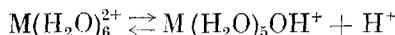


Л. А. КАЦМАН, М. Н. ВАРГАФИК, академик Я. К. СЫРКИН

**КИНЕТИКА ПРОТОНИРОВАНИЯ ОКСОКОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

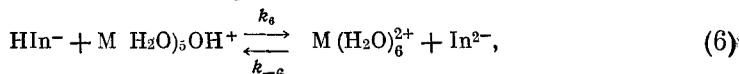
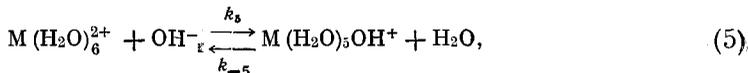
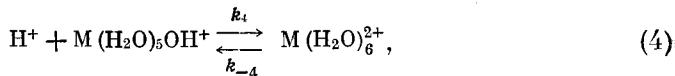
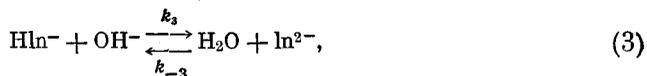
Равновесие кислотной диссоциации двухзарядных акваионов металлов первого переходного ряда



в водных растворах подробно изучено в ряде работ (¹, ²), однако сведения о кинетике реакции в литературе отсутствуют.

Методом скачка температуры (³) мы исследовали кинетику протонирования оксокомплексов $Mn(H_2O)_5OH^+$, $Ni(H_2O)_5OH^+$ и $Zn(H_2O)_5OH^+$ в водном растворе $NaClO_4$ ($0,10 \pm 0,02 M$) в присутствии индикатора бромкрезолпурпура в интервале рН 6,5—7,8 и температуры 15—45°. Суммарную концентрацию акваионов варьировали в интервале марганца ($0,80—2,00$) · $10^{-2} M$, никеля ($2,0—10,0$) · $10^{-3} M$ и цинка ($2,0—10,0$) · $10^{-4} M$. Величина температурного скачка составляла $7 \pm 1^\circ$, постоянная времени нагрева раствора от 15 до 17 мсек. Перед скачком температуры ячейку с раствором термостатировали при 8, 18, 28 или 38° ($\pm 0,1^\circ$). Процесс релаксации после скачка температуры регистрировали по интенсивности светопоглощения при длинах волн 430 и 580 мμ, соответствующих максимумам поглощения кислотной и основной форм индикатора. Значения рН растворов определяли потенциометрически с помощью стеклянного электрода на приборе ЛПУ-01.

В изучаемой системе перенос протона может осуществляться за счет следующих 6 реакций:



где HIn^- и In^{2-} — соответственно кислотная и основная формы индикатора.

Для упрощения формально-кинетического анализа и идентификации отдельных времен релаксации мы предварительно изучили систему, в которой отсутствуют аква- и оксокомплексы и перенос протона осуществляется лишь за счет реакций (1) — (3). Опыты показали, что в такой системе

(индикатор — вода) обнаруживается только один процесс релаксации с постоянной времени, превышающей постоянную времени нагрева (35—110 мсек при 25°).

Согласно (4), система реакций типа (1) — (3) характеризуется двумя временами релаксации:

$$\tau_1^{-1} = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2}\right)^2 - (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})}, \quad (7)$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2}\right)^2 - (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})}, \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} a_{11} &= k_1[\text{H}^+] + k_1[\text{OH}^-] + k_{-1} + k_3[\text{HIn}^-] + k_{-3}[\text{In}^{2-}]; \\ a_{12} &= k_1[\text{OH}^-] + k_3[\text{OH}^-] - k_{-3}[\text{H}_2\text{O}]; \\ a_{21} &= k_2[\text{In}^{2-}] - k_{-3}[\text{In}^{2-}] - k_3[\text{HIn}^-]; \\ a_{22} &= k_2[\text{H}^+] + k_2[\text{In}^{2-}] + k_{-2} + k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{OH}^-]. \end{aligned}$$

Наблюдаемый в диапазоне времен $5 \cdot 10^{-5}$ — 1 сек. один релаксационный процесс соответствует большему по величине времени релаксации τ_2 . Отсюда следует, что $\tau_1 < 5$ мсек., т. е. $\tau_1^{-1} > 2 \cdot 10^5$ сек⁻¹. Учитывая весьма малый вклад членов, содержащих константы k_{-1} и k_{-3} , а также то обстоятельство, что времена τ_1 и τ_2 значительно отличаются друг от друга по величине, выражение (8) можно с достаточной точностью аппроксимировать следующим образом:

$$\tau_2^{-1} = \frac{(k_1[\text{H}^+] + k_1[\text{OH}^-] + k_3[\text{HIn}^-])(k_2[\text{H}^+] + k_2[\text{In}^{2-}] + k_2K_2 + k_3[\text{OH}^-]) - (k_1 + k_3)[\text{OH}^-](k_2[\text{In}^{2-}] - k_3[\text{HIn}^-])}{k_1([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) + k_3([\text{HIn}^-] + [\text{OH}^-]) + k_2([\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}] + K_2) + k_3[\text{OH}^-]}, \quad (9)$$

где $K_2 = [\text{H}^+][\text{In}^{2-}] / [\text{HIn}^-]$.

