

УДК 541.128.13:541.124.955:546.11

Т. Л. Ракитська, Т. Д. Редько

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

ОКИСНЕННЯ ФОСФІНУ ПЕРХЛОРАТНИМИ КОМПЛЕКСАМИ МІДІ (II), НАНЕСЕНИМИ НА АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ

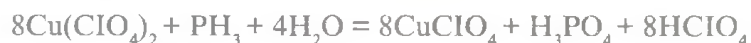
На підставі кінетичних досліджень запропоновано механізм формування перхлоратних комплексів міді (II) на поверхні активованого вугілля (AB) марки AP-B і механізм реакції окиснення фосфіну цими комплексами. Розраховано діаграму розподілу комплексів, їх константи стійкості та ефективну константу швидкості, що характеризує активність комплексів складу $\text{Cu}(\text{ClO}_4)^+$.

Ключові слова: фосфін, нанесені комплекси, перхлорат міді.

У роботах [1-3] детально вивчено кінетику окиснення фосфіну нанесеними на оксидні носії (SiO_2 , Al_2O_3) металлокомплексними сполуками. У зв'язку з тим, що останнім часом як сорбенти і носії каталізаторів широко використовуються різні марки активованого вугілля (AB) у роботі [4] нами досліджені процеси окиснення фосфіну металлокомплексними нанесеними на AB марки AP-B. У результаті досліджень виявлено, що для цих комплексів характерні властивості, які не виявляються ні в розчинах, ні на оксидних носіях. Наприклад, нанесені на AB хлоридні комплекси заліза (III) у відсутності йодид-іонів при $C_{\text{HClO}_4} = 3,4$ моль/л ефективно окиснюють фосфін [5].

У літературі відомості про перхлоратні комплекси і вплив перхлорат-іонів на швидкість редокс-процесів за участю іонів металів дуже обмежені. Вивчено перхлоратні комплекси Hg(I) , Fe(III) , Ce(III, IV) , Ti(IV) , Te(III, II) [6]. Прискорюючи дію перхлорат-іонів на кінетику окиснення заліза (III) киснем і відновлення церію (IV) залізом (II) автори [7] пояснюють утворенням відповідно комплексів $\text{Fe}(\text{ClO}_4)^+$ та $\text{Ce}(\text{ClO}_4)^{3+}$, які більш активні у зазначених процесах. Через слабкі лігандні властивості утворення перхлоратних комплексів міді (II) у розчинах та на оксидних носіях утруднено, тому вплив ClO_4^- -іонів на активність міді (II) не вивчався.

Нами уперше виявлено, що перхлорат міді (II), нанесений на AB, енергійно окиснює фосфін. У роботі викладено дані про кінетику і механізм реакції:



Для дослідів використовували систему $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(AP-B)}$, в якій вивчали вплив $C_{(\text{CuClO}_4)_2}$, C_{ClO_4} , $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{ClO}_4}$, C_{HClO_4} , на початкову швидкість реакції.

Методика експерименту

Досліди проводилися на проточній по газу установці з термостатованим реактором вертикального типу та потенціометричним пристроєм, що складається з каломельного і платинового напівелементів. Нанесені перхлоратні комплекси міді (II) одержували просоченням активованого вугілля марки AP-B ($S_{\text{пит}} = 540 \text{ м}^2/\text{г}$, фракція 0,5 – 0,25 мм) водяним розчином $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{HClO}_4$ з наступним сушінням на повітрі до постійної маси при $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Перед дослідом зразки насичували парами води так, щоб величина сорбції складала 0,1 г/г, що по ізотермі сорбції відповідає $P/P_s = 0,4$. Досліди проводили при такому ж відносному тиску водяної пари в газовій суміші в умовах виключаючих внутрішньо- та зовнішньодифузійні гальмування, коли швидкість реакції визначається тільки хімічною взаємодією. Концентрація фосфіну в газовій суміші ($\text{PH}_3 + \text{N}_2$) складала 0,1 об. % (1200 мг/м^3). Початкову ($P_{\text{PH}_3}^{\text{II}}$) і кінцеву ($P_{\text{PH}_3}^{\text{K}}$) концентрації фосфіну визначали колориметрично. Швидкість реакції (W) і кількість (Q) окисненого фосфіну розраховували за формулами:

