

УДК 542.924:541.127:546.26

Л. А. Раскола

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

ВПЛИВ ХЛОРИД-ІОНІВ НА АКТИВНІСТЬ CoX₂/SiO₂-КАТАЛІЗАТОРІВ РОЗКЛАДУ ОЗОНУ

Вперше показано, що хлорид-іони прискорюють розклад озону в системах CoX₂-KCl/SiO₂ (X = Cl⁻, NO₃⁻); зі збільшенням їх вмісту в зразках істотно зростає число каталітичних циклів.

Ключові слова: озон, розклад, силікагель, окиснення, хлорид-іони.

Відомо, що галогенід-іони виступають як каталізатори окиснювально-відновних реакцій за участю металокомплексних сполук [1, 2]. Дані про вплив галогенід-іонів на каталітичну активність іонів перехідних металів в реакції розкладу озону обмежені. Показано [3], що при окисненні галогенідних комплексів церію(III) озonom активність убуває в ряді CeCl_j^{3-j} > CeBr_j^{3-j} > CeI_j^{3-j}. Активність комплексних форм Pd(II) в реакції з озonom зростає із збільшенням кількості хлорид-іонів в координаційній сфері центрального атома [4]: Pd_{aq}²⁺ < PdCl_{aq}⁺ < PdCl_{2aq} < PdCl < PdCl₄²⁻. Автори [5] вважають, що можливо проявлення каталітичного ефекту Co(II) при окисненні хлорид-іонів озonom.

Мета роботи — встановити роль хлорид-іонів в реакції розкладу озону зразками CoX₂/SiO₂ (X = Cl⁻, NO₃⁻).

Методики експерименту

Силікагель марки КСМГ (S_{уд} = 360 м²/г, V_{мі} = 0,36, V_{ме} = 0,20 см³/г) фракційного складу 0,5–1,0 мм використовували в якості носія. Зразки CoX₂/SiO₂ (X = Cl⁻, NO₃⁻) отримували так. Носій заздалегідь сушили при 120–130°C до постійної маси. Наважку носія 10 г просочували розчином, що містив відповідні солі CoX₂ і при необхідності додатково Cl⁻-іони. Об'єм розчину ~ у 1,5 рази перевищував сумарний об'єм мікро- (V_{мі}) і мезопор (V_{ме}). При цьому утворюється волога розсипчаста маса, яку сушать при 110°C у повітряному середовищі протягом 1,5 годин до постійної маси. Потім здійснювали сорбцію водяної пари зразком так, щоб величина сорбції була m = 0,1 г/г (V = 1·10⁻³ л). Для цього зразок поміщали в ексикатор з розчином сірчаної кислоти (30–35%), над яким відно-

сний тиск водяної пари при 20°C складає 0,56–0,50, та витримували його там протягом години. Така методика дозволяє отримувати зразки з рівномірним розподілом компонентів і з добре відтворюваними властивостями.

Кінетику розкладу озону зразками $\text{CoX}_2/\text{SiO}_2$ вивчали в проточній по газу термостатованій (20°C) установці, за умови, коли впливом макрокінетичних факторів на швидкість реакції можна зневажити. Швидкість реакції розраховували за формулою (1)

$$W = \frac{\omega(C_{\text{O}_3}^{\text{П}} - C_{\text{O}_3}^{\text{К}})}{m_{\text{К}}}, \quad (1)$$

де $\omega = 1,66 \cdot 10^{-2}$ л/с — об'ємна витрата ГВС, л/с; $C_{\text{O}_3}^{\text{П}}$, $C_{\text{O}_3}^{\text{К}}$ — початкова і кінцева концентрації озону в ГПС, моль/л; $m_{\text{К}}$ — маса зразка, г.

Константу швидкості першого порядку по озону визначали за рівнянням (2)

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{O}_3}^{\text{П}}}{C_{\text{O}_3}^{\text{К}}}, \quad \text{с}^{-1}. \quad (2)$$

При обробці кінетичних даних, отриманих при різних $C_{\text{O}_3}^{\text{П}}$, як правило, $k_1 = \text{const}$, а при варіюванні інших параметрів процесу k_1 змінюється. До уваги брали значення k_1 з коефіцієнтом достовірності апроксимації $R^2 = 0,90$.

Результати та їх обговорення

Для з'ясування ролі Cl^- -іонів нами вивчено: і) окиснення озonom хлорид-іонів в системі KCl/SiO_2 ; ii) вплив C_{Cl^-} на розклад озону іонами Co(II) в системах $\text{CoCl}_2\text{-KCl}/\text{SiO}_2$ и $\text{Co(NO}_3)_2\text{-KCl}/\text{SiO}_2$.

