

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.341.2:544.431.24:546.655.4:547.461.2

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И КИНЕТИКА РЕДОКС-РАСПАДА
ЦЕРИЙ(IV)–МАЛОНАТНОГО КОМПЛЕКСА

© 2017 г. О. О. Воскресенская*, Н. А. Скорик**, Ю. В. Южакова**

* Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

** Томский государственный университет

E-mail: voskr@jinr.ru

Поступила в редакцию 11.03.2016 г.

Спектрофотометрически, фото-, рН-метрически и кинетически при ионной силе $I = 2$ в области рН 0.3–1.6 сернокислой среды и температуре 296.8 К изучены термодинамические и кинетические характеристики церий(IV)–малонатного комплекса, образующегося на первой стадии окисления церием(IV) малоновой кислоты, H_2Mal . Установлены его состав, CeOHMal^+ , форма присутствия в нем органического лиганда, Mal^{2-} , определены термодинамические параметры образования и кинетические параметры внутримолекулярного редокс-распада. Рассмотрена наиболее вероятная схема начальных стадий протекающего в системе $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Mal}$ редокс-процесса, предложена его количественная модель.

Ключевые слова: термодинамика, кинетика, растворы, комплексы, церий, дикарбоновые кислоты

DOI: 10.7868/S0044453717040331

Реакция окисления церием(IV) малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ и ее производных в сернокислой среде является наиболее изучаемой [1–12] в контексте исследования “органической части” FKN-механизма [4, 6–9] автоколебательной реакции Белоусова–Жаботинского (БЖ-реакция) [1]. Химизм БЖ-реакции с участием малоновой кислоты изучался в [1, 7–11], ее кинетика и механизм исследовались в [2–8, 11–16], различные модели реакции представлены в [4, 6, 10, 11, 14, 16]. В предположении радикального механизма окисления малоновой кислоты БЖ-реакция исследована в [5, 7, 10, 11]. Однако уже в базовых [4, 6] и предшествующих [2, 3] работах по изучению ее механизма содержатся указания на возможность образования в процессе данной реакции церий(IV)–малонатного промежуточного комплекса состава 1 : 1, скорость распада которого определяет скорость окисления малоновой кислоты. Аргументом в пользу последнего является идентичность кинетики окисления малоновой кислоты и ее производных кинетике Михаэлиса–Ментен [3, 4, 9, 12]. Тем не менее, попытки идентификации, исследования состава и свойств промежуточных церий(IV)–органических комплексов, образующихся в процессе БЖ-реакции, до последнего времени предприняты не были.

Определенный прогресс в этом направлении достигнут в работе [16], где разработанные авто-

рами расширенные термодинамические методы исследования образования и редокс-распада комплексов металлов переменной валентности [17] были применены к исследованию “органической части” БЖ-реакции с участием церия(IV) и простейшей из дикарбоновых кислот – щавелевой кислоты. В настоящей работе указанные методы и их кинетические аналоги, развиваемые авторами, использованы для исследования состава, термодинамических и кинетических характеристик церий(IV)–малонатного промежуточного комплекса в реакции окисления церием(IV) малоновой кислоты. Применение кинетических методов указанного типа особенно целесообразно при малом светопоглощении или же малом выходе комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали малоновую кислоту марки “х.ч.” и тетрагидрат сульфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.д.а.”. Определенную величину ионной силы $I = 2$ растворов ($c_{\text{SO}_4} = 0.67$ моль/л) создавали сульфатом аммония (“ч.д.а.”). Концентрацию растворов кислоты уточняли рН-метрическим титрованием раствором NaOH , не содержащим иона CO_3^{2-} . Содержание церия(IV) в свежеприготовленном растворе сульфата церия(IV) определяли обратным титро-

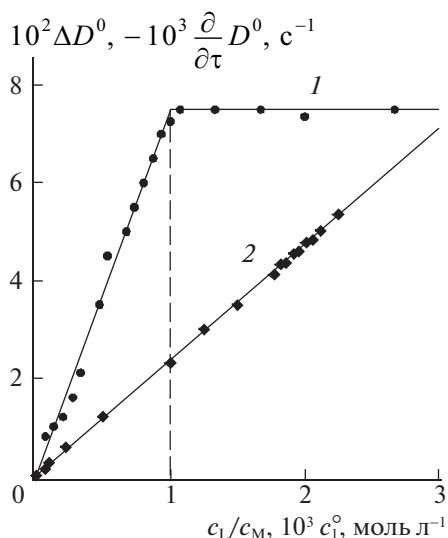


Рис. 1. Диаграммы: 1 — $\Delta D^0 - c_L/c_M$ ($\text{pH} = 0.88$, $c_M = 2.27 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 1.51 \times 10^{-4} - 9.25 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 296.8$ К, $\lambda = 440$ нм), 2 — $D^0 - c_1^0$ в серии D^0 , $\dot{D}^0 - \text{pH}$ ($c_M = c_L = 2.34 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 296.8$ К, $\lambda = 440$ нм) для системы $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{Mal}$.

ванием солью Мора в присутствии ферроина [18] перед началом эксперимента и по его окончании.

