

УДК 546.799.4:541.124.2:541.128.12

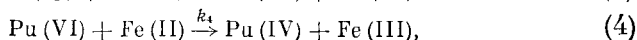
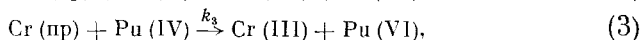
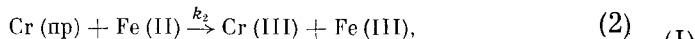
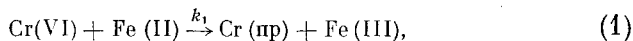
ХИМИЯ

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, М. В. ПОСВОЛЬСКИЙ, И. И. ЦИРЛИН

ХИМИЧЕСКАЯ ИНДУКЦИЯ И ПСЕВДОКАТАЛИЗ

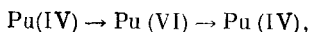
Явление гомогенного катализа заключается, как известно, в ускорении химической реакции за счет изменения ее механизма. В сложной реакции с параллельными стадиями и несколькими конечными продуктами катализ приводит к изменению относительного выхода этих продуктов. Кроме этих признаков катализа, его характерной особенностью является образование активных промежуточных частиц с участием катализатора. Концентрация этих промежуточных соединений крайне мала и обнаружить их в большинстве случаев практически невозможно. Поэтому внешними проявлениями катализа обычно считают только изменение скорости и выхода реакции.

Авторы настоящего сообщения обнаружили явление, в котором присутствие постороннего вещества приводит к изменению механизма реакции и образованию активного промежуточного соединения в очень малой концентрации, но скорость и выход продуктов реакции не меняется. Такое явление наблюдается в индуцированных реакциях, если возможна регенерация исходной формы акцептора в результате взаимодействия его конечной формы с индуктором. В качестве примера можно привести реакцию индуцированного окисления плутония (IV) — акцептора, при взаимодействии хромовой кислоты с двухвалентным железом — индуктором. Эта реакция в упрощенном виде может быть представлена схемой:



где Cr(пр) — промежуточная валентная форма хрома.

Скорость данной индуцированной реакции определяется первой стадией ($k_2 \gg k_1 \ll k_3$). В отсутствие плутония процесс образования хрома (III) и железа (III) выражается только реакциями (I,1) и (I,2), совокупность которых называется первичной реакцией. В присутствии плутония по реакции (I,3) образуется шестивалентный плутоний, а по реакции (I,4) он расходуется. Таким образом, в реакции (I,4) регенерируется четырехвалентный плутоний, совершая превращения по замкнутому циклу:

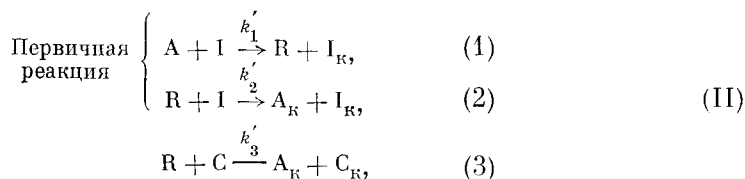


причем Pu(VI) играет роль активной промежуточной частицы, о которой говорилось выше. Ниже будет показано, что при $k_4 \gg k_3$ в закрытой кинетической системе концентрация шестивалентного плутония в ходе всей индуцированной реакции близка нулю. Действительно, проведенные нами опыты показали, что при одновременном смешении растворов хрома (VI), железа (II) и плутония (IV) в кислой среде (2M HNO₃) шестивалентный плутоний ни во время реакции, ни после ее окончания в заметных количествах не образуется. Тем не менее промежуточное образование плутония (VI) должно иметь место, так как при действии всех

восстановителей, в том числе и железа (II), образуются промежуточные валентные формы хрома (¹⁻²). Эти промежуточные соединения Cr(V) или Cr(IV), быстро окисляют плутоний (IV) до шестивалентного состояния (⁴). Прямым доказательством циклических превращений плутония является экспериментально найденное образование значительных количеств плутония (VI) (до 20% от исходного) в индуцированной реакции (I) при проведении ее в открытой кинетической системе (⁴) с постепенным введением индуктора. В этом случае скорости реакций (I,3) и (I,4) и выход конечной формы акцептора можно регулировать, меняя, например, скорость введения раствора индикатора.

