

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124+541.49+542.938+546.3

### КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ 3d-МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2000 г. М. Н. Копылович, А. К. Баев, А. А. Черник

Белорусский государственный технологический университет, Минск

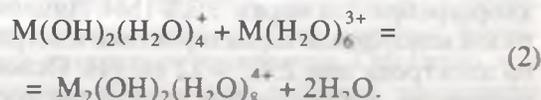
Поступила в редакцию 10.06.99 г.

Определены энергии активации процесса полиядерного гидролиза ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  по данным потенциометрического изучения с использованием коэффициентов трансформации. Показано, что кинетические параметры процесса образования полиядерных гидроксокомплексов указанных ионов металлов закономерно связаны с их термодинамическими свойствами и электронным строением. Оценены энергии активации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ .

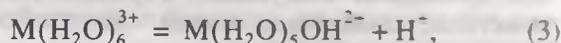
В литературе отсутствуют количественные данные о кинетике образования гидроксокомплексов гидролизующихся ионов металлов в водных растворах. Очевидно, это связано с тем, что при изучении кинетики образования гомополи- и особенно гетероядерных гидроксокомплексов ионов металлов в водных растворах определить конкретную схему процесса сложно, а часто и невозможно вследствие многообразия протекающих процессов. Следовательно, в данном случае желательно иметь методику расчета, которая позволит определить кинетические параметры, в частности значения энергий активации, непосредственно из зависимости концентрации от времени при различных температурах. Н.М. Эмануэлем и Д.Г. Кнорре была предложена такая методика расчета при помощи коэффициентов трансформации [1]. Использование коэффициентов трансформации позволяет обойтись без определения абсолютных значений скорости, которое всегда связано с большими погрешностями. При этом для определения энергии активации не требуется знать аналитического уравнения кинетической кривой. Кроме того, в данном случае достаточно располагать кинетическими кривыми для любого параметра системы, однозначно связанного с концентрациями реагирующих веществ или продуктов реакции [1].

При образовании полиядерных гидроксокомплексов депротонирование аква-ионов и моноядерных гидроксоформ ионов металлов при добавлении в раствор щелочи должно протекать практически мгновенно, как и любая реакция нейтрализации. Образование же полиядерных гидроксоформ связано с ориентацией моноядерных комплексов в пространстве и удалением лигандов (молекул воды) из координационной сферы. Очевидно, что этот процесс должен протекать медленнее моноядерного гидролиза и являться лим-

тирующей стадией всего процесса. Допустим, что моноядерные гидроксокомплексы объединяются между собой с образованием димеров в соответствии с уравнениями:



Поскольку в реакциях (1) и (2) потребляются ионы  $\text{MOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  и  $\text{M}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , то сдвигаются вправо и равновесия депротонирования соответствующих форм  $\text{M}^{3+}$ :



что приводит к уменьшению значения pH. Очевидно, что образованию одного гидроксильного мостика в гидроксополимере соответствует отщепление одного протона. Следовательно, процесс полиядерного гидроксокомплексобразования количественно взаимосвязан с концентрацией свободных протонов в растворе. Это позволяет использовать зависимости  $\text{pH} = f(\tau)$  для изучения кинетики процесса полиядерного гидролиза ионов металлов с использованием коэффициентов трансформации.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения светопоглощения проводили на фотометре КФК-3. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Потенциометрическое изучение кинетики процессов окисления оксалата перманганатом и гидролиза

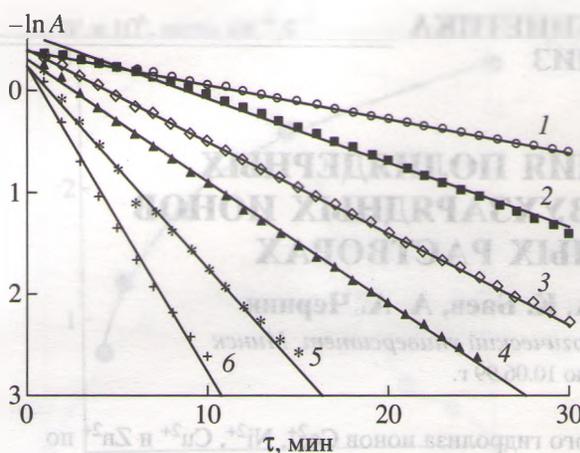


Рис. 1. Зависимости логарифма оптической плотности от времени реакции окисления оксалат-ионов перманганат-ионами при  $\lambda = 450$  нм и различных температурах: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 35, 6 – 40°C.

