

停止-流动分光光度法研究铕(II)与二甲 酚橙快速电子转移反应动力学

李大珍* 刘承敏 肖养田

杨惠星 韩德刚

(北京师范大学化学系 北京100875)

(北京大学化学系 北京100871)

用停止-流动分光光度法研究了Eu²⁺与二甲酚橙(XO)间快速电子转移反应的动力学规律。求得了速控步骤的动力学参数。如反应级数($n=2$)、几个不同温度下的速率常数($k_{27.0K}=5.7\times 10^8\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{30.0K}=1.01\times 10^9\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)、活化能($E^{\ddagger}=7.6\times 10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)、以及指前因子($A=1.5\times 10^{10}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)。并判断出其为溶液中扩散控制型反应。根据实验现象与测试结果,提出了Eu²⁺与XO的反应分别在Eu²⁺相对过量和在XO过量时的反应机理,并判断了各反应步骤速率常数之间的相对关系。

关键词: Eu²⁺ 二甲酚橙 停止-流动法 反应

二甲酚橙(XO)属三苯甲烷类染料,是一种可被还原的有机物。近十几年来,一些学者对Eu²⁺、Cr²⁺等低价金属离子与可被还原的有机物之间的化学反应进行了较多研究,已见到了不少报导^[1-3]。但关于Eu²⁺与XO之间反应的研究报导尚很少见。Eu²⁺与XO之间所进行的反应是定量测定Eu²⁺溶液浓度的方法所依据的一个反应,研究其动力学规律很有必要。本科研组曾于1988年发表了有关Eu²⁺与XO之间反应的一篇研究报告^[4]。文中曾根据实验现象初步确定了该反应的机理:



其中反应(1)是橙色的XO被Eu²⁺还原的第一步电子转移反应,生成无色的自由基 $\overset{\cdot}{\text{XO}}$;反应(2)是Eu²⁺将自由基 $\overset{\cdot}{\text{XO}}$ 继续还原的第二步电子转移反应,生成无色的稳定还原产物XO_R;反应(3)是自由基 $\overset{\cdot}{\text{XO}}$ 发生歧化的过程。因受当时实验条件的限制,该文仅对其中速率适中的反应(3)采用普通分光光度法进行了动力学测定,求得了XO自由基歧化的反应级数($n=2$)以及不同条件下的速率常数 k_d 。本文在前文工作的基础上,采用快速反应研究装置“停止-流动分光光度计”对Eu²⁺与XO反应中速率相当快的第一步电子转移反应即反应(1)进行动力学测试,并对不同实验条件下的反应机理作进一步的探讨。

1990-09-04收到初稿,1991-03-02收到修改稿。

实 验 部 分

1. 仪器 RA-401型停止-流动分光光度计(日本 Union, Giken 公司制); 自制的小面积阴离子交换膜代替盐桥的电解装置^[5]; WFZ800-D2型紫外可见分光光度计(北京第二光学仪器厂制)。

2. 反应物溶液制备 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液的制备: 纯度为99.9%的 Eu_2O_3 溶于 HClO_4 , 制成浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ 水溶液后, 用自制电解装置电解还原, 制成 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液, 再配制成所需不同浓度的水溶液。为防止 Eu^{2+} 被氧化, 凡涉及 Eu^{2+} 溶液制备及储存的试剂、储器均多次通氮气除氧。

二甲酚橙 XO 溶液制备: 将市售含 XO 为 0.75 的 XO 钠盐溶于少量水, 经尼龙粉柱层析提纯, 按文献^[6]方法检验其纯度达 0.90 以上。配制成所需不同浓度水溶液。

所用到的试剂均为试剂二级。

3. 实验及其直接结果 本文主要实验是采用停止-流动分光光度计在 435nm 光波长下分别测定不同条件下 Eu^{2+} 与 XO 反应体系吸光度 A 随时间 t 的变化, 即摄取 $A-t$ 曲线。事先已采用普通紫外可见分光光度计分别测定了 XO 溶液、含 Eu^{2+} 、含 Eu^{3+} 及含 XO 及 XO_R 的溶液的吸收光谱, 证明了在 435nm 处 XO 有最大吸收峰, 而其它有关组分 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、XO、 XO_R 等均无吸收, 或吸收甚微可以忽略不计。因此可直接用 435nm 处摄取的 $A-t$ 曲线反映 XO 的浓度 $[\text{XO}]$ 随时间 t 的变化。

