ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XVII, № 1, 1964 Химические науки

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян и Т. Т. Гукасян

# Механизм окисления формиат-иона персульфатом в водных растворах в присутствии ионов $Cu^{2+}$

Кинетика реакции персульфат—формиат исследована впервые Сривастава и Гхошем [1]. Авторы отметили, что ионы $Ag^{+}$ и $Cu^{2+}$ заметно ускоряют указанную реакцию, а также реакцию персульфат—щавелевая кислота. Дальнейшие их исследования [2] показали, что окисление муравьиной кислоты персульфатом протекает с заметным индукционным периодом, а в присутствии ионов $Cu^{2+}$ и $Ag^{+}$ реакция не только ускоряется, но и уменьшается ее индукционный период. Полученные кинетические данные не удовлетворяют уравнению первого порядка; значения мономолекулярных „констант" закономерно уменьшаются.

Алленом [3, 4] установлено значительное ускорение окисления оксалата персульфатом ионами $Ag^{+}$ и $Cu^{2+}$, причем, по его мнению, реакция имеет радикально-цепной характер. Им же сделана попытка выяснить механизм действия ионов $Cu^{2+}$ на реакцию окисления оксалата. Однако механизм каталитического окисления формиата до сих пор не выяснен. Этот вопрос представляет практический интерес, ибо его разрешение даст возможность найти пути окисления муравьиной кислоты в гомогенной среде в присутствии уксусной кислоты с целью очистки последней от примеси муравьиной кислоты.

Чтобы вникнуть в механизм каталитического действия ионов $Cu^{2+}$, важно выяснить их влияние на скорость распада персульфата. Этому вопросу посвящено очень мало работ. Боуном и Марджерисоном [5] установлено, что скорость термического распада персульфата в водноэтанольных растворах больше в присутствии ионов $Ag^{+}$, чем $Cu^{2+}$, а скорость реакции выражается уравнением:

$$-\frac{d(\text{ДФПГ})}{dt} = (2k_1 + 2k_2/Ag^{+}/)(S_2O_8^{2-})$$

где ДФПГ α,α-дифенил-β-пикрилгидразил, $k_1$ и $k_2$ константы скорости катализированной и некатализированной реакций. Скорость термического, катализированного ионами $Cu^{2+}$ распада персульфата очень мало зависит от концентрации этого иона. Отсюда авторы заключают, что механизм катализа ионами $Ag^{+}$ и $Cu^{2+}$ различен. Галиба, Цзани и Жабо [6] установлено каталитическое действие некоторых катионов переменной валентности, в том числе ионов $Cu^{2+}$, на скорость распада персульфата в водных растворах. Работа, по словам авторов, носит полуколичественный характер.

## Экспериментальная часть

Для проведения опытов брались персульфат калия, дважды перекристаллизованный из бидистиллята (чистота 99,7%), гидроокись калия марки „ХЧ", сернокислая медь перекристаллизованная (чистота 99,3%). Применялся продажный водный (88%-ный) раствор муравьиной кислоты. Растворы формиата, персульфата, гидроокиси калия и сернокислой меди готовились на бидистилляте. Скорость реакции определялась при постоянной температуре с точностью ±0,05°С. За скоростью реакции следили йодометрически, определяя в пробах оставшееся количество персульфата. В ряде случаев перманганатометрически определялось также количество формиата калия к концу реакции (надо отметить, что результаты не строго воспроизводимы).

*Влияние температуры на скорость катализированного окисления формиат-иона персульфатом.* Условия опытов: $[P]_0 = [HCOOK]_0 = 0{,}025$ моль/*л*, $[KOH]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/*л* и $[CuSO_4] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/*л* (Р — персульфат калия). Полученные данные приведены в таблице 1 и на рисунке 1 в координатах $[x]/[P-x]$ — время.

*Таблица 1*

Расход персульфата калия при каталитическом окислении формиата калия.

