

УДК 541.128.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Л. П. ТИХОНОВА,
Л. Н. ЗАКРЕВСКАЯ

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Гомогенные химические реакции, в которых концентрации некоторых веществ периодически меняются во времени, представляют собой простейшие модели колебательных биохимических процессов. Вполне понятен большой интерес исследователей к таким реакциям ⁽¹⁻³⁾.

В исследованных до настоящего времени колебательных системах присутствовали в довольно большой концентрации окислитель и восстановитель (например, бромат и малоновая кислота) и в значительно меньшей — одноэлектронная окислительно-восстановительная пара (например, церий(IV) — церий(III), марганец(III) — марганец(II) и др.). Так как при колебательном процессе общая концентрация частиц упомянутой окислительно-восстановительной пары не изменяется, то эту пару можно рассматривать как катализатор, а сам колебательный процесс — как своеобразный каталитический процесс. При этом переход катализатора из одного окислительного состояния в другое и обратно, как правило, составлял сущность наблюдаемой (регистрируемой) колебательной реакции.

Представлялось интересным реализовать химическое, каталитическое воздействие на скорость реакции между катализатором и субстратом, т.е. осуществить каталитический эффект высшего (второго) порядка. Известно, что реакции между соединениями церия(IV) или марганца(III) с некоторыми восстановителями катализируются сульфатными комплексами рутения ⁽⁴⁻⁶⁾. В связи с этим было предпринято настоящее исследование.

В качестве объектов исследования были выбраны изученные колебательные системы бромат — церий(III, IV) — малоновая кислота и бромат — марганец(II, III) — малоновая кислота. В работе, посвященной исследованию системы с церием(III, IV) ⁽³⁾ авторы представляют механизм реакции в виде десяти последовательных реакций. Этот механизм удовлетворительно качественно, а иногда и количественно, описывает экспериментальные факты. Возможность катализа соединениями рутения одной из промежуточных реакций колебательного процесса не исключена.

Механизм катализа соединениями рутения обычно заключается в попеременном их окислении-восстановлении. Термодинамическим условием возможности осуществления такого механизма является следующее соотношение величин нормального окислительного потенциала участников гомогенно-каталитической окислительно-восстановительной реакции:

$$E^{\circ}_{\text{окислитель/его восстановленная форма}} > E^{\circ}_{\text{редокс пара катализатора}} > E^{\circ}_{\text{окисленная форма восстановителя/восстановитель}}$$

Данных о величине нормального окислительного потенциала системы рутений(IV)/рутений(III) в сернокислой среде пока нет. Можно предположить, однако, что эта величина близка к $E^{\circ}_{\text{Ru(IV)/Ru(III)}} = 1,0$ в хлорнокислой среде ⁽⁷⁾.

Исследование кинетики колебательных химических реакций бромат — церий(III, IV) — малоновая кислота (реакция (1)) и броматмарганец(II, III) — малоновая кислота (реакция (2)) проводилось спектрофотометрическим методом с автоматической регистрацией оптической плотности, ис-

пользовались светофильтры с максимумом светопропускания 400 мμ для измерения оптической плотности растворов соединений церия(IV) и 510 мμ для измерения оптической плотности растворов соединений марганца(III). Методика приготовления растворов сульфатных соединений рутения(III, IV) описана ранее (*).

Реакция проводилась в 3N H₂SO₄ при 25°С и интенсивном перемешивании. В реакции (1) начальная концентрация сульфата церия(III)

