

文章编号 1000-5013(2000)01-0034-06

二高碘酸合铜(Ⅱ)配离子氧化乙醇的动力学及机理

吴志坚 黄理耀 林岩心 王琮

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 研究水溶液中二高碘酸合铜(Ⅱ)配离子(DPC)的稳定性,以及水溶液中DPC对乙醇的氧化机理.考察乙醇浓度、高碘酸根浓度、氢氧化钾浓度、离子强度和温度等对DPC氧化乙醇的影响.结果表明,在采用的具体实验条件下,反应对DPC为一级,准一级速率常数 k_{obs} 与乙醇浓度有良好的线性关系. k_{obs} 随着高碘酸根浓度的增大而减小,随着KOH浓度的增大而增大; k_{obs} 的倒数与KOH浓度的倒数也有良好的线性关系,而离子强度对反应速率影响不大.同时,根据温度对反应速率的影响,估算反应的活化能.通过对实验结果的综合分析,提出DPC氧化乙醇的机理,对机理进行详细的讨论.

关键词 二高碘酸合铜(Ⅱ)配离子, 氧化, 乙醇, 动力学

中图分类号 O 643.12; O 614.121

文献标识码 A

在理论化学和分析化学上, $\text{Cu}(\text{II})$ 与高碘酸根和碲酸根的配合物具有重要意义.目前,已知的纯三价铜化合物不多.在这些化合物中,二高碘酸合铜(Ⅱ)配合物比较容易制备,而且相对其它配合物更为稳定,因而可以作为光谱测试(如光电子能谱)的基准物质. $\text{Cu}(\text{II})$ 高碘酸根和碲酸根配离子氧化有机物已有一些报道^[1~3],但对其动力学机理的报道不够全面,有些机理结果存在着不合理的地方.因此,我们考察了DPC在水溶液中的稳定性,并在此基础上深入研究DPC氧化乙醇的动力学及机理.

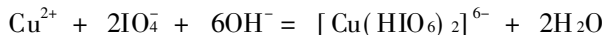
1 实验部分

1.1 DPC原料液的制备

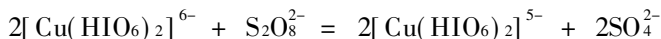
将5.0 g KIO_4 和4.0 g KOH溶于蒸馏水中,在搅拌下逐滴加入50 mL $0.065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液.将溶液稀释至150 mL,加入KOH,调节pH值至13.0以上,记下加入KOH的量.将盛有上述溶液的烧杯于恒温水浴中,加热至80℃.然后边搅拌边逐渐加入适量 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,将蓝色的二价铜配离子氧化为深红色的三价铜配离子,溶液稀释到250 mL后作为原料液.所用试剂皆为分析纯.

高碘酸根是由偏高碘酸钾 KIO_4 溶于KOH溶液而得到的. KIO_4 溶解后,水合为八面体的

高碘酸根, 水合的同时电离. 电离之后才有较强的配位能力, 可与 $\text{Cu}(\quad)$ 离子配位. 溶液的 pH 值在 13.0 以上时, 高碘酸根主要以 HIO_6^{4-} 的形式存在. 生成 $\text{Cu}(\quad)$ 配离子的总反应可表示为



$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{6-}$ 的反应为



由于溶液的温度较高, 且为强碱性介质, 因而多余的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可以完全水解为 H_2O_2 . 同样, 由于溶液温度的较高, 碱性很强, H_2O_2 可完全水解. 这样过量的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对氧化乙醇的动力学实验无干扰.

1.2 动力学测定

在一定温度下, 将乙醇和选定浓度的 DPC 溶液分别置于容器中恒温. 当温度达到平衡后, 将两者迅速混合均匀, 并马上转移到配有恒温架的 1 cm 厚石英池内. 在最大吸收波长 (λ_{max}) 418 nm 处, 用 756 MC 型紫外可见分光光度计记录吸光度 (A) 随时间 (t) 的变化情况. 所有的实验中, 乙醇浓度 ($C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$) 都远大于 DPC 浓度 (C_{DPC}), 溶液的离子强度 (I) 需靠加入 KNO_3 来控制.

2 结果和讨论

2.1 DPC 在水溶液中的稳定性

在水溶液中, 考察离子强度, KIO_4 浓度 (C_{KIO_4}) 和 pH 值对 DPC 稳定性的影响. 结果表

明, 水溶液中 DPC 的稳定性主要取

决于 pH 值, I 和 C_{KIO_4} 的影响很小.