Концентрация катализатора $[CuSO_4] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/*л*

| 35° | | 40° | | 45° | | 50° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| время в минутах | количество оставшегося персульфата $[P-x] \cdot 10^3$ моль/*л* | время в минутах | количество оставшегося персульфата $[P-x] \cdot 10^3$ моль/*л* | время в минутах | количество оставшегося персульфата $[P-x] \cdot 10^3$ моль/*л* | время в минутах | количество оставшегося персульфата $[P-x] \cdot 10^3$ моль/*л* |
| 0 | 24,5 | 0 | 24,8 | 0 | 24,8 | 0 | 24,7 |
| 30 | 17,6 | 30 | 15,94 | 15 | 16,0 | 10 | 13,5 |
| 60 | 13,7 | 60 | 10,69 | 30 | 11,8 | 20 | 6,56 |
| 90 | 12,5 | 120 | 6,30 | 45 | 9,6 | 30 | 4,47 |
| 120 | 10,5 | 150 | 5,80 | 60 | 7,8 | 40 | 2,92 |
| 150 | 9,3 | 180 | 5,30 | 75 | 6,8 | 80 | 1,22 |
| | | | | 120 | 5,2 | | |
| | | | | 165 | 4,3 | | |

Данные опытов при 35° удовлетворяют уравнению второго порядка (рис. 1, кривая 2); с одним молем персульфата реагирует один моль формиата калия. При 40 и 45° до некоторой глубины порядок реакции второй, затем реакция отклоняется от второго порядка в сторону замедления (рис. 1, кривая 3). Интересно, что при этих двух температурах имеется некоторый перерасход персульфата: с одним молем формиата калия вступает в реакцию 1,2 моля персульфата калия. Как видно из кривой 4 рисунка 1, при 50° реакция сильно самоускоряется, но перерасхода персульфата против формиата не наблюдается.

*Влияние исходных концентраций реагентов на скорость реакции.* Формиат калия получался прибавлением КОН к раствору муравьиной кислоты. Когда концентрация гидроокиси калия больше или

меньше количества, эквивалентного взятой муравьиной кислоте, то скорость катализированного окисления уменьшается. Когда $[KOH]_0 < [HCOOH]_0$, уменьшение скорости (см. табл. 2) обусловлено, по-видимому, тем, что свободная муравьиная кислота труднее поддается окислению.

*Таблица 2*

Условия: $[P]_0 = 0{,}015$ моль/л, $[HCOOH]_0 = 0{,}045$ моль/л, $[CuSO_4]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, t — 45°

| Время в минутах | 0 | 30 | 60 | 60 |
|---|---|---|---|---|
| $[x]/[P]_0$ | 0 | 0,69 | 0,81 | 0,91 |

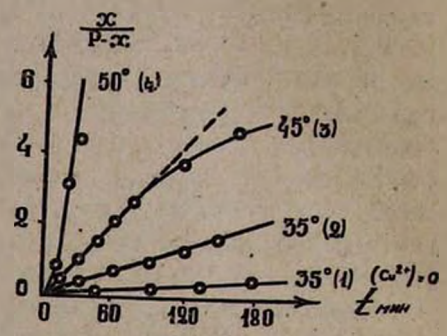


Рис. 1.

Условия: $[P]_0 = 0{,}015$ моль/л, $[HCOOK]_0 = 0{,}045$ моль/л, $[CuSO_4]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, t—45°

| Время в минутах | 0 | 30 | 60 | 90 |
|---|---|---|---|---|
| $[x]/[P]_0$ | 0 | 0,94 | 0,97 | 0,98 |

Уменьшение скорости при $[KOH]_0 > [HCOOH]_0$ можно объяснить тем, что часть катализатора выходит из строя (происходит гидролиз сернокислой меди). Данные измерения приведены в таблице 3.

*Таблица 3*

Условия: $[P]_0 = [HCOOH]_0 = [KOH]_0 = 0{,}025$ моль/л, $[CuSO_4] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, t—45°

| Время в минутах | 0 | 30 | 60 | 120 |
|---|---|---|---|---|
| $[x]/[P]_0$ | 0 | 0,82 | 0,90 | 0,94 |

Условия: $[P]_0 = [HCOOH]_0 = 0{,}025$ моль/л, $[KOH]_0 = 0{,}032$ моль/л, $[CuSO_4] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и t—45°

| Время в минутах | 0 | 30 | 60 | 120 |
|---|---|---|---|---|
| $[x]/[P]_0$ | 0 | 0,52 | 0,62 | 0,80 |

(Не строгая воспроизводимость результатов определения скорости окисления HCOOK объясняется не строго точной эквивалентностью взятых количеств KOH и HCOOH).

