

УДК 542.924:541.127:546.26

А. С. Труба

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

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА КОМПЛЕКСАМИ
Cu(II), Co(II) И Mn(II) С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ**

Впервые установлено, что комплексы состава $MCl_2 \cdot ГМТА \cdot xH_2O/SiO_2$ ($M = Cu(II), Co(II), Mn(II)$), в которых молекула гексаметилентетрамина (ГМТА) слабо связана с центральным атомом, в диапазоне C_M от $5,0 \cdot 10^{-7}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г катализируют разложение озона. Их активность и число каталитических циклов во много раз выше, чем для ацидокомплексов $MCl_2 \cdot xH_2O/SiO_2$.

Ключевые слова: металлокомплексы, гексаметилентетрамин, катализатор, озон, разложение.

Известно, что гексаметилентетрамин и хлориды $Cu(II), Co(II), Mn(II)$, закрепленные на силикагеле, самостоятельно разлагают озон [1–5]. Как следует из анализа литературных данных [1], очень часто комплексообразование между ионами переходных металлов и молекулой органического соединения приводит к усилению каталитических свойств комплексов в реакции разложения озона.

Цель настоящей работы — изучить кинетику разложения озона комплексами состава $MCl_2 \cdot ГМТА \cdot xH_2O/SiO_2$ и сравнить их активность с активностью комплексов $MCl_2 \cdot xH_2O/SiO_2$ ($M = Cu(II), Co(II), Mn(II)$).

Методика эксперимента

Образцы $MCl_2/ГМТА/SiO_2$ ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$), во избежание гидролиза солей металлов в растворе ГМТА, получали методом ступенчатого импрегнирования. На первой стадии носитель SiO_2 пропитывали раствором соли, на второй — водным раствором ГМТА. Изменение порядка нанесения компонентов не влияет на активность образцов в реакции разложения озона.

Методика исследования кинетики разложения озона описана в работах [1–5]. Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{\omega(C_{O_3}^H - C_{O_3}^K)}{m}, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с}) \quad (1)$$

Константу скорости реакции первого порядка по озону определяли графическим методом в координатах линейного уравнения

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{O_3}^H}{C_{O_3}^K}, \text{ с}^{-1}, \quad (2)$$

Эффективную константу скорости на 180 минуте протекания реакции рассчитывали по формуле

$$k_{эф} = W_{180}/C_M, \text{ с}^{-1} \quad (3)$$

Количество прореагировавшего озона ($Q_{оп}$, моль O_3) рассчитывали с учетом экспериментальной функции $\Delta C_{O_3} - \tau$.

Стехиометрические коэффициенты определяли из соотношений $n_L = Q_{оп}/Q_L$, $n_M = Q_{оп}/Q_M$, где Q_L, Q_M — количество моль ГМТА и иона металла, соответственно, взятых для реакции.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Разложение озона образцами $CuCl_2/ГМТА/SiO_2$. Проведены исследования по влиянию C_{CuCl_2} и $C_{ГМТА}$ на кинетику разложения озона и определена та область концентраций компонентов, при которых обнаруживается влияние меди(II) на активность совместной системы. Из данных рис. 1 видно, что вкладом реакции разложения озона образцами $CuCl_2/SiO_2$ можно пренебречь при содержании меди(II) не более $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г (кривые 2, 3). Положительный эффект меди(II) выразительнее всего проявляется при $C_{ГМТА} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (кривые 4, 5).