Eu^{2+} 与 XO 反应生成 Eu^{3+} 及 XO_R 时, 消耗 Eu^{2+} 与 XO 的计量比为 2:1。在进行实验时, 反应物初始浓度之比 $[\text{Eu}^{2+}]_0/[\text{XO}]_0 > 2$ 时, 称为 Eu^{2+} 相对过量; $[\text{Eu}^{2+}]_0/[\text{XO}]_0 < 2$ 时, 称为 XO 过量。所作的 $A-t$ 曲线测试共有如下 4 个系列实验, 条件如下:

实验系列 I: 恒温 $298 \pm 0.2\text{K}$, 固定 $[\text{XO}]_0 = 3.30 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 逐次使 $[\text{Eu}^{2+}]_0$ 分别为 2.4×10^{-4} 、 4.8×10^{-4} 、 9.5×10^{-4} 、 1.90×10^{-3} 、 2.37×10^{-3} 及 $2.85 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 6 个浓度比均满足 $[\text{Eu}^{2+}]_0/[\text{XO}]_0 \gg 2$, 使 Eu^{2+} 大大过量。共进行 6 次 $A-t$ 曲线测定, 所得结果见图 1。其中曲线①是仪器自动记录的 $A-t$ 曲线; ②是同时显示的相应的 $\ln(A-A_\infty)-t$ 曲线形状

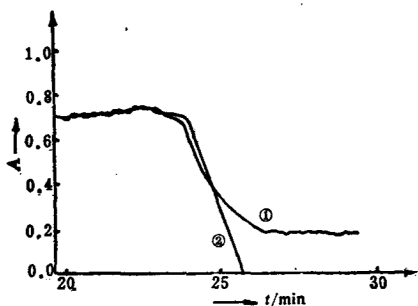


图1 Eu^{2+} 过量时的① $A-t$ 曲线及②相应的 $\ln(A-A_\infty)-t$ 曲线形状
Fig.1 Kinetic curves(① $A-t$, ② $\ln(A-A_\infty)-t$ in the presence of large excess Eu^{2+}

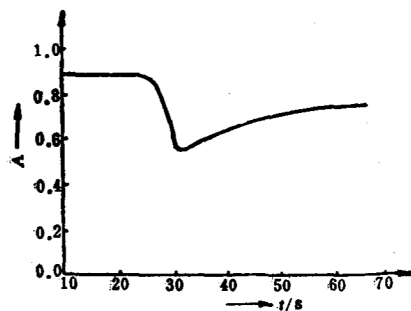


图2 XO 过量时的 $A-t$ 曲线
Fig.2 Kinetic curve $A-t$ in the presence of excess XO

状, A_∞ 是反应终了后体系吸光度。

实验 II: 恒温 $298 \pm 0.2\text{K}$, $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 3.60 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{XO}]_0 = 3.30 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 满足 $[\text{Eu}^{2+}]_0/[\text{XO}]_0 < 2$, 使 XO 相对过量。测试所得的 $A-t$ 曲线见图 2

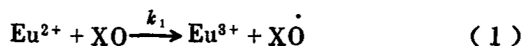
实验系列 III: 恒定 $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 1.90 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{XO}]_0 = 3.30 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 满足 $[\text{Eu}^{2+}]_0/[\text{XO}]_0 \gg 2$, 使 Eu^{2+} 大大过量。分别恒温于 278K 、 298K 、 313K 、 338K 作 $A-t$ 曲线测定。

实验系列 IV: 恒温 $298 \pm 0.2\text{K}$; 恒定 $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 1.90 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{XO}]_0 = 3.30 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 即满足 $[\text{Eu}^{2+}]_0/[\text{XO}]_0 \gg 2$, 使 Eu^{2+} 大大过量。作 6 次实验, 分别向反应体系外加 Eu^{3+} , 使其浓度分别为 0 、 3.60×10^{-3} 、 5.00×10^{-3} 、 1.08×10^{-2} 、 1.80×10^{-2} 、 $5.90 \times 10^{-2} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定 $A-t$ 曲线。

以上 4 个系列实验均是在 N_2 气氛中进行的。

分析与讨论

1. 关于反应(1)的动力学参数之求得 Eu^{2+} 与 XO 的第一步电子转移反应为



根据 Eu^{2+} 大大过量条件下的 $A-t$ 曲线可以求得该反应的级数、速率常数、活化能及指前因子。在本文后面的讨论中将进一步证实, 此处所求得的确为反应(1)的动力学参数。