В системі KCl/SiO_2 C_{Cl^-} варіювали від $2,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г, що відповідає концентрації хлорид-іонів, які вносяться з розчином CoCl_2 . Було встановлено, що швидкість реакції різко зменшується в перші 5–10 хвилин, а тривалість дослідів складає не більше 30 хвилин. Із збільшенням концентрації хлорид-іонів від $2,0 \cdot 10^{-6}$ до $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г $W_{\text{п}}$ не змінюється; незначне зростання швидкості реакції і тривалості протікання реакції спостерігається при $C_{\text{KCl}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Окиснення хлорид-іонів здійснюється зі швидкістю приблизно на порядок менше, ніж швидкість окиснення хлориду Co(II) .

При $C_{\text{CoCl}_2} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г сумарну концентрацію хлорид-іонів варіювали від $2,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,02 \cdot 10^{-3}$ моль/г (рис. 1). Кінетичні криві $W - \tau$ свідчать про складний характер процесу: при C_{Cl^-} от $2,0 \cdot 10^{-5}$

до $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г швидкість реакції убуває в часі, а при $C_{Cl^-} \geq 2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/г спостерігається тенденція до встановлення стаціонарного режиму на початковій ділянці, тривалість якої зростає із збільшенням C_{Cl^-} .

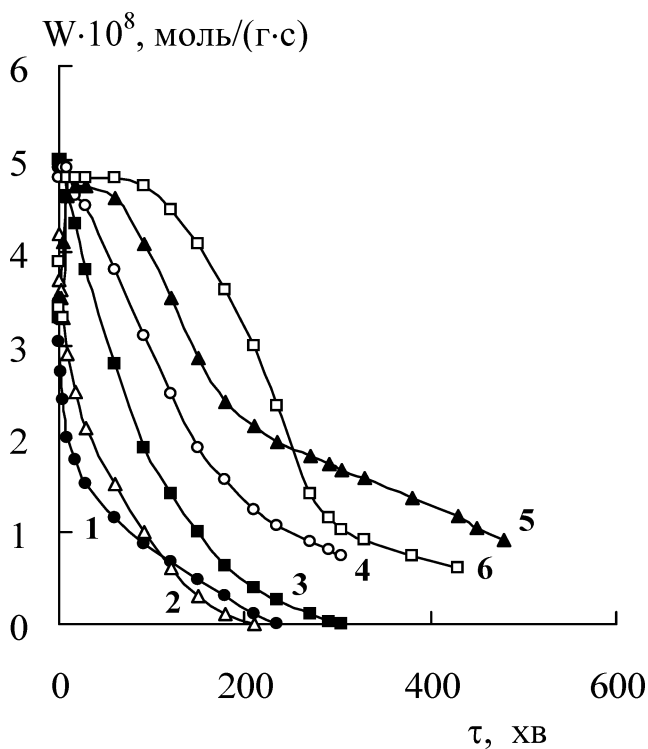


Рис. 1. Зміна швидкості реакції W у часі τ при розкладі озону системою $CoCl_2/SiO_2$ для різних $C_{Cl^-} \cdot 10^5$, моль/г: 1 — 2,0; 2 — 7,0; 3 — 12,0; 4 — 27,0; 5 — 52,0; 6 — 102,0 ($C_{CoCl_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{O_3}^0 = 3,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

При $C_{CoCl_2} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г хлорид-іони не впливають на W_{II} і лише при $C_{Cl^-} = 8,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г з'являється початкова стаціонарна ділянка (результати представлені в таблиці).

В системі $Co(NO_3)_2-KCl/SiO_2$ концентрацію Cl^- -іонів варіювали від 0 до $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 2). Видно, що характер впливу C_{Cl^-} на кінетику розкладу озону ідентичний наведеному на рис. 1 для $CoCl_2/SiO_2$ -комплексів, що може вказувати на однаковий механізм дії хлорид-іонів, як при формуванні поверхневих комплексів, так і розкладі озону хлоридними комплексами кобальту(II).

Таблиця

Вплив C_{Cl^-} на кінетичні і стехіометричні параметри реакції розкладуозону імпрегнованими CoX_2/SiO_2 -комплексами ($C_{O_3}^n = 3,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

$\Sigma C_{Cl^-} \cdot 10^5$, моль/г	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹ по (2)	$Q_{оп} \cdot 10^4$, моль O_3	$Q_{г} \cdot 10^4$, моль O_3	n
Система $CoCl_2-KCl/SiO_2$; $C_{CoCl_2} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г				
2,0	1,2	10,6	0,5	21,0
7,0	1,4	12,5	0,5	25,0
12,0	2,4	26,0	0,5	52,0
27,0	2,6	40,2	0,5	80,0
102,0	---	60,5	0,5	121,0
Система $CoCl_2-KCl/SiO_2$; $C_{CoCl_2} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г				
10,0	3,3	29,0	2,5	11,6
15,0	3,2	29,0	2,5	11,6
20,0	2,7	30,0	2,5	12,0
85,0	---	42,0	2,5	16,8
Система $Co(NO_3)_2-KCl/SiO_2$; $C_{Co(NO_3)_2} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г				
0	1,1	7,7	2,0	3,8
0,5	1,7	14,0	2,0	7,0
1,0	1,9	20,0	2,0	10,0
10,0	2,7	28,4	2,0	14,2
15,0	3,3	33,3	2,0	16,6
50,0	---	48,0	2,0	24,0
75,0	---	56,1	2,0	28,0
Система KCl/SiO_2				
0,2	0,6	0,26	0,2	1,3
2,0	0,4	0,42	2,0	0,2
5,0	0,3	0,50	5,0	0,1
20,0	0,3	0,90	20,0	0,5

