

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**О ХИМИЧЕСКОМ РЕГУЛИРОВАНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ $\text{Ce(III, IV)} - \text{BrO}_3^- - \text{CH}_2(\text{COOH})_2$**

Исследование влияния химических добавок на поведение колебательных химических систем направлено на выяснение возможностей управления колебательным химическим процессом.

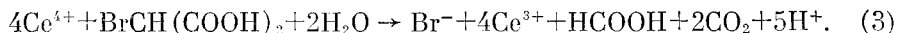
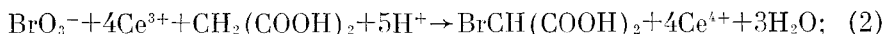
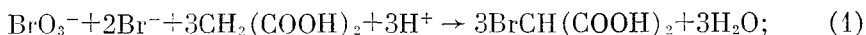
Ранее нами было найдено, что добавки сульфатных соединений рутения к раствору, содержащему компоненты колебательной химической системы $\text{Ce(III, IV)} - \text{BrO}_3^- - \text{CH}_2(\text{COOH})_2$ приводят к увеличению частоты колебаний и сокращению индукционного периода (¹). Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок органических веществ на поведение указанной реакции.

Методика эксперимента. За поведением колебательной химической системы $\text{Ce(III, IV)} - \text{BrO}_3^- - \text{CH}_2(\text{COOH})_2$ следили по изменению концентрации церия (IV), измеряя изменение оптической плотности растворов в области длин волн 320–360 нм.

Методика исследования колебательной реакции и реакций окисления церием (IV) описана ранее (^{1, 2}). В отдельных случаях за поведением колебательной химической системы следили по изменению потенциала бромид-селективного электрода. Скорость реакций окисления броматом фиксировалась фотометрически по выделению брома. Использовались реактивы квалификации х.ч., дважды перегнанная вода, перегнанные спирт и ацетон, свежевозогнаный *n*-хинон.

В процессе колебательной химической реакции в системе $\text{Ce(III, IV)} - \text{BrO}_3^- - \text{CH}_2(\text{COOH})_2$ происходят периодические изменения концентрации церия(III), церия(IV) и бромид-ионов; были также высказаны предположения, что в процессе реакции периодически изменяются концентрации HBrO , HBrO_2 , радикалов $\text{BrO}^\bullet$, $\text{BrO}_2^\bullet$, $\text{Br}^\bullet$ (^{3, 4}).

Согласно (³), суммарный процесс можно записать в виде трех уравнений:



Было исследовано влияние на колебательную химическую реакцию спиртов: метилового, этилового и глицерина. Обнаружено, что добавки спиртов к раствору, содержащему компоненты колебательной химической реакции, уменьшают амплитуду колебаний и увеличивают их частоту (рис. 1, I, а–г). При увеличении концентрации спирта выше определенной пороговой концентрации колебания прекращаются, при этом наблюдается затухание колебаний во времени (рис. 1, II).

Действие формальдегида и ацетона сходно с действием спиртов при их добавлении к раствору, в котором происходит колебательная химическая реакция; амплитуда колебаний уменьшается, увеличивается их частота, колебания могут затухать во времени (рис. 1, I, д, е).

При добавлении *n*-бензохинона к исследуемой системе колебания становятся аperiodическими, при этом форма колебаний и амплитуда меня-

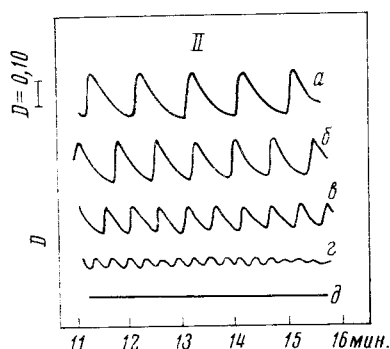
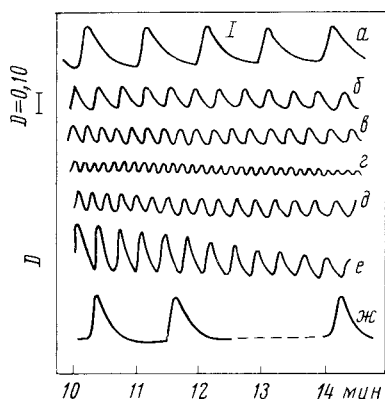
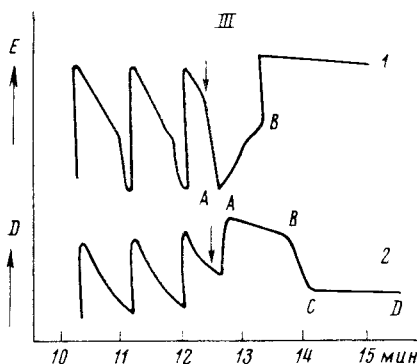


