

Summary

The methods of TGA, IR- and electron spectroscopy have been employed to study specificity of thermal conversion of polyvinyl alcohol in the presence of phosphoric acid. The phosphoric acid is found to catalyze polyvinyl alcohol dehydration and promote an increase of solid-state residue yield.

Литература

1. Пат. 4264676 (США).
2. Katsuura Kakuji, Inagaki Norihiro, Sakurai Shiro.—J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1972, N 7, p. 1305—1309.
3. Смирнов Л. В., Платонова Н. В., Куликова Н. П.—ЖПС, 1968, т. 8, вып. 2, с. 308—314.
4. Смирнов Л. В., Платонова Н. В., Попов К. Р.—ЖПС, 1967, т. 7, вып. 1, с. 94—98.

Институт общей и неорганической химии
АН БССР

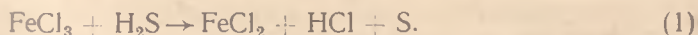
Поступила в редакцию
30.12.83

УДК 541.127:542.943

Г. И. НОВИКОВ, И. А. БЕЛОВ, П. К. РУДЬКО

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА(III)

Интерес к изучению кинетики реакции H_2S с водным раствором FeCl_3 вызван возможным использованием этих растворов в процессах очистки газовых смесей от H_2S [1]



В настоящей работе была поставлена задача определения порядка реакции (1) по Fe^{3+} и H_2S , а также влияния исходной концентрации на величину константы скорости.

Кинетика реакции окисления H_2S изучалась в проточной по газу установке методом «остановки реакции» [2] при 298,15 К и атмосферном давлении. Сероводород или его смесь с метаном барботировали в реактор с раствором FeCl_3 . Реактор представлял собой стеклянный цилиндр объемом $3 \cdot 10^{-5}$ м³, высотой 0,2 и диаметром 0,02 м. Объем раствора в реакторе составлял 0,01 л. Внутренний диаметр трубки барботера $3 \cdot 10^{-3}$ м. Раствор в реакторе перемешивался током барботируемого газа. Реактор помещался в водяной термостат, в котором с помощью контактного термометра и электромагнитного реле поддерживалась температура с точностью $\pm 0,05$ К.

Сероводород получали из Na_2S и очищали от примесей по методике [3]. Растворы хлорида железа(III) готовили из $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, предварительно очищенного перекристаллизацией [4].

Степень чистоты газов и парциальное давление H_2S в его смесях с метаном определяли методом газовой хроматографии [5].

Скорость пропускания газов отсчитывалась по реометрам. Реакционный газ после установления заданной объемной скорости поступал в реактор. Через определенный промежуток времени подача H_2S в систему прекращалась и реактор продувался током инертного газа. Отбираемая из реактора проба раствора анализировалась на содержание Fe^{3+} и Fe^{2+} [6].

Для определения объемного расхода газа, необходимого для работы в кинетическом режиме, была проведена серия экспериментов для 1,688 М раствора FeCl_3 . Из рис. 1 видно, что при расходах H_2S , превы-

Кинетические данные окисления сероводорода водным раствором хлорида железа (III)

