

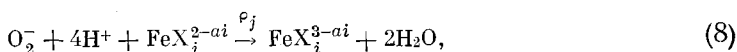
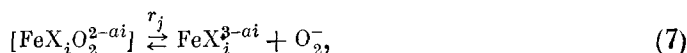
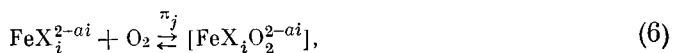
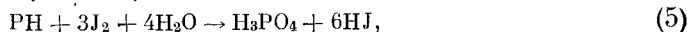
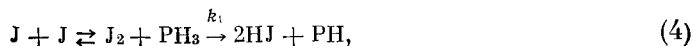
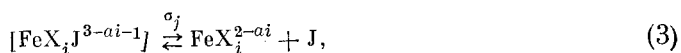
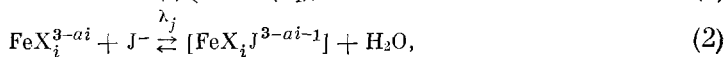
УДК 541.128 + 546.21

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

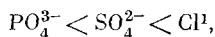
**ОКИСЛЕНИЕ ФОСФИНА КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ
ЖЕЛЕЗОИДОСУЛЬФАТНОГО И ЖЕЛЕЗОИДОФОСФАТНОГО
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Нами установлено ⁽¹⁾, что фосфин легко окисляется кислородом в растворах $\text{FeCl}_3 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HClO}_4 - \text{NaJ} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 - \text{FeCl}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4 - \text{NaJ} - \text{H}_2\text{O}$. Подробное исследование этой реакции показало, что реакция протекает следующим путем:



где X^{a-} это SO_4^{2-} , H_2PO_4^- . Фосфин непосредственно с кислородом не реагирует. Он реагирует с элементарным иодом, который выделяется при внутрисферном окислительно-восстановительном распаде смешанных иодифосфатных и иодосульфатных комплексов железа (III), а кислород переводит фосфатные и сульфатные комплексы железа (II) в соответствующие комплексы железа (III).

Реакции (2), (3) и (6) — (8) катализируются Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} -ионами. Активность указанных лигандов в реакциях (2), (3) уменьшается в ряду



а в реакциях (6) — (8), напротив, возрастает в этом ряду. Поэтому зависимость скорости процесса от концентраций указанных лигандов сложная, и опытным путем довольно трудно подобрать оптимальные условия. На основании предложенной схемы было получено уравнение, по которому теоретическим путем можно рассчитать кинетические параметры процесса. Необходимо отметить, что процесс окисления фосфина изучался потенциометрическим и кинетическим методами. Потенциал растворов измерялся платиновым электродом по отношению к каломельному полуэлементу. Опыты проводились на проточной установке с безградиентным реактором и использовалась газовая смесь 18 об. % O_2 , 0,012 об. % PH_3 ⁽¹⁾.

В процессе окисления PH_3 кислородом функции $w(Q)$ и $\varphi(Q)$ симбатны (φ — потенциал раствора; Q — количество поглощенного фосфина,

мол·л⁻¹; w — скорость процесса, мол·л⁻¹·мин⁻¹) и состоят из двух участков — стационарного и нестационарного. В нестационарной области $dw/dQ \neq 0$ и $d\varphi/dQ = 0$, а в стационарной области $dw/dQ = 0$ и $d\varphi/dQ = 0$. Если $w_1 > w_2$ (w_1 — скорость реакций (1), (2), w_2 — скорость реакций (6)–(8)), то в нестационарном режиме $dw/dQ < 0$, $d\varphi/dQ < 0$, когда $w_1 < w_2$, то $dw/dQ > 0$, $d\varphi/dQ > 0$. На основании этой схемы были получены уравнения, описывающие процесс в стационарном режиме

$$w_{\text{ст}} = R_{\text{ок}}[\text{PH}_3]C_{\text{Fe}}R_{\text{рег}}[\text{O}_2] / R_{\text{ок}}[\text{PH}_3] + R_{\text{рег}}[\text{O}_2], \quad (9)$$

где $R_{\text{ок}}$ и $R_{\text{рег}}$ — константы скорости окисления и регенерации, $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Fe(II)}} + C_{\text{Fe(III)}}$.