DPC 的稳定性和 pH 值的关系如图 1

所示. 图中 $\text{Cu}(\quad)$ 浓度 ($C_{\text{Cu}(\quad)}$),

KIO_4 浓度 (C_{KIO_4}) 和 KNO_3 浓度

(C_{KNO_3}) ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 分别为 $1.32 \times$

10^{-4} , 2.78×10^{-3} 和 0.0, 温度为 28

; 其吸光度 (A) 是用等体积不同浓

度的稀 HNO_3 酸化溶液 10 min 后的

测试结果. 由图可见, pH 值在 10.0

以上时, DPC 相当稳定; pH 值在

10.0 以下时, 随着 pH 值的减小, 吸

光度明显减小. 高碘酸为多元弱酸,

随着溶液 pH 值的减小, $[\text{Cu}$

$(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ 将逐渐结合 H^+ 而成为

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IO}_6)_2]^{3-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{IO}_6)_2]^-$ 等. 随着 pH 值的减小,

$\text{Cu}(\quad)/\text{Cu}(\quad)$ 配离子电对的电极电位逐渐增大, 当增大到一定时候, $\text{Cu}(\quad)$ 配离子使 H_2O

氧化, 而本身被还原. 当酸化至 pH 值为 4.0 时, 高碘酸根几乎都以 H_4IO_6^- 的形式存在^[1]. 这

时, DPC 还原的总反应为

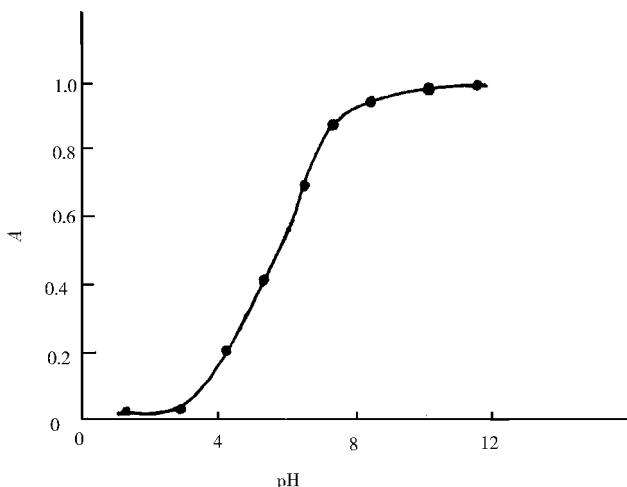


图 1 DPC 溶液的吸光度与 pH 值的关系



2.2 DPC 氧化乙醇反应速率常数的确定

在 KOH 浓度(C_{KOH}), 乙醇浓度和 KNO_3 浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0.069, 1.03 和 0.10, 其他条件不变情况下, 考察反应后溶液在 418 nm 处的吸光度随时间(t) 的衰减情况. 以不同函数形式的时间 t 和反应终止时的吸光度差($A_t - A_\infty$) 对 t 线性回归, 则 $\ln(A_t - A_\infty)$ 对 t 有良好的线性关系(图 2). 相关系数的绝对值总大于 0.995, 表明可以近似认为反应速率对 DPC 为一级. A_t 一般取反应的 2~3 个半衰期, 回归直线斜率的负数即为准一级速率常数 k_{obs} .

2.3 乙醇浓度对氧化速率的影响

在 KOH 浓度为 $0.011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他条件不变情况下, 考察不同乙醇浓度对 DPC 氧化乙醇的影响, 结果如图 3 所示. 用上面的拟合方法, 可得出每个乙醇浓度准一级速率常数 k_{obs} , k_{obs} 与乙醇浓度呈现良好的线性关系(相关系数 $r = 0.998$).