$$W = w_r A, \text{ моль/л хв,}$$

$$Q = A \cdot Vq, \text{ моль/л,}$$

де $A = (P_{\text{PH}_3}^{\text{II}} - P_{\text{PH}_3}^{\text{K}}) / 34 \cdot V_{\text{ж}}$; w_r – об'ємна швидкість газової суміші, л/хв; Vq – об'єм газової суміші, що пройшла за визначений час, л; $V_{\text{ж}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ л}$ – об'єм адсорбованого розчинника (води).

Результати та їх обговорення

Вплив $C_{(\text{CuClO}_4)_2}$. Характер кінетичних кривих під час окиснення фосфіну перхлоратом міді (II) і функції $W_n = f(C_{(\text{CuClO}_4)_2})$ встановлювали двома шляхами. У першому випадку концентрацію міді (II) варіювали від 0,22 до 0,76 моль/л за умови $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{ClO}_4} = 0,5$; у другому — $C_{\text{Cu(II)}}$ змінювали від 0 до 1,51 моль/л, а концентрацію перхлорат-іона підтримували постійною $C_{\text{ClO}_4} = 3,9$ моль/л (співвідношення $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{ClO}_4}$ збільшувалося від 0,025 до 0,38). Як впливає з представлених даних (рис. 1), вид функції $W = f(Q)$ залишається характерний для відновлення міді (II) фосфіном, $dW/dQ < 0$.

При постійному співвідношенні початкова швидкість реакції зі збільшенням $C_{(\text{CuClO}_4)_2}$ росте пропорційно. У випадку перемінного значення $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{ClO}_4}$ функція $W_n = f(C_{(\text{CuClO}_4)_2})$ проходить через максимум при $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{ClO}_4} = 0,16$ (рис. 2). Слід зазначити, що внесок у сумарну швидкість реакції за рахунок окиснення фосфіну перхлорат-іоном незначний ($W_n = 0,46 \cdot 10^{-2}$ моль/л·хв).

Вплив. При $C_{\text{Cu(II)}} = 0,22$ моль/л варіювали C_{ClO_4} від 0,7 до 10,5 моль/л (за умови сумарної концентрації перхлорат-іона). Зі збільшенням C_{ClO_4} (співвідношення $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{ClO}_4}$ зменшується від 0,06 до 0,02) W_n проходить через максимум при $C_{\text{ClO}_4} = 1,4$ моль/л ($C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{ClO}_4} = 0,16$) (рис. 3). При $C_{\text{ClO}_4} > 1,4$ моль/л початкова швидкість реакції убуває і зменшується кількість окисненого фосфіну. Зменшення W_n , що спостерігається при співвідношенні $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{ClO}_4} < 0,16$ для серій дослідів

по $C_{(CuClO_4)_2}$ (рис. 2) і $C_{ClO_4^-}$ (рис. 3), вказує на формування перхлоратних комплексів міді (II) малоактивних у реакції. Отримані дані використані для розрахунку послідовних констант стійкості комплексів міді (II) і ідентифікації їх складу.

