

УДК 541.128.12

ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Я. А. ДОРФМАН, Т. В. ПЕТРОВА

О ВЛИЯНИИ ИОННОЙ СИЛЫ НА СВОЙСТВА ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Многие каталитические процессы протекают с заметной скоростью W при относительно высокой ионной силе μ , когда функции $W(\mu)$ трудно объяснить теориями разбавленных растворов. В концентрированных растворах функции $W(\mu)$ имеют различную форму, часто встречаются экстремальные зависимости. В процессе анализа функций $W(\mu)$ в диапазоне высоких μ необходимо учитывать, что индифферентных электролитов нет. Все присутствующие в системе реагенты и растворитель участвуют в образовании частиц, ответственных за катализ. При варьировании ионной силы водных растворов существенно изменяются активности всех реагентов a_i системы, особенно активность воды a_{H_2O} , иона гидроксония $a_{H_3O^+}$ и других заряженных положительно ионов. Коэффициент активности ионов с отрицательным зарядом при варьировании ионной силы, по данным потенциометрических измерений, практически не меняется (¹, ²). В настоящей работе с этих позиций количественно объяснены экстремальные функции $W(\mu)$, обнаруженные при изучении окисления C_2H_4 до CH_3CHO хиноном в присутствии хлоридов палладия (II) (³, ⁴)

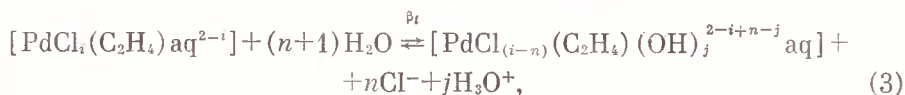


и восстановление палладия (II) в присутствии хлорид-ионов (⁵)



Так как ион ClO_4^- обладает слабой комплексообразующей способностью по отношению к Pd^{II} , в (³⁻⁵) функцию $W(\mu)$ изучали путем добавок в систему $LiClO_4$.

Реакция (1) протекает с большой скоростью при 80–100° С в системе $H_2PdCl_4 - LiCl - HClO_4 - LiClO_4 - H_2O$. Подробное исследование функции $W = f(C_{H_2PdCl_4}, C_{HCl}, C_{LiCl}, C_{LiClO_4}, C_{HClO_4}, P_{C_2H_4})$ показало (³, ⁴), что реакция имеет первый порядок по концентрации этилена ($C_{C_2H_4}$) и при низких концентрациях палладия (II) — первый порядок по суммарной концентрации палладия $C_{Pd^{II}}$. Интересной особенностью системы является то, что при варьировании концентрации C_i разных по природе электролитов $LiClO_4$, $HClO_4$, HCl , $LiCl$ W проходит через максимум. Для объяснения сложной зависимости W от состава раствора и μ предложена следующая модель:



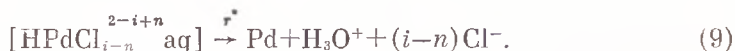
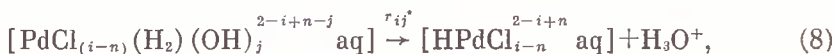
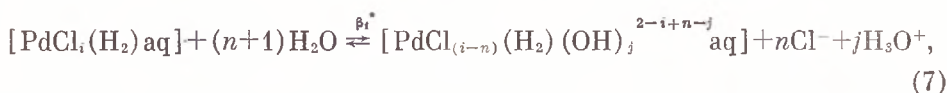
Процесс лимитируется стадией (3), в которой промежуточный комплекс состава $[PdCl_2(C_2H_4)aq]$ превращается в продукты реакции. Можно пола-