Предварительные опыты показывают, что изменение концентрации сернокислой меди в интервале $(1-4)\cdot 10^{-4}$ моль/л мало влияет на скорость реакции. Это соответствует данным работы [5].

*Влияние поверхности реактора на скорость реакции.* Особый интерес представляет влияние удельной поверхности реактора на скорость реакции. Величина удельной поверхности реактора вообще меньше влияет на скорость реакций, протекающих в жидкой фазе. Для выяснения наличия гетерогенности при изученной нами реакции опыты ставились в реакторах сферической формы с диаметром 6,5 *см* и цилиндрической формы с диаметром 2 *см*, с одним и тем же объемом реакционного раствора. Оказалось, что скорость реакции в реакторе цилиндрической формы заметно уменьшается. Это указывает на наличие некоторой гетерогенности при катализированном окислении формиата персульфатом.

## Обсуждение результатов

Как видно из кривых 1 и 2 рисунка 1, ион $Cu^{2+}$ катализирует окисление формиата калия персульфатом. Это обусловлено, по-видимому, тем, что двухвалентная медь образует промежуточное активное соединение преимущественно с формиат-ионом и в меньшей степени с муравьиной кислотой. Если допустить, что активное соединение имеет состав $(HCOO\ Cu)^{+}$, то легко объяснить наличие отрицательного солевого эффекта, так как в этом случае реакция начинается взаимодействием двух разноименно заряженных частиц. Из рисунка 1 следует также, что с изменением температуры резко меняется механизм реакции. До 35° реакция протекает по второму порядку: с одним молем формиата калия вступает в реакцию один моль персульфата по уравнению:

$$K_2S_2O_8 + KOOCH = K_2SO_4 + KHSO_4 + CO_2$$

Однако при 40 и 45° наблюдается интересное явление. До некоторой глубины реакция протекает по второму порядку, но затем скорость уменьшается. Кроме того, имеет место небольшой перерасход персульфата, обнаруживаемый в конце реакции: $\Delta[P]/\Delta[HCOOK] = 1{,}2$. Это дает основание предположить, что кроме основной реакции $(S_2O_8^{2-} + Cu^{2+} + HCOO^{-})$ имеет место побочная реакция, приводящая к расходу персульфата независимо от формиата. Следовательно, имеются два источника расхода персульфата. Общую скорость реакции можно рассматривать как сумму двух скоростей:

$$w = -d[P-x]/dt = d[x]/dt = k'f[Cu^{2+}][P-x]^{n} + k''\varphi[Cu^{2+}][P-x][A-x] \quad (1)$$

где P — персульфат, A — $HCOO^{-}$. В простейшем случае, если $n=1$, то

$$d[x]/dt = k'[P-x]f[Cu^{2+}] + k''[P-x][A-x]\varphi[Cu^{2+}] \quad (2)$$

Так как в течение реакции концентрация ионов $Cu^{2+}$ не меняется, то можно положить: $k'f[Cu^{2+}] = k_1$ и $k''\varphi[Cu^{2+}] = k_2$ и (2) переходит в:

$$1/[P-x]\cdot d[x]/dt = k_1 + k_2[A-x] \qquad (3)$$

Если сделанное предположение правильно, то надо ожидать прямолинейной зависимости между величинами $1/[P-x]\cdot d[x]/dt$ и $[A-x]$ или $[P-x]$, если $[P]_0 = [A]_0$. Из рисунка 2 следует, что экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (3). Графически определенные значения $k_1 = 1\cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$ и $k_2 = 1{,}3$ (*л*/моль)·мин$^{-1}$.

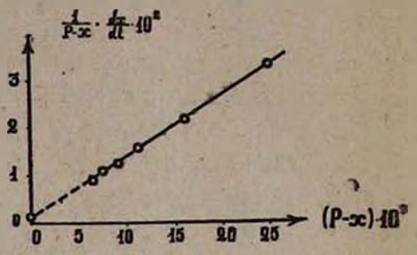

Рис. 2.

Из полученных данных следует, что $k_2/k_1 = 1300$. Если считать, что зависимость скоростей обеих реакций от концентрации ионов $Cu^{2+}$ одна и та же, т. е. $f[Cu^{2+}] = \varphi[Cu^{2+}]$, то можно заключить, что мономолекулярный, термический распад персульфата протекает в 1300 раз медленнее, чем распад персульфата под влиянием медного комплекса формиат-иона.