Временем начала реакции $\tau = 0$ считали момент переворачивания сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты — растворы сульфата церия(IV) и малоновой кислоты. Начальную величину оптической плотности реакционной смеси D^0 находили путем линейной экстраполяции кинетических кривых в координатах $\lg D - \tau$ к начальному времени $\tau = 0$, так как изменение логарифма оптической плотности во времени подчинялось уравнению прямой $\lg D = \lg D^0 - k_{n=1}\tau$ (здесь $k_{n=1}$, с^{-1} , — псевдоконстанта скорости первого временного порядка). Начальную скорость наблюдаемого редокс-процесса $-\dot{D}^0 \equiv \partial D / \partial \tau$, с^{-1} , оценивали графически в тех же координатах по тангенсу угла наклона прямой, $-\dot{D}^0 = (D^0 - D^i) / (\tau^0 - \tau^i) = \text{const}$, а также рассчитывали посредством линейного МНК. Начальную равновесную концентрацию промежуточного 1 : n комплекса определяли согласно формуле $c_n^0 = (D^0 - D_M) / (D_\infty^0 - D_M) = \alpha_n^0 c_M$ при использовании термодинамических методов и в соответствии с выражением $\bar{c}_1^0 = (\dot{D}^0 - \dot{D}_M) / (\dot{D}_\infty^0 - \dot{D}_M) c_M = \bar{\alpha}_1^0 c_M$ при применении их кинетических аналогов. Здесь D_M — оптическая плотность раствора иона металла, $\dot{D}_M \approx 0$ — скорость ее изме-

нения, c_M и c_L — концентрации исследуемых растворов церия(IV) и малоновой кислоты ($c_M \leq c_L$), α_n^0 ($\bar{\alpha}_1^0$) — выход комплекса в момент времени $\tau = 0$. Знак черты над символом здесь и далее означает величину, определенную кинетическим методом. Максимальное значение оптической плотности реакционной смеси D_∞^0 и скорости ее изменения \dot{D}_∞^0 , с^{-1} , находили в рамках метода молярных отношений ($D^0 - c_L/c_M$), метода интерпретации зависимости оптической плотности от значения pH ($D^0 - \text{pH}$), кинетических аналогов этих методов ($\dot{D}^0 - c_L/c_M$; $\dot{D}^0 - \text{pH}$), а также их расширенных (D^0 , $\dot{D}^0 - \text{pH}$; \dot{D}^0 , $D^0 - \text{pH}$) и комбинированных вариантов (перекрестный или “кроссинг”-метод).

Регистрацию оптической плотности D растворов осуществляли с помощью спектрофотометра SPECORD UV VIS с термостатируемым блоком и фотоэлектроколориметра KF-5 с регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой на длине волны 440 нм, где наблюдалось наибольшее приращение разности $\Delta D^0 = D^0 - D_M$ с увеличением pH , $\partial \Delta D^0 / \partial \text{pH} = \text{max}$. Измерение pH в смеси компонентов проводили с помощью прецизионного pH -метра DATA METER. Соотношение металл : лиганд в комплексе, образующемся в момент смешения компонентов реакционной смеси, определяли методами молярных отношений и изомолярных серий по диаграммам свойство—состав [17]. В расчетах использовали значения логарифмов общих констант протонизации $B_1 = \kappa_1$, $B_2 = \kappa_1 \kappa_2$ (κ_1 , κ_2 — ступенчатые константы протонизации) аниона Mal^{2-} , равные $\lg B_1 = 5.29$ и $\lg B_2 = 8.05$ [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, линия 1, положение экстремума на оси состава соответствует образованию в системе в момент времени $\tau = 0$ церий(IV)—малонатного комплекса с молярным отношением металл : лиганд, равным 1 : 1. Установление молярного соотношения металл : лиганд методом изомолярных серий при значениях $\text{pH} 1.35$ и $c_{L+M} = 9.02 \times 10^{-3}$ моль/л подтверждает полученный результат (рис. 2, линия 1).

Результаты непосредственного установления соотношения металл : лиганд согласуются с косвенными данными кинетических исследований [2–4] об образовании комплекса состава 1 : 1 в процессе окисления церием(IV) малоновой кислоты и могут рассматриваться как их доказательство.

Доминирующую на сульфатном фоне при $\text{pH} 0.4 - 1.6$ гидроксоформу церия(IV) устанавливали,