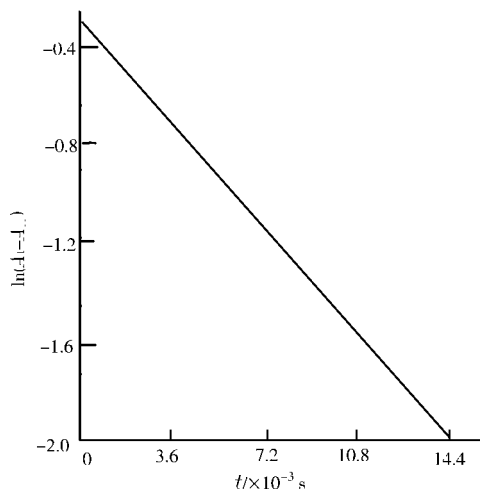


图 2 $\ln(A_t - A_\infty)$ 与 t 的关系

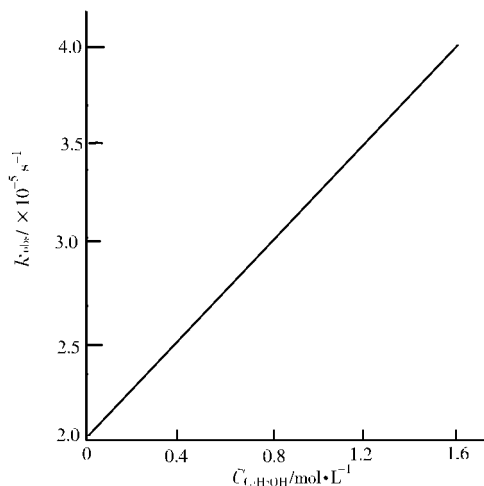


图 3 k_{obs} 与乙醇浓度的关系

2.4 高碘酸钾浓度对反应速率的影响

在 KOH 浓度为 $0.069 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他条件不变情况下, 考察 k_{obs} 与高碘酸钾浓度的关系, 如图 4 所示. 结果表明, k_{obs} 随高碘酸钾浓度的增加而减小, $1/k_{\text{obs}}$ 对高碘酸钾浓度基本呈线性关系(相关系数 $r = 0.942$).

2.5 KOH 浓度对反应速率的影响

在其他条件不变情况下, 考察 KOH 浓度与 k_{obs} 的关系, 如图 5 所示. 结果表明, k_{obs} 随 KOH 浓度的增加而增加, $1/k_{\text{obs}}$ 对 $1/\text{KOH}$ 呈良好的线性关系($r = 0.998$).

2.6 离子强度对反应速率的影响

在 $\text{Cu}(\text{II})$, KIO_4 , KOH 和乙醇浓度不变的情况下, 通过改变 KNO_3 浓度改变离子强度 I , 考察 I 对反应速率的影响. 结果表明, 改变 I 对 k_{obs} 影响不大.

2.7 温度对反应速率的影响

在其他条件不变情况下, 考察温度(θ), 对反应速率的影响, 实验结果如表 1 所示. 用最小二乘法以 $\ln k_{\text{obs}}$ 对 $1/T$ 线性回归(相关系数 $r = -0.995$), 由回归直线的斜率计算出反应的活化

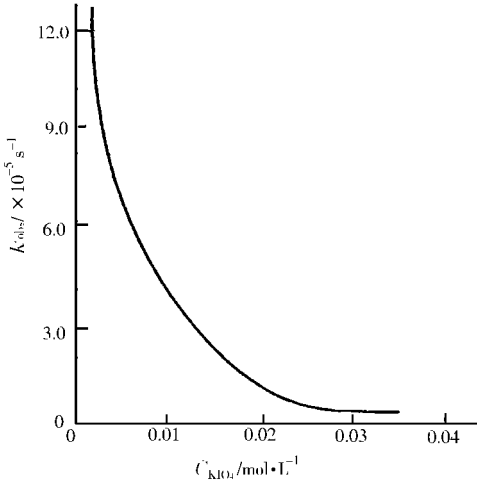


图 4 k_{obs} 与高碘酸浓度的关系

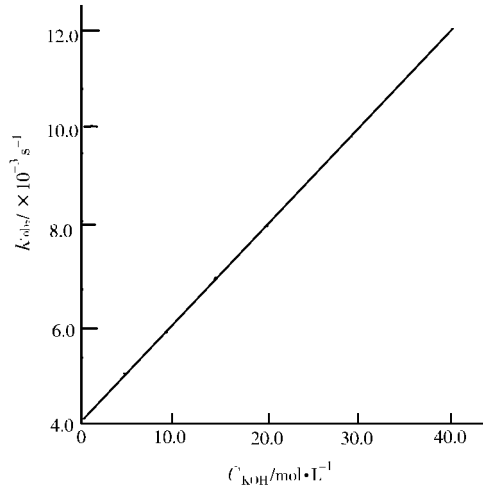


图 5 $1/k_{\text{obs}}$ 与 $1/C_{\text{KOH}}$ 的关系

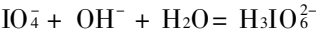
能为 $108\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.8 对反应动力学及机理的讨论