1.1 反应级数 选实验系列 I 所得的任一条 $A-t$ 曲线, 读取 $A-t$ 对应数据及 A_∞ , 并作 $-\ln(A-A_\infty)$ 对 t 图, 所得为直线。例见图 3, 该图直线的线性相关系数 $r = 0.997$ 。据此可知反应(1)对 XO 为一级, 其动力学方程可表示为

$$\ln(A_0 - A_\infty) - \ln(A - A_\infty) = k_{obs} t \quad (4)$$

式中 A_0 是 $t = 0$ 时的吸光度; k_{obs} 是反应(1)的准一级表观速率常数, 其值等于 $-\ln(A-A_\infty)-t$ 直线的斜率。

用实验系列 I 所得的 6 条 $A-t$ 曲线依上法分别作 $-\ln(A-A_\infty)$ 对 t 图, 均得直线。由各线斜率求得相应的 k_{obs} , 结果列于表 1。

表 1 k_{obs} 对 $[\text{Eu}^{2+}]$ 的依赖关系

Table 1 Dependence of k_{obs} on the $[\text{Eu}^{2+}]$

$[\text{Eu}^{2+}] \times 10^3 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.24	0.48	0.95	1.90	2.37	2.85
k_{obs} / s^{-1}	8.41×10^4	2.86×10^5	7.28×10^5	1.39×10^6	1.68×10^6	2.24×10^6

参看图 4, 作 k_{obs} 对 $[\text{Eu}^{2+}]$ 图, 得一几乎通过原点的直线, 其相关系数 $r = 0.997$ 。由此得知, 反应(1)对 Eu^{2+} 也为一级。综合上述, 反应(1)为二级反应, 其速率方程为

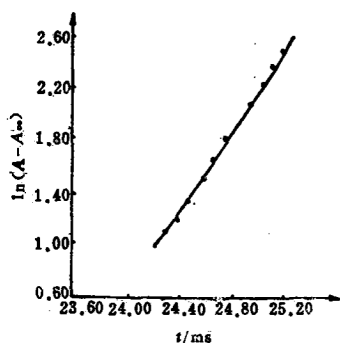


图 3 $-\ln(A-A_\infty)$ 对 t 图
Fig. 3 Plot of $-\ln(A-A_\infty)$ against t

$$r = -\frac{d[\text{XO}]}{dt} = k_{obs}[\text{XO}] = k_1[\text{Eu}^{2+}][\text{XO}] \quad (5)$$

式中 k_1 是反应(1)的二级速率常数:

$$k_1 = k_{obs}/[\text{Eu}^{2+}] \quad (6)$$

1.2. 不同温度下的速率常数 根据实验系列Ⅲ中在4个不同温度之下分别测得的 $A-t$ 曲线求得对应温度下的 k_{obs} , 并依(6)式计得 k_1 . 兹将所得 k_1 以及 $\ln k_1$ 、 $1/T$ 数据一并列入表2.

可以看出反应(1)的速率常数相当大, 在338K时已超过 $10^9 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

1.3. 活化能及指前因子 根据 Arrhenius 公式, 对反应(1)有

$$\ln k_1 = \ln A_1 - \frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

式中 E_1 及 A_1 是反应(1)的活化能及指前因子, R 是气体常数. 按(7)式用小型计算器对表2中的

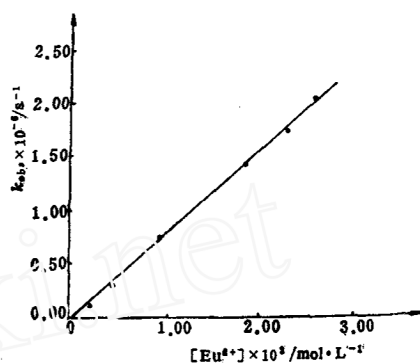


图4 k_{obs} 对 $[\text{Eu}^{2+}]$ 的关系
Fig.4 Plot of k_{obs} against $[\text{Eu}^{2+}]$

表2 不同温度下的 k_1 及 $\ln k_1$

Table 2 k_1 and $\ln k_1$ at various temperatures

T/K	$k_1 \times 10^{-9} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^3 \text{K}/T$	$\ln(k_1 / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
278	5.7	3.60	20.16
298	7.0	3.36	20.37
313	8.5	3.20	20.56
338	10.1	2.96	20.73

$\ln k_1(y) - \frac{1}{T}(x)$ 数据进行线性回归, 得到相关系数 $r = 0.996$; 线性回归系数 $b = -E_1/R = -908 \text{K}$; 常数项 $a = \ln A_1 = 23.43$, 因此

$$E_1 = -Rb = 7.6 \times 10^3 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$A_1 = e^a = 1.5 \times 10^{10} \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

反应(1)的指前因子 A_1 具有一般二级反应的典型值, 而其活化能 E_1 之值相当小. 活化能低是反应(1)速率相当快的主要原因.