При $dw/dQ < 0$ и $d\varphi/dQ < 0$

$$w_{\text{нест}} = R_{\text{ок}}[\text{PH}_3]C_{\text{Fe}}; \quad w_{\text{ст}} = R_{\text{рег}}[\text{O}_2]C_{\text{Fe}}, \quad (10)$$

когда $dw/dQ > 0$, $d\varphi/dQ > 0$, то

$$w_{\text{нест}} = R_{\text{рег}}[\text{O}_2]C_{\text{Fe}}; \quad w_{\text{ст}} = R_{\text{ок}}[\text{PH}_3]C_{\text{Fe}}; \quad (11)$$

предложенная схема процесса окисления фосфина кислородом была использована для получения выражений для $R_{\text{ок}}$ и $R_{\text{рег}}$ в присутствии SO_4^{2-} и PO_4^{3-} соответственно.

Таблица 1

Окисление фосфина кислородом в нестационарном и стационарном режимах в присутствии сульфатов Fe(II) и Fe(III). $[\text{NaJ}] = 7,6 \cdot 10^{-2}$; $C_{\text{Fe(III)}} = 0,9 \cdot 10^{-2}$, мол·л⁻¹; $t = 25^\circ \text{C}$; $p_{\text{O}_2} = 18$ об.%; $p_{\text{PH}_3} = 0,012$ об.%

$10^2 \cdot C_{Fe(III)}$	$10^2 \cdot C_{Fe(II)}$	C_{HClO_4}	$C_{Na_2SO_4}$	α_{H_2O}	$w \cdot 10^3$, МОЛ · Л ⁻¹ · МИН ⁻¹		γ_2	β_j	$10^{-4} R_j$, Л · МИН ⁻¹ · · АТМ ⁻¹ · МОЛ ⁻¹
МОЛ · Л ⁻¹					ОПЫТ	РАСЧЕТ			
Нестационарный режим. Расчет по (9), (10)									
0,9	—	$5 \cdot 10^{-2}$	4,0	1,0	9,0	9,2	8,3 по (12)	$\beta_2^* = 3,9 \cdot 10$ по (12)	$R_I^* = 0,6$ по (12)
0,9	—	$5 \cdot 10^{-2}$	12,0	1,0	6,5	6,3			
0,9	—	$5 \cdot 10^{-2}$	24,0	1,0	3,5	3,4			
0,9	—	$5 \cdot 10^{-2}$	12,0	1,0	2,2	2,4	8,3 · 10 по (12)	$\beta_2^* = 4,9 \cdot 10$ $\beta_1^* = 2,8 \cdot 10^2$ по (12)	$R_{II}^* = 1,6$ $R_I^* = 0,6$
0,9	—	$6 \cdot 10^{-2}$	12,0	1,0	4,3	4,4			
0,9	—	10^{-1}	12,0	1,0	5,5	5,6			
0,9	—	1,0	12,0	0,95	6,7	6,8			
0,9	—	2,16	12,0	0,92	10,5	10,2			
0,9	—	4,32	12,0	0,8	17,0	16,8			
Стационарный режим. Расчет по (9), (13)									
—	0,4	$5 \cdot 10^{-2}$	12,0	1,0	5,6	5,7	8,3 · 10 по (13)	$\beta_1 = 2,2 \cdot 10^3$	$R_{II} = 2,8$ $R_I = 1,1$
—	0,11	$6 \cdot 10^{-2}$	12,0	1,0	4,1	4,0			
—	0,12	$1,08 \cdot 10^{-1}$	12,0	1,0	2,76	2,8			
—	0,55	1,0	12,0	0,95	0,71	0,8		$\beta_2 = 6,7$ по (13)	
—	0,65	2,16	12,0	0,92	0,69	0,7			
—	0,9	4,32	12,0	0,8	0,61	0,7			
—	1,2	$5 \cdot 10^{-2}$	4,0	1,0	0,97	1,0	8,3 · 10 по (13)	$\beta_2 = 3,0$ по (13)	$R_{II} = 2,8$
—	1,0	$5 \cdot 10^{-2}$	12,0	1,0	2,5	2,5			
—	0,9	$5 \cdot 10^{-2}$	24,0	1,0	6,5	6,5			

