

УДК 542.924:541.127:546.26

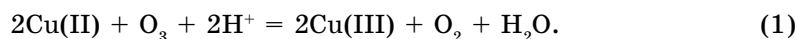
**Л. А. Раскола**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**СОСТАВ, АКТИВНОСТЬ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА  $\text{SiO}_2$   
ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И МЕХАНИЗМ  
РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА**

Изучена кинетика низкотемпературного разложения озона хлоридными комплексами меди(II), закрепленными методом импрегнирования на силикагеле. Впервые рассчитаны последовательные константы устойчивости поверхностных комплексов и парциальные кинетические константы, характеризующие их активность в реакции разложения озона. Показано, что с увеличением числа хлорид-ионов в координационной сфере меди(II) активность комплексов возрастает. Предложен механизм разложения озона.  
**Ключевые слова:** озон, разложение озона, импрегнирование, механизм.

При анализе многочисленных литературных данных нами [1] установлено, что в растворе медь(II) не катализирует разложение озона. Исходя из общих представлений о механизмах разложения озона ионами переходных металлов, первая стадия реакции состоит в окислении меди (II)



Хотя в кислой среде озон является сильным окислителем ( $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\varphi = 2,07\text{В}$ ), однако редокспотенциал пары  $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$  составляет 2,4В [8], поэтому  $\Delta E < 0$  и процесс термодинамически невозможен. Для многих редокс-процессов с участием d-металлов термодинамический запрет удается снять путем варьирования природы лигандов, и таким образом понижая или повышая редокс-потенциал пары  $\text{ML}^{n+1}/\text{ML}^n$  (заряды лигандов опущены) относительно их акваформ  $\text{M}_{\text{aq}}^{n+1}/\text{M}_{\text{aq}}^n$  [2–4]. В водной среде только при  $C_{\text{HCl}} > 4,0$  моль/л хлорид меди(II) с незначительной скоростью разлагает озон, однако, по мнению авторов [5], меди(II) отведена роль катализатора окисления хлорид-иона озоном.

В настоящей работе представлены данные, характеризующие каталитические свойства хлоридных комплексов меди(II), закрепленных на силикагеле.

**Материалы и методики исследования**

Носитель — силикагель марки КСМГ ( $S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{ми}} = 0,36$ ,  $V_{\text{ме}} = 0,20 \text{ см}^3/\text{г}$ ) предварительно фракционировали ( $\bar{d}_3 = 0,75 \text{ мм}$ )

и сушили до постоянной массы.  $\text{CuCl}_j^{2-j}/\text{SiO}_2$ -комплексы получали методом импрегнирования подготовленных носителей раствором, содержащим соответствующие соли  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ ) и при необходимости дополнительно  $\text{Cl}^-$ -ионы. Рыхлые образцы сушили до постоянной массы в воздушной среде при  $110^\circ\text{C}$ , а затем выдерживали в эксикаторе над раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (30–35 масс%) в течение часа, чтобы содержание воды в образце составило 0,1 г/г ( $V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-3}$  л). Кинетику разложения озона импрегнированными комплексами изучали в проточной по газу термостатированной ( $20^\circ\text{C}$ ) установке, при условиях (размеры реактора, линейная скорость ( $U = 3,2$  см/с) озоновоздушной смеси (ОВС), фракционный состав образцов), когда влиянием макрокинетических факторов на скорость реакции можно пренебречь. Скорость реакции рассчитывали по формуле

$$W = \frac{\omega(C_{\text{O}_3}^{\text{H}} - C_{\text{O}_3}^{\text{K}})}{m_{\text{K}}}, \quad (2)$$

где  $\omega = 1,66 \cdot 10^{-2}$  л/с — объемный расход ГВС, л/с;  $C_{\text{O}_3}^{\text{H}}$ ,  $C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$  — начальная и конечная концентрации озона в ГВС, моль/л;  $m_{\text{K}}$  — масса образца, г.

Константу скорости первого порядка по озону рассчитывали по формуле (3)

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{O}_3}^{\text{H}}}{C_{\text{O}_3}^{\text{K}}}, \quad \text{с}^{-1}, \quad (3)$$

где  $k_1$  — константа скорости реакции,  $\tau$  — время реакции, с.

