

УДК 542.942.6:546.766

ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Я. А. ДОРФМАЦ,
Г. С. УТЕГЕНОВА

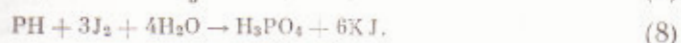
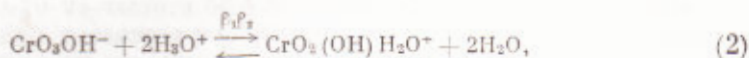
**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХРОМА (VI) ФОСФИНОМ В ПРИСУТСТВИИ
ИОДИДА КАЛИЯ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ**

Реакции хрома (VI) широко применяются в прикладной и аналитической химии (¹⁻⁴). В настоящей работе изучена кинетика реакции



протекающей с достаточно большой скоростью в присутствии иодида калия (⁴). Кинетика реакции изучалась на проточной установке с безградиентным изотермическим реактором. Для опытов использовалась газовая смесь, содержащая 0,012 об. % PH_3 , 10 об. % C_2H_2 и 90 об. % N_2 . N_2 и C_2H_2 при 25° практически не взаимодействовали с раствором. В процессе опыта непрерывно измерялся потенциал раствора — платиновой проволокой по отношению к каломельному полуэлементу. Стехиометрия реакции (1) установлена на основании потенциометрических данных. Методика опытов подробнее описана в (⁴). Для опытов использовался раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — H_2SO_4 — KJ — H_2O . В работе изучена зависимость скорости восстановления Cr (VI) от активности Cr (VI), иодид-ионов, ионов гидроксония, воды и от давления PH_3 .

Полученные результаты, а также данные (¹⁻³) позволили предположить следующую гипотезу о механизме реакции (1) в присутствии иодида калия:



Проведенные опыты показали, что $[\text{J}^-] \gg \sum_{j=0}^3 \sum_{i=1}^3 \text{CrO}_j\text{J}_i^{6-2j-i} + \sum_{i=1}^6 \text{CrJ}_i^{3-i}$,



Выдвинутая гипотеза о механизме реакции (1) и условия (9) и (10) позволили получить выражение для скорости

$$-d[\text{Cr}^{\text{VI}}]/d\tau = \frac{3}{8} K_1 \alpha_1 k_2 C_{\text{J}^-} C_{\text{Cr}^{\text{VI}}} \beta_1 \beta_2 a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 P_{\text{PH}_3} K_3 / (a_{\text{H}_2\text{O}}^3 + \beta_1 a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2), \quad (11)$$

где K_3 — константа равновесия реакции $\text{PH}_3 \rightleftharpoons \text{PH}_{3\text{aq}}$.

Таблица 1

Восстановление Cr(VI) фосфином в присутствии иодида калия
в сернокислых растворах при разных $C_{H_2SO_4}$
($C_{Cr^{VI}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ мол·л⁻¹; $C_I = 3,7 \cdot 10^{-4}$ мол·л⁻¹, $P_{PH_3} = 0,01$ об. %, $t = 25^\circ$)

$C_{H_2SO_4}$, мол·л ⁻¹	$w_{1/2} \cdot 10^3$, мол·л ⁻¹ ·мин ⁻¹		$\beta_1 S_1$ по (1)	β_1 по (2)	$K_1 \alpha_1 K_2 \cdot K_3 \cdot 10^{-4}$ по (3), л·мин ⁻¹ ·мол ⁻¹ · × атм ⁻¹
	по (2)	по (1)			
0,45	0,23	0,22	0,33	0,18	0,34
0,6	0,4	0,36	—	—	—
0,75	1,2	1,0	—	—	—
1,5	1,3	1,1	—	—	—

Для подтверждения нашей гипотезы и уравнения (12) в табл. 1 приведены расчетные и опытные кинетические данные. Скорость реакции по фосфиному w вычисляли по формуле

$$w = \frac{V_r}{V_{ж}} \left(\frac{P_{PH_3, n} - P_{PH_3, k}}{34} \right) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}, \quad (12)$$

где индексы n и k означают количество фосфина в газе до и после реактора (г·л⁻¹), V_r — количество пропущенного ацетилена (мл·мин⁻¹), $V_{ж}$ — объем раствора в реакторе (л).

Как видно из табл. 1, вычисленные и опытные данные хорошо совпали. α_{H_2O} вычисляли по (3). $w_{1/2}$ — скорость реакции после восстановления $1/2 C_{Cr^{VI}, n}$ ($C_{Cr^{VI}, n}$ — начальная концентрация Cr(VI)).

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
18 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Espenson, J. Am. Chem. Soc., **23**, 5010 (1964). ² J. M. Kolthoff, M. A. Fineman, J. Phys. Chem., **60**, № 10, 4383 (1956). ³ K. E. Howlett, S. Sarsfield, J. Chem. Soc., **3**, 683 (1968). ⁴ Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др., Сборн. Гомогенный катализ, Алма-Ата, 1970, стр. 74. ⁵ Справочник химика, **3**, 1965.