Превращения акцептора (плутония) по замкнутому циклу не затрагивают лимитирующую стадию первичной реакции — элементарную реакцию (I,1). Поэтому циклические превращения акцептора не отражаются на общей скорости и выходе продуктов первичной реакции. Обнаруженное нами явление можно назвать псевдокатализом. Оно состоит в изменении механизма реакции без изменения скорости и выхода продуктов за счет участия в ее быстрых стадиях постороннего вещества.

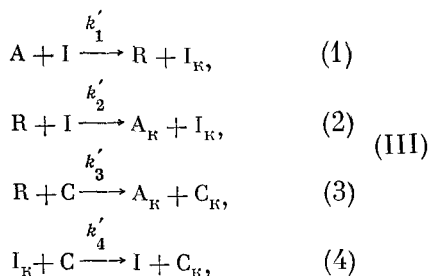
Для того чтобы показать различие между обычным окислительно-восстановительным гомогенным катализом и псевдокатализом, а также определить условия перехода химической индукции в каталитический или псевдокаталитический процесс, рассмотрим простейшую индуцированную реакцию:



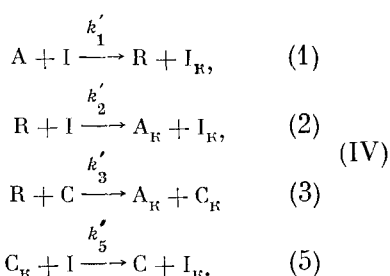
где A — актор, I — индуктор, C — акцептор, R — нестойкое промежуточное соединение, A_K, I_K, C_K — конечные формы компонентов реакции. Сумма элементарных реакций (II,1) и (II,2) составляет первичную реакцию, протекающую самопроизвольно, причем элементарная реакция (II,1) является лимитирующей стадией и $k_2' \gg k_1' \ll k_3'$.

Индуцированную реакцию (II) могут сопровождать два типа «обратных» реакций, приводящих к регенерации исходной формы индуктора или акцептора:

Каталитический процесс



Псевдокаталитический процесс



Для стационарного состояния индуцированной реакции (III) концентрация индуктора определяется уравнением:

$$k_1' [A] [I] + k_2' [R] [I] + k_4' [I_K] [C] = 0. \quad (A)$$

В предельном случае при $k_1' \ll k_4'$ явление химической индукции переходит в окислительно-восстановительный катализ. Действительно, если

$k_1' \ll k_4'$, то из уравнения (А) получаем:

$$\lim_{k_1'/k_4' \rightarrow 0} [\bar{I}_k] = \lim \frac{k_1' [A] [I] (2k_2' [I] + k_3' [C])}{k_4' [C] (k_2' [I] + k_3' [C])} = 0,$$

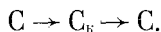
где $[\bar{I}_k]$ — стационарная концентрация конечной формы индуктора.

Таким образом, при $k_1' \ll k_4'$ $[I_k] \approx 0$, т. е. весь индуктор в ходе реакции находится в виде начальной формы, совершая превращения по замкнутому циклу $I \rightarrow I_k \rightarrow I$. Циклические превращения индуктора приводят к каталитическому ускорению реакции между актором и акцептором, которая самопроизвольно не протекает. При этом скорость процесса определяется скоростью элементарной реакции (III, 1).

Аналогичным образом можно рассмотреть переход индукции в псевдокатализ. Для стационарного состояния индуцированной реакции (IV) при $k_3' \ll k_5'$ концентрация конечной формы акцептора также стационарна и

$$\lim_{k_3'/k_5' \rightarrow 0} [\bar{C}_k] = \lim \frac{k_1' k_3' [A] [C]}{k_5' (k_2' [I] + k_3' [C])} = 0.$$

В этом случае концентрация исходной формы акцептора (С) во время протекания реакции (IV) равна начальной концентрации этого компонента, хотя он и совершает превращения по замкнутому циклу:



При этом введение акцептора не влияет на скорость первичной реакции.