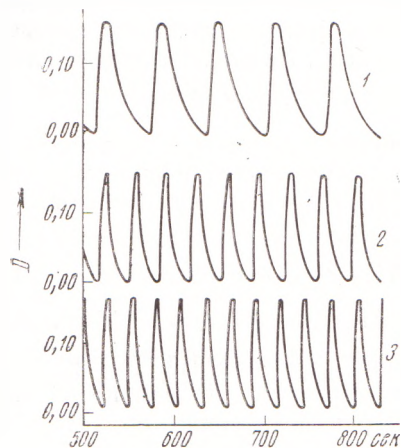


Рис. 1

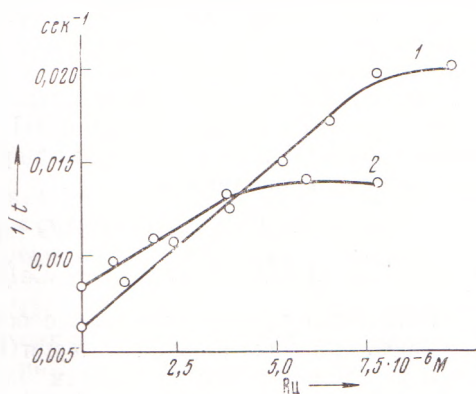


Рис. 3

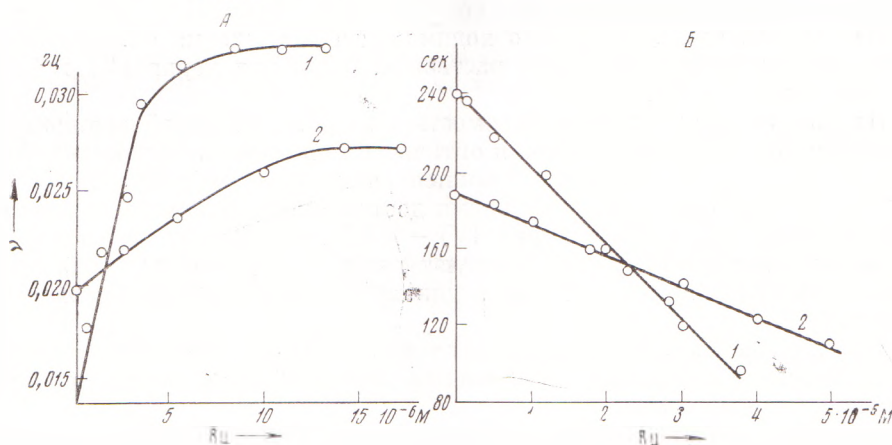


Рис. 2

Рис. 1. Влияние сульфатных соединений рутения(III, IV) на колебательный процесс в системе бромат (KBrO₃) — церий(III, IV) — малоновая кислота — 3 N H₂SO₄: 1 — в отсутствие соединений рутения, 2 — 3·10⁻⁶ М соединений рутения, 3 — 1·10⁻⁵ М соединений рутения

Рис. 2. Зависимость частоты колебаний (А) и длины индукционного периода (Б) от концентрации рутения(III, IV) в системах: 1 — бромат — церий(III, IV) — малоновая кислота — 3 N H₂SO₄, 2 — бромат — марганец(II, III) — малоновая кислота — 3 N H₂SO₄

Рис. 3. Зависимость величины t^{-1} от концентрации рутения(III, IV). t — время достижения оптической плотности $D=0,25$ для реакции $5 \cdot 10^{-3}$ М церия(IV) с $4,5 \cdot 10^{-3}$ М малоновой кислотой в 3 N H₂SO₄ (1) и $D=0,10$ для реакции $2,8 \cdot 10^{-3}$ М марганца(II, III) с $6,7 \cdot 10^{-3}$ М малоновой кислотой в 3 N H₂SO₄ (2)

0,001 мол/л, малоновой кислоты 0,135 мол/л, бромата калия 0,033 мол/л. В реакции (2) начальная концентрация сульфата марганца(II) — 0,003 мол/л, малоновой кислоты 0,027 мол/л, бромата калия 0,033 мол/л. В момент смешивания растворов (6) включался секундомер. Оптическая плотность раствора измерялась в течение 20 мин.

На рис. 1 показано, как изменяются колебания концентрации церия (IV) в системе бромат — церий (III, IV) — малоновая кислота в присутствии сульфатных соединений рутения (III, IV). Следует отметить, что концентрация рутения (III, IV) ниже концентрации церия (IV, III) примерно на два порядка. Добавки соединений рутения (III, IV) заметно увеличивают частоту колебаний, т.е. вызывают «вторичный» каталитический эффект. На амплитуду колебаний присутствие рутения не влияет.

Аналогичная картина, однако с более слабым вторичным каталитическим эффектом соединений рутения (III, IV), была найдена для системы бромат — марганец (III, IV) — малоновая кислота. На рис. 2А представлена зависимость частоты колебаний (гц) в обеих исследованных системах от концентрации рутения (III, IV).