$C_0, \text{FeCl}_3,$ МОЛЬ·Л ⁻¹	$\tau, \text{с}$	$C_\tau, \text{FeCl}_3,$ МОЛЬ·Л ⁻¹	$\lg C_0/C_\tau$	$K_{\text{эф}} \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$
0,725	5	0,431	0,2259	10,409
	8	0,300	0,3832	11,032
	10	0,251	0,4607	10,613
	15	0,153	0,6756	10,374
				Среднее
0,870	5	0,592	0,1650	7,605
	10	0,404	0,3330	7,671
	15	0,279	0,4955	7,606
	20	0,188	0,6654	7,662
				Среднее
1,056	5	0,785	0,1288	5,936
	10	0,610	0,2383	5,490
	15	0,476	0,3461	5,315
	20	0,354	0,4747	5,466
	25	0,267	0,5972	5,504
	40	0,139	0,8806	5,070
				Среднее
1,328	5	1,112	0,0771	3,551
	10	0,931	0,1526	3,515
	15	0,780	0,2311	3,548
	25	0,547	0,3852	3,549
	35	0,390	0,5321	3,501
	45	0,266	0,6983	3,574
			Среднее	3,539
1,522	5	1,325	0,0602	2,773
	15	1,005	0,1802	2,767
	25	0,762	0,3005	2,768
	30	0,661	0,3622	2,781
	40	0,503	0,4808	2,768
	50	0,381	0,6015	2,770
				Среднее
1,688	10	1,327	0,1045	2,407
	20	1,045	0,2083	2,398
	30	0,822	0,3125	2,399
	40	0,647	0,4165	2,397
	50	0,511	0,5189	2,390
	60	0,405	0,6200	2,379
				Среднее
2,106	5	1,939	0,0358	1,649
	10	1,798	0,0687	1,581
	25	1,404	0,1761	1,622
	35	1,212	0,2399	1,579
	40	1,118	0,2750	1,583
	50	0,944	0,3485	1,605
			Среднее	1,603
2,540	10	2,247	0,0532	1,225
	20	2,036	0,0961	1,106
	30	1,834	0,1414	1,085
	40	1,618	0,1959	1,128
	50	1,472	0,2369	1,091
	60	1,309	0,2879	1,105
			Среднее	1,123
2,942	7,5	2,757	0,0282	0,866
	15	2,602	0,0533	0,818
	23	2,433	0,0825	0,826
	30	2,304	0,1062	0,815
	43	2,064	0,1539	0,824
	60	1,810	0,2110	0,810
			Среднее	0,827

шающих $0,0292 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$, скорость реакции не зависит от подачи газа. Во всех последующих опытах расход газа составлял $0,0333 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$.

Результаты эксперимента по окислению H_2S водным раствором FeCl_3 приведены в таблице. Из полученных данных следует, что скорость имеет первый порядок по Fe^{3+} независимо от исходной концентрации FeCl_3 . Эффективная константа антибатно зависит от исходной концентрации хлорид-иона

$$K_{\text{эф}} = 0,412 \cdot [\text{Cl}^-]^{-1,775}. \quad (2)$$

По-видимому, это связано с комплексообразованием железа (III). Как известно [7, 8], по мере увеличения концентрации FeCl_3 гидроксо-

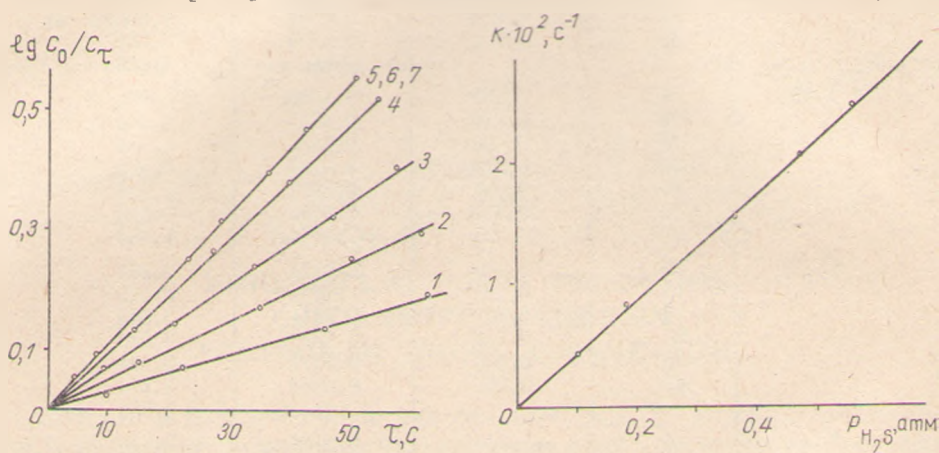


Рис. 1. Кинетические кривые окисления сероводорода раствором FeCl_3 при $298,15 \text{ К}$ и $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ атм}$, $C_0 = 1,688 \text{ моль/л}$. Скорость пропускания газа ($\text{л/с} \cdot 10^2$): 1 — 0,70, 2 — 1,25, 3 — 1,83, 4 — 2,66, 5 — 2,92, 6 — 3,17, 7 — 3,42

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от парциального давления сероводорода

и аквакомплексы железа (III) последовательно превращаются в ацидо-хлоридные, Fe^{3+} в которых становится менее активным [9—11].

