

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+541.128

О каталитической активности купро- и купри-ионов
в отношении реакции оксалата натрия
с персульфатом калия

А. Н. Мамян

Степень каталитической активности Cu^+ -иона в отношении реакции $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ значительно выше, чем Cu^{++} -иона, т.е. в ряду Cu^+ , Cu^{++} , Ag^+ , Hg^{++} самым активным катализатором является Cu^+ -ион.

Увеличение концентрации CuSO_4 и при $50 \pm 0,1^\circ\text{C}$ вызывает увеличение скорости реакции.

Суммарный порядок реакции окисления, катализированной $[\text{Cu}_2\text{I}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л и катализированной $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-5}$; $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л является первым. Среднее значение констант скоростей соответственно: $6,42 \times 10^{-3}$; $2,8 \times 10^{-3}$; $10,4 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

По наблюдениям Аллена [1], Сривастава и Гхош [2], наибольшей степенью каталитической активности в отношении реакции персульфата калия с оксалатом натрия в ряду Cu^{++} , Ag^+ , Hg^{++} -ионов обладает Cu^{++} -ион, тогда как по Бауну и Мерджерисону [3], для реакции ионо-радикального распада персульфата Ag^+ -ион более активный катализатор, чем Cu^{++} -ион. Следовательно, каталитическое действие ионов переменной валентности на рассматриваемую реакцию не следует представлять только как катализ ионо-радикального распада ионов реагентов. Существенную роль играют процессы комплексообразования иона металла переменной валентности с ионом-реагентом.

Допуская возможность некоторого различия в механизме каталитического действия Cu^+ и Cu^{++} -ионов на ту же реакцию, считаем, что выяснение степени каталитической активности Cu^+ -иона представляет определенный интерес.

Проведенное нами совместно с Чалтыкяном и Мовсисяном [4] исследование привело к констатации четко выраженного каталитического действия Cu_2I_2 на реакцию $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $t = 50 \pm 0,1^\circ$ и при концентрации катализатора, равной $1,05 \times 10^{-6}$ моль/л; исходная концентрация реагентов: $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = [\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,004$ моль/л. Однако, поскольку вследствие окисления Cu^+ кислородом воздуха и процесса дисмутации [5] в обычных условиях невозможно иметь

на-6759

только Cu^+ -ионы, то мы фактически констатировали суммарный каталитический эффект Cu^{++} и Cu^+ -ионов.

Для выяснения в наблюдаемом каталитическом эффекте роли каждого из ионов в отдельности необходимо исключить из системы один из них. Поскольку исключение Cu^{++} -иона из раствора Cu^+ -иона невозможно, то мы пошли по пути исключения из системы Cu^+ -иона, то есть сочли необходимым исследовать каталитическое действие одного только Cu^{++} -иона (в виде соли CuSO_4) на ту же реакцию в условиях, совершенно аналогичных исследованному каталитическому действию Cu_2J_2 .

Сравнение полученных данных должно дать критерий степени каталитической активности Cu^+ и Cu^{++} -ионов.

Для проверки возможного каталитического действия J' -иона нами исследована кинетика той же реакции при каталитическом действии KJ той же концентрации ($1,05 \times 10^{-6}$ моль/л), что и CuSO_4 .

Описание опытов

Реагенты: персульфат калия очищен перекристаллизацией до содержания 99,48%, оксалат натрия — препарат Кальбаума ч.д.а., медный купорос — препарат Кальбаума х.ч.

Исходные концентрации реагентов: $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = [\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,004$ моль/л. Температура опыта: $50^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Метод анализа Сривастава—Гхош [2] — титрация на холоду оксалат-иона 0,005 н раствором перманганата калия. Для ускорения анализа к 10 мл пробы добавляли 0,3 мл насыщенного раствора сульфата марганца. К пробе добавляли также 1 мл разведенной (1:8) серной кислоты. Титрование производили микробюреткой.

Растворы реагентов $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = [\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,008$ моль/л, по 100 мл каждый, готовились на растворе CuSO_4 концентрации $1,05 \times 10^{-6}$ моль/л. Раствор катализатора готовился путем растворения навески в бидистиллате, прокипяченном в течение двух часов, с целью десорбции кислорода. Титрующий раствор перманганата, вследствие нестойкости разведенных растворов перманганата калия, готовился двадцатикратным разведением 0,1 н раствора его непосредственно перед опытом. Кинетика реакции исследована при следующих трех значениях концентрации катализатора CuSO_4 : $1,05 \cdot 10^{-6}$; $1,05 \cdot 10^{-5}$ и $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результаты опытов

Сопоставление результатов данного исследования с результатами предыдущей нашей работы каталитического окисления при катализаторе Cu_2J_2 [4] приведено на рисунке 1.

