

ХИМИЯ

ХИМТЕХНОЛОГИЯ

УДК 543.272.42:[661.462:546.56]

Т.Д. Редько, канд. хім. наук, доц., Одес. нац. політехн. ун-т

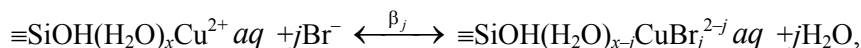
ОКИСНЕНИЯ ФОСФИНА БРОМИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МІДІ(II), НАНЕСЕНИМИ НА АКТИВОВАНОЕ ВУГІЛЛЯ

Т.Д. Редько. Окиснение фосфина бромидными комплексами міді(II), нанесенными на активованное вугілля. Досліджено кінетику окиснення фосфіну бромидними комплексами міді(II), нанесенними на активоване вугілля. Запропоновано механізм формування комплексів на поверхні активованого вугілля. Розраховано константу стійкості $\alpha_2=0,17$ та ефективну константу швидкості $K_2=7,7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Т.Д. Редько. Окисление фосфина бромидными комплексами меди(II), нанесенными на активированный уголь. Исследовано кинетику окисления фосфина бромидными комплексами меди(II), нанесенными на активированный уголь. Предложен механизм формирования комплексов на поверхности активированного угля. Рассчитана константа стойкости $\alpha_2=0,17$ и эффективная константа скорости $K_2=7,7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

T.D. Red'ko. Phosphine oxidation by active charcoal supported Cu (II) bromide complexes. The kinetics of the phosphine oxidation by active charcoal supported Cu (II) bromide complexes is studied. The mechanism of complex formation on the surface of activated charcoal is proposed. The stability constant $\alpha_2=0,17$ and kinetic constant $K_2=7,7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ are calculated.

Відомо, що в розчинах бромідні комплекси міді(II) CuBr_3^- і CuBr_4^{2-} ефективно окиснюють фосфін і вони активніше хлоридних комплексів міді(II) аналогічного складу [1]. Формування комплексів зазначеного складу здійснюється при концентраціях бромід-іонів від 4,6 до 10,8 моль/л. Завдяки застосуванню оксидних носіїв (SiO_2), які сильно знижують активність адсорбованої води, концентрацію бромід-іонів удалося знизити на порядок і показати, що поверхневі бромідні комплекси міді(II) утворюються відповідно до рівноваги



за якою склад комплексів можна регулювати зміною співвідношення $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Br}^-}$: чим воно менше, тим більш насиченими по бромід-іону формуються комплекси [2].

Тому важливим є вивчення особливостей реакції окиснення фосфіну бромидними комплексами міді(II), нанесенними на активоване вугілля (AB).

Досліди проводили на проточній по газу установці з термостатованим реактором вертикального типу та потенціометричним пристроєм, що складається з каломельного та платиного напівелементів.

Нанесені бромідні комплекси міді(II) одержували просочуванням активованого вугілля марки AP-B (питома площа пор $S_{\text{пит}}=540 \text{ м}^2/\text{г}$, фракція 0,5...0,25 мм) водяними розчинами $\text{CuCl}_2\text{-KBr-HClO}_4$ і $\text{Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-HClO}_4$ з наступним сушінням на повітрі до постійної маси

при температурі 100 °С. Перед дослідями зразки насичували парами води так, щоб величина сорбції складала 0,1 г/г, що за ізотермою сорбції складає $P/P_S=0,4$. Досліди проводили при такому ж тиску водяної пари в газовій суміші в умовах, які виключають внутрішньо- та зовнішньо- дифузійні процеси гальмування, коли швидкість реакції визначається тільки хімічною взаємодією. Концентрація фосфіну в газовій суміші (PH_3+N_2) складала 0,1 об. % (1200 мг/м³). Початкову $P_{\text{PH}_3}^n$ та кінцеву $P_{\text{PH}_3}^k$ концентрації фосфіну визначали колориметрично. Швидкість реакції W і кількість Q окисненого фосфіну розраховували за формулами:

$$W=W_T \cdot A, \text{ моль/л} \cdot \text{хв},$$

$$Q=A \cdot V_q, \text{ моль/л},$$

де $A=(P_{\text{PH}_3}^n - P_{\text{PH}_3}^k) V_{\text{ж}}/34$;

W_T — об'ємна швидкість газової суміші л/хв;

V_q — об'єм газової суміші, що пройшла за визначений час, л;

$V_p=0,5 \cdot 10^{-3}$ л — об'єм адсорбованого розчинника (води).