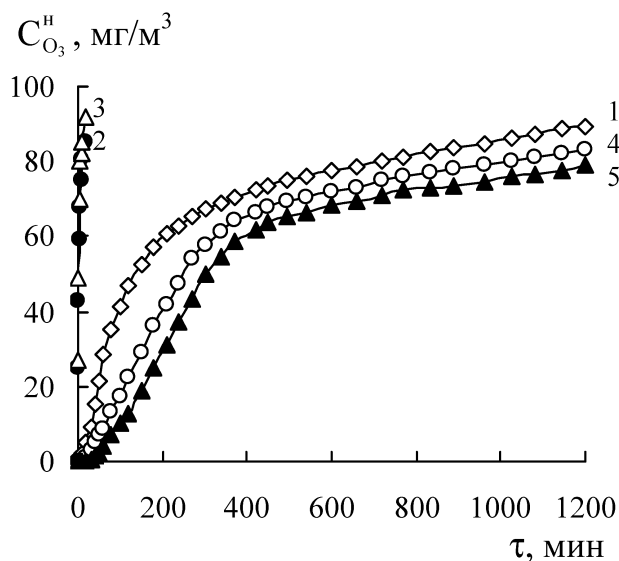


Рис. 1. Изменение $C_{O_3}^k$ во времени при разложении озона образцами: ГМТА/ SiO_2 (1); $CuCl_2/SiO_2$ (2, 3); $CuCl_2/ГМТА/SiO_2$ (4, 5) при $C_{CuCl_2} \cdot 10^6$, моль/г: 1 — 0; 2 и 4 — 1,0; 3 и 5 — 5,0 ($C_{O_3}^H = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (100 мг/м³); $C_{ГМТА} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Установлено, что как для индивидуальных, так и совместных систем $C_{O_3}^k$ со временем возрастает. Как показал эксперимент, тормозящее дейст-

вие оказывает накапливающаяся в ходе реакции вода; образцы частично утрачивают свою активность после первой сушки при 90 °С и практически не изменяют после второй, что свидетельствует о минимальном вкладе свободного лиганда в реакцию и, по сути, в разложении озона участвует непосредственно комплекс меди(II) с ГМТА.

Разложение озона образцами $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$. В отличие от меди(II), растворенные и гетерогенизированные ацидокомплексы кобальта(II) эффективно катализируют разложение озона [1, 3]. Хотя в совместной системе $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ положительное влияние кобальта(II) проявляется в широком диапазоне концентраций ($5,0 \cdot 10^{-7}$ – $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г), однако, чтобы минимизировать вклад непосредственно кобальта(II) в суммарную скорость разложения озона, для сравнения представлены данные при $C_{\text{Co(II)}}$ равными $5,0 \cdot 10^{-7}$; $1,0 \cdot 10^{-6}$ и $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г (рис. 2).

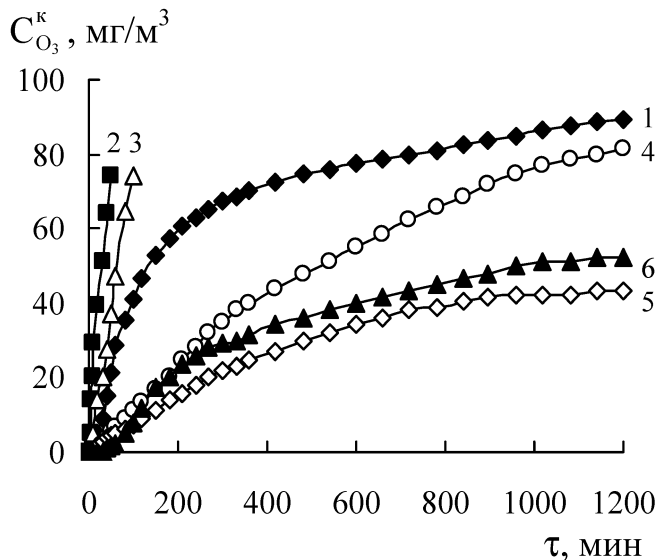
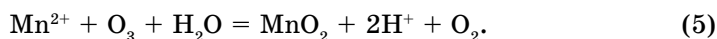
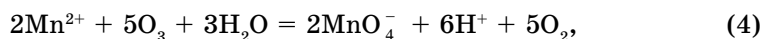