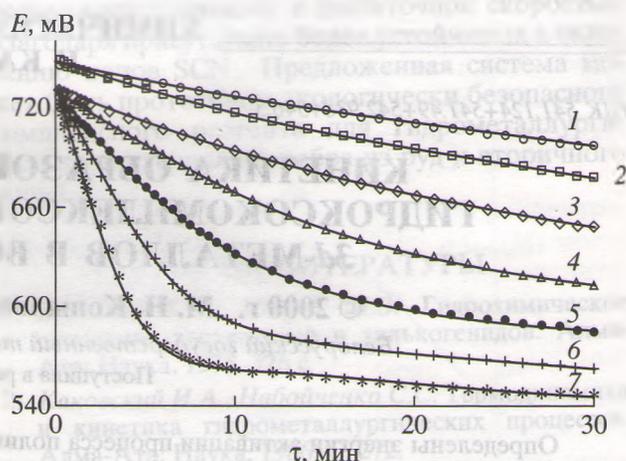


Рис. 2. Зависимости потенциала платинового электрода от времени для реакции окисления оксалат-ионов перманганат-ионами при различных температурах; 1–6 – см. рис. 1, 7 – 45°C.

ионов металлов проводили при термостатировании на рН-метре–милливольтметре рН-150. В качестве измерительных электродов использовали платиновый марки ЭПЛ-02 и стеклянный марки ЭСЛ-15-11, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный марки ЭВЛ-1М4. Линейный диапазон водородной характеристики измерительного электрода при 25°C – 12 ед. рН. Основная погрешность иономеров при измерении составляла  $\pm 0.05$  ед. рН.

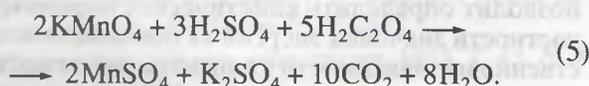
Измерения зависимости оптической плотности или электрохимического потенциала для реакции окисления оксалат-ионов перманганатом калия проводили следующим образом. Исходные реактивы, химическая посуда, спектрофотометрические кюветы выдерживали в термостате до постоянной температуры. Затем при постоянном перемешивании к 7 мл 0.1 М раствору щавелевой кислоты добавляли 1 мл 0.1 М раствора  $MnSO_4$  и 2 мл 0.01 М раствора перманганата калия. После гомогенизации системы в течение 1 мин начинали проводить измерения оптической плотности (толщина поглощающего слоя  $l = 1.00$  см, длина волны  $\lambda = 450$  нм) или электрохимического потенциала на платиновом электроде. Все значения потенциалов приведены в шкале стандартного хлорсеребряного электрода.

При исследовании кинетики гидролиза методом рН-метрии растворы готовили следующим образом. При постоянном перемешивании в исходный 0.1 М раствор нитрата металла в 0.1 М  $HNO_3$  добавляли 1.0 М раствор  $NaNO_3$  и воду в количестве, необходимом для поддержания постоянной ионной силы ( $I = 0.5$ ). Затем подавали 0.2 М  $NaOH$  в соотношении к количеству находящегося в растворе иона гидролизующегося металла  $[OH^-]/[M] =$

$= 0.5$ . Измерение рН начинали производить через 1 мин после прибавления щелочи.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применимость метода расчета энергии активации при помощи коэффициентов трансформации была проверена нами на модельной реакции окисления оксалат-ионов перманганатом калия:



Во многих учебниках эта реакция приводится как пример реакции первого порядка [2]. Действительно, экспериментальные значения оптической

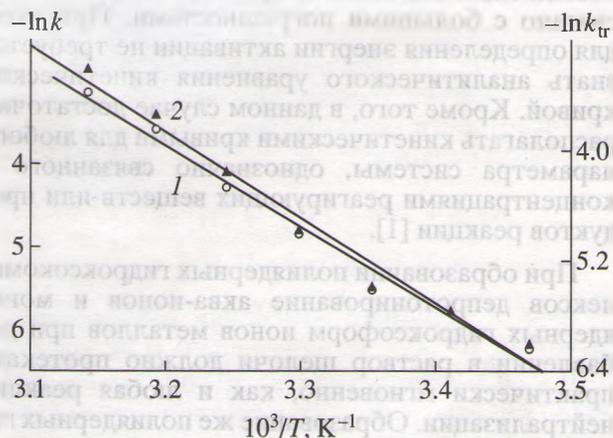


Рис. 3. Зависимости логарифма константы скорости (1) и логарифма коэффициента трансформации (2) реакции окисления оксалат-ионов перманганатом калия от обратной температуры.