### Результаты и их обсуждение

Нами [6, 7] методом ЭСДО и ЭПР проведены исследования закрепленных на силикагеле ацидокомплексов меди(II). В электронных спектрах комплексов  $\text{CuX}_2/\text{SiO}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ ), полученных методом импрегнирования, максимум поглощения отмечается в одной и той же области при  $12800 \text{ см}^{-1}$  ( ${}^2\text{Eg} \rightarrow \text{T}_2$ );  $\text{Cu(II)}$  находится в искаженно-октаэдрическом кислородном или смешанном кислороднохлоридном (для  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ) окружении. Идентичность спектров объясняется тем, что лиганды  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , а также поверхностная группа  $\equiv\text{SiOH}$  при комплексообразовании создают относительно слабые и близкие по величине кристаллические поля, поэтому на поверхности формируются комплексы, слабо связанные с силанольной функциональной группой непосредственно  $\equiv\text{SiOHCuX}_2$  (I) или через молекулу воды  $\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})\text{CuX}_2$  (II) [8, 9]. Спектры ЭПР

( $g_{\parallel} = 2,386$ ,  $g_{\perp} = 2,07$ ,  $A = 149 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) подтверждают аксиальноискаженное октаэдрическое окружение меди(II) ( $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ) в поверхностных комплексах типа (I) и (II). При дополнительном введении хлорид-ионов ( $C_{\text{Cl}^-}$  и  $2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г) в систему  $\text{CuCl}_2\text{-SiO}_2$  в спектрах ЭСДО отмечается сдвиг края полосы с переносом заряда ( $33000 \text{ см}^{-1}$ ) в длинноволновую область, что указывает на формирование хлоридных комплексов меди(II).

Состав хлоридных комплексов меди(II), а следовательно их активность в реакции разложения озона, зависит от содержания хлорид-ионов и нами впервые применены кинетические данные для расчета последовательных констант устойчивости, определения состава комплексов и парциальных кинетических констант, характеризующих активность комплексов с разным числом хлорид-ионов в координационной сфере меди(II). Ранее [10, 11] показано, что разложение озона в системах  $\text{KCl/SiO}_2$ ,  $\text{Cu(NO}_3)_2\text{/SiO}_2$  малоэффективно и число каталитических циклов намного меньше единицы. Существенное возрастание кинетических и стехиометрических параметров достигается в системах  $\text{CuX}_2\text{-KCl/SiO}_2$ , где  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . На рис. 1 в качестве примера представлены данные по изменению скорости реакции во времени при разложении озона системой  $\text{CuCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$  при разном содержании хлорид-ионов.

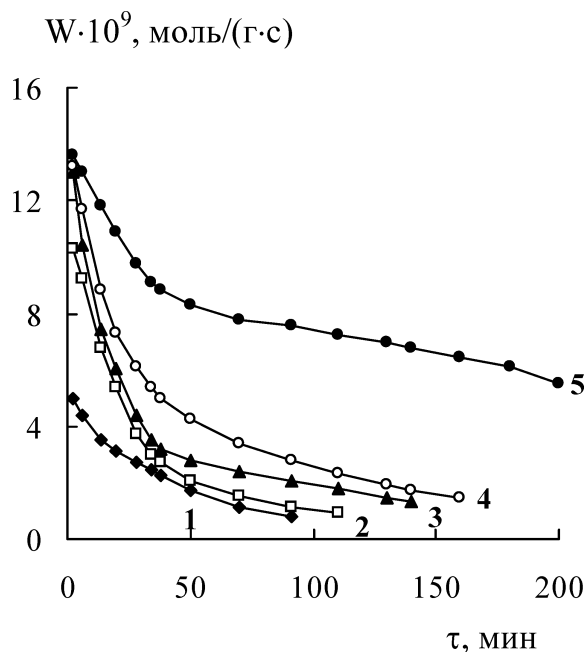


Рис. 1. Изменение скорости реакции  $W$  во времени  $\tau$  при разложении озона в системе  $\text{CuCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$  при разных  $C_{\text{Cl}^-} \cdot 10^5$ , моль/г: 1 — 0,24; 2 — 0,44; 3 — 2,2; 4 — 6,2; 5 — 20,2 ( $C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г;  $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л)

Данные табл. 1 демонстрируют влияние  $C_{Cl^-}$  в системах  $KCl/SiO_2$ ,  $CuCl_2-KCl/SiO_2$  на начальную скорость реакции  $W_n$ , константу скорости первого порядка по озону  $k_1$ , количество разложившегося озона  $Q$  и число каталитических циклов  $n$ , рассчитанных с учетом стехиометрии реакций (1) и (4):



