

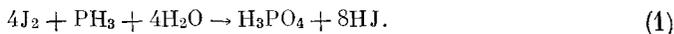
УДК 542.943 : 546.181.1 + 546.14

ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Я. А. ДОРФМАН, Г. П. ПОЛЕ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ИОДА
КИНЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

В растворах иода с большой скоростью протекает реакция (¹⁻³)



Скорость этой реакции является сложной функцией активностей всех реагентов системы $KJ-J_2-HJO_2-JO^- - KX-NX-H_2O$ ($X = CH_3COO^-, J^-, H_2BO_3^-$). Кинетика этой реакции изучалась на проточной по газу установке с безградиентным термостатированным реактором. В процессе опыта непрерывно измеряли потенциал указанной выше системы платиновым электродом в паре с каломельным полуэлементом. Для опытов использовалась газовая смесь, содержащая PH_3 0,012 об.%, C_2H_2 10 об.% и N_2 . Методика опытов подробно описана в (¹⁻³). О величине $dJ_2/d\tau$ судили по скорости поглощения PH_3 (W).

$$W = Aw \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}, \quad (2)$$

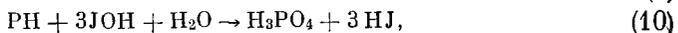
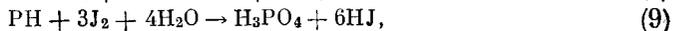
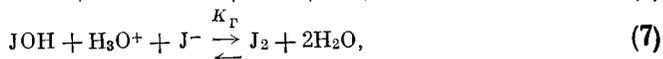
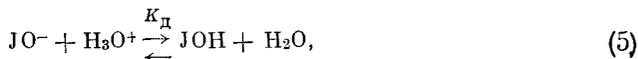
где w — скорость пропускания газа в $\text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$; $A = (C_{PH_3, н} - C_{PH_3, к}) / V_p \cdot 34$; V_p — объем жидкой фазы в мл; $C_{PH_3, н}$, $C_{PH_3, к}$ — начальная и конечная концентрации PH_3 в г·моль·л⁻¹ газа.

Количество поглощенного йодина (Q) определяли по формуле

$$Q = qA \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (3)$$

где q — количество пропущенной газовой смеси в литрах. Опыты проводили при $pH = \text{const}$. Постоянное значение pH в течение опыта поддерживали добавлением CH_3COOH , H_3BO_3 и $NaOH$.

Полученные экспериментальные данные, а также результаты (¹⁻³) позволили предположить, что в системе $HJO-JO-J_2-KJ-NX-KX-H_2O$ ($X = J^-, CH_3COO^-, H_2BO_3^-$) протекают следующие реакции:



Предложенная схема процесса позволит получить кинетическое уравнение, описывающее функцию $W(a_{H^+}, C_{JO^-}, C_{HJO}, C_{J_2}, a_{H_2O}, C_{J^-}, P_{PH_3, к})$

$$-\frac{dJ^+}{d\tau} = \frac{4C_J + K_p P_{PH_3, к} (k_1 K_d [H^+] + k_2 [H^+]^2 [J^-] K_f K_d)}{K_d [H^+] + a_{H_2O} + [H^+]^2 [J^-] K_f K_d + [H^+]^2 [J^-]^2 K_f K_j K_d}. \quad (11)$$

При выводе (11), на основании опытных результатов, было принято, что

$$-dJ^+ / d\tau = 4P_{\text{РН}_3, \text{н}}(k_1[\text{JОН}] + k_2[\text{J}_2]), \quad (12)$$

$$C_{\text{J}^+} = [\text{JОН}] + [\text{JО}^-] + [\text{J}_2] + [\text{J}_3^-]. \quad (13)$$

На основании полученных кинетических данных, по уравнению (11) были вычислены $\lg K_{\text{J}} = 1,83$ и $\lg K_{\text{r}} = 12,83$, которые оказались близкими к опубликованным характеристикам $\lg K_{\text{J}} = 2,7$ и $\lg K_{\text{r}} = 12,3$ (⁴, ⁵) соответственно, найденным независимыми методами. Величина $k^1 = k_2 K_{\text{p}}$ для приведенных выше значений K_{J} и K_{r} оказались равны соответственно $7 \cdot 10^4$ и $7,3 \cdot 10^4$ $\text{мин}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Для дополнительного подтверждения выдвинутой гипотезы по уравнению (11) были рассчитаны кинетические параметры процесса (см. табл. 1 и 2).

Таблица 1

Окисление РН_3 раствором иода при разных рН ($t = 25^\circ$, $C_{\text{J}^+, \text{н}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $P_{\text{РН}_3, \text{н}} = 0,012$ об. %)

рН	$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	
	по (2)	по (11)
7,0	3,10	2,80
7,7	2,50	2,80
8,7	2,10	2,50
9,5	1,50	1,20
10,5	1,00	1,05
11,5	0,25	0,21

Таблица 2

Окисление РН_3 раствором иода при разн. $C_{\text{J}^-, \text{н}}$ (рН 2,75, $t = 25^\circ$, $C_{\text{J}^+, \text{н}} = 2 \cdot 10^{-3}$ мол·л⁻¹, $P_{\text{РН}_3, \text{н}} = 0,012$ об. %)

$C_{\text{J}^-, \text{н}} \cdot 10^2$ мол·л ⁻¹	$W \cdot 10^4$, моль·л·мин ⁻¹	
	по (2)	по (11)
0,5	3,6	3,40
1,0	2,8	2,70
2,0	1,7	1,65
5,0	1,0	1,01

При вычислении W по (11) было принято во внимание, что $K_{\text{д}} = 5,0 \cdot 10^{10}$ (³). Как видно из табл. 1 и 2, расчетные и опытные результаты хорошо совпадают.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
14 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др., Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, **30**, 18 (1970). ² Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др., Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, **30**, 74 (1970). ³ Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др., Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, **26**, 117 (1969). ⁴ М. С. Сытилип, ЖФХ, **42**, 5, 1138 (1968). ⁵ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, М., 1962.