На основании проведенного анализа, условие полного перехода химической индукции в каталитический и псевдокаталитический процесс состоит в следующем: а) переход в катализ наблюдается при регенерации исходной формы индуктора в результате взаимодействия с начальной формой акцептора



если

$$k_1' \ll k_4'; \quad (Б)$$

б) переход в псевдокатализ имеет место при регенерации исходной формы акцептора при взаимодействии с индуктором



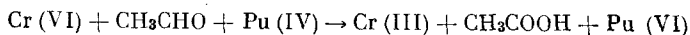
если

$$k_3' \ll k_5'. \quad (В)$$

Очевидно, что, если условия (Б) и (В) не выполняются, то имеют место промежуточные случаи, т. е. частичный переход химической индукции в каталитический или псевдокаталитический процессы.

Переход химической индукции в катализ впервые наблюдал и изучил Шиллов⁽⁵⁾. Явление псевдокатализа в литературе не описано.

В некоторых случаях можно обнаружить внешнее проявление псевдокатализа по его влиянию на ход другой индуцированной реакции, протекающей в общем растворе. Так, например, для индуцированной реакции



где CH_3CHO — индуктор, обнаружено^(6, 7) каталитическое влияние меди (II) и серебра (I) на выход шестивалентного плутония, причем первый катализатор увеличивает его выход, а второй — уменьшает. При этом ни медь (II), ни серебро (I) в тех концентрациях, какие применялись для исследования их каталитического влияния в этой индуцированной

реакции, не меняют скорость первичной реакции, т. е. не являются катализаторами в обычном понимании этого термина. Соответствующие экспериментальные данные приведены ниже ($[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,25$ мг-экв/л, $[\text{HNO}_3] = 0,85$ мол/л, $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 5$ мг-экв/л, $[\text{Cu(II)}] = 0,3$ ммол/л, $[\text{Ag(I)}] = 0,66$ ммол/л, $t = 23^\circ\text{C}$):

Условия опытов	Без катализатора	В присутствии Ag (I)	В присутствии Cu (II)
Кажущаяся константа скорости первичной реакции	0,093; 0,100	0,099; 0,099	0,089; 0,099

Как показано ранее (^{6, 7}), каталитическое действие меди и серебра может быть объяснено промежуточным образованием меди (III) и серебра (II). В отсутствие плутония в смесях веществ $\text{Cr(VI)} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cu(II)}$ и $\text{Cr(VI)} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{Ag(I)}$ имеют место, очевидно, индуцированные реакции, протекающие по механизму псевдокатализа, так как ни медь (III), ни серебро (II) в указанных системах нам обнаружить не удалось.

Таким образом, исследование катализа индуцированных реакций служит, по-видимому, основным путем выявления реакций, протекающих по механизму псевдокатализа. В свою очередь, значение явления псевдокатализа состоит именно в возможности появления неожиданных и весьма существенных каталитических эффектов при протекании индуцированных реакций в растворах, содержащих примеси.

Поступило
12 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Luther, T. Rutter, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **54**, 1, 1 (1907). ² W. Watanabe, F. H. Westheimer, J. Chem. Phys., **17**, 1, 61 (1949). ³ A. Y. Medalia, Anal. Chem., **27**, 1678 (1955). ⁴ М. В. Посвольский, И. И. Цирлин, Радиохимия, **10**, 5, 541 (1968). ⁵ Н. Шолов, О сопряженных реакциях окисления, М., 1905. ⁶ М. В. Посвольский, И. И. Цирлин, Радиохимия, **12**, 2, 361 (1970). ⁷ М. В. Посвольский, И. И. Цирлин, Радиохимия, **12**, 3, 477 (1970).