在 25℃ 时的高碘酸根，它在碱性介质中存在一定平衡，即



$\beta_1 = 1.12 \times 10^{15}$,



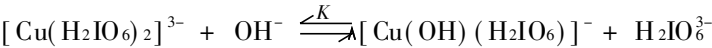
$\beta_2 = 1.62 \times 10^6$,



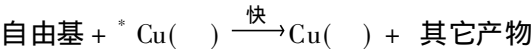
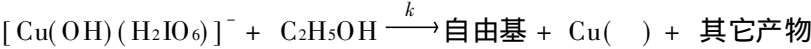
$\beta_3 = 4.68 \times 10^8$ 。

当溶液中高碘酸根总浓度和 KOH 总浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 2.78×10^{-3} 和

0.011 时，可计算出 $[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]$ $[\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}]$ $[\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}]$ $[\text{IO}_4^-] = 1.94 \times 10^{-5}$ 0.33 9.18×10^{-5} 。也就是说，在动力学实验条件下，高碘酸根的主要形式为 $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ ，DPC 的主要形式很可能是 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IO}_6)_2]^{3-}$ 。随着高碘酸根浓度的增加，反应速率明显减小，表明反应产物中有高碘酸根。 $1/k_{\text{obs}}$ 对 KIO_4 基本呈线性关系表明，存在一个从 DPC 配位层失去一个高碘酸根配体，并生成更具活性的一高碘酸合铜() 配离子的平衡。反应速率随 KOH 浓度的增加而增加，表明 OH^- 是在反应过程中被 DPC 所消耗。可以认为， OH^- 与 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IO}_6)_2]^{3-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)]^-$ 的相互转化有关，即参与的反应为



$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)]^-$ 为反应活性物质，浓度远低于 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IO}_6)_2]^{3-}$ 。其后的氧化反应步骤为



* $\text{Cu}(\text{ })$ 代表任何形式的 $\text{Cu}(\text{ })$ 配离子，3 个反应式与离子强度实验结果相符合。对于离子和

中性分子之间的反应, 离子强度对反应速率的影响不大. 自由基是速率控制步骤产生的, 产生的自由基会迅速与 $^* \text{Cu}(\text{---})$ 反应. 由于 $\text{Cu}(\text{---})$ 更易于进行单电子转移反应而不是双电子转移, 因而 $^* \text{Cu}(\text{---})$ 的还原产物为 $\text{Cu}(\text{---})$. 根据上述反应机理得

$$-\frac{d[\text{Cu}(\text{---})]_t}{dt} = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{dt} - \frac{d[^* \text{Cu}(\text{---})]}{dt} = k[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)^-]_e[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] - \frac{d[^* \text{Cu}(\text{---})]}{dt}, \quad (1)$$

式中下标 t 和 e 分别表示总浓度和平衡浓度, 对自由基采用稳态处理.

$$\frac{d[\text{自由基}]}{dt} = k[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)^-]_e[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] - (-\frac{d[^* \text{Cu}(\text{---})]}{dt}) = 0, \\ -\frac{d[^* \text{Cu}(\text{---})]}{dt} = k[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)^-]_e[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]. \quad (2)$$

将式(2)代入式(1), 可得

$$-\frac{d[\text{Cu}(\text{---})]_t}{dt} = 2k[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)^-]_e[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]. \quad (3)$$

用平衡处理方法, 可得

$$[\text{Cu}(\text{---})]_t = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{IO}_6)_2^{3-}]_e + [\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)^-]_e = \\ \frac{[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)^-]_e[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e}{K[\text{OH}^-]_e} + [\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)^-]_e, \\ [\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{IO}_6)^-]_e = \frac{K[\text{Cu}(\text{---})]_t[\text{OH}^-]_e}{[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e + K[\text{OH}^-]_e}, \quad (4)$$

其中 $[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e$ 为平衡时自由高碘酸根浓度. 将式(4)代入式(3), 可得

$$-\frac{d[\text{Cu}(\text{---})]_t}{dt} = \frac{2kK[\text{Cu}(\text{---})]_t[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{OH}^-]_e}{[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e + K[\text{OH}^-]_e} = k_{\text{obs}}[\text{Cu}(\text{---})]_t. \quad (5)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{2kK[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{OH}^-]_e}{[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e + K[\text{OH}^-]_e}, \quad (6)$$

经双倒数后, 可得

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e}{2kK[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{OH}^-]_e} + \frac{1}{2k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}. \quad (7)$$