Про склад і реакційну здатність нанесених на АВ бромідних комплексів міді(II) при окиснюванні фосфіну судили за результатами кінетичних досліджень. Для цього вивчили вплив концентрацій компонентів складних систем $\text{CuCl}_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(AR-B)}$ і $\text{Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(AR-B)}$ на швидкість реакції W_n : $W_n=f(C_{\text{Cu}^{2+}}, C_{\text{Br}^-}, m_{\text{H}_2\text{O}}, C_{\text{H}_3\text{O}^+})$.

Вплив $C_{\text{Cu}^{2+}}$. У системі $\text{CuCl}_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(ARxV)}$ концентрацію міді(II) варіювали від 0,48 до 1,24 моль/л при $C_{\text{Br}^-}=2,0$ і $C_{\text{H}_3\text{O}^+}=0$ і 1,2 моль/л. Одержали типові функції $W=f(Q)$ [3]. Зменшення швидкості реакції в міру окиснення фосфіну ($dW/dQ < 0$) свідчить про відновлення міді(II) до міді(I). Зі збільшенням C_{CuCl_2} зростає W_n і кількість окисненого фосфіну. Залежності $W_n=f(C_{\text{CuCl}_2})$ при $C_{\text{H}_3\text{O}^+}=0$ (рис. 1, крива 1) і $C_{\text{H}_3\text{O}^+}=1,2$ моль/л (рис. 1, крива 2) вказують на близький до першого порядок реакції по міді(II).

Аналогічна залежність впливу $C_{\text{Cu}^{2+}}$ на кінетику окиснення фосфіну отримана з використанням системи на основі нітрату міді(II) — $\text{Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(AR-B)}$.

Вплив C_{Br^-} . У системі $\text{CuCl}_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(AR=B)}$ концентрацію бромід-іонів варіювали від 0 до 6,0 моль/л при $C_{\text{H}_3\text{O}^+}=1,2$ моль/л і $C_{\text{H}_3\text{O}^+}=0$ (рис. 2). Спостережувану швидкість реакції треба розглядати як сумарну W_{Σ} , що складається за рахунок хлоридних W_{Cl^-} і бромідних комплексів W_{Br^-} міді(II).

На рис. 2 показані залежності W_{Σ} і W_{Br^-} від C_{Br^-} при $C_{\text{H}_3\text{O}^+}=0$ (криві 1 і 2). Зі збільшенням C_{Br^-} від 0 до 6,0 моль/л W_n зростає, а введення хлорної кислоти до складу окисної маси істотно не впливає на активність бромідних комплексів міді(II).

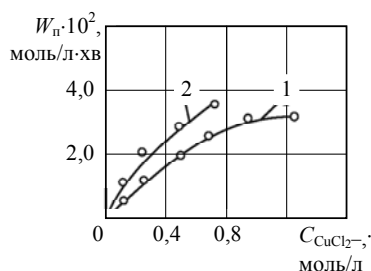


Рис. 1. Вплив C_{CuCl_2} на W_n при окисненні фосфіну бромідними комплексами міді(II) в системі $\text{CuCl}_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB}$: C_{HClO_4} 1 моль/л (1); 1,2 моль/л (2)

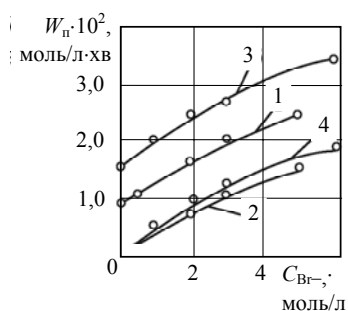


Рис. 2. Вплив C_{Br^-} на W_n при окисненні фосфіну бромідними комплексами міді(II) в системі $\text{CuCl}_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB}$: 1 — W_{Σ} ($C_{\text{HClO}_4}=0$ моль/л); 2 — W_{Br^-} ($C_{\text{HClO}_4}=0$ моль/л); 3 — W_{Σ} ($C_{\text{HClO}_4}=1,2$ моль/л); 4 — W_{Br^-} ($C_{\text{HClO}_4}=1,2$ моль/л)

У системі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(AP-B)}$ при варіюванні концентрації бромід-іонів від 0 до 5,0 моль/л при $C_{\text{H}_3\text{O}^+}=0$ і $C_{\text{H}_3\text{O}^+}=1,2$ моль/л отримані аналогічні результати. З урахуванням внеску маршруту за участю нітрату міді(II) залежність $W_{\text{п}}=f(C_{\text{Br}^-})$ відбиває прискорювальну дію бромід-іонів і незалежність $W_{\text{п}}$ від $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$.