Как следует из рис. 1, основные изменения параметров колебаний в присутствии соединений рутения (III, IV) происходят в период расходования церия (IV). Восстановление церия (IV) в этот период, согласно ⁽³⁾, происходит по реакциям:



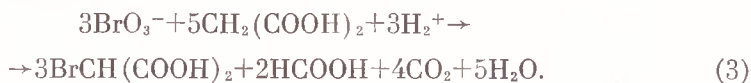
Нами было проверено влияние соединений рутения (III, IV) на скорость реакций восстановления церия (IV) и марганца (III) малоновой кислотой и найдено, что в области концентраций рутения от $1 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-5} мол/л наблюдается увеличение скорости исследованных реакций.

Для характеристики скорости каталитических реакций окисления малоновой кислоты окрашенными соединениями церия (IV) или марганца (III) определялось время, необходимое для достижения определенного значения оптической плотности растворов: 0,250 для церия (IV) и 0,100 для марганца (III) ⁽⁶⁾.

На рис. 3 представлена зависимость величины, обратной времени достижения определенного значения оптической плотности, от концентрации рутения в растворе. Увеличение концентрации рутения в десять раз (от 10^{-6} до 10^{-5} моль/л) сокращает время достижения указанных концентраций марганца (III) в 1,7, а церия (IV) — в 4,2 раза. Вполне вероятно, что соединения рутения (IV) катализируют реакцию (2), так как она мало отличается от реакции (1) и в термодинамическом и в кинетическом отношении ⁽³⁾.

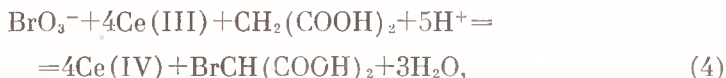
При исследовании системы бромат — церий (III, IV) — малоновая кислота все авторы наблюдали индукционный период — время выхода системы на колебательный режим.

При наших исследованиях в системе бромат — церий (III, IV) — малоновая кислота наблюдался индукционный период продолжительностью 240 сек., а для системы с марганцем (II, III) — 190 сек. Однако добавки каталитических количеств соединений рутения (III, IV) резко сокращают продолжительность индукционного периода. На рис. 2Б показана зависимость длины индукционного периода от концентрации катализатора в исследованных нами системах. Такое влияние соединений рутения (III, IV) может быть связано с их каталитическим действием в одной или нескольких окислительно-восстановительных реакциях, которые имеют место во время индукционного периода. Согласно ⁽³⁾, химические реакции, происходящие во время индукционного периода, можно записать в виде общего уравнения:



Эта реакция представляет собой совокупность восьми реакций с переносом одного или нескольких электронов.

Бромирование малоновой кислоты может происходить и в результате реакции.



которую, в свою очередь, можно представить в виде суммы нескольких реакций.

Если учитывать только термодинамические условия, то каталитическое действие соединений рутения может проявиться в реакции (2) и на таких стадиях реакции (3) и (4)



При увеличении концентрации соединений рутения выше 10^{-5} мол/л в системе бромат — марганец(III, IV) — малоновая кислота наблюдаются более глубокие изменения механизма реакции. В частности, с исчезновением описанного выше индукционного периода, протекающего после быстрой стадии восстановления марганца(III) до марганца(II) в течение некоторого времени не наблюдается появления колебаний, а затем концентрация марганца(III) периодически изменяется. Этот новый индукционный период характеризуется минимальной концентрацией марганца(III) и появляется только при добавлении рутения(III, IV) с концентрацией выше 10^{-4} мол/л. Продолжительность этого периода увеличивается с увеличением концентрации рутения(III, IV) в растворе. Объяснения этого явления, вероятно, могут быть получены после детального исследования системы бромат — марганец (III, II) — малоновая кислота.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
3 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. П. Белоусов, Реф. радиацион. медицины, 1958, М., 1958, стр. 145. ² А. М. Жаботинский, ДАН, 157, 392 (1964). ³ R. J. Field, E. Kögös, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 94, 8649 (1972). ⁴ К. Б. Яцимирский, Л. П. Тихонова и др., ЖНХ, 17, 3206 (1972). ⁵ В. П. Гончарик, К. Б. Яцимирский, Л. П. Тихонова, ЖАХ, 27, 1348 (1972). ⁶ К. Б. Яцимирский, Кинетические методы анализа, 4, М., 1967. ⁷ С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская и др., Аналитическая химия платиновых металлов, М., «Наука», 1972.