$[\text{OH}^-]_e$ 和 $[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e$ 无法用 KOH 总浓度和高碘酸根总浓度的简单表达式表示. 可以用方程(6)和(7)来解释实验结果. 当 $[\text{KOH}]$ 和 $[\text{KIO}_4]$ 固定后, $[\text{OH}^-]_e$ 和 $[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e$ 基本不变, 因而 k_{obs} 与乙醇浓度成正比[式(6)]. 由于对于绝大部分实验 $[\text{KIO}_4]/[\text{Cu}(\text{---})]$ 约为19.0, 因而高碘酸根主要是自由高碘酸根. 在采用具体实验条件下, 高碘酸根的主要形式为 $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$, 随着 $[\text{KIO}_4]$ 的增加, $[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e$ 增加, 因而 k_{obs} 减小(式6). 由于 $[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e$ 并不是随 $[\text{KIO}_4]$ 的增加而线性增加($[\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]_e$ 与 $[\text{OH}^-]_e$ 是相互关联的), 因而 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $[\text{KIO}_4]$ 的线性关系较差. 在 KOH 浓度对反应速率影响的条件实验中, $[\text{KOH}]$ 比 $[\text{KIO}_4]$ 高得多, 因而高碘酸根对 $[\text{OH}^-]_e$ 的影响相对较小. $[\text{OH}^-]_e$ 随着 $[\text{KOH}]$ 的增加基本呈线性增加, 而 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $1/[\text{KOH}]$ 呈现良好的线性关系[式(7)].

实验结果表明, DPC对乙醇的氧化是单电子转移的氧化还原过程. 在速率控制步骤和其

后的自由基消耗反应中, $\text{Cu}(\quad)$ 被还原为 $\text{Cu}(\quad)$ 。

3 结束语

DPC 在水溶液中的稳定性主要取决于 pH 值, 离子强度和 KIO_4 浓度的影响很小。在我们采用的具体实验条件下, 水溶液中 DPC 氧化乙醇的反应对 DPC 为一级, 准一级速率常数 k_{obs} 与乙醇浓度有良好的线性关系。 k_{obs} 随高碘酸根浓度的增大而减小, 随 KOH 浓度的增大而增大。离子强度对反应速率影响不大, 反应的活化能约为 $108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在氧化反应的过程中存在一个从 DPC 配位层失去一个高碘酸根配体, 并生成更具活性的一个高碘酸合铜() 配离子的平衡。一个高碘酸合铜() 配离子, 它与乙醇作用产生自由基的反应为速率控制步骤。DPC 对乙醇的氧化是单电子转移的氧化还原过程, 在速率控制步骤和之后的自由基消耗反应中, $\text{Cu}(\quad)$ 被还原为 $\text{Cu}(\quad)$ 。

参 考 文 献

- 1 Movius W G. Oxidation of alcohols by diperiodatocuprate() [J]. Inorg. Chem., 1973, 12: 31 ~ 33
- 2 Panigriki G P, Pathy A C. Kinetics and mechanism of oxidation of methyl ethyl ketone and cyclohexanone by potassium bis(tellurato) cuprate() [J]. Inorg. Chem., 1984, 23: 2133 ~ 2138
- 3 王安周, 石铁生. 碱性介质中二高碘酸合铜() 配离子氧化四氢糠醇的动力学和机理[J]. 化学学报, 1988, 46: 207 ~ 211
- 4 Dean J A. Lange's handbook of chemistry[M]. 12th ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1978. 5 ~ 16

Kinetics and Mechanism of Oxidation of Ethanol by Diperiodatocuprate()

Wu Zhijian Huang Liyao Lin Yanxin Wang Qiong

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A study is made on the stability of diperiodatocuprate(), or DPC for short, in aqueous solution and on the mechanism of the oxidation of ethanol by DPC in aqueous solution. An inspection of factors influencing oxidation of ethanol by DPC covers ethanol concentration, periodate concentration, KOH concentration, ionic strength, and temperature. As shown by the results, under experimental conditions given above, oxidation reaction is in first order or quasi-first order dependence on DPC. There is a good linear relationship between speed constant k_{obs} and ethanol concentration. k_{obs} decreases with the increase of periodate concentration; and increases with the increase of KOH concentration. There is also a good linear relationship between the reciprocal of k_{obs} and the reciprocal of KOH concentration. Ionic strength shows not very great effect on reaction rate. The activation energy of oxidation reaction is estimated in the light of the effect of temperature on reaction rate. By comprehensive analysis of experimental results, the mechanism of oxidation of ethanol by DPC is referred to and discussed in detail.

Key words diperiodatocuprate(), oxidation, ethanol, kinetics