисленным углем и сульфокатионом КУ-2, в некоторых окислительно-восстановительных реакциях / Г. П. Шпота, И. А. Тарковская, В. Н. Багмет, Д. Н. Стражеско.— Каталит и катализаторы, 1976, вып. 14, с. 49—53.
4. Шпота Г. П., Тарковская И. А., Грингауз Э. Б. Стабилизирующее действие и химическая устойчивость смол в пергидроле.— Укр. хим. журн., 1983, 49, вып. 2, с. 214—217.

5. Шамб У., Сеттерфилл Ч., Вентворт Р. Перекись водорода.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 572 с.
6. Баксендал Дж. Каталитическое разложение H_2O_2 в гомогенных растворах.— В кн.: Катализ : Исслед. гомог. процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 122, 142.
7. Johnson V. L., Robertson A. C. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric salts.— J. Amer. Chem. Soc., 1923, 45, N 11, p. 2493—2503.
8. Яцмирский К. Б. Кинетические методы анализа.— М.: Химия, 1967.— 199 с.

Киев. мед. ин-т,
Ин-т физ. химии АН УССР, Киев

Поступила 06.06.84

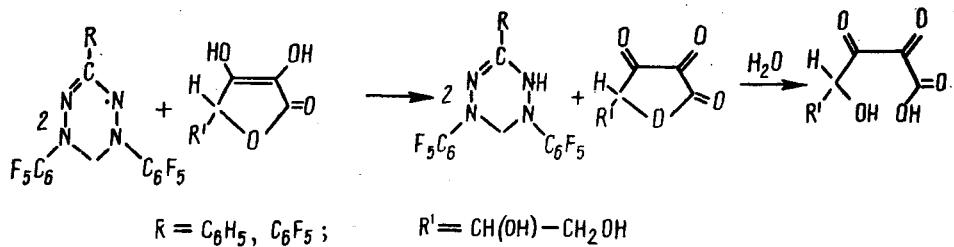
УДК 547.883+577.164.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЕРДАЗИЛОВ С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н. И. Буряк, О. М. Полумбрік, А. А. Ясников

Важнейшей каталитической функцией L-аскорбиновой кислоты, как витамина С в биологических системах, является способность к обратимым окислительно-восстановительным превращениям, сопровождаемым переносом атомов водорода к соответствующим акцепторам, в качестве которых могут выступать свободные радикалы. При этом аскорбиновая кислота (АК) превращается в дегидроаскорбиновую кислоту. В связи с использованием стабильных радикалов в качестве спиновых меток интересны их реакции с соединениями, имеющими биологическое значение, в частности с АК. Отмечено, что 2,4,6-три-третбутилфенокси, нитроксили и перхлортифенилметил реагируют с АК, образуя соответствующие лейкоформы [1—3]. Трифенилвердазил является перспективным жирорастворимым зондом [4]. Известно [5], что зеленый раствор трифенилвердазила в бензоле обесцвечивается в присутствии АК. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал АК в воде составляет 0,4 В, поэтому можно ожидать, что она будет легко реагировать с вердазилами (для трифенилвердазила нормальный окислительно-восстановительный потенциал в ацетонитриле составляет около 0,38 В [6]).

В настоящей работе изучена реакция пентафтторфенилсодержащих вердазильных радикалов [7] с АК в среде органических растворителей. В этаноле, метаноле, смеси тетрагидрофуран — вода (10 : 1) взаимодействие пентафтторфенилвердазилов с АК протекает согласно схеме



В результате реакции количественно образуется пентафтторфениллейковердазил и дегидроаскорбиновая кислота, которая вследствие раскрытия лактонового кольца в присутствии воды превращается в 2,3-ди-кетогулоновую кислоту. Более глубокого окисления АК до трионовой, винной или щавелевой кислоты не происходит.

При использовании 2,4,6-три(пентафтторфенил)вердазила или 2,4-ди(пентафтторфенил)-6-фенил-вердазила (Y') стехиометрия реакции (I) в спирте строго равна $[Y']/[AK] = 2 : 1$, что позволяет фотометрически титровать АК*. Растворы АК вплоть до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л хорошо титруются указанными вердазильными радикалами. Для получения надежных результатов использовали свежеприготовленные растворы АК (чис-

* Для трифенилвердазильного радикала реакция с АК в спирте равновесна, и хотя равновесие сильно сдвинуто вправо, для титрования небольших количеств АК этот радикал непригоден.