Рис. 1. Влияние органических соединений (I), концентраций этилового спирта (II) и *n*-бензохинона (III) на поведение реакций Белоусова — Жаботинского: концентрации реагентов для I, II, III: $\text{KBrO}_3 - 0,033 \text{ M}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 - 0,001 \text{ M}$; $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 - 0,013 \text{ M}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,5 \text{ M}$. Для I: а — без добавки; б — этанол $0,04 \text{ M}$; в — метанол $0,03 \text{ M}$; г — глицерин $0,04 \text{ M}$; д — формальдегид $0,04 \text{ M}$; е — ацетон $4,53 \text{ M}$; ж — *n*-хинон $0,002 \text{ M}$. Для II: этанол: а — 0, б — $0,01 \text{ M}$; в — $0,04 \text{ M}$; г — $0,05 \text{ M}$; д — $0,08 \text{ M}$. Для III: *n*-бензохинон $0,002 \text{ M}$. 1 — изменение потенциала бромид-селективного электрода, 2 — изменение оптической плотности раствора в области 360 nm . Стрелка — момент добавление *n*-бензохинона



ются незначительно (рис. 1, I, д). В момент добавления *n*-бензохинона резко уменьшается концентрация бромид-ионов и увеличивается концентрация церия(IV), затем наблюдается расходование церия(IV) и накопление бромид-ионов (рис. 1, III). Период медленного расходования церия(IV) и накопления бромид-ионов (рис. 1, III, отрезок AB) наблюдается только один раз в момент введения *n*-бензохинона. Периоды задержки колебаний (рис. 1, I, д) имеют место при максимальной концентрации бромид-ионов и минимальной — церия(IV). Увеличение концентрации *n*-бензохинона выше $0,01 \text{ M}$ приводит к прекращению колебаний концентраций церия(IV) и бромид-ионов.

Таблица 1

Скорость реакций окисления церием(IV) органических соединений ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,5 \text{ M}$; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

Органическое соединение	Концентрация, M	$\Delta D/\Delta t^*$
Этанол	4,64	0,001
Глицерин	0,39	0,002
Формальдегид	9,64	0,001
Ацетон	4,80	0,005
<i>n</i> -Бензохинон	0,016	0,009

* Изменение оптической плотности растворов в области 360 nm в минуту; величина, пропорциональная скорости реакции.

Таблица 2

Влияние органических добавок на скорость реакции окисления малоновой кислоты церием(IV) ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,5 \text{ M}$; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 - 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

Органические добавки	Концентрация добавок, M	$\Delta \lg D/\Delta t^*$
—	—	0,07
Этанол	0,50	0,22
Глицерин	0,06	0,11
Формальдегид	0,07	0,10
Ацетон	3,88	0,13

* Величина, пропорциональная эффективной константе скорости реакции; время — минуты.

Органические соединения	Концентрации, M	Величины, пропорциональные скорости реакций
Этанол	0,70	$\Delta \lg D/\Delta t=0,30$
Глицерин	0,70	$\Delta \lg D/\Delta t=0,30$
Формальдегид *	0,82	$\Delta \lg D/\Delta t=0,30$
Ацетон	5,00	Осадок
<i>n</i> -Бензохинон	0,03	Изменения оптической плотности не наблюдается

* Концентрация бромата калия не превышала 0,02 M в растворе, так как в ином случае реакция проходит очень быстро.