Таблица 1

**Влияние  $C_{Cl^-}$  на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона в системах  $CuX_2-KCl/SiO_2$  ( $C_{O_3}^H = 8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л)**

$\Sigma C_{Cl^-} \cdot 10^5$ , моль/г	$W_n \cdot 10^9$ , моль/(г·с)	$k_1 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$Q_{он} \cdot 10^5$ , моль $O_3$	n
Система $KCl/SiO_2$				
2,0	8,8	1,7	3,7	0,2
20,0	13,0	1,8	17,7	0,09
40,0	13,9	1,6	29,0	0,07
Система $CuCl_2-KCl/SiO_2$ ; $C_{CuCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г				
0,24	5,0	1,4	12,2	20,0
0,44	10,1	3,0	20,6	34,0
2,2	13,0	5,0	28,0	47,0
6,2	13,5	7,1	38,2	64,0
20,2	14,0	10,2	100,0	177,0
Система $Cu(NO_3)_2-KCl/SiO_2$ ; $C_{Cu(NO_3)_2} = 1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/г				
0,20	2,5	1,3	2,8	3,0
0,44	2,8	1,7	3,0	3,0
2,0	3,2	2,5	3,6	4,0
6,0	6,1	4,0	12,6	14,0
20,0	13,2	9,0	55,9	62,0

Расчет констант скорости  $k_1$  при разных  $C_{Cl^-}$  (табл. 1) показал, что хлорид-ионы существенно влияют на каталитическую активность  $Cu(II)$ , а характер зависимости  $k_1 = f(C_{Cl^-})$  (выход на плато при  $C_{Cl^-} \approx 2,2 \cdot 10^{-5}$  моль/г) указывает на образование поверхностных хлоридных комплексов меди(II), более активных в реакции, чем аквакомплексы.

На основании экспериментальных данных в трех сериях опытов рассчитано количество озона ( $Q_{он}$ , моль  $O_3$ ), вступившего в реакцию. С увеличением  $C_{Cl^-}$  в указанных системах возрастает  $Q_{он}$ , что обусловлено увеличением числа каталитических циклов ( $n$ ). Полученные данные указывают на то, что сами хлорид-ионы не катализируют разложение озона и  $Q_{он}$  не отвечает стехиометрии реакции (4). В случае меди(II) ( $Cu(NO_3)_2$ ,  $CuCl_2$ ) даже при  $C_{Cl^-} = 0,2 \cdot 10^{-5}$  моль/г число каталитических циклов с учетом стехиометрии реакции (1) равно соответственно 3, 20 и возрастает до 177.

Данные по влиянию  $C_{Cl^-}$  на  $k_1$  были использованы для расчета последовательных констант устойчивости хлоридных комплексов меди(II) и идентификации состава комплексов, ответственных за разложение озона. Для этого необходимо было пересчитать концентрации хлорид-ионов на объем адсорбированной воды  $V = 1,0 \cdot 10^{-3}$  л и выразить их через активность (табл. 2)

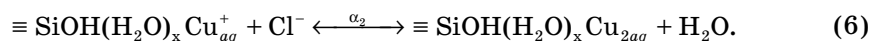
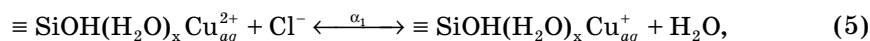
Таблица 2

**Данные о составе ( $\alpha_j$ ) и каталитической активности  $K_j$  комплексов  $CuCl_j^{2-j}/SiO_2$  в реакции разложения озона ( $C_{O_3}^H = 8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л)**

