

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. Г. КРУНЧАК, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ,
Р. И. СОСНОВСКИЙ

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ САМОРАЗЛОЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА И ХЛОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Как отмечалось нами ранее (1), из комплекса вопросов, касающихся механизмов процессов саморазложения растворов OCl^- и HOCl , доказанным является образование ионов Cl^- , ClO_2^- и газообразного кислорода. В предыдущей статье (1) были приведены данные спектрофотометрического исследования указанных процессов и рассмотрены возможные брутто-реакции саморазложения.

В настоящей работе на основании результатов дополнительного спектрофотометрического исследования процессов саморазложения растворов OCl^- и HOCl , проведенного в сочетании с потенциометрическим контролем pH, обсуждается механизм саморазложения растворов гипохлорита и хлорноватистой кислоты. Методика спектрофотометрического исследования и контроля pH в процессе саморазложения растворов OCl^- и HOCl описана в (1). Как видно из рис. 1,

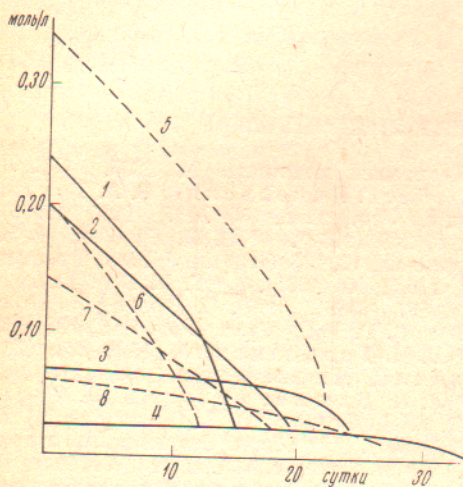


Рис. 1. Изменение концентрации исходных продуктов во времени (температура 20°C). 1—4 — растворы гипохлорита с исходными концентрациями (мол/л): 0,23, 0,20, 0,076 и 0,02 соответственно. 5—8 — растворы хлорноватистой кислоты с исходными концентрациями (мол/л): 0,34, 0,20, 0,15, 0,06 соответственно

где приведены кинетические кривые саморазложения растворов OCl^- и HOCl процессы саморазложения являются автокаталитическими, причем скорости процессов зависят от исходной концентрации растворов. На рис. 2 представлены кривые изменения pH в процессе саморазложения OCl^- и HOCl . С помощью графика можно определить концентрации OCl^- и HOCl в растворах, достигающих в процессе саморазложения одинакового значения pH. Учитывая, что в начале процесса концентрации исходных веществ намного больше концентраций продуктов разложения, из данных, приведенных на рис. 1 и 2, можно определить порядок реакции саморазложения по OCl^- и HOCl (2). Зависимости логарифмов скорости разложения от концентраций OCl^- или HOCl при постоянных значениях pH линейны. Порядок реакции находится как тангенс угла наклона кривых и равняется 2. Данный порядок сохраняется в интервале pH 8,5—11 и 4,5—6,0 для OCl^- и HOCl соответственно. В области pH 6,0—8,5 реакция идет настолько быстро, что становится трудно экспериментально следить за скоростью саморазложения. В общем виде скорость реакции разложения в области pH 4,5—11 может быть представлена уравнением

$$V = K[\text{HClO}][\text{ClO}]. \quad (1)$$

Экспериментальные данные (рис. 3) показывают, что в области pH 4,5—11 реакция саморазложения имеет первый порядок по H^+ . Это находится в соответствии с уравнением (1), которое формально может быть представлено в виде

$$V = KK_1^{-1} [H^+] [ClO^-]^2, \quad (2)$$

где K_1 — константа диссоциации хлорноватистой кислоты. Тогда, учитывая экспериментально найденные порядки реакции по исходным веществам и

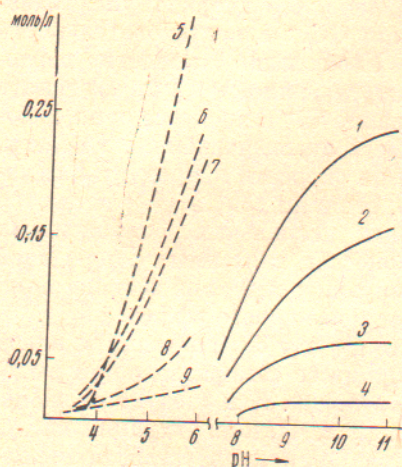


Рис. 2. Изменение pH в процессе саморазложения (температура 20°). Обозначения те же, что на рис. 1

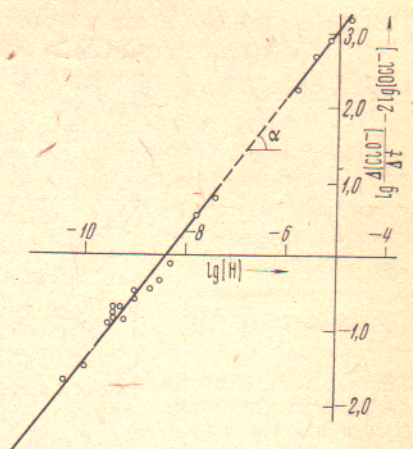
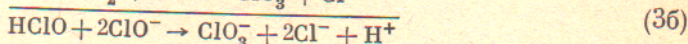
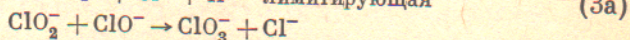
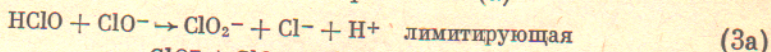
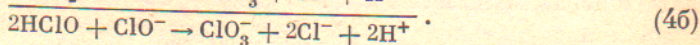
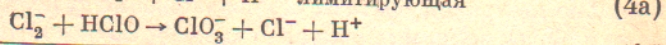
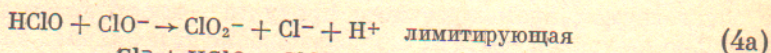