За результатами стехіометричного аналізу для систем $CoCl_2-KCl/SiO_2$, $Co(NO_3)_2-KCl/SiO_2$ і KCl/SiO_2 (табл.) можна зробити такі висновки: хлорид-іони самостійно окиснюються озоном, проте з не-

значною швидкістю і без досягнення стехіометрії реакції. Іони кобальту(II) у всьому інтервалі вивчених концентрацій нітрату кобальту(II) забезпечують каталітичний розклад озону (число каталітичних циклів не менше 4); із збільшенням концентрації Cl^- -іонів число каталітичних циклів збільшується і визначається концентрацією Co(II) . Із збільшенням C_{Cl^-} в обох системах константа швидкості k_1 зростає, що свідчить про формування хлоридних комплексів Co(II) , більш активних в реакції розкладу озону.

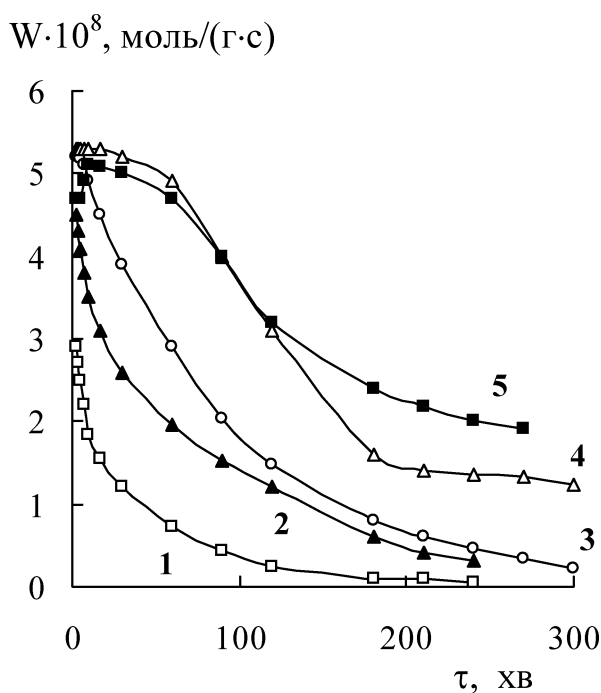


Рис. 2. Зміна швидкості реакції W у часі τ при розкладі озону системою $\text{Co(NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ для різних $C_{\text{Cl}^-} \cdot 10^4$, моль/г: 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 1,5; 4 — 5,0; 5 —

$$7,5 \quad (C_{\text{Co(NO}_3)_2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}; C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л})$$

Література

1. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. — 336 с.
2. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ (в растворах). — Алма-Ата: Наука КазССР. — 1975. — 245 с.
3. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Тюленева Л. В. Окисление перекисными соединениями // Комплексные соединения в катализе: Тр. ИОКЭ АН КазССР. — 1978. — Т. 22. — С. 3–63.

4. *Замациков В. В., Прядко О. Н.* Кинетика и механизм окисления озоном хлоридных комплексов палладия(II) в водных растворах // Укр. хим. журн. — 1985. — Т. 51, № 4. — С. 371–376.
5. *Roy B. Y., Taube H.* The kinetics of the reaction of ozone and chloride ion in acid aqueous solution // J. Am. Chem. Soc. — 1949. — Vol. 71, N 10. — P. 4100–4105.

Л. А. Раскола

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

**ВЛИЯНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ НА АКТИВНОСТЬ $\text{CoX}_2/\text{SiO}_2$
КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА**

Резюме

Впервые показано, что хлорид-ионы ускоряют разложение озона в системах $\text{CoX}_2\text{-KCl/SiO}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) и с увеличением их содержания в образце существенно возрастает число каталитических циклов.

Ключевые слова: озон, разложение, силикагель, окисление, хлорид-ионы.

L. A. Raskola

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

**THE INFLUENCE OF CHLORIDE IONS ON THE ACTIVITY
OF $\text{CoX}_2/\text{SiO}_2$ CATALYSTS FOR OZONE DECOMPOSITION**

Summary

First, it has been shown the acceleration of the ozone decomposition in $\text{CoX}_2\text{-KCl/SiO}_2$ systems ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) by chloride ions: the increase in their amount in catalyst samples results in a significant increase in the catalytic turnover number.

Keywords: ozone, decomposition, silica, oxidation, chloride ions.