Интересно было выяснить механизм обеих реакций. Наличие катализа ионами $Cu^{2+}$ при распаде персульфата указано в работе [6]. Кольтгофом и Миллером [7] установлено, что константа скорости некатализированного термического распада персульфата порядка $10^{-5}$, а нами найдено $10^{-3}$. Такое большое расхождение можно объяснить катализом распада персульфата ионами $Cu^{2+}$. Наличие катализа нами качественно установлено также определением времени обесцвечивания разбавленного этанольного раствора ДФПГ (20 *мл* водного раствора реагентов + 2 *мл* этанола). Оказалось, что при одинаковых условиях фиолетовый цвет раствора исчезает быстрее, когда в растворе имеется $Cu^{2+}$. Кроме того, эмульсионная полимеризация винилацетата инициируется немного быстрее системой ($S_2O_8^{2-} + Cu^{2+}$), чем одним только персульфатом (при 45° конверсия не превышает 12%). Последние два факта говорят о том, что под действием ионов $Cu^{2+}$ персульфат распадается гомолитически. Катализированный ионом $Cu^{2+}$ распад персульфата можно было бы представить следующей схемой:

$$S_2O_8^{2-} + Cu^{2+} \rightleftarrows \underset{(I)}{[S_2O_8^{2-}\cdot Cu^{2+}]} \qquad (а)$$

В первичном акте образуется комплекс персульфат—катализатор [8]:

$$I \longrightarrow SO_4^- + [Cu^{3+} + SO_4^{2-}] \qquad (б)$$

$$I \longrightarrow 2SO_4^- + Cu^{2+} \qquad (б')$$

$$I \longrightarrow SO_4^- + SO_4^{2-} + Cu^{3+} \qquad (б'')$$

$$SO_4^- + HOH \longrightarrow HSO_4^- + HO. \qquad (в)$$

$$Cu^{3+} + HOH \longrightarrow H^+ + Cu^{2+} + HO. \qquad (г)$$

$$2HO\cdot \longrightarrow H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2O_2 \qquad (д)$$

Из трех путей распада комплекса (I) более вероятны акты (б) и (б′), а (б″) маловероятен, так как формиат-ион быстро окислялся бы свободным ионом $Cu^{3+}$ (так предполагается при окислении оксалата [3] и аминов [9]) и не наблюдался бы перерасход персульфата. В нашем первом сообщении [10] показано, что муравьиная кислота и формиат-ион не окисляются перекисью водорода или реактивом Фентона (т. е. радикалом HO). По этой причине акты (в) и (д) вероятны (дополнительный расход персульфата).

Что касается катализированного окисления формиата (вторая слагаемая уравнения [2]), то, по-видимому, оно протекает преимущественно по нерадикальному механизму, так как обесцвечивание ДФПГ в присутствии формиата идет медленнее, чем в его отсутствии. Единственный аргумент, говорящий в пользу радикально-цепного характера, это уменьшение скорости с увеличением удельной поверхности реактора. По-видимому, параллельно протекающий радикально-цепной распад формиата инициируется актами:

$$SO_4^{-\cdot} + HCOO^- \longrightarrow HSO_4^- + CO_2^-$$

$$CO_2^{-\cdot} + S_2O_8^{2-} \longrightarrow SO_4^{-\cdot} + SO_4^{2-} + CO_2 \qquad (ж)$$

Возможно, что самоускорение при 50° обусловлено увеличением стационарной концентрации свободных радикалов $SO_4^-$ и вероятностью их встречи с ионами $HCOO^-$. Может быть и по этой причине нет перерасхода персульфата при 50°.