Экспериментальные данные по влиянию величины парциального давления сероводорода в газе на значение константы скорости (рис. 2) указывают на первый порядок реакции по H_2S .

На основании сказанного видно, что уравнение для скорости реакции окисления H_2S раствором хлорида железа (III) запишется так:

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{d\tau} = -0,412 \cdot [\text{Cl}^-]^{-1,775} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}].$$

Summary

The reaction kinetics of H_2S and aqueous FeCl_3 solution has been studied in the flowing-gas apparatus at 298.15 K . The first order of the reaction for both reactants has been approved.

Литература

1. Патент 55-16936 (Япония).
2. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций.— М.: Высшая школа, 1978.—367 с.
3. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества.— М.: Химия, 1974.—408 с.
4. Roozeboom H. W.—Z. Phys. Chem., 1982, Bd 10, S. 477—503.
5. Методические рекомендации по применению газохроматографических методов анализа при производстве фосфора и карбида кальция.— Л., 1980.— 42 с.

6. Шарло Г. Методы аналитической химии.— М.: Химия, 1969, т. 2.—530 с.
7. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Стрижев Е. Ф.— Вестник ЛГУ, 1969, т. 16, № 3, с. 116—122.
8. Клыгин А. Е., Глебов В. А., Лекае В. А. и др.— ЖНХ, 1971, т. 16, № 6, с. 1590—1595.
9. Лобанева О. А., Кононова М. А. Проблемы современной химии координационных соединений.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1970, т. 3, с. 84—95.
10. Бассоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций.— М.: Мир, 1971.—592 с.
11. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов.— М.: 1970.—392 с.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.06.84

УДК 541.17+546.185

Е. А. ПРОДАН, С. И. ПЫТЛЕВ

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА КИНЕТИКУ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЕКСАГИДРАТА ЦИКЛОТРИФОСФАТА НАТРИЯ

В зависимости от парциального или общего давления паров воды над кристаллами $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дегидратация последних начинается на всей поверхности граней или на активных центрах поверхности с последующим расширением изолированных очагов реакции. Очаговая форма локализации преобладает при сравнительно высоком давлении паров воды и умеренной скорости дегидратации, сплошная форма — при низком давлении и высокой скорости [1].

Целью настоящей работы было изучить влияние паров воды на форму кинетических кривых, константу скорости и другие кинетические характеристики дегидратации гексагидрата циклотрифосфата натрия. В опытах использовали хроматографически чистые монокристаллы $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (размер от $3 \times 2 \times 1$ до $4 \times 3 \times 3$ мм) и выделенную просеиванием мелкокристаллическую фракцию со средним размером кристаллов 0,06—0,1 мм. Дегидратацию проводили в высоковакуумной установке с кварцевыми спиральными микровесами (чувствительность 1,23 мг/мм). Монокристалл или навеску мелкокристаллического образца (20 ± 2 мг, 6—7 тыс. кристаллов), распределенную тонким слоем по дну подвешенной к микровесам стеклянной чашки, замораживали, затем установку вакуумировали, заполняли парами воды при одновременном размораживании вещества и начинали кинетический эксперимент.

В аналогичной установке проводили дегидратацию в атмосфере воздуха с заданной относительной влажностью r . Давление паров воды в ходе эксперимента поддерживали постоянным с помощью термостатированной дистиллированной воды и водных растворов серной кислоты. Температуру выдерживали постоянной в пределах $\pm 0,1$ °С. Опыты проводили в интервале температур от -14 до 50 °С, давлений паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4}$ — $23,4$ гПа и значений относительной влажности $r = 0$ — 46% . В этих условиях, как показал контроль анионного состава методом тонкослойной хроматографии, кристаллы теряют воду без разрушения циклического аниона. Согласно результатам рентгенофазового анализа, конечный продукт дегидратации представлен описанными в литературе [2] кристаллическим безводным циклотрифосфатом $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, моногидратом $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или их смесью. За степень дегидратации $\alpha = 1$ принимали полную потерю кристаллизационной воды.

При таком выборе α кинетические кривые α — τ , полученные гравиметрическим методом, выходят на конечный горизонтальный участок при разных степенях дегидратации, которые ограничены значениями