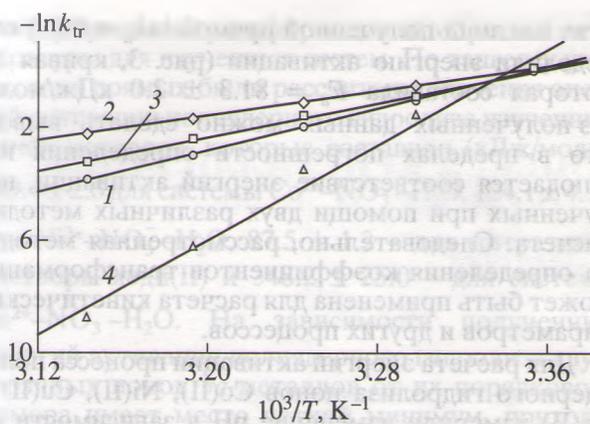


Рис. 4. Зависимости логарифма коэффициента трансформации реакции гидролиза  $\text{Co}^{2+}$  (1),  $\text{Cu}^{2+}$  (2),  $\text{Ni}^{2+}$  (3) и  $\text{Zn}^{2+}$  (4) от обратной температуры при  $[\text{OH}^-]/[\text{M}] = 0.5$ .

плотности достаточно хорошо линейризуются в логарифмических координатах (рис. 1).

Зависимости электрохимического потенциала от времени для рассматриваемой реакции окисления оксалата при различных температурах представлены на рис. 2. В соответствии с традиционной используемой методикой обработки кинетических кривых была проведена линейризация экспериментальных данных с использованием зависимости  $\ln E = f(\tau)$  и по тангенсам угла наклона найдены константы скорости реакции при различных температурах. Энергию активации определили из зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры (рис. 3). Согласно этому графику, энергия активации составляет  $E_a = 78.3 \pm 2.1$  кДж/моль. Расчет коэффициентов трансформации, проведенный по тем же

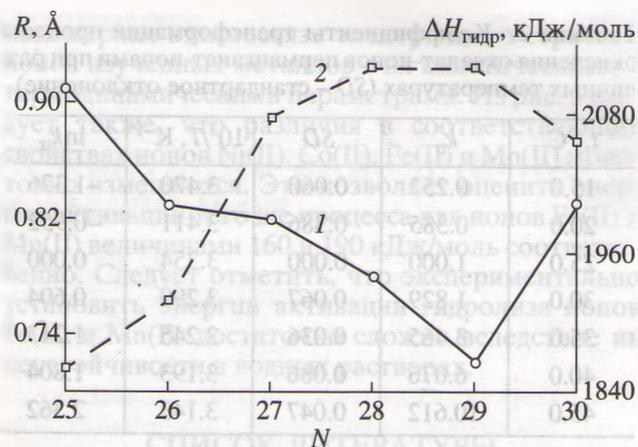


Рис. 5. Зависимости радиуса ионов (1) и теплот гидратации при  $25^\circ\text{C}$  (2) двухзарядных ионов 3d-металлов от их порядкового номера.

экспериментальным данным, изображенным на рис. 2, представлен в табл. 1.

Расчет коэффициентов трансформации производили следующим образом. Для определенного значения потенциала делали срезы, параллельные оси времени, при этом фиксировали значения времени, соответствующие данному потенциалу для различных температур. Очевидно, что кинетические кривые для соседних температур (рис. 2) имеют в этом случае больше точек перекрывания, соответственно уменьшается и погрешность определения. Если в составленной указанным образом матрице разделить значения времени для данной температуры на соответствующие им значения времени для предыдущей температуры при  $E = \text{const}$ , то получим ряд значений коэффициентов трансформации кинетиче-

Таблица 1. Таблица расчета коэффициентов трансформации по экспериментальным данным