С помощью итеративной процедуры по экспериментальным значениям τ_2 при 25° были найдены наилучшие значения констант, удовлетворяющие уравнению (9): $k_1 = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$ мол⁻¹·сек⁻¹, $k_3 = (3,0 \pm 0,5) \cdot 10^9$ мол⁻¹·сек⁻¹ и $k_2 \geq 8 \cdot 10^{10}$ мол⁻¹·сек⁻¹, которые хорошо согласуются со значениями соответствующих констант, полученными в (4). На основании этих значений констант можно сделать вывод, что в условиях наших кинетических опытов время релаксации для реакции (2) должно быть менее $1 \cdot 10^{-6}$ сек., т. е. в доступном для измерений масштабе времени установление равновесия по реакции (2) является практически мгновенным. При этом условия уравнение (9) приводится к следующему виду:

$$\tau_2^{-1} / \{[\text{HIn}^-](1 + c) + [\text{OH}^-]\} = k_3 + k_1([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]ac) / \{[\text{HIn}^-](1 + c) + [\text{OH}^-]\}, \quad (10)$$

где $c = (K_2 + [\text{H}^+]) / [\text{In}^{2-}]$, $a = 1 / (1 + c)$.

Обработка экспериментальных данных по уравнению (10) представлена на рис. 1*. Вычисленные этим путем значения k_1 и k_3 в пределах указанной погрешности совпадают со значениями k_1 и k_3 , определенными с помощью итеративной процедуры по уравнению (9). Аналогичным образом были обработаны данные для системы реакций (1) — (3) при температурах 35 и 45°. По зависимости от температуры константы k_1 найдена энергия активации реакции (1) в прямом направлении (табл. 1), совпадающая со значением, полученным в (3).

Перейдем к системе реакций (1) — (6). Формально-кинетический анализ показывает, что данная система реакций должна иметь три времени релаксации. Поскольку установление равновесия по реакции (2) можно считать мгновенным, в рассматриваемом масштабе времени возможны два

* Тангенс угла наклона прямых в указанных координатах равен константе скорости реакции (1) k_1 .

времени релаксации, которые описываются уравнениями, аналогичными (7) и (8), где

$$\begin{aligned}
 a_{11} &= k_1[\text{H}^+] + k_1[\text{OH}^-]ac + k_{-1} + k_3[\text{OH}^-]a + k_3[\text{HIn}^-] + \\
 &+ k_{-2}[\text{H}_2\text{O}]a + k_{-3}[\text{In}^{2-}] + k_5[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] + k_{-5}[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+], \\
 a_{12} &= k_1[\text{OH}^-]ac + k_3[\text{OH}^-]a + k_{-3}[\text{H}_2\text{O}]a - k_5[\text{OH}^-] - k_5[\text{H}_2\text{O}], \\
 a_{21} &= k_4[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+]ac - k_5[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] - k_{-5}[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+] + \\
 &+ k_6[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+] + k_{-6}[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}], \\
 a_{22} &= k_4[\text{H}^+] + k_4[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+]ac + k_{-4} + k_5[\text{OH}^-] + k_{-5}[\text{H}_2\text{O}] + \\
 &+ k_6[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+] + k_6[\text{HIn}^-] + k_{-6}[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]a + k_{-6}[\text{In}^{2-}].
 \end{aligned}$$

Учитывая найденные значения констант скорости для реакций (1) — (3), находим, что $\tau_1 < 2 \cdot 10^{-6}$ сек. Результаты опытов показали, что в наблюдаемом интервале времени в системе реакций (1) — (6) обнаруживается только один процесс релаксации, время которого превышает постоянную времени нагрева. Это позволяет отождествить, наблюдаемое время релаксации с величиной τ_2 . Используя рассуждения и расчеты, аналогичные приведенным выше, можно показать, что время релаксации реакции (5) менее $2 \cdot 10^{-6}$ сек. Таким образом, для всех аквакатионов в усло-

Таблица 1

Основание	$k_4 \cdot 10^{-10}$ при 25°, мол ⁻¹ , сек ⁻¹	E_4 , ккал/моль	$\lg B_4^{298}$	E_{-4} , ккал/моль	$\lg B_{-4}^{298}$
Mn(H ₂ O) ₅ OH ⁺	1,8	7,4	15,7	21,7	15,3
Ni(H ₂ O) ₅ OH ⁺	2,2	8,7	16,7	21,1	15,9
Zn(H ₂ O) ₅ OH ⁺	1,5	9,6	17,2	23,0	17,9
NH ₃	1,8	2,0	11,7	14,7	11,9
OH ⁻	14*	2,6*	13,1*	16,2*	7,4*

* Данные для реакции (1).