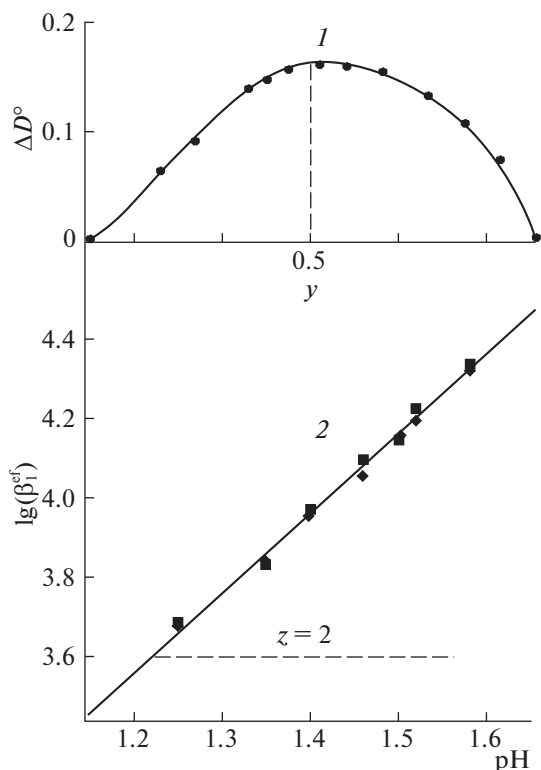
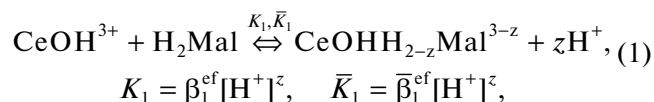


Рис. 2. Диаграммы: 1 – ΔD^0 – y для изомолярной серии растворов, y – мольная доля лиганда ($\text{pH} = 1.35$, $c_{L+M} = 9.02 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 296.8$ К, $\lambda = 440$ нм); 2 – $\lg \beta_1^{\text{ef}}$, $\lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}}$ – pH ($c_M = c_L = 2.37 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 296.8$ К, $\lambda = 440$ нм).

рассчитывая выходы $\alpha_1 = [\text{Ce}^{4+}]/c_M$, $\alpha_2 = [\text{CeOH}^{3+}]/c_M$, $\alpha_3 = [\text{Ce}_2\text{O}_2^{4+}]/c_M$ его частиц с использованием констант гидролиза церия(IV), определенных в [20]. Диаграмма выхода частиц (рис. 3) показывает, что в интервале pH 0.4–2.1 сернокислой среды доминирует моногидроксоформа CeOH^{3+} церия(IV).

Форму присутствия органического лиганда в комплексе определяли на основе анализа диаграмм свойство– pH (рис. 2, линия 2) методами D^0 – pH и \bar{D}^0 – pH . Для определения формы присутствия лиганда, входящего в комплекс, число протонов z , вытесненных из молекулы H_2Mal ионом церия(IV) при установлении равновесия



оценивали численно и графически как угловые коэффициенты зависимостей

$$\lg \beta_1^{\text{ef}} = \lg K_1 + z\text{pH}, \quad \lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}} = \lg \bar{K}_1 + \bar{z}\text{pH}. \quad (2)$$

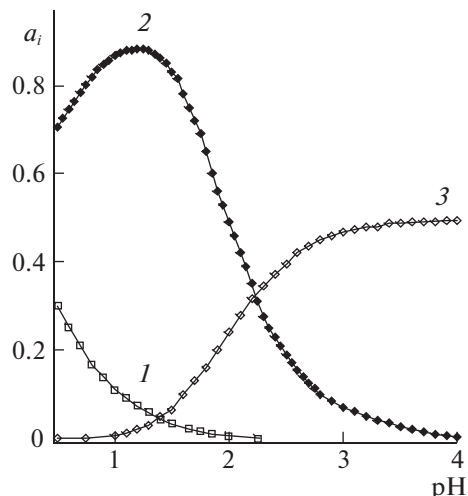


Рис. 3. Диаграмма выхода частиц: 1 – Ce^{4+} , 2 – CeOH^{3+} , 3 – $\text{Ce}_2\text{O}_2^{4+}$ на сернокислом фоне ($c_M = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 1$, $T = 295.1$ К).

Эффективные (зависящие от значения pH) константы устойчивости $\beta_1^{\text{ef}} = K_1/[\text{H}^+]^z$ и $\bar{\beta}_1^{\text{ef}} = \bar{K}_1/[\text{H}^+]^{\bar{z}}$ рассчитывали по уравнениям

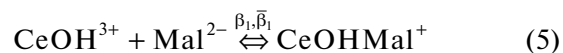
$$\beta_1^{\text{ef}} = \frac{c_1^0}{(c_M - c_1^0)(c_L - c_1^0)}, \quad (3)$$

$$\bar{\beta}_1^{\text{ef}} = \frac{\bar{c}_1^0}{(c_M - \bar{c}_1^0)(c_L - \bar{c}_1^0)}$$

для каждого из значений pH серий D^0 – pH и \bar{D}^0 – pH (табл. 1).

Как следует из анализа зависимости (2), ион CeOH^{3+} вытесняет при комплексообразовании из молекулы малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ два протона ($z = 2$, $\bar{z} = 2$), что может свидетельствовать о бидентатности аниона Mal^{2-} в образующемся церий(IV)–малонатном комплексе CeOHMal^+ (рис. 2, линия 2, табл. 1).

