

В литературе имеются немногочисленные исследования, проведенные в области определения кинетических закономерностей взаимодействия металлического молибдена с перекисными соединениями, такими как пероксид водорода, гидропероксид изопропилбензола [1] и гидропероксид этилбензола [2, 3].

Задачей данной работы является изучение взаимодействия металлического молибдена с пероксидом циклогексанона (ПЦГ) в среде алифатического спирта с целью определения кинетических и активационных параметров реакции.

Экспериментальная часть В качестве исходных реагентов для кинетических исследований использовали порошковый металлический молибден (ТУ 48-19-316-92) и пероксид циклогексанона (1,1'-диокси-дициклогексилпероксид). Пероксид циклогексанона получали по методике [4] путем взаимодействия циклогексанона с водным раствором пероксида водорода. Выделенный из реакционной смеси ПЦГ сушили на воздухе до постоянного веса.

Экспериментальное исследование кинетики взаимодействия молибденового порошка с пероксидом циклогексанона проводили в среде этилового спирта (ГОСТ 18300-87) при различных начальных концентрациях пероксида циклогексанона (0,17-0,42 моль/л) и загрузках порошка металлического молибдена (0,1 - 0,3 г-ат/л). Температурная зависимость изучалась в интервале температур 30-60°C. Постоянство температуры ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) поддерживали с помощью термостата. За ходом реакции следили по изменению текущих концентраций пероксида циклогексанона и растворенного молибдена.

Содержание растворенного молибдена определяли ванадатометрией [5], а концентрацию пероксида циклогексанона - методом йодометрического титрования [6]. Кинетические кривые распада пероксида циклогексанона и накопления молибдена аппроксимировали полиномом третьей степени.

Начальные скорости распада ПЦГ и накопления молибдена определяли [7] дифференцированием $W = d[\text{ПЦГ}]/dt$ и экстраполяцией $W_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} W$.

Результаты и обсуждение При взаимодействии металлического молибдена и пероксида циклогексанона протекает достаточно много реакций, но основные - это растворение металлического молибдена и распад пероксида циклогексанона.

Для определения влияния различных факторов на исследуемую реакцию была изучена зависимость скорости распада ПЦГ и растворения молибдена от температуры, а также от начальной концентрации пероксида циклогексанона и начальной загрузки порошка металлического молибдена. 1 2 3 4

Рис. 1 - Кинетические кривые накопления Мо в растворе при разных температурах: 1 - 60°C, 2 - 50°C, 3 - 40°C, 4 - 30°C; (растворитель - этанол, $[\text{ПЦГ}]_0 = 0,25$ моль/л, загрузка Мо - 0,20 г-ат/л) Из рисунка 1 видно, что с повышением температуры скорость накопления растворенного молибдена значительно увеличивается. Так, при температуре 60°C кинетическая кривая выходит на плато за 30 минут, при температуре 50°C - за 60 минут, а при температурах 40°C и 30°C на плато не выходит даже через 90 минут. На рисунке