Рис. 2. Изменение $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ во времени при разложении озона системами: ГМТА/ SiO_2 (1); $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ (2, 3); $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ (4, 5, 6) при $C_{\text{CoCl}_2} \cdot 10^6$, моль/г: 1 – 0; 2 и 5 – 1,0; 3 и 6 – 5,0; 4 – 0,5 ($C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (100 мг/м³); $C_{\text{ГМТА}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Видно, что нарастание $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ при совместном присутствии Со(II) и ГМТА происходит намного медленнее, чем в индивидуальных системах; обнаруживается тенденция к установлению стационарного режима примерно при 40-50% разложения озона. В ходе опыта образцы утрачивают свою светлоголубую окраску и восстанавливают ее, а также активность, после прекращения подачи озono-воздушной смеси; после сушки образцы на начальном

этапе реакции даже улучшают свои свойства — возрастает время, в течение которого на выходе из реактора не обнаруживается озон.

Разложение озона образцами $MnCl_2/ГМТА/SiO_2$. Особенность разложения озона марганцем(II) как в водных растворах, так и закрепленным на носителях различного происхождения, состоит в изменении стехиометрии реакции в зависимости от соотношения концентраций $[Mn^{2+}]/[O_3]$:



Представленные на рис. 3 данные по изменению $C_{O_3}^k$ во времени свидетельствуют о том, что марганец(II) незначительно улучшает разложение озона по сравнению с $ГМТА/SiO_2$. Хотя с увеличением содержания Mn(II) начальный участок нулевой концентрации озона возрастает, однако при $C_{Mn(II)} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г кривые 1 и 4 практически накладываются.

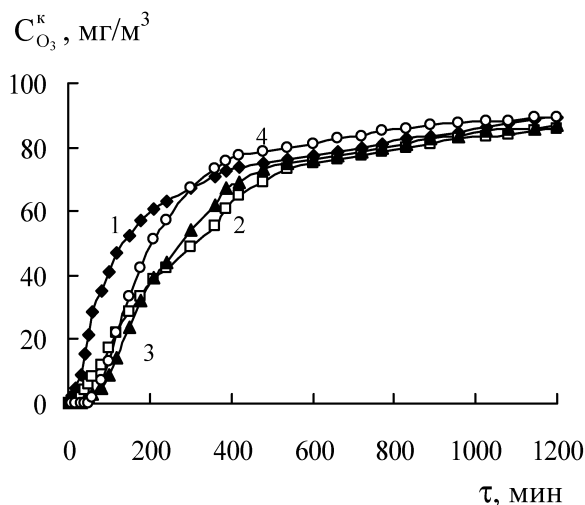


Рис. 3. Изменение $C_{O_3}^k$ во времени при разложении озона системой $MnCl_2/ГМТА/SiO_2$ при $C_{MnCl_2} \cdot 10^6$, моль/г: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 5,0 ($C_{O_3}^h = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (100 мг/м³)); $C_{ГМТА} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

По мере пропускания ОВС окраска образцов изменялась от бесцветной до желтовато-бурой, что может указывать на протекание реакции по схеме (5). Индивидуальные образцы $MnCl_2/SiO_2$ в указанной области концентраций марганца(II) разлагают озон по реакции (4); в этом случае окраска образцов изменяется от бесцветной до розовато-фиолетовой, характерной для MnO_4^- -иона.

Одна из причин понижения степени разложения озона — накопление влаги по мере пропускания ОВС через образец. После сушки образец становится бесцветным, и разложение озона осуществляется аналогично исходному образцу.

Активность комплексов $MCl_2 \cdot GMTA \cdot xH_2O/SiO_2$ в реакции разложения озона. На основании спектральных и термогравиметрических исследований показано [6], что на гидратированной поверхности SiO_2 между хлоридами $Cu(II)$, $Co(II)$, $Mn(II)$ и $GMTA$ формируются комплексы общей формулы $MCl_2 \cdot GMTA \cdot xH_2O/SiO_2$, в которых центральный атом связан с поверхностной OH -группой и молекулой $GMTA$ посредством водородных связей, формируемых с участием молекул воды. Несмотря на то, что в поверхностных комплексах реализуются сравнительно слабые связи, кинетические данные указывают на существенное влияние природы $M(II)$ на кинетические и стехиометрические параметры реакции, а также способность комплексов к регенерации после потери активности. Кинетический и стехиометрический анализ полученных данных представлен в таблице.