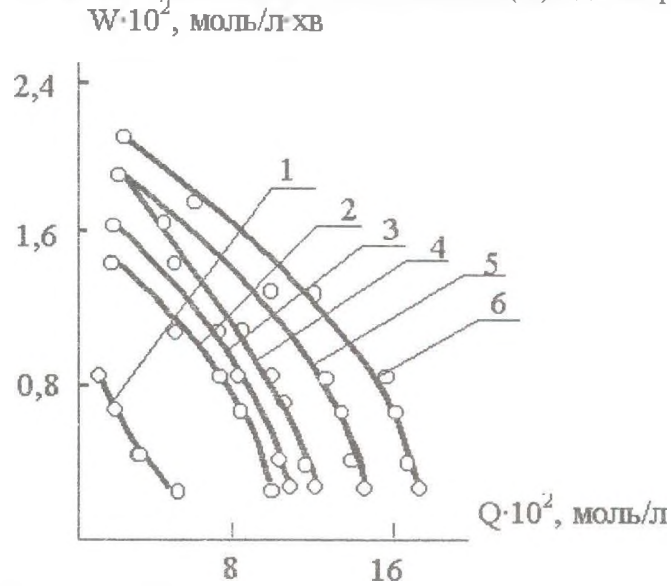


Рис. 1 – Окиснення фосфіну перхлоратними комплексами міді (II) при $C_{(CuClO_4)_2}$, моль/л: 1 – 0,22; 2 – 0,32; 3 – 0,43; 4 – 0,54; 5 – 0,65; 6 – 0,76; $C_{Cu(II)}/C_{ClO_4^-} = 0,5$; $P_{PH_3}^{II} = 1200$ мг/м³; $m_{H_2O} = 0,1$ г/г; $T = 25$ °С.

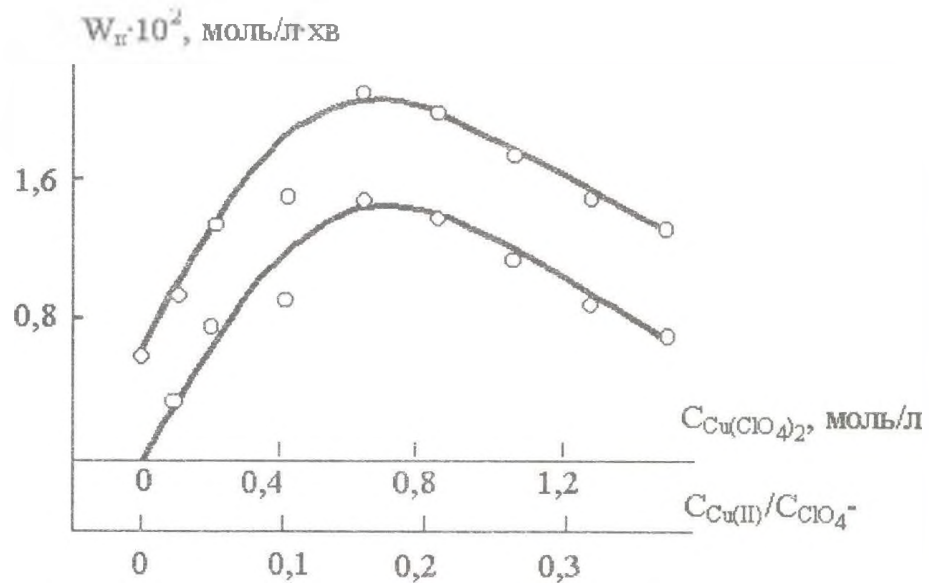


Рис. 2 – Залежність W_n від $C_{(CuClO_4)_2}$ та $C_{Cu(II)}/C_{ClO_4^-}$ – при окисненні фосфіну перхлоратними комплексами міді (II); 1 - W_{Σ} ; 2 - $W_{Cu^{2+}}$; $\Sigma ClO_4^- = 3,9$ моль/л; $P_{PH_3}^{II} = 1200$ мг/м³; $m_{H_2O} = 0,1$ г/г; $T = 25$ °С.