$E$ , мВ	$k_{20/15}$	$k_{25/20}$	$k_{25/25}$	$k_{25/30}$	$k_{30/35}$	$k_{35/40}$	$k_{40/45}$	$E$ , мВ	$k_{30/35}$	$k_{35/40}$	$k_{40/45}$
740.0	0.75							675.0	1.87	1.745	1.719
735.0	0.66							670.0	1.90	1.694	1.722
730.0	0.64							665.0	1.86	1.788	1.737
725.0	0.60							660.0	1.87	1.77	1.714
720.0	0.60	0.30	1.00	1.71				655.0	1.91	1.79	1.711
715.0		0.36	1.00	1.73				650.0	1.89	1.78	1.750
710.0		0.42	1.00	1.83	2.00			645.0		1.85	1.692
705.0		0.45	1.00	1.84	1.90	1.600		640.0		1.84	1.727
700.0			1.00	1.86	1.88	1.667		635.0		1.86	1.759
695.0			1.00	1.81	1.89	1.657		630.0		1.90	1.698
690.0			1.00	1.82	1.85	1.700	1.667	625.0			1.769
685.0			1.00	1.92	1.88	1.689	1.731	620.0			1.794
680.0			1.00	1.90	1.88	1.700	1.786				

**Таблица 2.** Коэффициенты трансформации процесса окисления оксалат-ионов перманганат-ионами при различных температурах ( $SD$  – стандартное отклонение)

$t, ^\circ\text{C}$	$k_{tr}$	$SD$	$10^3/T, \text{K}^{-1}$	$\ln k_{tr}$
15.0	0.252	0.060	3.470	-1.376
20.0	0.385	0.386	3.411	-0.952
25.0	1.000	0.000	3.354	0.000
30.0	1.829	0.067	3.299	0.604
35.0	3.465	0.036	3.245	1.243
40.0	6.076	0.086	3.193	1.804
45.0	10.612	0.047	3.143	2.362

ской кривой с одной температуры на другую (табл. 1). Взяв среднее значение из каждого такого ряда и перемножив последовательно их друг на друга, получили коэффициенты трансформации на кинетическую кривую системы при  $25^\circ\text{C}$ , принятую за стандартную (табл. 2). Построив график зависимости логарифма коэффициентов трансформации от обратной температуры по тангенсу

угла наклона полученной прямой  $\ln k_{tr} = f(T^{-1})$  определили энергию активации (рис. 3, кривая 2), которая составила  $E_a = 81.3 \pm 2.0$  кДж/моль. Из полученных данных можно сделать вывод, что в пределах погрешности определения наблюдается соответствие энергий активации, полученных при помощи двух различных методик расчета. Следовательно, рассмотренная методика определения коэффициентов трансформации может быть применена для расчета кинетических параметров и других процессов.

Для расчета энергий активации процесса полиядерного гидролиза ионов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  измерили изменение рН в зависимости от времени при различных температурах; результаты эксперимента приведены в табл. 3. Как видно из приведенных данных, с увеличением температуры кинетические зависимости  $\text{pH} = f(\tau)$  монотонно смещаются относительно оси концентрации, что позволяет применить предложенную методику расчета. В соответствии с этой методикой были рассчитаны коэффициенты трансформации при различных температурах. На рис. 4 представлены зависимости логарифмов полученных

**Таблица 3.** Изменение рН во времени для нитратных систем некоторых двухзарядных ионов 3d-металлов при  $[\text{OH}^-]/[\text{M}] = 0.5$

