

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЛЕЙ Со (III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

В. А. Луленок-Бурмакина, В. Б. Емельянов, Г. Г. Лезина,  
Л. И. Грищенко, С. К. Рубаник

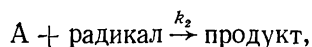
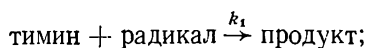
Соли Со (III) в водных растворах восстанавливаются с образованием солей Со (II) и кислорода, при этом раствор становится более кислым. В работе [1] предполагалось, что в первой стадии реакции, независимо от природы аниона, в частности сульфата или перхлората, образуются гидроксильные радикалы.

В данной работе был использован метод конкурирующих реакций для обнаружения радикалов, образующихся в промежуточных стадиях восстановления солей Со (III). В качестве акцепторов радикалов использовали тимин, этанол, 2-пропанол и бензол. Кинетику взаимодействия промежуточных радикалов с акцепторами, находящимися в системе, изучали спектрофотометрически на длине волны 264 нм.

Вначале было исследовано восстановление сульфата Со (III). Опыты проводили следующим образом. В серию мерных колб емкостью 50 мл вносили растворы, содержащие  $4 \cdot 10^{-2}$  ммоль сульфата Со (II), 1,0 ммоль гидроксида натрия, 0,6 ммоль пероксида водорода. Смесь оставляли на 1 ч при комнатной температуре. За это время гидроксид Со (II) окислялся до гидроксида Со (III) и происходило полное каталитическое разложение пероксида водорода [2]. Полученную суспензию доводили водой до метки. Затем ее смешивали с 50 мл раствора, содержащего  $4 \cdot 10^{-3}$  ммоль тимина и 30 ммоль серной кислоты или  $4 \cdot 10^{-3}$  ммоль тимина, 30 ммоль серной кислоты и вторые акцепторы — этанол и 2-пропанол, количество которых изменялось в пределах 0,34—1,35 и 0,25—0,75 ммоль соответственно. Смесь нагревали на водяной бане до  $70^\circ$  в течение 7 мин. За это время гидроксид Со (III) полностью растворялся и восстанавливался образовавшийся сульфат Со (III). Полученные растворы быстро охлаждали до комнатной температуры. Затем спектрофотометрически определяли концентрацию тимина, которая уменьшалась в результате взаимодействия его с радикалами, образующимися в промежуточных стадиях восстановления сульфата Со (III). Этот процесс замедлялся в присутствии вторых акцепторов — этанола и 2-пропанола.

Этанол, 2-пропанол и пероксид водорода очищали перегонкой, растворы гидроксида натрия без карбонатов готовили из насыщенного раствора щелочи непосредственно перед работой. Серную кислоту, тимин (2,4-диокси-5-метилпиримидин), сульфат Со (II) брали марки «х. ч.» и дополнительной очистке не подвергали. Все растворы готовили на трижды дистиллированной воде.

По полученным данным находили относительные константы скорости реакций предполагаемых радикалов со спиртами и тимином. Вычисление относительных констант скорости конкурирующих реакций проводили, как в работе [3]:



где А — этанол или 2-пропанол. Отношение  $k_2/k_1$  рассчитывали по методу наименьших квадратов на ЭВМ.

Из табл. 1 видно, что найденные значения относительных констант ( $k_2/k_1$ ) скорости реакций радикалов, образующихся при восстановлении сульфата Со (III) с тимином и вторыми акцепторами, близки к полученным нами ранее [4] для сульфатных радикал-ионов. Рассчитанные по двум независимым сериям опытов абсолютные констан-

ты скорости реакции тимина с предполагаемыми сульфатными радикал-ионами с использованием констант скорости реакций  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  со спиртами [5] и полученных нами относительных констант сходны между собой. Это доказывает, что при восстановлении сульфата Co (III) в водных растворах в промежуточных стадиях процесса первыми образуются сульфатные радикал-ионы, а не гидроксильные радикалы, как предполагалось в работе [1].

Таблица 1

Вторые акцепторы	$k_2/k_1$		$k_1 \cdot 10^{-10}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
	Наши данные	По [4]	
Этанол	0,0061 ± 0,0018	—	1,02 ± 0,30
2-Пропанол	0,0093 ± 0,0022	0,0062 ± 0,0003	0,98 ± 0,23

Таблица 2

Вторые акцепторы	$k_2/k_1$	$k_2 \cdot 10^{-10}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	
		В системе Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	По [6]
Этанол	0,336 ± 0,031	0,144 ± 0,013	0,16
Бензол	1,061 ± 0,16	0,456 ± 0,077	0,43

Исследование механизма восстановления перхлората Co (III) в водном растворе методом конкурирующих реакций проводили аналогично. Перхлорат Co (II) получали из сульфата Co (II) и перхлората бария, приготовленного из карбоната бария и хлорной кислоты. Все реактивы были марки «х. ч.» или «ч. д. а.» и дополнительной очистке не подвергались. В качестве вторых акцепторов использовали этанол и бензол, концентрации которых изменяли в пределах  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  моль/л. Растворы спиртов, бензола, серной и хлорной кислот, сульфатов и перхлоратов кобальта и натрия каждый в отдельности и при совместном присутствии не поглощали в области света, в которой проводились измерения.