гать, что в лимитирующей стадии происходит сложное внутрисферное взаимодействие реагентов ⁽³⁾. Как видно из приведенной модели, все компоненты раствора (Cl^- , H_3O^+ , H_2O) принимают участие в формировании внутренней сферы олефинового комплекса палладия (II). Введение в систему ионов Cl^- , H_3O^+ сначала способствует увеличению W , так как повышается концентрация $[\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{aq}]$, а в области высоких значений Cl^- , H_3O^+ , напротив, приводит к снижению W , поскольку увеличивается концентрация неактивных комплексов $[\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{aq}]$. При повышении C_{LiClO_4} из-за снижения $a_{\text{H}_2\text{O}}$ доля ответственного за процесс комплекса и W пройдут через максимум. На основании высказанных предположений и реакций (2), (3) было получено кинетическое уравнение

$$k = r_2 \alpha_2 a_{\text{H}_2\text{O}}^3 a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+} / \sum_{j=0}^3 \beta_j a_{\text{Cl}^-}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{6-j} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j, \quad (6)$$

где $k = W/C_{\text{PdII}}C_{\text{C}_2\text{H}_4}$. Проверка показала, что это уравнение хорошо описывается функцией $W(C_{\text{LiClO}_4})$. Коэффициент активности a_{Cl^-} был принят равным 1. При вычислении $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ были приняты во внимание данные ^(1, 2), позволяющие вычислять изменения рН при добавке нейтральной соли.

Расчет по (6) с использованием опытных данных ⁽³⁾ показал, что $\alpha_2(2 \pm 1) \cdot 10^2$ ($\alpha_2 = \beta_2/\beta_1$), $r_2 = (3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ л·мол⁻¹·сек⁻¹. Рассмотрим другой случай экстремальной зависимости $W(\mu)$, на примере реакции восстановления солей палладия (II) водородом. В отличие от реакции (1), протекающей в присутствии металлокомплексного катализатора (PdCl_2^{2-j}), в реакции (2) катализатором является ион Cl^- . Скорость реакции (2) при увеличении C_{LiCl} , C_{LiClO_4} , C_{HClO_4} в системе $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—LiCl—LiClO}_4\text{—HClO}_4$ проходит через максимум, а порядок реакции по давлению водорода (P_{H_2}) и концентрации палладия (II) первый ⁽⁵⁾. Ионную силу измеряли путем добавок LiClO_4 .



По этой схеме в лимитирующей стадии (8) внутрисферному окислительно-восстановительному распаду подвергается комплекс $[\text{PdCl}_{(i-n)}(\text{H}_2) \cdot (\text{OH})_j^{2-i+n-j}\text{aq}]$, образующийся по реакции (7). В формировании этого интермедиата, как видно из (7), принимают участие все реагенты раствора (H_2O , H_3O^+ , Cl^-). Скорость стадии (8) зависит от состава внутренней сферы промежуточного комплекса и наибольшая скорость наблюдается в тех случаях, когда в продукты реакции превращаются соединения оптимального состава. При варьировании активностей участников реакции (7) скорость проходит через максимум, так как через максимум проходит концентрация наиболее реакционно-способного комплекса. На основании опытных данных ⁽⁵⁾ и величин констант устойчивости хлоридов палладия (II) было сделано предположение, что ответственный за реакцию интермедиат имеет состав $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2)\text{aq}]$. Отсюда уравнение для константы скорости ($k^* = W/C_{\text{PdII}}P_{\text{H}_2}$) имеет вид

$$k^* = r_2^* \alpha_2^* a_{\text{H}_2\text{O}}^3 a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+} / \sum_{j=0}^3 \beta_j^* a_{\text{Cl}^-}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{6-j} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j. \quad (10)$$

Это уравнение хорошо описывает разные по природе функции $k^*(C_{\text{LiClO}_4})$, $k^*(C_{\text{LiCl}})$, $k^*(C_{\text{HClO}_4})$. Константы r_2^* и α_2^* , α_3^* оказались равными соответственно, $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$, $(2 \pm 1) \cdot 10^3$, $(2 \pm 1) \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
12 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ *К. Швабе*, В сборн. Теория растворов, Алма-Ата, 1971, стр. 19. ² *K. Schwabe*, Electrochim. acta, v. 12, 67 (1967). ³ *И. И. Мусеев*, π -комплексы в жидкофазном окислении олефинов, «Наука», 1970. ⁴ *P. M. Henry*, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 1595 (1966). ⁵ *А. Б. Фасман, В. А. Голодов и др.*, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 3, 144 (1968).