Изменение поведения колебательной химической реакции под действием добавок различных соединений может быть связано с влиянием этих соединений на скорость отдельных стадий колебательного процесса. Нами исследовалось возможное действие используемых органических добавок как восстановителей бромата и церия(IV), а также как активаторов реакции окисления церием(IV) малоновой кислоты. Как показано в табл. 1 и 2, все вводимые в колебательную систему органические соединения в условиях колебательной реакции практически не взаимодействуют с церием(IV) и проявляют (за исключением *n*-бензохинона) небольшое активирующее действие в реакции окисления малоновой кислоты церием(IV). Как следует из данных табл. 3, исследуемые соединения, кроме *n*-бензохинона, легко взаимодействуют с броматом. Можно полагать, что уменьшение амплитуды и периода колебаний в присутствии спиртов, формальдегида и ацетона и постепенное их затухание при увеличении концентраций

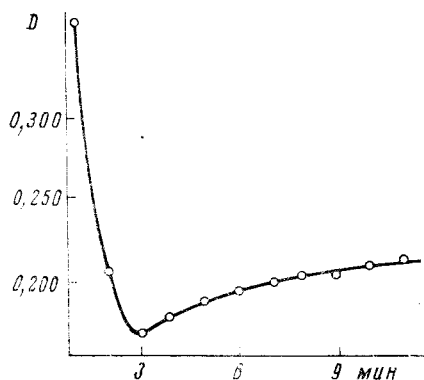
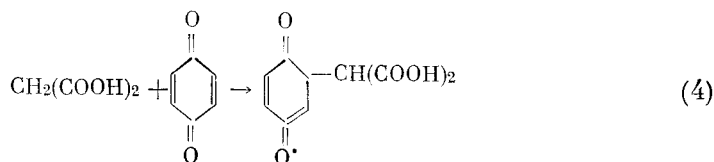


Рис. 2. Изменение оптической плотности растворов в области 360 нм в результате реакции взаимодействия церия(IV), малоновой кислоты и *n*-бензохинона. Концентрации реагентов: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 - 0,004 \text{ M}$, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 - 0,02 \text{ M}$, *n*-бензохинона - 0,008 M

этих веществ обуславливается реакцией восстановления бромата введенными органическими добавками. Значительное уменьшение концентрации бромата приводит к превращению колебаний, так как система бромат — малоновая кислота — церий(III, IV) приближается к равновесной ⁽⁴⁾.

Как видно из табл. 1 и 3, *n*-бензохинон в исследуемых условиях с церием(IV) и броматом не взаимодействует или взаимодействует весьма медленно. Введение *n*-бензохинона в раствор, содержащий малоновую кислоту и церий(IV), как показано на рис. 2, приводит к ингибированию реакции через определенный момент времени, а далее наблюдается медленное повышение оптической плотности раствора. Можно предложить следующее качественное объяснение полученным результатам.

При окислении малоновой кислоты церием(IV) образуются активные радикалы, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ⁽⁵⁾, которые при взаимодействии с хиноном образуют малоактивные радикалы семихинона ⁽⁶⁾:



Реакция (4) является, по-видимому, причиной торможения окисления малоновой кислоты церием(IV) вследствие связывания радикалов малоновой кислоты. Объяснить, что происходит в период дальнейшего повышения оптической плотности раствора (рис. 2), пока не представляется возможным.

Прекращение восстановления церия(IV) в момент введения безоксиона в раствор, в котором осуществляется колебательная химическая реакция (рис. 1, III), по-видимому, также обусловлено реакцией (1), а резкое уменьшение концентрации бромид-ионов вызвано их окислением и последующим расходом на бромирование *n*-бензохинона и его производных. Согласно (³), окисление церия(III) до церия(IV) происходит при минимальной концентрации бромид-ионов, что и наблюдается (точка С, рис. 1, III). Далее, возможно, церий(IV) расходуется на окисление продуктов взаимодействия свободного брома с хиноном и его производными, в результате чего концентрация бромид-ионов оказывается достаточно высокой, что задерживает начало стадии окисления церия(III) и удлиняет период колебаний.

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

Поступило
14 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Б. Яцимирский, Л. П. Тихонова, Л. Н. Закревская, ДАН, т. 214, 1372 (1974).
² К. Б. Яцимирский, Л. П. Тихонова и др., ЖНХ, т. 17, 3206 (1972). ³ R. J. Field, E. Koros, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 8649 (1973). ⁴ П. Гленсдорф, Н. Пригожин, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, М., «Мир», 1973. ⁵ K. K. Sen-Gupta, S. Aditya, Zs. Phys. Chem. Frankfurt, B. 38, 25 (1963).
⁶ Б. А. Долгопоск, Г. А. Парфенова, ЖОХ, т. 27, 2083 (1957). ⁷ К. Б. Яцимирский, Л. П. Тихонова, Л. Н. Закревская, Теоретич. и эксп. хим., т. 13, № 3, 307 (1976).