Вплив $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Іони водню прискорюють окиснення фосфіну галогенідними комплексами міді (II) [1]. Вивчено вплив способу готування окисної маси, що містить кислоту, на кінетику окиснення фосфіну. Перша серія зразків готувалася у дві стадії: спочатку просоченням розчином $\text{CuCl}_2\text{-KBr-H}_2\text{O}$ і сушінням при 100 °С до постійної маси, потім вторинним просоченням зразків розчином $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$; друга серія зразків готувалася за одностадійною схемою шляхом просочення АВ розчином $\text{CuCl}_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ і наступним сушінням. Концентрацію хлорної кислоти у двох серіях зразків варіювали від 0,12 до 1,20 моль/л. За результатами досліджень можна стверджувати, що спосіб нанесення хлорної кислоти не впливає на властивості системи: не змінюється характер функцій $W=f(Q)$ і $W_{\text{п}}=f(C_{\text{H}_3\text{O}^+})$ при різних $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ і реакційна здатність комплексів міді (II).

У системі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(AP-B)}$ концентрацію хлорної кислоти варіювали від 0 до 1,20 моль/л при $C_{\text{Cu}^{2+}}=0,48$ і $C_{\text{Br}^-}=2,0$ моль/л. Зі збільшенням $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ початкова швидкість реакції збільшується. З попередніх даних щодо впливу C_{Br^-} на швидкість реакції витікає, що нітрат міді(II) також окиснює фосфін, тому вплив іонів водню вивчено й у системі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(AP-B)}$. Отримані дані свідчать, що активність нітратної системи у два рази нижче бромідної.

Вплив $m_{\text{H}_2\text{O}}$. При варіюванні вмісту води в системі $\text{CuCl}_2\text{-KBr-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O-AB(AP-B)}$ від 0,02 до 0,1 г/г при $C_{\text{Cu}^{2+}}=0,48$ і $C_{\text{Br}^-}=0,5$ моль/л спостерігається тільки відновлення бромідних комплексів міді(II), зі збільшенням вмісту води $W_{\text{п}}$ зменшуються.

Результати щодо впливу C_{Br^-} у системах $\text{CuCl}_2\text{-KBr-H}_2\text{O-AB(AP-B)}$ і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O-AB(AP-B)}$ на початкову швидкість окиснення фосфіну використані для визначення складу бромідних комплексів міді(II), відповідальних за реакцію. Необхідні для розрахунку дані представлені в таблиці.

Окиснення фосфіну в присутності нанесених на АВ(АР-В) бромідних комплексів міді(II) при різних C_{Br^-}

C_{Br^-} , моль/л	Активність бромід-іонів, a_{Br^-}	Активність води, $a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Br}^-}$	$W_{\text{п}} \cdot 10^2$, моль/лхв		Константа стійкості, α_j	Кінетична константа, K_j , с^{-1}
				Дослід	Розрахунок		
Система $\text{CuCl}_2\text{-KBr-H}_2\text{O-AB(AP-B)}$							
0,25	0,2	0,41	0,31	0,30	0,20	$\alpha_2=0,17$	$K_2=7,7 \cdot 10^{-4}$
0,50	0,4	0,30	-0,12	0,40	0,40		
1,00	0,8	0,25	-0,51	0,85	0,77		
2,00	1,6	0,20	-0,90	1,30	1,28		
3,00	2,4	0,15	-1,20	1,75	1,61		
5,00	4,0	0,12	-1,52	2,00	1,88		
Система $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O-AB(AP-B)}$							
0,25	0,2	0,41	0,31	0,10	0,10	$\alpha_2=0,10$	$K_2=6,9 \cdot 10^{-4}$
0,50	0,4	0,30	-0,12	0,12	0,26		
1,00	0,8	0,25	-0,51	0,36	0,52		
2,00	1,6	0,20	-0,90	0,80	0,94		
3,00	2,4	0,15	-1,20	1,10	1,28		
5,00	4,0	0,12	-1,52	1,60	1,58		