виях кинетических опытов равновесие реакции (5) устанавливается практически мгновенно. Пренебрегая весьма малым вкладом от членов, содержащих константы скорости реакций в обратном направлении, получаем для τ_2 выражение

$$\begin{aligned}
 (\tau_2^{-1} - \Sigma) / ([\text{HIn}^-]b + [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+]) &= k_6 + k_4a \{ [\text{H}^+]b + \\
 &+ [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+]c \} / \{ [\text{HIn}^-]b + [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+] \}, \quad (11) \\
 \Sigma &= k_1a([\text{H}^+]d + [\text{OH}^-]c) + k_3([\text{HIn}^-]d + [\text{OH}^-]), \\
 e &= \{ K_5[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] + [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+] \} / (K_5[\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{O}]), \\
 b &= ed, \quad d = (1 + c) / (1 + e).
 \end{aligned}$$

Обработка экспериментальных данных для рекомбинации протона с $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ представлена на рис. 2*. Найденные значения констант скорости реакции (4) в прямом направлении в случае всех трех оксокомплексов подчиняются уравнению Аррениуса.

Найденные значения констант скорости рекомбинации протона с оксокомплексами марганца, никеля и цинка по порядку величины близки к известным из литературы значениям констант скорости рекомбинации протона с сопряженными основаниями O,N,S-кислот⁽⁶⁾. По мнению многих исследователей^(4, 6, 7), такие высокие величины константы скорости свидетельствуют о том, что реакция лимитируется диффузией.

* Тангенс угла наклона прямых в указанных координатах равен константе скорости реакции (4) k_4 ; отсекаемый на оси ординат отрезок — константе скорости реакции (6) k_6 .

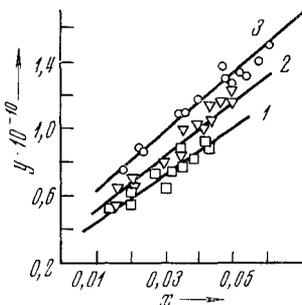


Рис. 1

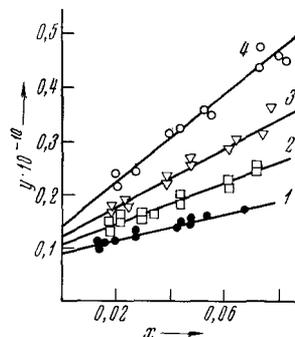


Рис. 2

Рис. 1. Обработка опытных данных для системы реакций (1) — (3) по уравнению (10).
1 — при 25, 2 — 35, 3 — 45°

$$y = \frac{\tau_{\text{набл}}^{-1}}{[\text{HIn}^-](1+c) + [\text{OH}^-]}, \quad x = \frac{[\text{H}^+] + [\text{OH}^-] ac}{[\text{HIn}^-](1+c) + [\text{OH}^-]}$$

Рис. 2. Обработка опытных данных для системы реакций (1) — (6) в случае оксокомплекса марганца по уравнению (11). 1 — при 15, 2 — 25, 3 — 35, 4 — 45°

$$y = \frac{\tau_{\text{набл}}^{-1} - \Sigma}{[\text{HIn}^-] b + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{OH}^+]}, \quad x = \frac{a \{ [\text{H}^+] b + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{OH}^+] c \}}{[\text{HIn}^-] b + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{OH}^+]}$$

Найденные нами значения энергии активации реакции протонирования оксокомплексов трудно согласовать с предположением о том, что данный процесс лимитируется диффузией. Этому предположению также противоречат весьма высокие значения предэкспонента в уравнении Аррениуса, на 2—4 порядка превышающие нормальные значения (табл. 1).

В связи с необычным характером полученных данных мы предприняли попытку изучить этим же методом кинетику реакции, для которой имеются литературные данные об энергии активации, а кинетическая схема соответствует системе реакций (1) — (6). С этой целью была исследована реакция рекомбинации протона с молекулой аммиака. Результаты опытов показали, что в этом случае в наблюдаемом интервале времени имеется также только один релаксационный процесс. При вычислении константы скорости рекомбинации H^+ с NH_3 была использована та же схема расчета, как и в случае реакции оксокомплексов переходных металлов (уравнение (11)). Найденные таким путем значения константы скорости, энергии активации и предэкспонента практически совпадают со значениями, полученными в (7) методом я.р. (табл. 1).

Найденные значения энергии активации и предэкспонента уравнения Аррениуса, по нашему мнению, указывают на то, что рекомбинация протона с изученными оксокомплексами требует преодоления известного энергетического барьера, который, возможно, связан с некоторой десольватацией реагентов в переходном состоянии.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. A. Volzan, A. J. Arvia, *Electrochim. acta*, **17**, 589 (1962); **8**, 375 (1963).
² D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2197; 4500, 1964, 3644. ³ М. Н. Варгафтик, В. А. Игошин, Я. К. Сыркин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 6, 1972. ⁴ M. Eigen, J. Hammes, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5951 (1960). ⁵ M. Eigen, L. De Maeyer, *Proc. Roy. Soc. A*, **247**, 505 (1958). ⁶ M. Eigen, *Angew. Chem.*, **75**, 489 (1963).
⁷ T. M. Connor, A. Loewenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 560 (1961).