在水溶液中进行反应, 若属于活化控制型, 则活化能 E 一般需大于 $20 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且 k 值远远小于 $10^9 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [7]. 根据所求得的 Eu^{2+} 与 XO 第一步电子转移反应的 E_1 远小于 $20 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 k_1 已接近或已超过 $10^9 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 可判断出该反应不属活化控制型, 而是一个扩散控制型反应.

2. 关于反应机理的探讨 在我们已发表了的前文 [4] 中, 根据实验现象及测试结果已初步证实了在 Eu^{2+} 与 XO 进行反应的过程中确有式(1)、(2)、(3)所代表的3个反应存在. 为了对机理作进一步的探讨, 现再提出以下被注意到了的实验根据.

2.1. 参看图 2, 当 XO 相对过量时, 所测得的 A-t 曲线有先降低而后又复升的现象, 说明此时反应(1)中生成的无色的 XO 自由基 Eu^{2+} 的量不足而不能全部经反应(2)被继续还原成稳定的无色的 XO_R , 所剩余的 XO 发生了歧化反应(3), 又有橙色的 XO 生成, 致使吸光度 A 复升。

2.2. 对于消耗 XO 自由基来说, 反应(2)与(3)处于竞争的地位。参看图 1, 当 Eu^{2+} 相对于 XO 为过量时, A-t 曲线单调下降直至最低值 A_∞ , 无复升现象, 且相应的 $\ln(A - A_\infty) - t$ 直线线性良好。这说明只要有足够的 Eu^{2+} , 歧化反应(3)与彻底还原反应(2)相比较就处于明显的劣势, 因此 $k_2 \gg k_d$, 反应(3)是个相对较慢的反应。

2.3. Eu^{2+} 过量时 A-t 曲线无复升现象, 且相应的 $\ln(A - A_\infty) - t$ 直线线性良好这一事实还可以说明 $k_2 \gg k_1$, 即由反应(1)生成的 XO 自由基能经反应(2)极快地被 Eu^{2+} 继续还原生成 XO_R , 使 XO 不能累积, 没有机会进行歧化。因此连串进行的反应(1)与(2)中, 反应(1)是决速步骤, 反应(2)是比反应(1)更快速的步骤。据此可以证实, 本文前面所求得的 k_{obs} 及 k_1 确实是决速步骤反应(1)的准一级速率常数及二级速率常数。

2.4. Eu^{3+} 是反应(1)的产物之一。根据向反应体系外加不同浓度 Eu^{3+} 的系列实验 IV 所得的各条 A-t 曲线, 可以求得各对应的 k_{obs} 值。将结果列于表 3。

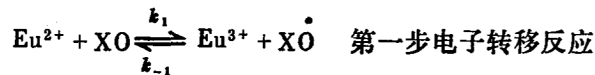
表3 $[\text{Eu}^{3+}]$ 对 k_{obs} 的影响
Table 3 Influence of $[\text{Eu}^{3+}]$ on k_{obs}

$[\text{Eu}^{3+}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	3.60×10^{-3}	5.00×10^{-3}	1.08×10^{-2}	1.80×10^{-2}	5.94×10^{-2}
$10^{-6} \times k_{obs}/\text{s}^{-1}$	1.39	1.35	1.33	1.33	1.29	1.28

可以看出, k_{obs} 随外加 $[\text{Eu}^{3+}]$ 的增加而稍有降低, 但变化甚微, 几乎可以忽略。这说明应考虑反应(1)有逆反应存在, 但其速率常数 k_{-1} 却为甚小值。鉴于反应(2)的产物 Eu^{3+} 及 XO_R 均十分稳定, 可不考虑反应(2)有逆反应。