Таблица

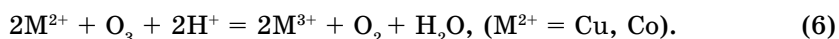
Кинетический и стехиометрический анализ данных по разложению озона комплексами $MCl_2 \cdot GMTA \cdot xH_2O/SiO_2$ при разных $C_{M(II)}$ ($C_{O_3}^H = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

$C_{M(II)} \cdot 10^6$, МОЛЬ/Г	$C_{GMTA} \cdot 10^4$, МОЛЬ/Г	$\tau_{1/2}$, с	$k_{эф} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$Q_{1/2} \cdot 10^4$, МОЛЬ O_3	$Q_{оп} \cdot 10^4$, МОЛЬ O_3	n_L	$n_{M(II)}$ на моль $M(II)$
GMTA/SiO₂							
0	1,0	12900	0,19	2,60	7,70	0,77	–
CuCl₂/GMTA/SiO₂							
1,0	–	150	–	–	0,08	–	0,8
5,0	–	120	–	–	0,07	–	0,1
1,0	1,0	15000	22,40	3,28	8,65	0,87	86,5
5,0	1,0	18000	5,26	3,96	9,94	0,99	19,9
CoCl₂/GMTA/SiO₂							
1,0	–	1800	–	0,9	1,7	–	17,0
5,0	–	3600	–	1,2	2,1	–	4,2
0,5	1,0	31200	56,0	6,38	11,40	1,14	228,0
1,0	1,0	–*	30,3	–*	16,80	1,68	168,0
5,0	1,0	57600	5,5	11,9	15,20	1,52	30,4
MnCl₂/GMTA/SiO₂							
0,5	–	600	–	–	0,4	–	8,0
1,0	–	900	–	–	0,8	–	8,0
5,0	–	4080	–	1,4	2,3	–	4,6
0,5	1,0	19200	46,8	3,53	8,42	0,84	168,4
1,0	1,0	16200	25,6	3,97	8,11	0,81	81,1
5,0	1,0	12600	4,43	2,68	6,76	0,68	13,5

* Опыт прекратили при $C_{O_3}^K = 40$ мг/м³.

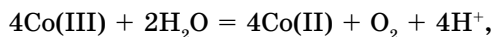
Поскольку начало кинетических кривых разложения озона совместными системами характеризуется горизонтальным участком, рассчитать константу скорости первого порядка по озону (k_1) не представляется возможным. О влиянии природы ионов металла, а также их концентрации на процесс разложения озона судили по величине времени полупревращения озона ($\tau_{1/2}$) и эффективной константы скорости ($k_{эф}$), рассчитанной через 180 мин протекания реакции по формуле (3). Видно, что в совместных системах $\tau_{1/2}$ увеличивается по сравнению с индивидуальными системами, а для $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ при $C_{\text{Co(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г опыт прекратили при $C_{\text{O}_3}^k = 40$ мг/м³. В этом случае концентрация озона на выходе из реактора повышалась медленно, что позволяет говорить о режиме реакции, близком к стационарному. С увеличением содержания марганца(II) в системе $\text{MnCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ время полупревращения озона сокращается и становится практически таким же, как для $\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$.

Стехиометрический коэффициент n_L , рассчитанный с учетом количества моль ГМТА, возрастает по сравнению с индивидуальной системой и в случае $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ становится больше единицы. Рассчитан также коэффициент n_M с учетом стехиометрии реакций (5) и (6)



Как видно (табл.), этот коэффициент намного выше единицы, что указывает на многократное участие иона металла в реакции. Кроме того, он намного выше, чем для комплексов $\text{MCl}_2/\text{SiO}_2$. Последнее свидетельствует об усилении каталитического эффекта MCl_2 в присутствии гексаметилентетрамина. С увеличением $C_{\text{M(II)}}$ число каталитических циклов сокращается, что не противоречит данным по разложению озона комплексами $\text{MCl}_2/\text{SiO}_2$ [1–4].