В табл. 2 представлены найденные соотношения  $k_2/k_1$  и вычисленные из них абсолютные значения  $k_2$  с использованием величины  $k_1$ , приведенной в работе [6] ( $k_{\text{II}^{\cdot+}\text{ТИМИН}} = 4,3 \cdot 10^9$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). Из этих данных видно, что значения констант скорости реакций промежуточных радикалов, образующихся при восстановлении перхлората Co (III), со вторыми акцепторами ( $k_2$ ) близки к приведенным в литературе значениям констант скорости реакций этанола и бензола с гидроксильными радикалами [6]. Это подтверждает, что при восстановлении перхлората Co (III) в водном растворе в промежуточных стадиях образуются гидроксильные радикалы, что согласуется с предположениями, высказанными в работе [1]. Совпадение констант  $k_{\text{I}(\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{ТИМИН})}$ , вычисленных из двух независимых серий опытов, и близость констант  $k_{2(\text{A} + \text{OH}^{\cdot})}$  к приведенным в литературе свидетельствуют также о том, что окисления тимина и вторых акцепторов ионами Co (III) в условиях опыта практически не наблюдается.

Проведенные исследования восстановления сульфата и перхлората Co (III) в водных растворах позволяют предположить, что механизм

процесса зависит от природы присутствующих в растворе анионов. По-видимому, в водном растворе перхлората Со (III) восстановление Со (III) происходит внутрисферно в аквакомплексе, а в растворе сульфата Со (III) — в комплексах, содержащих в качестве лигандов сульфат-ионы.

1. *Bawn C. E. H., White A. G.* Reaction of the cobaltic ion. Part 1. The reactions of the cobaltic ion with water.— *J. Chem. Soc.*, 1951, N 2, p. 331—338.
2. *Реакции соединений марганца (II), кобальта (II) и свинца (II) с пероксидом водорода в слабощелочной среде* / В. А. Луненок-Бурмакина, Г. Г. Лезина, В. Б. Емельянов и др.— *Укр. хим. журн.*, 1981, 47, № 10, с. 1097—1099.
3. *Шевчук Л. Г., Высоцкая Н. А.* Сравнение скоростей реакций окисления органических веществ гидроксильными радикалами разного происхождения.— *Докл. АН СССР*, 1970, 191, № 1, с. 1099—1101.
4. *Грищенко Л. И., Емельянов В. Б., Луненок-Бурмакина В. А.* Изучение окисления гексацианоферрата (II) калия пероксодисульфатом методом конкурирующих реакций.— *Укр. хим. журн.*, 1982, 48, № 8, с. 816—818.
5. *Ross A. B., Neta P.* Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution.— *U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Nat. Stand. Ref. Data Ser.*, 1979, N 65, 1—V, p. 1—55.
6. *Sholes G., Willson R. L.*  $\gamma$ -Radiolysis of aqueous thymine solutions. Determination of relative reaction rates of OH radicals.— *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, N 12, p. 2983—2993.

Киевский  
медицинский институт

Поступила 19.05.83

УДК 535.15+538.113+541.128.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛЕНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДАМИ ЭПР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В. А. Зажигалов, И. В. Бачерикова, Г. А. Комашко

Сульфид молибдена является одним из наиболее эффективных катализаторов синтеза серосодержащих веществ и сероочистки. Поэтому интересно изучить взаимодействие углеводородов с поверхностью этого контакта, как одну из вероятных стадий каталитической реакции. В данной работе такое исследование проведено на примере этилена с использованием методов ЭПР и ИК-спектроскопии.

Сульфид молибдена готовили путем осаждения его сероводородом из раствора молибденовокислого аммония по методике [1]. ИК-спектроскопическое исследование проведено на спектрофотометре UR-20 с применением кварцевой вакуумной обогреваемой кюветы, в качестве окон которой использовали пластины кремния диаметром 4 мм, оптически прозрачные в исследуемом диапазоне длин волн. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Varian E-9» в X-диапазоне волн в кварцевых вакуумных ампулах-реакторах при температуре 88—573 К. В интервале температур 293—573 К обработку контакта реакционной смесью проводили *in situ* в резонаторе спектрометра. При необходимости использования более высоких температур ампулу-реактор прогревали в специальной печи.

За изменением синтезированного сульфида молибдена при его прогреве в токе инертного газа и вакуумировании наблюдали с помощью ИК-спектроскопии и ЭПР. В инфракрасном спектре образца, высушенного при 373 К (рис. 1, а), наблюдаются полосы поглощения при  $1620\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания ОН-групп воды),  $955\text{ см}^{-1}$  (колебания Mo—S—Mo в  $\text{MoS}_3$  [2]),  $485$  и  $465\text{ см}^{-1}$  (обусловленные присутствием в катализаторе элементарной серы). С ростом температуры прогрева до 673 К из спектра (рис. 1, б) исчезают полосы поглощения воды и остается только полоса поглощения при  $470\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к нестехио-