Для равновесий комплексообразования в системе Ce^{4+} – SO_4^{2-} – H_2Mal



концентрационные константы равновесий и энергию Гиббса

$$K_1 = \beta_1^{\text{ef}} [\text{H}^+]^2, \quad \bar{K}_1 = \bar{\beta}_1^{\text{ef}} [\text{H}^+]^2, \quad (6)$$

$$\beta_1 = \beta_1^{\text{ef}} f_2, \quad \bar{\beta}_1 = \bar{\beta}_1^{\text{ef}} f_2,$$

$$\Delta G_1 \approx -RT \ln K_1, \quad \Delta \bar{G}_1 \approx -RT \ln \bar{K}_1, \quad (7)$$

Таблица 1. Термодинамические характеристики образования комплекса CeOHMal^+ , определенные модифицированным методом D^0 -рН (1) и кинетическим методом \dot{D}^0 -рН (2) при $c_M = c_L = 2.37 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 296.8$ К, $D_\infty^0 = 0.415$, $\dot{D}_\infty^0 = -5.64 \times 10^{-3}$ с $^{-1}$, $\lambda = 440$ нм

D^0	D_M	рН	$10^3 c_1^0$, моль/л	$\lg \beta_1^{\text{ef}}$	$\lg \beta_1$	$\lg K_1$	ΔG_1 , кДж/моль	$(D^0)^{\text{cal}}$	10Δ	$10^3 \dot{D}^0$, с $^{-1}$	рН	$10^3 \bar{c}_1^0$, моль/л	$\lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}}$	$\lg \bar{\beta}_1$	$\lg \bar{K}_1$	$\Delta \bar{G}_1$, кДж/моль	$10^3 (\dot{D}^0)^{\text{cal}}$, с $^{-1}$	$10^3 \bar{\Delta}$, с $^{-1}$
Метод D^0 -рН										Метод \dot{D}^0 -рН								
0.396	0.340	1.25	1.77	3.69	9.25	1.19	-6.76	0.395	0.01	-4.20	1.25	1.76	3.68	9.24	1.18	-6.71	-4.25	0.05
0.399	0.343	1.35	1.82	3.83	9.20	1.13	-6.42	0.399	0.00	-4.41	1.35	1.85	3.84	9.21	1.14	-6.48	-4.37	-0.04
0.402	0.348	1.40	1.91	3.96	9.21	1.16	-6.59	0.401	0.01	-4.55	1.40	1.91	3.96	9.21	1.16	-6.59	-4.58	0.03
0.404	0.350	1.46	1.94	4.09	9.22	1.17	-6.65	0.405	-0.01	-4.70	1.46	1.98	4.05	9.18	1.13	-6.42	-4.66	-0.04
0.405	0.353	1.50	1.96	4.14	9.21	1.14	-6.48	0.406	-0.01	-4.75	1.50	2.00	4.15	9.22	1.15	-6.54	-4.70	-0.05
0.406	0.354	1.52	1.99	4.22	9.25	1.18	-6.71	0.407	-0.01	-4.78	1.52	2.01	4.19	9.22	1.15	-6.54	-4.78	0.00
0.407	0.354	1.58	2.03	4.33	9.25	1.17	-6.65	0.408	-0.01	-4.87	1.58	2.05	4.31	9.23	1.15	-6.54	-4.87	0.00

Примечание. Величина $z = 2$, $\lg \beta_1 = 9.23 \pm 0.03$, $\lg K_1 = 1.16 \pm 0.02$, $\Delta G_1 \approx -6.61 \pm 0.12$ кДж/моль (1), $\bar{z} = 2$, $\lg \bar{\beta}_1 = 9.21 \pm 0.02$, $\lg \bar{K}_1 = 1.15 \pm 0.02$, $\Delta \bar{G}_1 \approx -6.55 \pm 0.09$ кДж/моль (2).

где $f_2 = 1 + \sum_{i=1}^2 B_i [\text{H}]^i$, $R = 8.314$ Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная, рассчитывали для каждой точки зависимостей $\lg K_1 = \lg \beta_1^{\text{ef}} - 2\text{pH}$, $\lg \bar{K}_1 = \lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}} - 2\text{pH}$, $\lg \beta_1 = \lg \beta_1^{\text{ef}} + \lg f_2$, $\lg \bar{\beta}_1 = \lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}} + \lg f_2$, а также $\Delta G_1 \approx -RT \ln K_1$ и $\Delta \bar{G}_1 \approx -RT \ln \bar{K}_1$ с последующим усреднением полученных значений по данным серий D^0 -рН, $D^0 - c_1/c_M$, \dot{D}^0 -рН и $\dot{D}^0 - c_1/c_M$. Так как энергия Гиббса рассчитана на основе концентрационных констант равновесия (4) в формулах для ее расчета присутствует знак приближительного равенства. Рассчитанное значение ΔG_1 не относится к стандартному состоянию в растворах электролитов.