据上述, 可分别拟定出 XO 相对过量和 Eu^{2+} 相对过量时的反应机理。

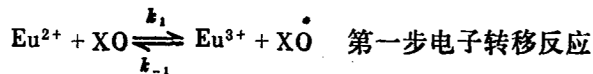
当 XO 相对于 Eu^{2+} 为过量时, 反应机理可为



各速率常数满足如下关系:

$$k_1 \gg k_{-1}; k_2 \gg k_1; k_2 \gg k_d; k_1 \gg k_d.$$

当 Eu^{2+} 相对于 XO 为过量时, 机理可为



速率常数 $k_1 \gg k_{-1}, k_2 \gg k_1$ 。

根据这一机理, XO 的消耗速率可表示为

$$r = -\frac{d[\text{XO}]}{dt} = k_1[\text{Eu}^{2+}][\text{XO}] - k_{-1}[\text{Eu}^{3+}][\text{XO}^\bullet] \quad (8)$$

XO^\bullet 为不稳定的中间物, 可用似稳态法求得其浓度表示式:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{XO}^\bullet]}{dt} &= k_1[\text{Eu}^{2+}][\text{XO}] - k_{-1}[\text{Eu}^{3+}][\text{XO}^\bullet] - k_2[\text{Eu}^{2+}][\text{XO}^\bullet] = 0 \\ [\text{XO}^\bullet] &= k_1[\text{Eu}^{2+}][\text{XO}] / (k_{-1}[\text{Eu}^{3+}] + k_2[\text{Eu}^{2+}]) \end{aligned} \quad (9)$$

将(9)式代入(8)式:

$$r = -\frac{d[\text{XO}]}{dt} = k_1[\text{Eu}^{2+}][\text{XO}] \left(1 - \frac{k_{-1}[\text{Eu}^{3+}]}{k_{-1}[\text{Eu}^{3+}] + k_2[\text{Eu}^{2+}]} \right) \quad (10)$$

因 $k_2 \gg k_{-1}$, 且 Eu^{2+} 过量时 $[\text{Eu}^{2+}] \gg [\text{Eu}^{3+}]$, 故此 $k_{-1}[\text{Eu}^{3+}] \ll k_2[\text{Eu}^{2+}]$, 即(10)式括号内的分式与 1 相比可以忽略不计, 使(10)式简化为

$$r = -\frac{d[\text{XO}]}{dt} = k_1[\text{Eu}^{2+}][\text{XO}] \quad (11)$$

根据所拟机理推导出的速率方程(11)与实验结果(5)式相同, 因此所拟机理有可能是正确的。

参 考 文 献

- [1] Vrachnou-Astra, E., Katakis, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 3814; 1975, 97, 5357
- [2] Miralles, A. J., Haim, A., *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 1158
- [3] Srinivasan, V. S., Hu, Y-R., Gould, E.S., *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 3470
- [4] 刘承敏、李云巧、李大珍、王继生, 北京师范大学学报(自然科学版), 1988, 1, 58
- [5] 刘承敏、胡颂虞, 稀有金属(国内版) 1986, 1, 12
- [6] Murakami, M., Yushino, T., Harasawa, S., *Talanta*, 1967, 14, 1293
- [7] Pilling, M.J., "Reaction Kinetics" Oxford Univ. Press, 1975, 陶榆生译本, p84, p86, 科学出版社, 1980

**STUDIES ON KINETICS OF THE ELECTRON TRANSFER
REACTION BETWEEN Eu(II) AND XYLENOL
ORANGE BY STOP-FLOW METHOD**

Li Dazhen Liu Chengmin Xiao Yangtian
(*Chemistry Department, Beijing Normal University Beijing 100875*)
Yang Huixing Han Degang
(*Chemistry Department, Beijing University*)

ABSTRACT

The kinetics and mechanism of the reaction between Eu^{2+} and Xylenol orange (XO) in aqueous solution has been studied by means of stop-flow spectrophotometric method. The kinetic parameters of the rate-controlling step, i.e, reaction order ($n = 2$), rate constant at various temperatures ($k_{273\text{K}} = 5.7 \times 10^8 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{333\text{K}} = 1.01 \times 10^9 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$...), activation energy ($E = 7.6 \times 10^3 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) and preexponential factor ($A = 1.5 \times 10^{10} \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) have been determined. It has been established that the electron transfer reaction between Eu^{2+} and XO is a diffusion controlled reaction.

The possible mechanisms of the reaction between Eu^{2+} and XO both in the presence of excess XO and Eu^{2+} also have been suggested. The relation between the rate constants of each step were estimated.

Keywords: Eu^{2+} , Xylenol Orange, Reaction, Stop-Flow Method