$C_{Cl^-} \cdot 10^5$ моль/г	$*a_{Cl^-}$	$**a_{H_2O}$	$\lg \frac{a_{H_2O}}{a_{Cl^-}}$	$k_1 \cdot 10^4, c^{-1}$		Константа устойчивости, $\alpha_j$	Кинетическая константа $K_j \cdot 10^2$ , л/моль·с
				эксп	рассч. по (12)		
Система $Cu(NO_3)_2-KCl/SiO_2$ ; $C_{Cu(NO_3)_2} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ( $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/г)							
0,24	0,02	0,60	1,50	1,3	1,5	$\alpha_1 = 33 \pm 3$	$K_1 = 1,4 \pm 0,14$ $K_2 = 6,0 \pm 0,6$
0,44	0,04	0,60	1,22	1,7	2,3	$\alpha_2 = 2,0 \pm 0,2$	
2,00	0,16	0,60	0,57	2,5	4,4	$\alpha_1 = 27,5 [12]$	
6,00	0,48	0,59	0,09	4,0	6,2	$\alpha_2 = 6 \pm 2 [12]$	
20,00	1,60	0,57	-0,46	9,0	9,4		
Система $CuCl_2-KCl/SiO_2$ ; $C_{CuCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ( $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г)							
0,24	0,02	0,60	1,50	1,4	1,5	$\alpha_1 = 36 \pm 4$	$K_1 = 1,6 \pm 0,16$
0,44	0,04	0,60	1,22	3,0	2,3	$\alpha_2 = 2,5 \pm 0,2$	$K_2 = 10,0 \pm 1$
2,20	0,18	0,60	0,52	5,0	5,8	$\alpha_1 = 4,1 [13]$	
6,20	0,49	0,59	0,08	7,1	8,7	$\alpha_2 = 0,1 [13]$	
20,00	1,60	0,57	-0,46	10,2	11,0		

$*a_{Cl^-} = f_{Cl^-} \cdot C_{Cl^-}$ ;  $f_{Cl^-} = 0,8$ ;  $a_{H_2O}$  — активность адсорбированной воды.

Из зависимости  $1/k_1 - a_{H_2O}/a_{Cl^-}$  (табл. 2) для обеих систем  $Cu(NO_3)_2-KCl/SiO_2$  и  $CuCl_2-KCl/SiO_2$  получены последовательные константы устойчивости, которые характеризуют установление следующих равновесий:



С учетом равновесий (5) и (6) и условия

$$C_{Cu(II)} = \sum_{j=0}^4 [CuCl_j^{2-j}] \quad (7)$$

по формуле

$$\chi_j = \frac{\beta_j a_{X^-}^j \cdot a_{H_2O}^{N-j}}{\sum_{j=0}^N \beta_j a_{X^-}^j \cdot a_{H_2O}^{N-j}}, \quad (8)$$

где  $\beta_0 = 1$ ,  $\beta_1 = \alpha_1$ ;  $\beta_2 = \alpha_1 \alpha_2$ , рассчитана диаграмма распределения хлоридных комплексов меди(II), которая представлена в координатах  $\chi_j = f(\lg a_{H_2O} / a_{Cl^-})$  (рис. 2).