Доверительный интервал для усредненных значений указанных термодинамических характеристик, а также для кинетических и оптических параметров комплекса, определяемых далее, рассчитывали с доверительной вероятностью 0.95 при объеме выборки $N = 26$ с использованием программы СТАТОБРАБОТКА из [23]. Усредненные значения $\lg \beta_1$, $\lg K_1$ и ΔG_1 , определенные термодинамическим методом D^0 -рН, составляют соответственно 9.23 ± 0.03 , 1.16 ± 0.02 и -6.61 ± 0.12 кДж/моль (табл. 1) и хорошо согласуются со значениями 9.21 ± 0.02 , 1.15 ± 0.02 и -6.55 ± 0.09 кДж/моль, рассчитанными кинетическим методом \dot{D}^0 -рН (табл. 1). Полученная в [3] величина константы Михаэлиса ($K_M = 0.53$), аппроксимируемая при быстро устанавливаемом

предравновесии комплексообразования значением $(\beta_1^{\text{ef}})^{-1}$, удовлетворяет по порядку величины установленным в данной работе зависимостям $\lg \beta_1^{\text{ef}}$ и $\lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}}$ от рН.

Для нахождения кинетических характеристик наблюдаемого в системе редокс-процесса анализ нелинейной зависимости $-\dot{D}^0 = f(\text{pH})$ (рис. 4, линия 1) дополняли анализом зависимости $-\dot{D}^0 = \varphi(c_1^0)$

$$-\dot{D}^0 = A + k_1^{\text{obs}}(c_1^0)^{n_c}, \quad (8)$$

где n_c – концентрационный порядок редокс-процесса по отношению к комплексу CeOHMal^+ .

Нулевое значение интерсепта $A = -\dot{D}_0^0$, с $^{-1}$ (рис. 1, линия 2), свидетельствует об отсутствии вклада бимолекулярного пути в наблюдаемый редокс-процесс. Линейность данного графика соответствует $n_c \approx 1$ и является признаком доминирования одного промежуточного комплекса в области рН $\lesssim 1.6$. Для оценки n_c с помощью линейного МНК использовали уравнение $\lg(-\dot{D}^0) = \lg(k_1^{\text{obs}}) + n_c \lg c_1^0$, что приводит к значению $n_c = 1$.

Расчет логарифма наблюдаемой константы скорости первого концентрационного по комплексу порядка, $\lg k_1^{\text{obs}} = \lg k_{n_c=1}^{\text{obs}}$, проводили для каждого измеренного в рамках расширенной серии D^0 -рН (метод D^0 , \dot{D}^0 -рН) значения \dot{D}^0 в соответствии с уравнением

$$\lg k_{n_c=1}^{\text{obs}} = \lg(-\dot{D}^0) - \lg c_1^0 \quad (9)$$

с последующим усреднением полученных значений $\lg k_{n_c=1}^{\text{obs}}$ (табл. 2). Так как величина наблюдаемой константы скорости внутрикомплексного редокс-распада зависит от комбинации коэффициентов ϵ_n , л/моль, где ϵ_n , л/(моль см), – коэффициент экстинкции комплекса, l , см, – толщина поглощающего слоя раствора, для каждого полученного в серии D^0, \dot{D}^0 -рН значения $\lg k_{n_c=1}^{\text{obs}}$ рассчитывали с последующим усреднением величины “истинной” константы скорости внутрикомплексного редокс-распада $k_1 = k_{n_c=1}, \text{c}^{-1}$:

$$\lg k_{n_c=1} = \lg k_{n_c=1}^{\text{obs}} - \lg(l\epsilon_1^{\text{ex}}). \quad (10)$$

Величину ϵ_1^{ex} оценивали из соотношения $\epsilon_1^{\text{ex}} = D_\infty^0/c_M$ при $c_M \leq c_L$. Как видно из табл. 2.1, $\lg k_{n_c=1}$ сохраняет в серии D^0, \dot{D}^0 -рН постоянство значения $\lg k_{n_c=1} = 1.87 \pm 0.01$. Псевдоконстанта скорости $\lg k_{n_c=1}$, принимает постоянное значение лишь в области рН ≥ 1.5 .

Методом \dot{D}^0, D^0 -рН значение “истинной” константы скорости рассчитывали в соответствии с уравнением

$$\lg \bar{k}_{n_c=1} = \lg(k_{n_c=1}^{\text{obs}})^{\text{ex}} - \lg(l\bar{\epsilon}_1), \quad (11)$$

где первый член правой части уравнения определяли из соотношения $\lg(k_{n_c=1}^{\text{obs}})^{\text{ex}} = \lg(-\dot{D}_\infty^0) - \lg c_M$

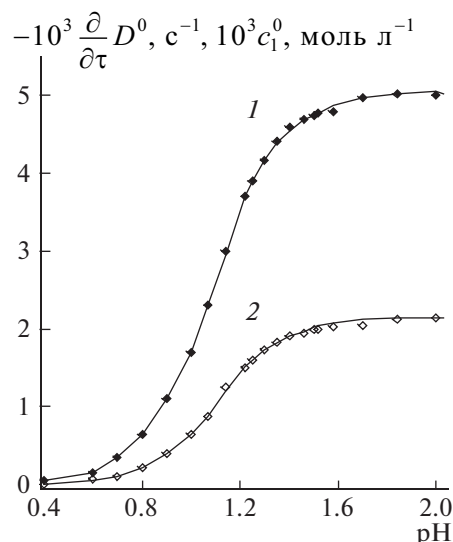


Рис. 4. Диаграммы: 1 – \dot{D}^0 -рН, 2 – c_1^0 -рН в серии D^0, \dot{D}^0 -рН ($c_M = c_L = 2.37 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 296.8$ К, $\lambda = 440$ нм) для системы $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{Mal}$.