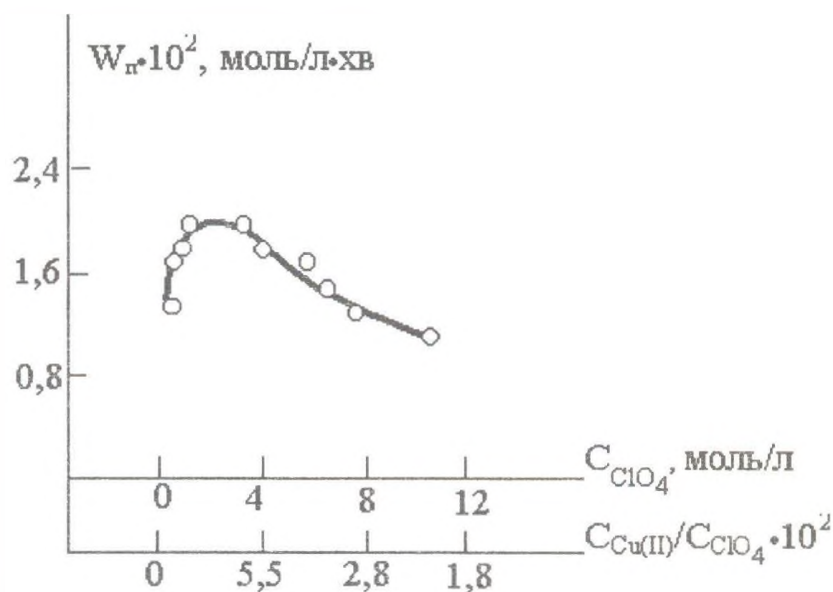


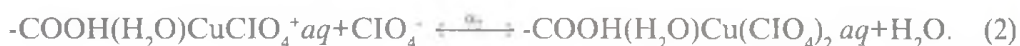
Рис. 3 — Залежність W_n від $C_{(CuClO_4)_2}$ та $C_{Cu(II)}/C_{ClO_4}$ при окисненні фосфіну перхлоратними комплексами міді (II) в системі $Cu(ClO_4)_2-NaClO_4-H_2O-AB$; $C_{(CuClO_4)_2} = 0,22$ моль/л; $P_{PH_3}^{II} = 1200$ мг/м³; $m_{H_2O} = 0,1$ г/г; $T = 25$ °С.

Вплив $C_{H_3O^+}$. При $C_{Cu(II)} = 0,43$ моль/л і початковій $C_{ClO_4} = 5,2$ моль/л ($C_{Cu(II)}/C_{ClO_4} = 0,08$), що за даними рисунків 2 та 3 відповідає зменшенню активності перхлоратних комплексів міді (II), варіювали C_{HClO_4} від 0 до 5,5 моль/л. Незважаючи на зростання сумарної концентрації перхлорат-іона (за рахунок перхлорату натрію і хлорної кислоти) від 5,2 до 10,7 моль/л прискорююча дія іонів водню переважає над негативним впливом ClO_4^- -іонів у зазначеному інтервалі. Таким чином можна припустити, що під впливом іонів водню змінюється склад перхлоратних комплексів міді (II).

Вплив m_{H_2O} . При постійному об'ємі нанесеної рідкої фази за рахунок зміни співвідношення вода:спирт при $C_{(CuClO_4)_2} = 0,43$ і $C_{ClO_4} = 5,2$ моль/л ($C_{Cu(II)}/C_{ClO_4} = 0,08$) у системі варіювали вміст води від 0 до 0,08 г/г. Встановлено, що збільшення m_{H_2O} в системі від 0 до 0,06 г/г мало впливає на W_n і Q . Зниження W_n і помітне зменшення кількості окисненого фосфіну спостерігається тільки при $m_{H_2O} = 0,08$ г/г.

Наведені експериментальні дані по впливу $C_{ClO_4^-}$, $C_{H_3O^+}$ і m_{H_2O} вказують на участь ClO_4^- , H_3O^+ і H_2O у стадіях формування активних перхлоратних комплексів міді (II), що окиснюють фосфін.