Воспроизводимость полученных данных показана в таблице.

Полученные данные удовлетворяют кинетическому уравнению первого порядка.

Средние значения констант скоростей при $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-5}$ и $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно равны: $1,81 \cdot 10^{-3}$ и $10,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, тогда как при катализе $[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ — константа скорости $6,42 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Рассмотрение кривой окисления катализированного $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л (рис. 1, кривая 1) приводит к заключению, что в условиях опыта каталитический эффект CuSO_4 проявляется весьма слабо, кривая аналогична кривой, характерной для некатализированного окисления. Сравнение с кривой катализированного $[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л окисления (рис. 1, кривая 3) четко указывает на то, что Cu_2J_2 является значительно более активным катализатором.

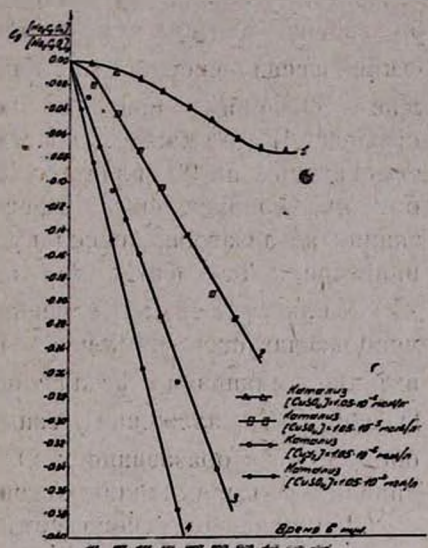


Рис. 1. Различные условия окисления $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионом.

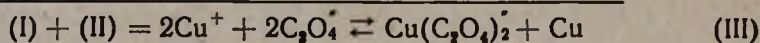
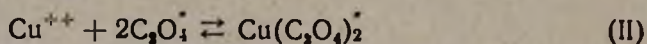
Учитывая наблюдавшийся Алленом [1] четко выраженный каталитический эффект $[\text{CuSO}_4] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л при тех же исходных

Таблица

Время в минутах	Некатализированное окисление	Расход титрующего раствора 0,005 н KMnO_4 в мл за равн. пром. врем.				
		Катализированное окисление				
		Катализатор Cu_2J_2	Катализатор CuSO_4			Катализатор KJ
		$[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л	$[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л	$[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$[\text{KJ}] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л
120	1,36	8,2	1,53	3,82	10,00	0,84
120	1,46	8,2	1,72	4,10	9,74	0,90
120	2,12	8,1	1,43	3,68	13,28	0,84
Средние значения		8,17	1,56	3,87	10,65	0,86

концентрациях реагентов, но при $t=69,7^\circ\text{C}$ полагаем, что отсутствие (почти полное) каталитического эффекта того же катализатора при увеличении его концентрации приблизительно в 10 раз ($[\text{CuSO}_4] = 1,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при одновременном понижении температуры до 50° говорит о том, что источником иод-радикалов является термический распад персульфата калия: $\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{SO}_4^-$ [6] и, что взаимодействие S_2O_8 -иона и иона Cu^{++} , практически связанного в оксалатный комплекс [7], не может быть стадией, инициирующей цепь. Понижение температуры на 20° является более сильным отрицательным фактором, чем положительный эффект десятикратного повышения концентрации катализатора, поскольку наблюдаемый суммарный эффект отрицателен. Тот факт, что каталитический эффект $[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л в тех же условиях четко проявляется и что образование купрооксалатного комплекса весьма мало вероятно [8], говорит о различии механизма каталитического действия Cu^+ и Cu^{++} ионов. По-видимому, наложение взаимодействия свободного Cu^+ иона с ионом S_2O_8 с образованием SO_4^- на термический распад S_2O_8 иона приводит к выпрямлению логарифмической кривой (рис. 1, кривая 3).

Полученные экспериментальные данные обосновываются количественным учетом процессов дисмутации и комплексообразования:



и

$$K_{\text{III}} = \frac{[\text{Cu}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^-]^2}{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-]}$$

Так как

$$K_I = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{++}]} = 0,62 \cdot 10^{-6}$$

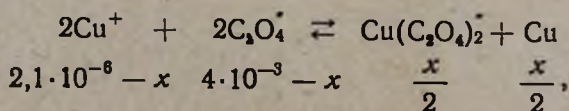
и

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{Cu}^{++}] [\text{C}_2\text{O}_4^-]^2}{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-]} = 5 \cdot 10^{-9}$$

то

$$K_{\text{III}} = K_I K_{\text{II}} = 3,1 \cdot 10^{-15};$$

и поскольку в условиях наших опытов



то

$$\frac{2 \cdot (2,1 \cdot 10^{-6} - x)^2 (4 \cdot 10^{-3} - x)^2}{x} = 3,1 \cdot 10^{-15}$$