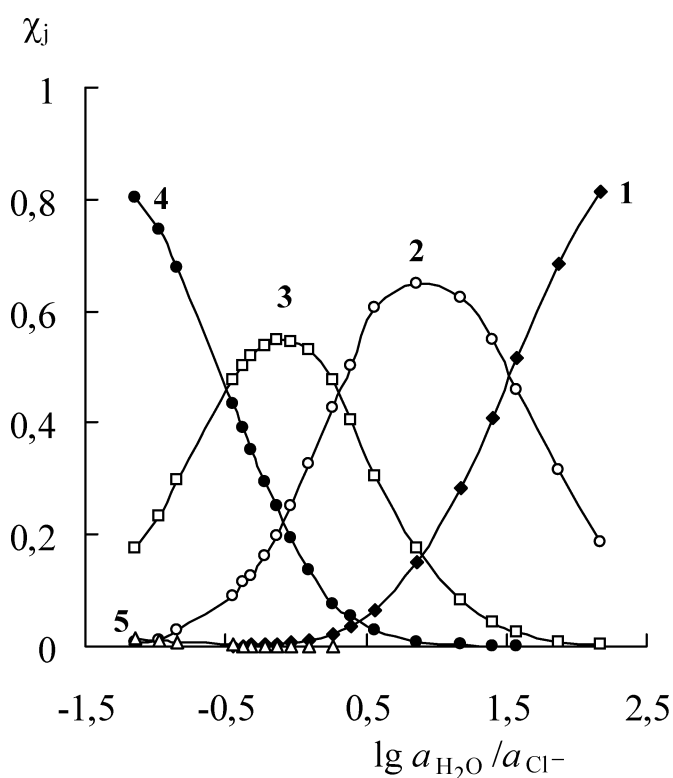


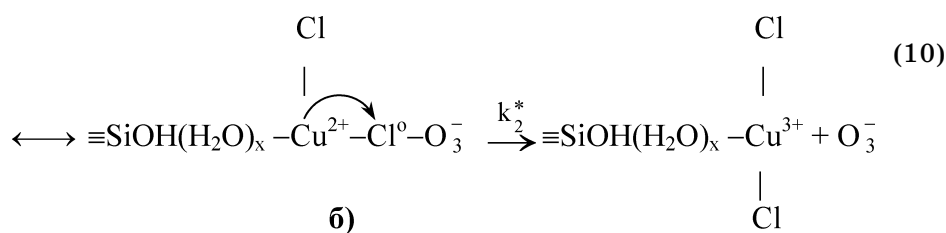
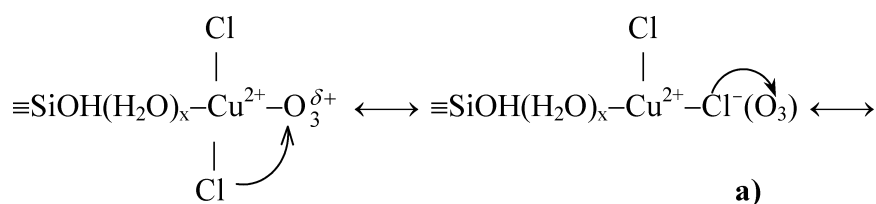
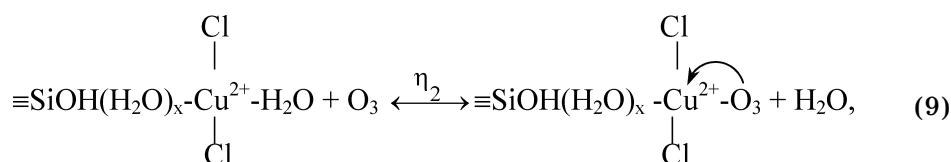
Рис. 2. Диаграмма распределения импрегнированных  $CuCl_j^{2-j} / SiO_2$ -комплексов

в зависимости от  $\lg a_{H_2O} / a_{Cl^-}$ .  $\chi_j$ : 1 —  $Cu_{aq}^{2+}$ ; 2 —  $CuCl_{aq}^+$ ; 3 —  $CuCl_{2aq}$ ;

4 —  $CuCl_{3aq}^-$ ; 5 —  $CuCl_4^{2-}$

Параметр  $a_{H_2O} / a_{Cl^-}$  учитывает влияние активностей воды и хлорид-ионов на положение равновесия при комплексообразовании. Видно, что с уменьшением  $\lg a_{H_2O} / a_{Cl^-}$  в области от 1,5 до -0,46

доля  $\text{Cu}_{aq}^{2+}$  уменьшается, доля  $\text{CuCl}_{aq}^+$  проходит через максимум, а доля комплекса  $\text{CuCl}_{2aq}$  в указанной области изменяется симбатно  $k_1$ . Таким образом, закрепленные комплексы состава  $\text{CuCl}_{aq}^+$  и  $\text{CuCl}_{2aq}$  ответственны за разложение озона. На основании проведенного анализа механизмов разложения озона металлокомплексными соединениями [1], а также с учетом состава хлоридных комплексов меди(II), внутрисферного механизма переноса электрона в промежуточном комплексе, стадии процесса запишутся следующим образом:



В соответствии с предложенным механизмом по стадии (9) образуется промежуточный комплекс между  $\text{CuCl}_2$  и молекулой озона, который распадается по лимитирующей стадии (10). Стадия (10) отражает суммарный процесс превращения промежуточного комплекса, в котором перенос электрона между центральным атомом и молекулой озона осуществляется через мостиковый лиганд  $\text{Cl}^-$ . С учетом природы лимитирующей стадии можно записать

$$W = k_1^* [\text{CuCl}(\text{O}_3)]^\ddagger + k_2^* [\text{CuCl}_2(\text{O}_3)]. \quad (11)$$

Уравнение (11) можно преобразовать и получить выражение (12) для эффективной константы скорости реакции с учетом доли активных комплексов

$$k_{\text{эф}} = k_1 / C_{\text{Cu(II)}} = K_1 \chi_1 + K_2 \chi_2, \quad (12)$$

где  $K_1 = k_1^* \eta_1$ ,  $K_2 = k_2^* \eta_2$  — парциальные кинетические константы, характеризующие реакционную способность комплексов состава  $\text{CuCl}^+$  и  $\text{CuCl}_2$ , соответственно;  $\chi_1$  и  $\chi_2$  — доли этих комплексов.