($c_M \leq c_L$), величину $\bar{\epsilon}_1$ рассчитывали для каждого из значений $\bar{c}_1^0, \Delta D^0 = D^0 - D_M$ и ϵ_M серии \dot{D}^0, D^0 -рН в соответствии с выражением $\bar{\epsilon}_1 = \Delta D^0/\bar{c}_1^0 + \epsilon_M$ (табл. 2). Определенные разными методами значения коэффициента экстинкции малонатного комплекса церия(IV) хорошо согласуются между собой ($\bar{\epsilon}_1 = 175.1 \pm 0.1, \epsilon_1^{\text{ex}} = 175.1$ л/(моль см)), как

Таблица 2. Кинетические и оптические характеристики комплекса CeOHMal^+ , определенные расширенными методами D^0, \dot{D}^0 -рН (1), \dot{D}^0, D^0 -рН (2) и кроссинг-методом (3) при $c_M = c_L = 2.37 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 296.8$ К, $\lambda = 440$ нм, $l = 1$ см, $D_\infty^0 = 0.415, \epsilon_1^{\text{ex}} = 175.1$ л/(моль см) (1), $\dot{D}_\infty^0 = -5.64 \times 10^{-3} \text{c}^{-1}, \lg(k_{n_c=1}^{\text{obs}})^{\text{ex}} = 0.377$ (2)

$\lg \Delta D^0$	$\lg(-\dot{D}^0)$	рН	$\lg c_1^0$	ϵ_M , л/(моль см)	$\lg k_{n_c=1}$	$\lg k_{n_c=1}^{\text{obs}}$	$\lg k_{n_c=1}$	$\lg(-\dot{D}^0)$	$10\Delta D^0$	рН	$\lg \bar{c}_1^0$	$\Delta \bar{\epsilon}_1$, л/(моль см)	$\bar{\epsilon}_1$, л/(моль см)	$\lg \bar{k}_{n_c=1}$	$\lg \bar{k}_{n_c=1}$
Метод D^0, \dot{D}^0 -рН								Метод \dot{D}^0, D^0 -рН							
-1.25	-2.38	1.25	-2.75	143.5	-2.10	0.37	-1.88	-2.38	0.56	1.25	-2.75	31.8	175.3	-1.87	-1.88
-1.25	-2.35	1.35	-2.74	144.7	-1.96	0.39	-1.88	-2.35	0.56	1.35	-2.73	30.3	175.0	-1.86	-1.86
-1.27	-2.34	1.40	-2.72	146.8	-1.96	0.38	-1.87	-2.34	0.54	1.40	-2.72	28.3	175.1	-1.87	-1.87
-1.27	-2.33	1.46	-2.71	147.7	-1.92	0.38	-1.87	-2.33	0.54	1.46	-2.71	27.3	175.0	-1.86	-1.86
-1.28	-2.32	1.50	-2.71	148.9	-1.89	0.39	-1.86	-2.32	0.52	1.50	-2.71	26.0	175.0	-1.86	-1.85
-1.28	-2.32	1.52	-2.70	149.4	-1.88	0.38	-1.87	-2.32	0.52	1.52	-2.70	25.9	175.3	-1.86	-1.86
-1.28	-2.31	1.58	-2.69	149.4	-1.89	0.38	-1.87	-2.31	0.53	1.58	-2.69	25.9	175.3	-1.86	-1.86

Примечание. Величина $\lg k_{n_c=1}^{\text{obs}} = 0.38 \pm 0.01, \lg k_{n_c=1} = -1.87 \pm 0.01$ (1), $\bar{\epsilon}_1 = 175.1 \pm 0.1$ л/(моль см), $\lg \bar{k}_{n_c=1} = -1.86 \pm 0.01$ (2), $\lg \bar{k}_{n_c=1} = -1.86 \pm 0.01$ (3).

и рассчитанные значения констант скоростей ($\lg k_{n_c=1} = 1.87 \pm 0.01$, $\lg \bar{k}_{n_c=1} = -1.86 \pm 0.01$). Расчет перекрестным методом по формуле $\lg \tilde{k}_{n_c=1} = \lg k_{n_c=1}^{\text{obs}} - \lg(\bar{f}_{E_1})$ (табл. 2) также дает значение $\lg \tilde{k}_{n_c=1} = -1.86 \pm 0.01$. Пересчет данного значения для 303.5 К приводит к величине, близкой к константе скорости реакции окисления церием(IV) малоновой кислоты, приведенной в [4].

С использованием соотношений (3) и (6) уравнение скорости (8) может быть записано в форме

$$\begin{aligned} -\frac{\partial c_1}{\partial \tau} &= k_1[\text{CeOHMal}^+] = \\ &= k_1 \beta_1[\text{CeOH}^{3+}][\text{Mal}^{2-}] = \\ &= k_1 \frac{K_1}{[\text{H}^+]^2}[\text{CeOH}^{3+}][\text{H}_2\text{Mal}], \end{aligned} \quad (12)$$

устанавливающей вид функциональной зависимости скорости наблюдаемого редокс-процесса от равновесной концентрации ионов водорода в растворе.