Отсюда методом постановки находим:

$$x = 2,0857 \cdot 10^{-6} \text{ г ион/л.}$$

Следовательно, равновесные концентрации:

$$[\text{Cu}^+] = 2,1 \cdot 10^{-6} - 2,0857 \cdot 10^{-6} = 0,143 \cdot 10^{-7} \text{ г ион/л}$$

и

$$[\text{Cu}^{++}] = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{K_1} = \frac{0,143^2 \cdot 10^{-14}}{0,62 \cdot 10^{-6}} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ г ион/л.}$$

Ясно, что $[\text{Cu}^+] = 0,143 \cdot 10^{-7} \text{ г ион/л}$ как концентрацией катализатора нет оснований пренебрегать, если, к тому же, учесть наблюдаемый Алленом четко выраженный каталитический эффект $[\text{Cu}^{++}] = 1 \times 10^{-7} \text{ г ион/л}$ [1]. Из сказанного следует закономерность наблюдаемого каталитического эффекта.

Рассмотрение данных по вариации концентрации катализатора указывает на следующее: при десятикратном увеличении концентрации катализатора ($[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$) наблюдается ускорение реакции, однако скорость реакции катализированной $[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ все еще превалирует; отношение констант скоростей равно 2,8. Лишь при стократном избытке $[\text{CuSO}_4]$, по сравнению с $[\text{Cu}_2\text{J}_2]$, скорость реакции, катализированной CuSO_4 , всего в 1,6 раз превышает скорость реакции, катализированной Cu_2J_2 . Отсутствие каталитического действия $[\text{KJ}] = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ отрицает одновременное действие J' -иона.

Таким образом, из вышесказанного следует, что хотя процесс дисмутации и возможное окисление Cu^+ -иона кислородом воздуха сильно снижают концентрацию его в растворе, все же наблюдается резко выраженное различие в каталитических эффектах Cu_2J_2 и CuSO_4 . Следовательно, даже в столь незначительном количестве ($0,143 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}$) Cu^+ -ион резко проявляет высокую степень каталитической активности в отношении исследуемой реакции.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՕՔՍԱԼԱՏ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՆԿԱՏՄԱՄԲ ԿՈՒՊՐՈՆ ԵՎ ԿՈՒՊՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ս. Ն. Մամյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է $t = 50^\circ$ և $[K_2S_2O_8]_0 = [Na_2C_2O_4]_0 = 0,004$ մոլ/լ պայմաններում $CuSO_4$ -ի կատալիտիկ ազդեցությունը կալիումի պերսուլֆատի և նատրիումի օքսալատի միջև ընթացող ռեակցիայի նկատմամբ: Կատալիզատորի կոնցենտրացիան ենթարկվել է տարբերակման. այն է՝ $[CuSO_4] = 1,05 \cdot 10^{-8}$, $1,05 \cdot 10^{-5}$ և $1,05 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ: Պարզվել է, որ $CuSO_4$ -ի կոնցենտրացիայի աճը արագացնում է ռեակցիան: Ստացված արդյունքների համադրումը, նախկինում նույն պայմաններում կատարված, տվյալ ռեակցիայի նկատմամբ Cu_2J_2 -ի կատալիտիկ ազդեցության ուսումնասիրության արդյունքների հետ բերում է այն եզրակացության, որ Cu^{+} -իոնը ավելի ակտիվ կատալիզատոր է, քան Cu^{++} -իոնը: $[Cu_2J_2] = 1,05 \cdot 10^{-8}$ մոլ/լ կատալիզված և $[CuSO_4] = 1,05 \cdot 10^{-5}$ և $1,05 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ կատալիզված ռեակցիաները կարգի են, ընդ որում արագության հաստատուններն են՝ համապատասխանաբար՝ $6,42 \cdot 10^{-3}$, $2,8 \cdot 10^{-3}$ և $10,4 \cdot 10^{-3}$ րոպ. $^{-1}$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. L. Allen, J. Am. Chem. Soc., 73, 3589 (1951).
2. S. P. Srtvastava, S. Ghosh, Z. phys. Chem., 202, 191 (1953).
3. C. E. Bawn, D. Margerison, Trans. Faraday Soc., 51, 929 (1955).
4. Օ. Ա. Чалтыкян, А. Н. Мамян, Р. В. Мовсесян, Науч. тр. Ер. Госунта. Серия хим. наук, 60, 134 (1957).
5. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств. Госхимиздат, Москва, 1949, стр. 431.
6. J. M. Kolthoff, J. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951).
7. Е. А. Ушке, А. И. Левин, ЖФХ, 27, 1396 (1953).
8. E. Ben-Zvi, Th. L. Allen, J. Am. Chem. Soc., 83, 4352 (1961).