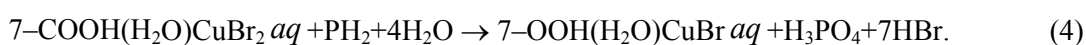
В умовах експерименту область варіювання параметра $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Br}^-}$, що характеризує вплив активностей води й бромід-іонів на склад поверхневих комплексів міді(II), перебуває від 0,30

до $-1,52$. Відповідно до діаграми розподілу бромідних комплексів міді(II) цієї області відповідає зменшення частки складу $\text{CuBr}^+ \text{aq}$ і зростання частки $\text{CuBr}_2 \text{aq}$ (рис. 3), тому можна думати, що при варіюванні C_{Br^-} на поверхні АВ встановлюється така рівновага:



Константи стійкості, розраховані із двох незалежних серій дослідів, збігаються між собою, що підтверджує участь у реакції окиснення фосфіну комплексів однакового складу (див. таблицю).

Оскільки зі збільшенням C_{Br^-} початкова швидкість реакції росте, то відповідальними за окиснення фосфіну є комплекси складу $\text{CuBr}_2 \text{aq}$. З урахуванням отриманих кінетичних даних, відомостей про механізм окиснення фосфіну розчиненими [1] і нанесеними [4] бромідними комплексами міді(II) стадії процесу запишуться як:



Відповідно до запропонованого механізму, бромідні комплекси міді(II) утворюють з фосфіном проміжний комплекс, який за лімітуючою стадією (3) піддається редокс-розпаду. У проміжному комплексі перенос електронної щільності відбувається спочатку з бромід-іона на центральний атом; радикал броду, що потім утвориться, окиснює фосфін у внутрішній сфері.

Емпіричний закон швидкості з урахуванням природи лімітуючої стадії запишеться у вигляді

$$W = k_2 \eta_2 [\text{CuBr}_2][\text{PH}_3]. \quad (5)$$

Рівноважну концентрацію комплексу CuBr_2 можна виразити через його частку χ_2 і при умові $C_{\text{Cu(II)}} = [\text{CuBr}^+] + [\text{CuBr}_2]$ для ефективної константи швидкості

$$k_{\text{еф}} = W_{\text{п}} / C_{\text{Cu(II)}} = K_2 \chi_2, \quad (6)$$

де $K_2 = k_2 \eta_2 [\text{PH}_3]$ — кінетична константа, що характеризує активність нанесеного комплексу $\text{CuBr}_2 \text{aq}$. Адекватність кінетичного рівняння (4) дослідним даним підтверджена збігом дослідних і розрахункових значень $W_{\text{п}}$.

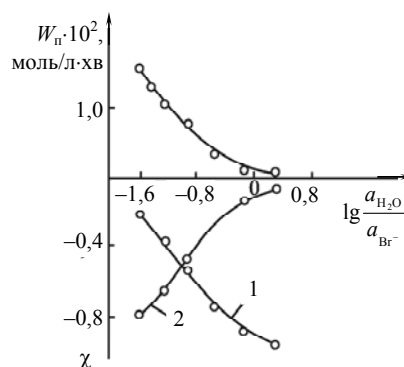


Рис. 3. Діаграма розподілу бромідних комплексів міді(II) в системі $\text{CuCl}_2\text{-KBr-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AВ}$: частка χ $\text{CuBr}^+ \text{aq}$ (1); $\text{CuBr}_2 \text{aq}$ (2).

Література

1. Сокольский, Д.В. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах / Д.В. Сокольский, Я.А. Дорфман. — Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1972. — 332 с.
2. Ракитская, Т.Л. Каталитическая активность растворенных и нанесенных бромидных комплексов меди(II) / Т.Л. Ракитская, Н.Н. Кошелева, О.Л. Школьникова // Координац. химия. — 1981. — Т. 7, вып. 3. — С. 365 — 368.
3. Ракитская, Т.Л. Окиснення фосфіну перхлоратними комплексами міді (II), нанесеними на активоване вугілля / Т.Л. Ракитская // Вісн. Одес. нац. ун-ту. — 2002. — Т. 6, вип. 7-8. — С. 138 — 145.
4. Ракитская, Т.Л. Протонно-апротонный катализ реакций окисления фосфина растворенными и нанесенными координационными соединениями: автореф. дис.... д-ра хим. наук / Т.Л. Ракитская. — Одесса, 1983. — с. 54.

Рецензент д-р хим. наук, ст. наук. співр. Одес. держ. мед. ун-ту В.О. Гельмбольд

Надійшла до редакції 25 лютого 2010 р.