$\tau, \text{мин}$	$20^\circ\text{C}$	$25^\circ\text{C}$	$30^\circ\text{C}$	$35^\circ\text{C}$	$40^\circ\text{C}$	$45^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$20^\circ\text{C}$	$25^\circ\text{C}$	$30^\circ\text{C}$	$35^\circ\text{C}$	$40^\circ\text{C}$	$45^\circ\text{C}$
$\text{Co}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$							$\text{Ni}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$						
1.00	7.86	7.82	7.70	7.60	7.52	7.43	1.00	8.15	8.06	7.94	7.86	7.80	7.65
2.00	7.93	7.84	7.69	7.61	7.48	7.37	2.00	8.17	8.02	7.89	7.81	7.71	7.56
3.00	7.92	7.79	7.65	7.55	7.42	7.33	3.00	8.14	7.98	7.85	7.76	7.65	7.50
4.00	7.90	7.76	7.62	7.52	7.38	7.29	4.00	8.12	7.95	7.82	7.72	7.61	7.45
5.00	7.87	7.73	7.59	7.49	7.36	7.27	5.00	8.11	7.93	7.78	7.68	7.57	7.42
10.00	7.78	7.64	7.50	7.40	7.29	7.22	10.00	8.03	7.83	7.68	7.58	7.45	7.31
15.00	7.72	7.58	7.46	7.36	7.25	7.19	15.00	7.97	7.77	7.61	7.51	7.38	7.26
20.00	7.68	7.55	7.43	7.33	7.23	7.18	20.00	7.92	7.72	7.57	7.46	7.33	7.21
25.00	7.65	7.53	7.41	7.32	7.21	7.17	25.00	7.88	7.68	7.53	7.43	7.30	7.19
30.00	7.63	7.51	7.39	7.30	7.20	7.16	30.00	7.85	7.65	7.49	7.40	7.28	7.16
$\text{Cu}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$							$\text{Zn}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$						
1.00	5.84	5.82	5.75	5.70	5.66	5.59	1.00	6.65	6.80	6.73	6.67	6.58	6.50
2.00	5.84	5.82	5.75	5.69	5.64	5.57	2.00	6.80	6.86	6.78	6.70	6.60	6.52
3.00	5.84	5.81	5.74	5.68	5.58	5.48	3.00	6.88	6.89	6.80	6.71	6.62	6.53
4.00	5.82	5.80	5.72	5.63	5.46	5.34	4.00	6.92	6.90	6.81	6.72	6.63	6.54
5.00	5.78	5.77	5.68	5.53	5.40	5.30	5.00	6.94	6.90	6.81	6.72	6.63	6.55
8.00	5.69	5.66	5.54	5.45	5.35	5.24	10.00	6.97	6.92	6.83	6.74	6.64	6.56
10.00	5.65	5.62	5.52	5.42	5.31	5.21	15.00	6.98	6.93	6.84	6.75	6.65	6.57
15.00	5.60	5.56	5.46	5.35	5.25	5.17	20.00	6.99	6.93	6.85	6.76	6.66	6.58
20.00	5.56	5.52	5.41	5.31	5.22	5.14	25.00	7.00	6.94	6.85	6.76	6.67	6.58
25.00	5.52	5.48	5.38	5.28	5.20	5.12	30.00	7.01	6.94	6.85	6.76	6.67	6.58
30.00	5.49	5.45	5.36	5.26	5.19	5.11							

коэффициентов трансформации от обратной температуры для изученных систем. По тангенсу угла наклона прямых были рассчитаны значения энергий активации полиядерного гидролиза изученных ионов металлов, которые составили (кДж/моль):  $149.4 \pm 2.6$  для системы  $\text{Co}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ ,  $124.1 \pm 4.7$  – для  $\text{Ni}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ ,  $87.5 \pm 1.2$  – для нитратного раствора меди(II) и  $348.2 \pm 25.0$  – для системы  $\text{Zn}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ . На зависимости полученных энергий активации полиядерного гидролиза двухзарядных ионов 3d-металлов от их порядкового номера имеет место четкий минимум, приходящийся на ион меди.

Сравнение зависимостей полученных энергий активации процесса гидролиза, радиуса ионов и энтальпий образования гидратированных ионов рассматриваемых 3d-металлов от их порядкового номера (рис. 5, по данным [3]) показывает, что они схожи, т.е. наблюдается непосредственная за-

кономерная взаимосвязь электронного строения ионов изученных металлов с их кинетическими и термодинамическими параметрами. Из рис. 5 следует также, что различия в соответствующих свойствах ионов Ni(II), Co(II), Fe(II) и Mn(II) монотонно изменяются. Это позволяет оценить энергии активации того же процесса для ионов Fe(II) и Mn(II) величинами 160 и 190 кДж/моль соответственно. Следует отметить, что экспериментально установить энергии активации гидролиза ионов Fe(II) и Mn(II) достаточно сложно вследствие их неустойчивости в водных растворах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1969. С. 51.
2. Практикум по физической химии / Под ред. Н.К. Воробьева. М.: Химия, 1975. С. 219.
3. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 592 с.