Адекватность уравнения (12) экспериментальным данным демонстрируют расчеты (табл. 2). Кроме того, полученные значения последовательных констант устойчивости комплексов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  находятся в соответствии с полученными независимым путем [12, 13]. С увеличением числа хлорид-ионов в координационной сфере меди(II) возрастает активность комплексов в реакции разложения озона,  $K_1 < K_2$ .

## Литература

1. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42., вып. 4. — С. 3–18.
2. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. — 336 с.
3. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ (в растворах). — Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. — 245 с.
4. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций: Пер. с англ. — М.: Мир, 1971. — 592 с.
5. Окисление хлорида водорода озоном в водном растворе / О. Ю. Нецветаев, А. Б. Соломонов, В. И. Скудаев, Я. П. Стафейчук // Журн. прикл. химии. — 1991. — Т. 33, № 10. — С. 2169–2171.
6. Раскола Л. А. Реакции разложения озона закрепленными на пористых носителях комплексами Со(II), Cu(II) и Mn(II): Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. — Одесса, 2005. — 221 с.
7. Влияние строения адсорбированных на поверхности  $\text{SiO}_2$  комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона / Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко, А. А. Голуб // Теорет. эксперим. химия. — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 55–60.
8. Ракитская Т. Л., Эннан А. А. Экологический катализ: теория и практика // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2003. — Т.8, вип. 3–4. — С. 26–40.
9. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. — Одесса: Экология, 2005. — 191 с.
10. Гетерогенизированный Cu(II)- $\text{SiO}_2$ -катализатор разложения озона / Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, В. Я. Паина, А. Ю. Бандурко // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42, вып. 1. — С. 46–49.
11. Effect of ligand nature on catalytic behavior of silica-supported copper(II) in its reaction with ozone / T. L. Rakitskaya, A. Yu. Badurko, V. Ya. Paina, L. A. Raskola, A. S. Podmasko // 4<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysts. Berlin, Germany September 16–21, 2001. — P. 375–379.
12. Рагулин Г. К., Александрова Н. Е., Добычин Д. П. Термодинамика образования роданидных, хлоридных и бромидных комплексов меди(II) на поверхности пористого



- стекла и в растворах метилового спирта // Журн. неорган. химии. — 1976. — Т. 21, вып. 10. — С. 2724–2727.
13. Ракитская Т. Л., Абрамова Н. Н., Редько Т. Д. Влияние природы оксидного носителя на состав и каталитическую активность хлоридных комплексов Cu(II) в реакции окисления фосфина кислородом // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30, вып. 5. — С. 1084–1088.

**Л. А. Раскола**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**СКЛАД, АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ НА  $\text{SiO}_2$  ХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСІВ МІДІ(II) ТА МЕХАНІЗМ РОЗКЛАДУ ОЗОНУ**

**Резюме**

Вивчено кінетику низькотемпературного розкладу озону хлоридними комплексами міді(II), закріпленими методом імпрегнування на силікагелі. Вперше розраховані послідовні константи стійкості поверхневих комплексів і парціальні кінетичні константи, що характеризують їх активність у реакції розкладу озону. Показано, що зі збільшенням числа хлорид-іонів у координаційній сфері міді(II) активність комплексів зростає. Запропоновано механізм розкладу озону.

**Ключові слова:** озон, розклад озону, імпрегнування, механізм.

**L. A. Raskola**

Odessa I. I. Mechnikov National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**COMPOSITION AND ACTIVITY OF COPPER(II) CHLORIDE COMPLEXES ANCHORED ON  $\text{SiO}_2$  AND THE MECHANISM OF OZONE DECOMPOSITION**

**Summary**

The kinetics of low-temperature ozone decomposition by copper(II) chloride complexes anchored on  $\text{SiO}_2$  by its impregnation has been studied. First, successive stability constants of these surface complexes and partial kinetic constants characterizing their activity in the ozone decomposition reaction have been estimated. It has been found that the more is chloride ion number in the copper(II) coordination sphere, the higher activities have the corresponding complexes. The ozone decomposition mechanism has been proposed.

**Keywords:** ozone, ozone decomposition, impregnation, mechanism.