Где $R_I^* = k_1 K_p \lambda_1' \sigma_2'$; $R_{II}^* = k_1 K_p \lambda_2' \sigma_2'$; $R_{II} = K_p' r_2' \pi_2'$; $R_I = K_p' r_1' \pi_1'$;

$$R_{\text{ок}} = k_1 K_p C_J \sum_{j=0}^1 m_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{2-j} C_{\text{SO}_4^{2-}}^j \gamma_2^{2-j} a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j} n_j^* \left| \sum_{j=0}^2 m_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{2-j} \gamma_2^{2-j} a_{\text{H}_2\text{O}}^{4-2j} C_{\text{SO}_4^{2-}}^j \right|, \quad (12)$$

$$R_{\text{пер}} = K'_p p_{\text{O}_2} \sum_{j=1}^2 m_j' C_{\text{SO}_4^{2-}}^j a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{2-j} a_{\text{H}_2\text{O}}^{4-2j} \gamma_2^{2-j} n_j' \left| \sum_{j=0}^2 m_j' C_{\text{SO}_4^{2-}}^j a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{2-j} a_{\text{H}_2\text{O}}^{4-2j} \gamma_2^{2-j} \right|, \quad (13)$$

где $\beta_1, \beta_2; \beta_1^*, \beta_2^*$ — последовательные константы устойчивости сульфатов Fe(II) и Fe(III) соответственно, $\gamma_2 = [\text{HSO}_4^-] a_{\text{H}_2\text{O}} [\text{SO}_4^{2-}]^{-1} [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1}$; $n_0^* = \lambda_1' \sigma_1'$; $n_1^* = \lambda_2' \sigma_2'$; $m_1^* = \beta_1^*$; $m_2^* = \beta_1 \beta_2$; $m_1' = \beta_1$; $m_2' = \beta_1 \beta_2$; $n_1' = r_1' \pi_1'$; $n_2 = r_2' \pi_2'$.

$$R_{\text{ок}} = k_1 K_p C_J \sum_{j=0}^1 \kappa_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{2-j} C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^j \gamma_1^{2-j} a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j} \rho_j^* \left| \sum_{j=0}^2 \kappa_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{2-j} C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^j \gamma_1^{2-j} a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j} \right|, \quad (14)$$

$$R_{\text{пер}} = K'_p p_{\text{O}_2} \sum_{j=1}^2 n_j' \gamma_1^{2-j} C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^j a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{2-j} a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j} \rho_j' \left| \sum_{j=0}^2 n_j' \gamma_1^{2-j} C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^j a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{2-j} a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j} \right|, \quad (15)$$

где $\alpha_1, \alpha_2; \alpha_1^*, \alpha_2^*$ — последовательные константы устойчивости фосфатов Fe(II) и Fe(III), $\gamma_1 = [\text{H}_3\text{PO}_4] a_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^{-1}$; $\kappa_1^* = \alpha_1^*$; $\kappa_2^* = \alpha_1^* \alpha_2^*$; $\rho_1^* = \lambda_1 \sigma_1$; $\rho_2^* = \lambda_2 \sigma_2$; $\kappa_1' = \alpha_1$; $\kappa_2' = \alpha_1 \alpha_2$; $\rho_1' = r_1 \pi_1$; $\rho_2' = r_2 \pi_2$.

Таблица 2

Окисление фосфина кислородом в присутствии фосфатов Fe(II) и Fe(III) в нестационарном и стационарном режимах
 $C_{\text{Fe}} = 0,9 \cdot 10^{-2}$; $C_{\text{NaJ}} = 4,8 \cdot 10^{-2}$, мол. л $^{-1}$; $p_{\text{PH}_3} = 0,012$ об. %, $p_{\text{O}_2} = 0,18$ об. %; $t = 25^\circ \text{C}$