Судя по значениям $k_{эф}$, ряд активности 3d-металлов при $C_{\text{M(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г выглядит таким образом: $\text{Co(II)} > \text{Mn(II)} \approx \text{Cu(II)}$, а при $C_{\text{M(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г – $\text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Mn(II)}$. Хотя марганец(II) и медь(II) по активности близки, однако, воспроизводимость свойств совместных систем при повторном их использовании в реакции с озоном лучше у $\text{MnCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$. Повышенная активность кобальта(II), по нашему мнению, обусловлена свойственной только кобальту(II) способностью в разбавленных водных растворах формировать комплексы с ГМТА [7], а также легкостью восстановления окисленных форм Co(III) водой по реакции



что создает предпосылки для протекания истинно каталитического процесса.

Литература

1. *Каталитическое* разложение озона металлокомплексными соединениями / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42, вып. 4. — С. 3–18.
2. *Низкотемпературные* Cu(II)-содержащие катализаторы разложения озона / Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. А. Эннан // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2008. — Т. 13, вип. 2. — С. 73–92.
3. *Раскола Л. А.* Вплив хлорид-іонів на активність $\text{CoX}_2/\text{SiO}_2$ -каталізаторів розкладу озону // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2007. — Т. 12, вип. 2. — С. 176–181.
4. *Ракитська Т. Л., Раскола Л. А., Бандурко О. Ю.* Окиснення озоном нанесеного на силікагель мангану(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2002. — Т. 6, вип. 5–6. — С. 3–13.
5. *Взаимодействие* нанесенного на силикагель гексаметилентетрамина с озоном // Т. Л. Ракитская, А. С. Подмазко, Г. Н. Шихалева, А. А. Эннан, А. Ю. Бандурко, В. В. Лобанов // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 2001. — Т. 44, вып. 4. — С. 135–138.
6. *Состояние* закрепленного на оксидных носителях гексаметилентетрамина и его комплексов с Cu(II), Co(II) и Mn(II) / Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, С. Э. Самбурский, Л. В. Короева // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2007. — Т. 12, вип. 9. — С. 41–47.
7. *Взаимодействие* гексаметилентетрамина с хлористым кобальтом в водных растворах / У. Исаева, Л. И. Лукина, С. Т. Актанова, Л. А. Щедрова, В. И. Иманакунов // Изв. АН Киргиз.ССР. — 1979. — № 1. — С. 33–34.

А. С. Труба

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

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНИЙ РОЗКЛАД ОЗОНУ КОМПЛЕКСАМИ Cu(II), Co(II) И Mn(II) З ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

Резюме

Вперше встановлено, що комплекси складу $\text{MCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}$), в яких молекула гексаметилентетраміну (ГМТА) слабо зв'язана з центральним атомом, в діапазоні C_M від $5,0 \cdot 10^{-7}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г каталізують розклад озону. Їх активність та число каталітичних циклів в багато разів вище, ніж для ацидокомплексів $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

Ключові слова: металокомплекси, гексаметилентетрамін, катализатор, озон, розклад.

A. S. Truba

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

LOW-TEMPERATURE OZONE DECOMPOSITION BY COMPLEXES OF Cu(II), Co(II) AND Mn(II) WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

Summary

First, the complexes $\text{MCl}_2 \cdot \text{HMTA} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}$) with hexamethylenetetramine (HMTA) molecule weakly bound with a central M atom (C_M ranging from $5.0 \cdot 10^{-7}$ to $5.0 \cdot 10^{-6}$ mol/g) have been found to catalyse the ozone decomposition. Their activity and turnover number exceeded much those for $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ acido complexes.

Key words: metal complexes, hexamethylenetetramine, catalyst, ozone, decomposition.