Із залежності $W_n = f(C_{ClO_4^-})$ отримано дві послідовні константи стійкості (табл.), що, на нашу думку, характеризують встановлення наступних рівноваг:



Припускаючи ці рівноваги ми виходили з таких міркувань:

— у визначеному інтервалі концентрацій перхлорат-іон прискорює реакцію окиснення фосфіну міддю (II);

— встановлене значення $\alpha_1 = 0,2$ близьке для комплексів $\text{Fe}(\text{ClO}_4)^+ \text{aq}$ і $\text{Ce}(\text{ClO}_4)^{3+} \text{aq}$ ($\alpha_1 = 0,8$), які приводяться у роботі [7];

— наступне значення $\alpha_2 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ вказує на можливість реакції (2) тільки при високих $C_{\text{ClO}_4^-}$, що і підтверджено експериментом.

З урахуванням рівноваг (1) і (2) та умови

$$C_{\text{Cu(II)}} = \sum_{j=0}^2 [\text{Cu}(\text{ClO}_4)_j^{2-j}] \quad (3)$$

$$\text{за формулою } \chi_j = \frac{\beta_j a_{\text{ClO}_4^-}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j}}{\sum_{j=0}^2 \beta_j a_{\text{ClO}_4^-}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j}}, \quad (4)$$

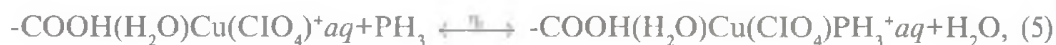
де $\beta_0 = 1$; $\beta_1 = \alpha_1$; $\beta_2 = \alpha_1 \alpha_2$, розраховано діаграму розподілу нанесених перхлоратних комплексів міді (II), яку представлено в координатах

$$W_{\text{II}}(\chi_j) = f\left(\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{ClO}_4^-}}\right) \quad (\text{рис. 4}).$$

Параметр враховує вплив активностей води і перхлорат-іонів на положення рівноваги комплексоутворення. Видно, що зі зменшенням $\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{ClO}_4^-}}$ частка

Cu^{2+} зменшується; частка $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ – зростає; частка комплексів $\text{Cu}(\text{ClO}_4)^+$ (χ_1) змінюється симбатно W_{II} , тобто внесок комплексу такого складу у швидкість реакції найбільший.

Під час обговорення механізму реакції виходили з того, що вплив перхлорат-іонів виявляється тільки при комплексоутворенні міддю (II). Маршрут реакції за рахунок окиснення фосфіну тільки перхлорат-іонами практично не позначається на швидкості реакції і це впливає з властивостей пергалатів, для яких окисна здатність різко падає в ряду $\text{IO}_4^- \gg \text{BrO}_4^- \gg \text{ClO}_4^-$ [8]. З урахуванням загальних уявлень про механізм реакції окиснення фосфіну комплексами міді (II), стадії процесу запишуться таким чином:



За стадією (5) утворюється проміжний фосфіно-перхлоратний комплекс міді (II), який розкладається за лімітуючою редокс-стадією (6). Після чого частка PH_2 окиснюється до фосфорної кислоти (7). Стадія (6) відбиває сумарний процес перетворення проміжного комплексу. Прискорююча дія ClO_4^- -іонів при невеликих концентраціях і позитивний вплив іонів водню в області концентрацій, де ClO_4^- гальмує окиснення фосфіну міддю (II), свідчать про участь ліганда у формуванні активного інтермедіата. Однак, питання про можливість особистої участі ClO_4^- у переносі електрона між Cu (II) і молекулою фосфіну залишається дискусійним. Можна припустити, що перхлорат-іон благотворно впливає на перерозподіл електронної густини в інтермедіаті, що квантовохімічними методами показано для багатьох подібних систем [9]. Крім того, як ми вважаємо, молекула фосфіну додатково активується при адсорбції активованим вугіллям, що також буде сприяти окисненню фосфіну.

