

УДК 541.49+546.72+004.13:531.1

ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Я. А. ДОРФМАН,
Т. Л. РАКИТСКАЯ

КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ
СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА (III) И ЖЕЛЕЗА (II)

В сернокислых растворах Fe(III) в присутствии иодида калия довольно быстро (1) протекает реакция



Скорость этой реакции w является функцией концентраций всех реагентов и температуры

$$w = -8d[\text{PH}_3]/d\tau = -d[\text{Fe(III)}]/d\tau = F(C_{\text{Fe(III)}}, C_{\text{H}^+}, C_{\text{SO}_4^{2-}}, C_{\text{I}^-}, p_{\text{PH}_3}, t).$$

(2)

Характер функции (2) изучен на проточной по газу установке с изотермическим безградиентным реактором. Для опытов использовалась газовая смесь, содержащая 0,12 об. % PH_3 , 99 об. % C_2H_2 и N_2 (1). При 25° вещества C_2H_2 и N_2 практически не реагировали с раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaJ} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Растворы готовились из реактивов марки х.ч. и ч.д.а., чистота которых проверялась контрольным опытом. Величину $d[\text{Fe(III)}]/d\tau$ определяли потенциометрическим путем, по смещению окислительно-восстановительного потенциала реакционной системы в процессе опыта.

Потенциал раствора φ измеряли платиновым электродом в паре с кадмелельным полуэлементом. Обратимый потенциал указанной системы описывается уравнением

$$\varphi = \varphi_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + RTF^{-1} \ln \frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}} - RTF^{-1} \ln \left(\sum_{j=0}^n [\text{HSO}_4^-]^j [\text{H}^+]^{-j} \pi_0^{-j} \alpha_j \right) / \left(\sum_{i=0}^{n'} [\text{HSO}_4^-]^i [\text{H}^+]^{-i} \pi_0^{-i} \beta_i \right). \quad (3)$$

При получении соотношения (3) было принято, что

$$C_{\text{Fe(III)}} = [\text{Fe(III)}] \sum_{j=0}^n [\text{HSO}_4^-]^j [\text{H}^+]^{-j} \pi_0^{-j} \alpha_j; \quad (4)$$

$$C_{\text{Fe(II)}} = [\text{Fe(II)}] \sum_{i=0}^{n'} [\text{HSO}_4^-]^i [\text{H}^+]^{-i} \pi_0^{-i} \beta_i, \quad (5)$$

где $\pi_0 = [\text{HSO}_4^-]/[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]$; $\alpha_j = [\text{Fe}(\text{SO}_4)_j]^{3-2j} / [\text{SO}_4^{2-}]^j [\text{Fe(III)}]$; $\beta_i = [\text{Fe}(\text{SO}_4)_i]^{2-2i} / [\text{SO}_4^{2-}]^i [\text{Fe(II)}]$. Вид функции $C_{\text{Fe(III)}}, \tau$, ($C_{\text{Fe(III)}}, \tau$ — величина $C_{\text{Fe(III)}}$ через время τ) необходимый для определения $d[\text{Fe(III)}]/d\tau$, устанавливали путем сравнения опытных кривых $C_{\text{Fe(III)}}(\varphi)$ и $\varphi(\tau)$. Значение $d[\text{PH}_3]/d\tau$ определяли по формуле

$$d[\text{PH}_3]/d\tau = \omega A,$$

где ω — скорость газа, л·мин⁻¹; $A = (p_{\text{PH}_3, \text{нач}} - p_{\text{PH}_3, \text{кон}}) / 34$; $p_{\text{PH}_3, \text{нач}}$, $p_{\text{PH}_3, \text{кон}}$ — исходная и конечная (после реактора) концентрация фосфина

Таблица 1

Система $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaJ} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Восстановление Fe (III) фосфином в присутствии иодида калия в сернокислой среде при разных $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$
 $C_{\text{Fe(III), нач}} = 4,8 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,247$ мол/л, $C_{\text{J}^-} = 7,6 \cdot 10^{-2}$ мол/л,
 $p_{\text{PH}_3} = 0,12$ об. %, $t = 25^\circ \text{C}$

$C_{\text{H}_3\text{O}^+}$, мол/л	$w \cdot 10^4$, мол·л ⁻¹ · ·мин ⁻¹	$w \cdot 10^4$ по (20), мол·л ⁻¹ · ·мин ⁻¹	$\varphi_{\text{нач}}$, в	$\lg \alpha_1$	$\lg \alpha_2$	$\lg \pi_0$	$k^{\text{I}} \cdot 10^{-4}$, л·мол ⁻¹ · ·мин ⁻¹ · ·атм ⁻¹	$k^{\text{II}} \cdot 10^{-4}$, л·мол ⁻¹ · ·мин ⁻¹ · ·атм ⁻¹
0,01	6,7	5,4	0,635	2,41 (20)	1,02 (20)	1,92 (20)	1,5	0,82
0,1	7,5	8,3	0,633	2,04 (?)	0,95 (?)	1,92 (?)	—	—
0,55	9,0	9,3	0,614	—	—	—	—	—
0,8	12,0	12,2	0,595	—	—	—	—	—
1,0	15,0	14,5	0,592	—	—	—	—	—

Примечание. $C_{\text{Fe(III) нач}}$, $\varphi_{\text{нач}}$ — соответственно $C_{\text{Fe(III)}}$ и φ при $\tau = 0$.