Рис. 3. Зависимость скорости реакции разложения от концентрации ионов водорода. $\text{tg } \alpha = 1,06$

приведенные в (1) брутто-реакции, можно представить, что образование хлората протекает по реакциям: в области pH 8—11 (а)



в области pH 4,5—11 (б)



Предлагаемый механизм саморазложения OCl^- и $HOCl$ совпадает с механизмом, приводимым некоторыми отечественными и зарубежными исследователями (3). Однако Флис отрицает хлоритную стадию, выдвигая в качестве аргумента накопление ClO_2^- в присутствии OCl^- (4, 5). Нами также был обнаружен ион ClO_2^- в растворах OCl^- и $HOCl$ при pH, близких к нейтральному (1). Между тем появление ClO_2^- в отмеченной области pH никак не может находиться в противоречии с предлагаемым механизмом, так как в области pH 6—8 скорость саморазложения увеличивается на несколько порядков и становится соизмеримой со скоростью быстрых реакций (3b) и (4b) (3).

Характерно, что как в интервале pH 4,5—6,0, так и 8—11, точки на рис. 3 ложатся на одну и ту же прямую. Это обстоятельство делает вероятным предположение, что и в нейтральной области pH 6,0—8,0 механизм саморазложения существенно не меняется и реакции (3a) и (4a) остаются лимитирующими.

В процессе изучения кинетики процессов саморазложения растворов OCl^- и HOCl было замечено, что скорость реакции зависит от катиона основания, хотя состав продуктов саморазложения не изменяется. При исследовании скоростей разложения растворов $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, KCl и NaOCl было установлено, что наиболее устойчивыми являются растворы NaOCl , что находится в соответствии с экспериментальными данными Пьеррона⁽⁶⁾. О катализирующем действии катиона свидетельствует также увеличение скорости разложения с ростом ионной силы раствора и при добавлении хлоридов^(3, 7-9).

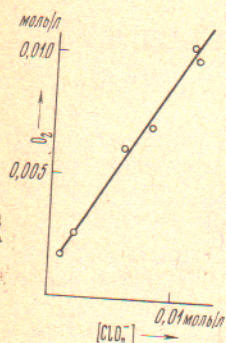
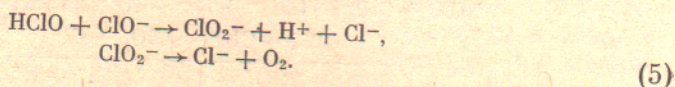


Рис. 4. Зависимость количества кислорода, образовавшегося при каталитическом разложении растворов ClO^- от концентрации иона ClO_2^-

Уже отмечалось, что наряду с образованием ионов Cl^- , ClO_2^- и ClO_3^- в процессе саморазложения выделяется газообразный кислород. Как следует из экспериментальных данных (рис. 4), концентрация кислорода прямо пропорциональна концентрации промежуточного неустойчивого продукта, разлагающегося с образованием Cl^- и молекулярного кислорода. В соответствии с реакциями (4) и (5) таким веществом может быть ион ClO_2 , появляющийся в спектрах нейтральных растворов (рН 7,4—8,6). Таким образом, реакцию образования кислорода $\text{HClO} + \text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$ можно представить, как идущую в две стадии



Проведенное исследование показало, что процессы саморазложения растворов OCl^- и HOCl в области рН 4,5—11 протекают в несколько стадий с образованием промежуточного продукта — хлорита. Не исключено, что в сильно щелочной области саморазложение гипохлорита также сопровождается образованием хлорита.

Всесоюзный научно-исследовательский институт целлюлозно-бумажной промышленности
Ленинград

Поступило
1 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Б. П. Никольский, В. Г. Крунчак и др., ДАН, 191, № 6, 1324 (1970).
- Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, 1962, стр. 161.
- Д. Ю. Прокопчик, Каталитическое разложение гипохлоритов и хлоритов, Вильнюс, 1964.
- И. Е. Флис, М. К. Быняева, Тр. Ленингр. технол. инст. целлюлозно-бумажн. пром., 4, 173 (1956).
- R. F. Jackquemain, J. H. Doll, Bull. Soc. chim. France, 5, 1665 (1935).
- P. Pierron, C. R., 215, 354 (1942); Bull. Soc. chim. France, 8, 660 (1941); 10, 445 (1943).
- J. M. Barredo, Rev. Real acad. cienc. exact., fis., natur. Madrid, 35, 387, 465 (1941).
- J. Aznarez, J. Virgili, Vinade du Real Soc. espact, Fisica Qwin Ser., 50, 715 (1954); В 49, 341 (1953).
- H. W. Lister, Canad. J. Chem., 30, 879 (1952); 34, 456 (1956).
- Г. Таубе, Усп. хим., 28, 970 (1959).