## Выводы

1. Катализированное ионами $Cu^{2+}$ окисление формиат-иона протекает быстрее, чем окисление муравьиной кислоты.
2. Установлено наличие отрицательного солевого эффекта.
3. Механизм окисления зависит от температуры процесса. Выше 35° наряду с окислением формиата становится заметным также термический распад персульфата. При 50° реакция сильно самоускоряется.
4. Предполагается, что самоускорение обусловлено наряду с бимолекулярной реакцией ($S_2O_8^{2-} + [Cu^{2+} + HCOO^-]$) параллельно протекающим радикально-цепным распадом персульфата, а также формиат-иона, инициированным свободными ион-радикалами $SO_4^{-\cdot}$.
5. Удельная поверхность реактора имеет влияние на скорость реакции.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория
кинетики полимеризационных процессов

Поступило 19 VI 1963

Հ. Հ. Չալթիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան և Թ. Տ. Ղուկասյան

# $Cu^{2+}$ ԻՈՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՖՈՐՄԻԱՏ ԻՈՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

## Ամփոփում

*Գրականության մի քանի տվյալները ցույց են տալիս* $Cu^{2+}$*-ի կատալիտիկ ազդեցությունը պերսուլֆատով մրջնաթթվի և ֆորմիատ իոնի օքսիդացման վրա։ Այդ աշխատանքներում փորձ չի արված վերլուծելու երկարժեք պղնձի իոնի ազդեցության պատճառը, ինչպես նաև կատալիտիկ օքսիդացման մեխանիզմը։ Այս հարցի պարզաբանումը հանդիսանում է ներկա ուսումնասիրության առարկան։*

*Փորձերը ցույց են տալիս, որ* $Cu^{2+}$*-ի ներկայությամբ պերսուլֆատով ֆորմիատ իոնն ավելի արագ է օքսիդանում, քան մրջնաթթուն։ Դիտված է բացասական աղալին էֆֆեկտ և որ ֆորմիատ իոնի օքսիդացման մեխանիզմը խիստ կախված է պրոցեսի ջերմաստիճանից. մինչև 40° ռեակցիայի ընթացքի մեջ էական աղավաղում չի նկատվում։ 40°-ից բարձր, ինչպես ցույց է տալիս փորձնական տվյալների կինետիկական մշակումը, բացի* $(P+Cu^{2+}+HCOO^{-})$ *հիմնական ռեակցիայից, զուգահեռ տեղի է ունենում* $Cu^{2+}$*-ով կատալիզված պերսուլֆատի թերմիկ քայքայում։ Այս երկրորդային պրոցեսի հետևանքով պերսուլֆատի մի մասը ծախսվում է ապարդյուն։ 50°-ում ռեակցիան խիստ ինքնաարագանում է։ Այս երևույթը կարելի է բացատրել, ենթադրելով, որ հարուցվում է շղթայական պրոցես* $SO_4^{-}$ *իոն-ռադիկալների անմիջական մասնակցությամբ։ Ենթադրվում է, որ* $Cu^{2+}$*-ով կատալիզված պերսուլֆատի թերմիկ քայքայումը ռադիկալային բնույթ ունի, քանի որ այդ սիստեմի ներկայությամբ α,α-դիֆենիլ-β-պիկրիլհիդրազիլը արագ անգունանում է, ինչպես նաև էմուլսիայում հարուցվում է վինիլացետատի պոլիմերացում։ Ռեակտորի տեսակարար մակերեսի մեծացումը բերում է ռեակցիայի գումարային արագության նվազման։ Ստացված տվյալներից եզրակացված է, որ երկարժեք պղնձով կատալիզված պերսուլֆատով ֆորմիատ իոնի օքսիդացումն ավելի արագ է ընթանում, քան մրջնաթթվինը։*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *S. Srivastava, S. Ghosh*, Z. phys. Chem. **202**, 191, 198 (1953).
2. *S. Srivastava, S. Ghosh*, Z. phys. Chem. **211**, 149 (1959).
3. *T. Allen*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3589 (1951).
4. *E. Ben-Zvi, T. Allen*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4352 (1961).
5. *C. Bawn, D. Margerison*, Trans. Farad. Soc. **51**, 925 (1955).
6. *H. Galiba, L. Csányi, Z. Szabó*, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 152 (1956).
7. *G. Kolthoff, G. Miller*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3055 (1951).
8. *О. Чалтыкян, Н. Бейлерян*, Изв. АН АрмССР, ХН. **11**, 13 (1958).
9. *О. Чалтыкян, Н. Бейлерян*, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 197 (1961).
10. *Н. Бейлерян, Ф. Карапетян, Т. Гукасян*, Изв. АН АрмССР, ХН **17**, 7 (1964).