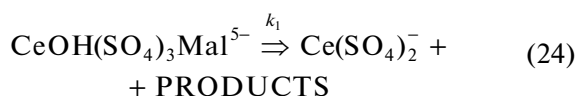
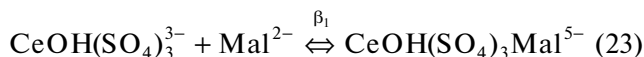
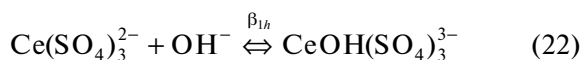
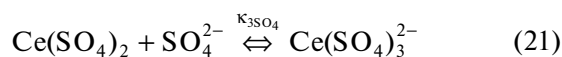
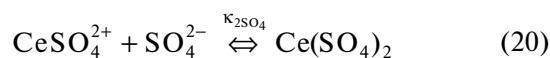
Согласно литературным данным, учитывающим комплексообразование церия(IV) с анионами фона [20–22], наиболее вероятный состав внутренней координационной сферы изученного церий(IV)–малонатного комплекса может быть представлен в виде $\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3\text{Mal}^{5-}$, а его внутримолекулярный редокс-распад, определяющий скорость реакции, описан уравнением

$$\begin{aligned} -\frac{\partial c_1^0}{\partial \tau} &= \frac{\partial[\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3\text{Mal}^{5-}]}{\partial \tau} = \\ &= k_1 \beta_1[\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}][\text{Mal}^{2-}]. \end{aligned} \quad (13)$$

Последнее уравнение может быть представлено в форме

$$\begin{aligned} -\frac{\partial c_1^0}{\partial \tau} &= k_1 \beta_1 \frac{\kappa_{1\text{SO}_4} \kappa_{2\text{SO}_4} \kappa_{3\text{SO}_4} \beta_{1h} K_w [\text{H}_2\text{O}]}{(1 + B_1[\text{H}] + B_2[\text{H}]^2)[\text{H}]} \times \\ &\times \left(\frac{c_{\text{SO}_4}}{1 + B_{1\text{SO}_4}[\text{H}]} \right)^3 [\text{Ce}^{4+}][\text{H}_2\text{Mal}], \end{aligned} \quad (14)$$

в явном виде учитывающей основные быстро устанавливающиеся равновесия, приводящие к образованию комплекса $\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3\text{Mal}^{5-}$. Соответствующая (14) модель начальных стадий указанного редокс-процесса может быть описана совокупностью уравнений (15)–(24)



с параметрами: $pK_w = 15.74$; $\lg B_{1\text{SO}_4} = 1.00$ [23]; $\lg B_1 = 5.29$, $\lg B_2 = 8.05$; $\lg \kappa_{1\text{SO}_4} = 4.54$, $\lg \kappa_{2\text{SO}_4} = 2.30$, $\lg \kappa_{3\text{SO}_4} = 1.30$ [24]; $\lg \beta_{1h} = 13.90$ [20]; $\lg \beta_1 = 9.22$; $\lg k_1 = -1.86$.

Отметим, что систему уравнений (15)–(24), описывающую схему начальных стадий протекающего в системе $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{Mal}$ окислительно-восстановительного процесса, можно рассматривать лишь как наиболее вероятную, но не окончательно доказанную модель изученного процесса.

Проверку найденных значений параметров модели осуществляли в процессе решения прямых задач рассмотренных выше химических равновесий и кинетики. Значения невязок $\Delta = D^0 - (D^0)^{\text{cal}}$, $\bar{\Delta} = \bar{D}^0 - (\bar{D}^0)^{\text{cal}}$, c^{-1} , где D^0 , \bar{D}^0 – измеренные, $(D^0)^{\text{cal}}$, $(\bar{D}^0)^{\text{cal}}$ – рассчитанные значения начальной оптической плотности и начальной скорости, соответственно, демонстрируют хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных данных (табл. 1).

С использованием программы “Выход комплекса” [25] и найденного значения $\lg \beta_1 = 9.22$

рассчитывали также выход α_1^0 промежуточного комплекса, образующегося в области $-0.3 \leq \text{pH} \leq 1.6$ и интервале концентраций малоновой кислоты 9.5×10^{-3} моль/л (рис. 4, линии 1 и 2) – 2.5×10^{-1} моль/л (рис. 5, линии 3 и 4). Рисунок 5 демонстрирует сдвиг диаграммы выхода в кислую область с увеличением начальной концентрации малоновой кислоты (линия 3) и доминирование комплекса CeOHMal^+ (линия 4) в условиях БЖ-реакции ($\text{pH} \sim -0.3 - 0.3$, $c_L \sim 0.1 - 0.5$ моль/л [1, 7, 9, 10, 12, 22]).