2 (кривая 5) показана зависимость распада ПЦГ в условиях отсутствия металлического Мо, из которого следует, что разложение пероксида циклогексанона при температурах проведения эксперимента (60°C и ниже) не происходит. Разложение ПЦГ с повышением температуры опыта ускоряется (рис.2) и протекает по кинетическому уравнению реакции первого порядка. Первый порядок подтверждается из зависимости $\ln W$ от $\ln[\text{ПЦГ}]_0$, тангенс угла наклона которой близок к единице. Рис. 2 - Кинетические кривые расходования ПЦГ при разных температурах: 1 - 60°C, 2 - 50°C, 3 - 40°C, 4 - 30°C, 5 - 60°C в отсутствии Мо (растворитель - этанол, $[\text{ПЦГ}]_0 = 0,25$ моль/л, загрузка Мо - 0,20 г-ат/л) По температурному ходу начальных скоростей (рис.3) рассчитали параметры уравнения Аррениуса. 2 1 Рис. 3 - Температурная зависимость начальной скорости накопления Мо (1) и расходования ПЦГ (2) в координатах Аррениуса Получены следующие выражения: для скорости накопления молибдена $W_{\text{Мо}} = 1,1 \cdot 10^5 \exp(-56,76 \cdot 10^5/RT)$, для скорости расходования ПЦГ $W_{\text{ПЦГ}} = 7,06 \cdot 10^6 \exp(-65,45 \cdot 10^5/RT)$. В обоих уравнениях предэкспоненциальные множители включают концентрации реагентов, величину поверхности порошка металлического молибдена и т.д., так что являются величинами эффективными. Найденные энергии активации накопления Мо и распада ПЦГ оказались близки, что свидетельствует о том, что продукт образуется и реагенты расходуются в первом звене цепи последовательных реакций, а не параллельно, когда на каждом пути могут быть лимитирующие скорость стадии. Зависимость скорости накопления растворенного Мо в смеси от начальной загрузки порошка металлического Мо имеет линейный характер (рис.4), что свидетельствует о первом порядке реакции. Рис. 4 - Зависимость скорости накопления Мо в реакционной смеси от начального содержания Мо (растворитель - этанол, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{ПЦГ}] = 0,25$ моль/л) Первый порядок реакции доказывает и линейная зависимость $\ln W_0 = f(\ln[\text{Мо}]_0)$, тангенс угла наклона которой практически равен единице. При сравнении приведенных выше кинетических параметров с данными, полученными при изучении взаимодействия металлического молибдена с 30%-ым водным раствором пероксида водорода [1], найдено, что порядки по реагентам, как и в нашем случае, близки к единице, однако скорости накопления Мо в растворе и распада H_2O_2 выше, чем для ПЦГ (табл. 1). Таблица 1 - Активационные параметры взаимодействия молибдена с окислителями

Окислитель	Расходование окислителя E_a , кДж/моль	Накопление молибдена в растворе E_a , кДж/моль	H_2O_2	ПЦГ
	81,80	65,45	107,8	56,76

Отмечено, что по завершении реакции раствор приобретает ярко-синюю окраску, что свидетельствует об образовании молибденовой сини, которая содержит атомы молибдена в степени окисления Мо+5 и Мо+6, каждый из которых связан с 5-6 атомами кислорода. Очевидно, что такое соединение не может образоваться в результате одного элементарного акта, процесс протекает в несколько последовательных стадий, на каждой из которых расходуется окислитель - ПЦГ.

Кроме того, нельзя не учитывать и возможность неселективного распада H_2O_2 . Все вышесказанное приводит к тому, что ПЦГ расходуется быстрее, чем накапливается Мо. Расчет показал, что при растворении 1 г-атм Мо в среднем распадается 3-4 моля ПЦГ, а пероксида водорода на один атом Мо расходуется больше (5-6 моль) [1]. Если предположить, что в обоих случаях с металлическим Мо взаимодействует пероксид водорода, и образуются одинаковые продукты, следует ожидать близкие кинетические параметры. Достаточно сильное различие объясняется, по нашему мнению, наличием в процессе еще одной дополнительной стадии - образование H_2O_2 из ПЦГ [8], где ПЦГ в среде кислородсодержащих и ароматических углеводородов диссоциирует по реакции: с образованием циклогексанона и пероксида водорода, который и взаимодействует с металлическим молибденом. Поскольку реакция проводится в среде этилового спирта, то диссоциация ПЦГ становится практически необратимой. Это объясняется тем, что все группы $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ связаны водородными связями с растворителем [8]. Подтверждением вышесказанному является работа Е.Т.Денисова [9], где показано, что распад пероксида водорода по связи $\text{O}-\text{O}$ представляет собой сложную реакцию пероксида водорода со спиртом и протекает через образование комплекса и требует затраты тепла более 80 кДж/моль. Исходя из сказанного, образующийся пероксид водорода более всего способствует растворению порошкового молибдена в спиртовом растворе ПЦГ.