$10^3 \cdot C_{\text{Fe}} \text{ (II)}$	$10^3 \cdot C_{\text{Fe}} \text{ (II)}$	C_{HClO_4}	$10^3 \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	$w \cdot 10^5$ мол. л $^{-1}$ · мин $^{-1}$		γ_1	α_j	$10^{-4} r_j$, л · мин $^{-1}$ · · атм $^{-1}$ · мол $^{-1}$
мол. л $^{-1}$				опыт	расчет			
Нестационарный режим. Расчет по (9), (14)								
0,9	—	$5 \cdot 10^{-2}$	9,0	2,5	2,7	$1,3 \cdot 10^3$	$\alpha_1^* = 1,78 \cdot 10^3$	$r_1^* = 1,91$
0,9	—	$6 \cdot 10^{-2}$	9,0	3,0	3,0	по (14)		
0,9	—	$5,4 \cdot 10^{-1}$	9,0	7,5	7,4		$\alpha_2^* = 1,6 \cdot 10^2$	$r_{\text{II}}^* = 0,6$
0,9	—	1,0	9,0	10,5	10,7		по (14)	по (14)
0,9	—	2,16	9,0	17,5	17,7			
0,9	—	$5 \cdot 10^{-2}$	9,0	2,5	3,0	$1,3 \cdot 10^3$	$\alpha_2^* = 1,7 \cdot 10^2$	$r_{\text{II}}^* = 0,6$
0,9	—	$5 \cdot 10^{-2}$	6,0	6,5	6,3	по (14)	по (14)	по (14)
0,9	—	$5 \cdot 10^{-2}$	3,0	9,0	9,0			
Стационарный режим. Расчет по (9), (15)								
0,24	$5 \cdot 10^{-2}$	3,0	1,0	1,0	$1,3 \cdot 10^2$	$\alpha_2 = 0,3 \cdot 10$		$r_{\text{II}} = 8$
0,08	$5 \cdot 10^{-2}$	6,0	0,6	0,7	по (15)	по (15)		по (15)
0,04	$5 \cdot 10^{-2}$	9,0	0,45	0,5				
0,04	$5 \cdot 10^{-2}$	9,0	0,45	0,5	$1,3 \cdot 10^3$	$\alpha_2 = 0,5 \cdot 10$		$r_{\text{II}} = 8$
0,115	$6 \cdot 10^{-2}$	9,0	0,6	0,6	по (15)	$\alpha_1 = 0,6 \cdot 10^3$		$r_{\text{I}} = 0,3$
0,23	$5 \cdot 10^{-1}$	9,0	1,0	1,0		по (15)		по (15)
0,62	1,08	9,0	1,1	1,1				
0,9	2,06	9,0	1,0	1,0				

Где $r_1^* = K_p k_1 \lambda_1 \pi_1$; $r_{\text{II}}^* = K_p k_1 \lambda_2 \pi_2$; $r_{\text{I}} = K'_p r_1 \pi_1$; $r_{\text{II}} = K'_p r_2 \pi_2$.

При выводе уравнений (12), (13) было принято, что

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_j^{3-2j}] &\gg \sum_{m=0}^6 \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_j (\text{OH})_m^{3-2j-m}] + \\ &+ \sum_{p=1}^6 \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_j \text{J}_p^{3-2j-p}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3-}]; \\ \sum_{i=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_i^{2-2i}] &\gg \sum_{m=0}^6 \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_i (\text{OH})_m^{2-2i-m}] + \\ &+ \sum_{r=1}^6 \sum_{i=0}^2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_i \text{J}_r^{2-2i-r}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{4-}]; \end{aligned}$$

при получении уравнений (14), (15) сделано предположение, что

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_j^{3-j}] &\gg \sum_{m=0}^6 \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_j (\text{OH})_m^{3-j-m}] + \\ &+ \sum_{j=0}^3 \sum_{n=0}^1 [\text{Fe}(\text{H}_n\text{PO}_4)_j^{3-j(3-n)}] + \\ &+ \sum_{j=3}^6 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_j^{3-j}] + \sum_{p=1}^6 \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_j \text{J}_p^{3-j-p}]; \\ \sum_{j=0}^2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_i^{2-i}] &\gg \sum_{m=1}^6 \sum_{i=0}^2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_i (\text{OH})_m^{2-i-m}] + \\ &+ \sum_{i=0}^3 \sum_{n=0}^1 [\text{Fe}(\text{H}_n\text{PO}_4)_i^{3-i(3-n)}] + \\ &+ \sum_{i=3}^6 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_i^{2-i}] + \sum_{r=1}^6 \sum_{i=0}^2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_i \text{J}_r^{2-i-r}]. \end{aligned}$$

В табл. 1, 2 приведены расчетные по (9), (12) — (15) и опытные результаты, полученные при исследовании кинетики окисления фосфина кислородом. Из представленных результатов видно, что предложенная схема процесса и полученные уравнения вполне адекватны экспериментальным данным.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
22 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др. Сборн. Гомогенный катализ, Алма-Ата, 1970, стр. 72.