Полученный результат свидетельствует о существенном вкладе интермедиатного пути в

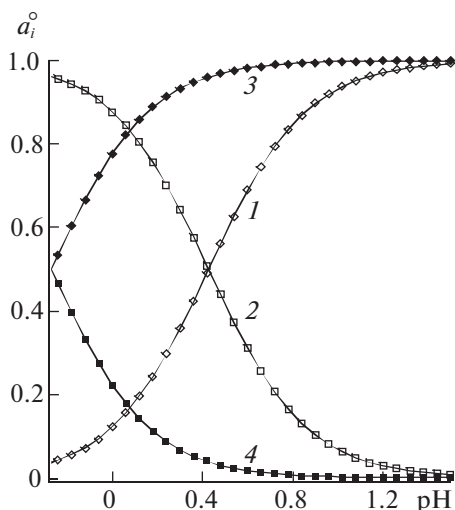


Рис. 5. Диаграмма выхода частиц: 1 – CeOHMal^+ , 2 – CeOH^{3+} ($c_L = 9.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$), 3 – CeOHMal^+ , 4 – CeOH^{3+} ($c_L = 2.5 \times 10^{-1}$ моль/л, $I = 2$) в системе Ce^{4+} – SO_4^{2-} – H_2Mal .

окисление церием(IV) малоновой кислоты в условиях проведения БЖ-реакции и подтверждает предположение авторов работ [3, 4] о возможности образования в процессе ее протекания промежуточного церий(IV)–малонатного комплекса. Результаты проведенного исследования подтверждают также постулированный в [2] для условий $c_L \sim 5 \times 10^{-3}$ – 1×10^{-2} моль/л, $\text{pH} \sim 1.0$ – 1.3 сернокислой среды интермедиатный механизм взаимодействия церия(IV) и малоновой кислоты с образованием интермедиата состава церий(IV) : $\text{H}_2\text{Mal} = 1 : 1$ и позволяют утверждать, что состав и свойства указанного промежуточного комплекса могут быть охарактеризованы формулой CeOHMal^+ и значениями параметров $\lg \beta_1 = 9.22 \pm 0.02$, $\lg K_1 = 1.16 \pm 0.02$, $\Delta G_1 \approx -6.58 \pm 0.11$ кДж/моль, $\lg k_1 = -1.86 \pm 0.01$ (296.8 К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhabotinsky A.M.* In *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*. *Field R.G., Burger M.* (Eds.) New York: Interscience, 1985. P. 379.
2. *Sengupta K.K., Aditya S.* // *Z. Phys. Chem. (NF)* 1963. Bd. 38. S. 25.

3. *Kasperek G.T., Bruice T.C.* // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 382.
4. *Field R.J., Körös E., Noyes R.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 8649.
5. *Brusa M.A., Perissinotti L.G., Colussi A.G.* // *Ibid.* 1985. V. 89. P. 1572.
6. *Györgyi L., Turnáyi T., Field R.J.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 7162.
7. *Gao Y., Försterling H-D., Noszticzius Z. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 1994. V. 98. P. 8377.
8. *Sirimungkala A., Försterling H-D., Noszticzius Z.* // *Ibid.* 1996. V. 100. P. 3051.
9. *Kvernberg P.O., Hansen E.W., Pedersen B. et al.* // *Ibid.* 1997. V. 101. P. 2327.
10. *Neumann B., Steinbock O., Müller S.C. et al.* // *Ibid.* 1997. V. 101. P. 2743.
11. *Steinbock O., Hamik C.T., Steinbock B.* // *Ibid.* 2000. V. 104. P. 6411.
12. *Yu Y.-O., Jwo J.-J.* // *J. Chin. Chem. Soc.* 2000. V. 47. P. 433.
13. *Taylor A.F.* // *Progr. React. Kinet. Mec.* 2002. V. 27. P. 247.
14. *Sobel S.G., Hastings H.M., Field R.J.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 5.
15. *Lu X., Zhao Y., Ren N. et al.* // *Progr. Chem.* 2012. V. 24. P. 709.
16. *Воскресенская О.О., Скорик Н.А.* // *Журн. физич. химии.* 2015. Т. 89. С. 1619.
17. *Воскресенская О.О., Скорик Н.А.* Термодинамические и кинетические аспекты образования и редокс-распада комплексов церия(IV) с рядом гидроксилсодержащих органических соединений. Томск: НТЛ, 2011.
18. *Kolthof I.M. et al.* *Volumetric Analysis.* New York: Interscience, 1957.
19. *Sillen L.G., Martell A.* *Stability Constants of Metal-Ion Complexes.* London: Chemical Society, Burlington House, 1964.
20. *Трубачева Л.В., Печурова Н.И.* // *Журн. неорганической химии.* 1981. Т. 26. С. 3254.
21. *Jones E.G., Coper F.G.* // *J. Chem. Soc.* 1935. № 6. P. 842.
22. *Binnemans K.* In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* V. 36. *Gschneidner K.A.* (Eds.) North-Holland: Elsevier, 2006. P. 281.
23. *Newton T.W., Arcand G.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. P. 2449.
24. *Hardwick T.G., Robertson E.* // *Canad. J. Chem.* 1955. V. 29. P. 828.
25. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.