Таблица 2

Восстановление Fe (III) фосфином в присутствии иодида калия при разных $C_{\text{SO}_4^{2-}}$.
Условия: $t = 25^\circ$; $p_{\text{PH}_3} = 0,12$ об. %; $C_{\text{J}^-} = 7,6 \cdot 10^{-2}$ мол/л

$C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 10^2$, мол·л ⁻¹	$w \cdot 10^4$, мол·л ⁻¹ · ·мин ⁻¹ опыт	$w \cdot 10^4$, по (20) мол·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	$\varphi_{\text{нач}}$, в	$\lg \pi_0$	$\lg \alpha_1$	$k^{\text{I}} \cdot 10^{-4}$, л·мол ⁻¹ · ·мин ⁻¹ · ·атм ⁻¹
0,6	19,5	19,4	0,616	1,92 (20)	1,7 (20)	1,4
3	18,0	18,1	0,610	1,92 (?)	2,04 (?)	—
9	15,0	15,1	0,594	—	—	—
17,7	10,5	10,6	0,590	—	—	—

Система $\text{FeCl}_3 - \text{NaJ} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 $(a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,1$ мол/л; $C_{\text{Fe(III), нач}} = 6,4 \cdot 10^{-2}$ мол/л)

0,6	19,5	19,4	0,616	1,92 (20)	1,7 (20)	1,4
3	18,0	18,1	0,610	1,92 (?)	2,04 (?)	—
9	15,0	15,1	0,594	—	—	—
17,7	10,5	10,6	0,590	—	—	—

Система $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaJ} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 $(a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,15$ мол/л; $C_{\text{Fe(III), нач}} = 4,8 \cdot 10^{-2}$ мол/л)

0,4	10,8	10,3	—	1,92 (20)	1,60 (20)	16,2
0,54	8,2	8,23	—	1,92 (?)	2,04 (?)	—
1,23	5,4	5,3	—	—	—	—
2,0	3,4	3,3	—	—	—	—
3,5	1,5	1,5	—	—	—	—

в газовой смеси, мол/л газа. Количество Q , мол/л, вступившего в реакцию фосфина, Q вычисляли по отношению

$$Q = qA, \quad (7)$$

где q — количество пропущенной газовой смеси, л. Величины w , рассчитанные указанными методами, хорошо совпали. Изучение функций $\varphi_{\text{нач}}(\lg a_{\text{H}^+})$ при постоянных $C_{\text{Fe(III)}}$, $C_{\text{Fe(II)}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$, C_{J^-} , t и $\varphi_{\text{нач}}(\lg C_{\text{SO}_4^{2-}})$ при неизменных $C_{\text{Fe(III)}}$, $C_{\text{Fe(II)}}$, a_{H^+} , C_{J^-} , t и $(C_{\text{SO}_4^{2-}} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}])$, $\varphi_{\text{нач}} = \varphi$ при $\tau = 0$) показало (табл. 1 и 2), что они описываются следующими выражениями

При $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,25$ мол/л; $a_{\text{H}^+} < 0,5$; $C_{\text{Fe(III)}} + C_{\text{Fe(II)}} = 4,8 \cdot 10^{-2}$ мол/л

$$\varphi = \varphi^{\text{I}} (\text{Fe}(\text{SO}_4)_{n'}^{3-n} / \text{Fe}(\text{SO}_4)_{n'}^{2-n'}) - a^{\text{I}} R T F^{-1} \lg a_{\text{H}^+}. \quad (8)$$

В области $a_{\text{H}^+} > 0,5$, $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,25$ мол/л соотношение для φ имеет вид

$$\varphi = \varphi^{\text{I}} (\text{Fe}(\text{SO}_4)_{n'}^{3-n} / \text{Fe}(\text{SO}_4)_{n'}^{2-n}) - a^{\text{II}} R T F^{-1} \lg a_{\text{H}^+}, \quad (9)$$

когда $a_{\text{H}^+} = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}} < 0,17$ мол/л, $C_{\text{Fe(III)}} + C_{\text{Fe(II)}} = 6,4 \cdot 10^{-2}$ мол/л

$$\varphi = \varphi^{\text{II}} (\text{Fe}(\text{SO}_4)_{n'}^{3-n} / \text{Fe}(\text{SO}_4)_{n'}^{2-n'}) - a^{\text{III}} R T F^{-1} \lg C_{\text{SO}_4^{2-}}, \quad (10)$$

