

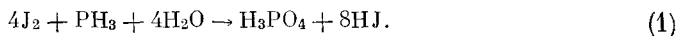
УДК 542.943 : 546.181.1 + 546.14

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 (<sup>1-3</sup>)



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 (<sup>1-3</sup>). О величине  $dJ_2/d\tau$  судили по скорости поглощения  $PH_3$  ( $W$ ).

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

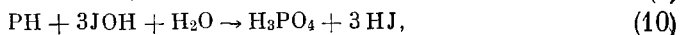
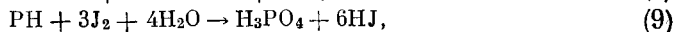
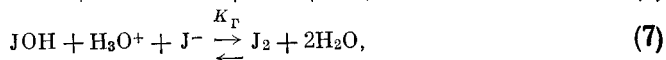
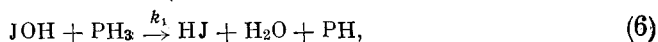
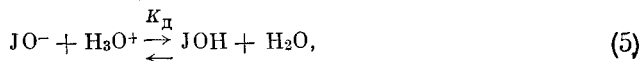
где  $w$  — скорость пропускания газа в  $\text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$ ;  $A = (C_{PH_3, н} - C_{PH_3, к}) / V_p \cdot 34$ ;  $V_p$  — объем жидкой фазы в мл;  $C_{PH_3, н}$ ,  $C_{PH_3, к}$  — начальная и конечная концентрации  $PH_3$  в г·моль·л<sup>-1</sup> газа.

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 (<sup>1-3</sup>) 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  $\lg K_{\text{r}} = 12,3$  (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) соответственно, найденным независимыми методами. Величина  $k^1 = k_2 K_{\text{p}}$  для приведенных выше значений  $K_{\text{J}}$  и  $K_{\text{r}}$  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  $\text{РН}_3$  раствором иода при разных рН ( $t = 25^\circ$ ,  $C_{\text{J}^+, \text{н}} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $P_{\text{РН}_3, \text{н}} = 0,012$  об. %)

рН	$W \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	
	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  $\text{РН}_3$  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<sup>-1</sup>,  $P_{\text{РН}_3, \text{н}} = 0,012$  об. %)

$C_{\text{J}^-, \text{н}} \cdot 10^2$ мол·л <sup>-1</sup>	$W \cdot 10^4$ , моль·л·мин <sup>-1</sup>	
	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  $K_{\text{д}} = 5,0 \cdot 10^{10}$  (<sup>3</sup>). 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

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