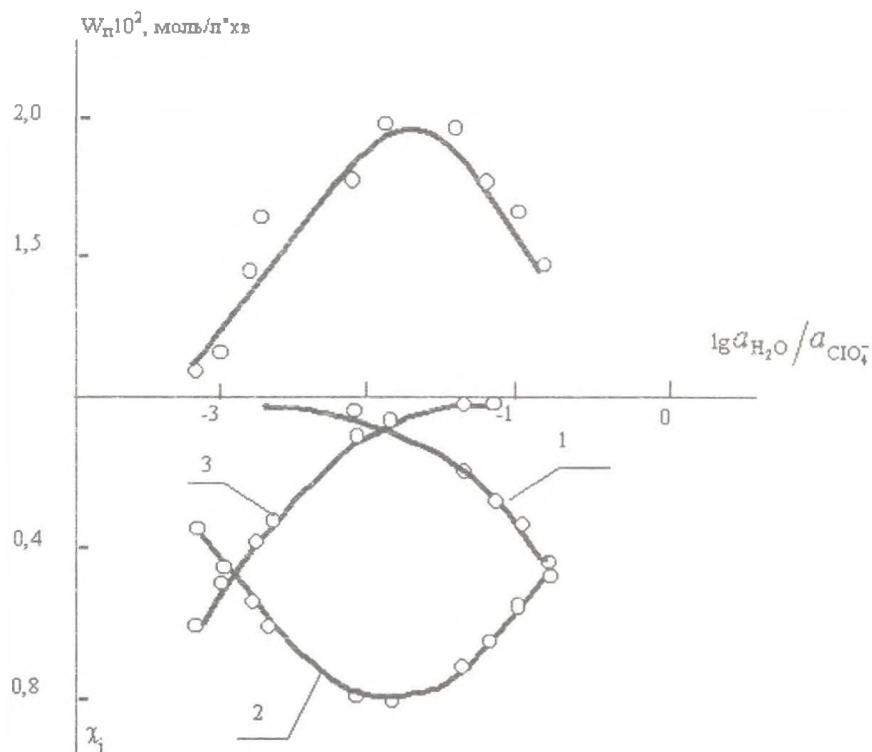


Рис. 4 - Залежність W_{II} від $\chi_j \lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{ClO}_4^-}$ в системі $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB}$

1 - $\text{Cu}^{2+}aq$; 2 - CuClO_4aq ; 3 - $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2aq$; $C_{(\text{CuClO}_4)_2} = 0,22 \text{ моль/л}$; $P_{\text{PH}_3}^{\text{II}} = 1200 \text{ мг/м}^3$;
 $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ г/г}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

З урахуванням природи лімітуючої стадії можна записати:

$$W = k_1 [\text{Cu}(\text{ClO}_4)[\text{PH}_3]]^+, \quad (8)$$

$$\text{або } W = k_1 \eta_1 [\text{Cu}(\text{ClO}_4)^+][\text{PH}_3].$$

Рівноважну концентрацію активного комплексу $\text{Cu}(\text{ClO}_4)^+aq$ позначимо через частку (χ_1) і тоді для ефективної константи швидкості запишемо

$$k_{\text{эф}} = W_{\text{н}} / C_{\text{Cu(II)}} = K_1 \chi_1, \quad (9)$$

де $K_1 = k_1 \eta_1 [\text{PH}_3]$ — кінетична константа, що характеризує активність комплексу складу $\text{Cu}(\text{ClO}_4)^+aq$. Адекватність рівняння (9) експериментальним даним підтверджена розрахунками (табл.).

Таблиця

Окиснення фосфіну нанесеними на АВ (АР-В) перхлоратними комплексами міді (II)

при різних $C_{\text{ClO}_4^-}$; $C_{(\text{CuClO}_4)_2} = 0,22$ моль/л; $C_{\text{PH}_3}^{\text{II}} = 1200$ мг/м³; $T = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{ClO}_4^-}$, моль/л	$a_{\text{ClO}_4^-}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{ClO}_4^-}}$	$W_{\text{н}} \cdot 10^2$ моль/л·хв		Константа стійкості, α_j	Кінетична константа, $K_1, \text{с}^{-1}$
				Експер.	Розрах. по (9)		
Система $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O-AB(AR-B)}$							
0,7	0,56	0,100	-0,74	1,30	1,30	$\alpha_1=0,2$	$K_1=1,8 \cdot 10^{-3}$
0,9	0,72	0,090	-0,89	1,64	1,50	$\alpha_2=1,2 \cdot 10^{-3}$	
1,2	0,96	0,080	-1,08	1,75	1,73		
1,4	1,12	0,060	-1,27	1,95	1,93		
3,4	2,72	0,040	-1,82	1,95	2,10		
4,2	3,36	0,030	-2,05	1,75	2,00		
5,8	4,64	0,010	-2,67	1,64	1,60		
6,6	5,28	0,009	-2,77	1,46	1,45		
7,9	6,32	0,007	-2,96	1,30	1,20		
10,5	8,40	0,006	-3,14	1,10	0,92		