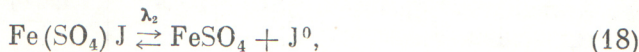
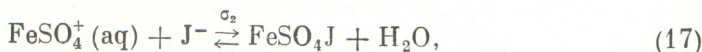
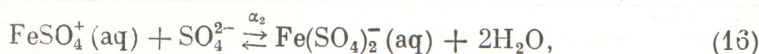
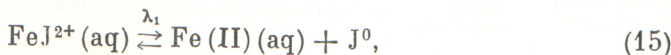
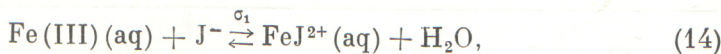
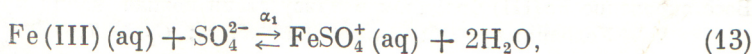
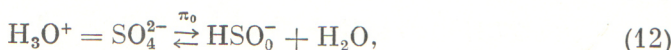
где

$$\varphi^I (\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{3-n} / \text{Fe}(\text{SO}_4)_{n'}^{2-n'}) = \varphi^0 (\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II})) + RTF^{-1} \lg \frac{\alpha_j \pi_0^{-j} C^j \text{SO}_4^{2-}}{\beta_i \pi_0^{-i} C^i \text{SO}_4^{2-}},$$

$$\varphi^{II} (\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{3-n} / \text{Fe}(\text{SO}_4)_{n'}^{2-n'}) = \varphi^0 (\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II})) + RTF^{-1} \lg \frac{\alpha_j \pi_0^{-j} [\text{H}^+]^{-j}}{\beta_i \pi_0^{-i} [\text{H}]^{-i}}.$$

Расчет по уравнениям (8) — (10) показал, что в указанных выше условиях $a^I = 0,43$; $a^{II} = 1,3$; $a^{III} = 0,3$.

Полученные кинетические и потенциометрические данные, а также (4) позволили предложить следующую схему механизма реакции



Этот механизм был использован при получении кинетического уравнения, описывающего функцию (2)

$$w = \frac{8d[\text{PH}_3]}{d\tau} = - \frac{d[\text{Fe}(\text{III})]}{d\tau} = \frac{C_{\text{Fe}(\text{III})} (k^I \pi^2 [\text{H}^+]^2 + k^{II} C_{\text{SO}_4^{2-}} \alpha_1 \pi [\text{H}^+] p_{\text{PH}_3} C_{\text{J}^-})}{\alpha_1 C_{\text{SO}_4^{2-}} \pi [\text{H}^+] + \pi^2 [\text{H}^+]^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \alpha_1 \alpha_2}, \quad (20)$$

где $k^I = k_1 \lambda_1 \sigma_1 K_p$, $k^{II} = k_1 \sigma_2 \lambda_2 K_p$. При выводе уравнения (20) на основании опытных данных было принято, что

$$w = [\text{J}_2][\text{PH}_3][k^I + k^{II}]; \quad C(\text{Fe}(\text{III})) = \sum_{j=0}^2 [\overline{\text{Fe}(\text{SO}_4)_j}^{3-2j}] + \sum_{p=1}^6 \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_j \text{J}_p]^{3-2j-p}, \quad (21)$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + \sum_{j=0}^2 j \alpha_i [\text{Fe}^{III}] [\text{SO}_4^{2-}]^j + \sum_{i=0}^2 i \beta_i [\text{Fe}(\text{II})] [\text{SO}_4^{2-}]^i,$$

$$\sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_j]^{3-2j} \gg \sum_{m=0}^6 \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_j (\text{OH})_m]^{3-2j-m} + \sum_{p=1}^6 \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_j \text{J}_p]^{3-2j-p} + \text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3-},$$

$$\sum_{i=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_i]^{2-2i} \gg \sum_{m=0}^6 \sum_{i=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_i (\text{OH})_m]^{2-2i-m} + \\ + \sum_{i=1}^6 \sum_{i=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_i \text{Ir}]^{2-2i-r} + \text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{4-}.$$

Экспериментальные функции $w(a_{\text{H}^+})$ и $w(C_{\text{SO}_4^{2-}})$ были использованы для расчета по (20) величин α_1 , α_2 и π , которые оказались равными соответственно $1,3 \cdot 10^2$, $0,1 \cdot 10^2$, $0,83 \cdot 10^2$ и близкие к литературным сведениям по $(^2)$ α_2 , α_3 и π равны $1,08 \cdot 10^2$, $0,09 \cdot 10^2$, $0,83 \cdot 10^2$. Для дополнительного подтверждения выдвинутой гипотезы о механизме реакции (1) по (20) были вычислены кинетические параметры процесса. В табл. 1 и 2 приведены значения w , рассчитанные по (20) и опытным путем, указанными выше методами. Как видно, опытные значения и рассчитанные по (20) довольно хорошо согласуются с экспериментом.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
7 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др., Сборн. Гомогенный катализ, Алма-Ата, 1970, стр. 74. ² Справочник химика 3, М.—Л., 1965.