Література

1. Ракитская Т. Л., Абрамова Н. Н., Поклад Н. С., Редько Т. Д. Окисление фосфина кислородом, катализируемое нанесенными на силикагель хлоридными комплексами меди(II) // Кинетика и катализ. 1987. — Т. 28, в. 4. — С. 872 – 875.
2. Ракитская Т. Л., Новицук Е. Д. Низкотемпературное окисление фосфина, нанесенными на силикагель хлоридными комплексами железа (III) // Ж. прикладной химии. — 1990. — Т. 63, № 3. — С. 652 – 655.
3. Ракитская Т. Л., Абрамова Н. Н. Окисление фосфина кислородом в присутствии иодид-иона, катализируемое нанесенными хлоридными комплексами меди (II) // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 1983. — Т. 26, — в. 11. — С. 1334 – 1338.

4. Редько Т. Д. Нанесенные на углеродные материалы катализаторы окисления фосфина на основе ацидокомплексов меди (II) // Дис. ... канд. хим. наук. — Одеса, 1997. — 273 с.
5. Ракитская Т. Л., Костюкова И. С., Редько Т. Д. Окисление фосфина хлоридными комплексами железа (III), нанесенными на активированный уголь. Кинетика и катализ // 1987. — Т. 28, в. 6. — С. 1501 – 1503.
6. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. — Алма-Ата: Наука Каз.ССР, 1972. — 332 с.
7. Ракитская Т. Л., Эннан А. А. Физико-химические основы очистки газов от фосфина и фосфора. — М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1992. — 95 с.
8. Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ реакции окисления фосфина растворенными и нанесенными координационными соединениями // Дис. ... д-ра хим. наук. — Одесса, 1984. — 513 с. — Машинопись.
9. Дорфман Я. А., Кельман И. В., Дорошенко Д. М. Квазовохимическое изучение реагентов в промежуточном комплексе в реакции окисления фосфина галогенидами двухвалентной меди // Координац. химия. — 1984. — Т. 10, № 3. — С. 320 – 324.

Т. Л. Ракитская, Т. Д. Редько

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

ОКИСЛЕНИЕ ФОСФИНА ПЕРХЛОРАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕДИ (II), НАНЕСЕННЫМИ НА АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

Резюме

Исследована кинетика окисления фосфина перхлоратными комплексами меди (II), нанесенными на активированный уголь. Предложен механизм формирования комплексов на поверхности активированного угля. Рассчитаны последовательные константы устойчивости нанесенных комплексов $\alpha_1=0,2$ и $\alpha_2=1,2 \cdot 10^{-3}$ и эффективная константа скорости реакции $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Ключевые слова: фосфин, нанесенные комплексы, перхлорат меди.

T. L. Rakitskaya, T. D. Red'ko

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

PHOSPHINE OXIDATION BY ACTIVE CHARCOAL SUPPORTED Cu (II) PERCHLORATE COMPLEXES

Summary

The kinetics of the phosphine oxidation by active charcoal supported Cu (II) perchlorate complexes. The mechanism of complex formation on the surface of activated charcoal was proposed. The stability constants $\alpha_1 = 0,2$ and $\alpha_2 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ and kinetic constant $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ were calculated.

Key words: phosphine, complexes placed, Cu (II) perchlorate