

М. КАЛПАКЦИЈАН, Т. ТОДОРОВСКИ,
Р. МИЛОШЕВСКА, С. ПЕТРОВСКА-ЈОВАНОВИЌ

КИНЕТИЧКО КАТАЛИТИЧКО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ЖЕЛЕЗО ВО СОЛНО И СУЛФУРНО КИСЕЛА СРЕДИНА СО ИНТЕРФЕРОМЕТРИСКО СЛЕДЕЊЕ НА БРЗИНАТА НА РЕАКЦИЈАТА

Познато е дека со помошта на кинетичките каталитички методи може да се определува концентрацијата на катализаторот. Концентрацијата на определуваната супстанција во голема мера зависи од користената реакција, како и од изборот на инструменталната техника за следење на брзината на реакцијата.

Најниска концентрација што може да се определи со познатите кинетички методи е 10^{-8} до $10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, при што се прави доста голема грешка. Со користењето на интерферометријата, како инструментална техника за следење на брзината на реакцијата, може да се определи концентрација до $10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. За определување на толку ниски концентрации придонесува тоа што интерферометриски можат да се следат промени на индексот на рефракцијата до осма децимала. Во колку за катализа се користат реакции, при чие протекување настануваат големи промени на молекулската, односно јонската рефракција, можноста за определување на пониски концентрации расте. Реакцијата што е предмет на проучување во овој труд е од следниот тип:



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Обидите се изведувани со Zeiss-ов лабораториски интерферометар, а начинот на работата е опишан во трудовите [1, 2].

Реакционата смеша е приготвувана во одмерни колби од $50,0 \text{ cm}^3$. Во едната одмерна колба се пипетира $3,0 \text{ cm}^3$ $0,0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KJ и $2,0 \text{ cm}^3$ $2,0000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl. Втората одмерна колба содржи $6,0 \text{ cm}^3$ $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2O_2 , а третата одредено количество катализатор Fe(III). Сите три колби се дополнуваат со вода. Од приготвениот раствор на KJ и HCl се зема по $5,0 \text{ cm}^3$ и се пренесува во двете комори на интерферометриската кивета. По термостатирањето едновременно се додава

2,5 cm³ H₂O₂ и 2,5 cm³ катализатор во испитуваниот дел и 2,5 cm³ H₂O₂ и 2,5 cm³ H₂O во референтниот дел од киветата. (Позгодно е да се направи раствор на H₂O₂ 3,0 cm³ 0,0100 mol · dm⁻³ во одмерна колба од 50,0 cm³ и од него да се земе 5,0 cm³ за референтниот дел.) Од моментот на додавањето на последните капки се вклучува хронометарот и се вршат отчитувања на секои 15 секунди. Реакциониот тек изнесува 4—5 минути. На овој начин во едниот и другиот дел од киветата напоредно се одвиваат две реакции — во испитуваниот дел каталитичка, а во референтниот некаталитичка реакција, со што се овозможува и интерферометријата делумно да се вклучи во селективните методи.

Сите супстанции што се користени при приготвување на раствори-те се р.а. Merck.

Калиум јодидот пред употребата е два пати прекристализиран во етанол, а содржината на јодидот во основниот раствор е определена преку потенциометриска титрација.

Проверката на концентрацијата на појдовните растовори од H₂O₂, HCl (H₂SO₄) и FeCl₃ (Fe₂(SO₄)₃) се изведени по постоечките методи.

Концентрацијата на супстанциите во реакцијата се 3,0 · 10⁻⁵ mol · dm⁻³ KJ; 3,0 · 10⁻⁴ mol · dm⁻³ H₂O₂; 4,0 · 10⁻² mol · dm⁻³ HCl, а количеството на Fe(III) јони се движи во домен од 1,0 · 10⁻⁷ до 5,0 · 10⁻⁹ mol · dm⁻³.

Употребуваната вода е деминерализирана, а потоа дестилирана во апаратура од кварцно стакло.

Обидите се изведувани на температура од 22 ± 0,5°C.

Растворите се мешани со минијатурни механички мешалки чија брзина е 120—140 вртења во минута.

Врз основа на отчитувањата се конструирани кинетички криви во релација време — промени на вредностите на микрозавртката на интерферометарот.

Резултатите од каталитичката активност на железните јони се прикажани на слика 1.

Користејќи ја оваа калибрациона крива, направени се определувања на непознати количества железни јони, а резултатите се прикажани на табела I.

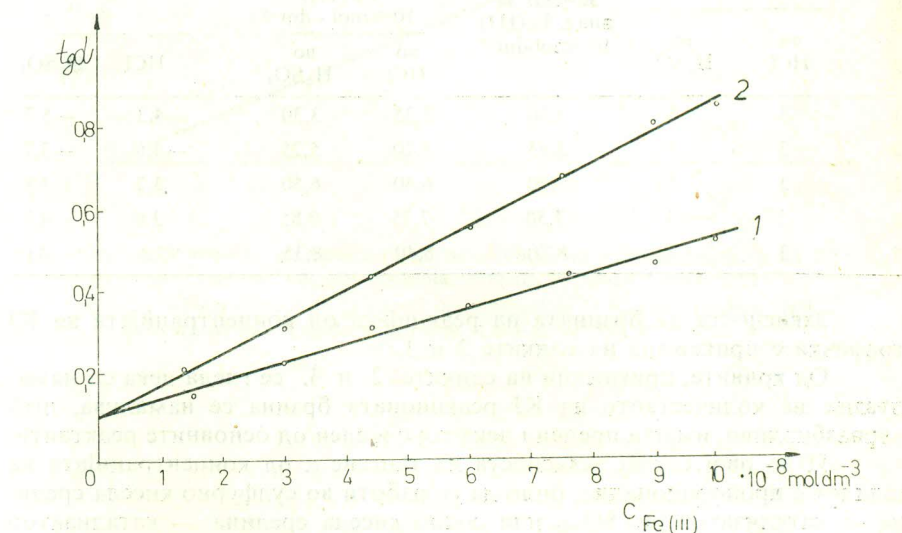
На сликите 2, 3 и 4 е даден графички приказ на зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на H₂O₂, KJ и HCl. Аналогни обиди се изведени во присуство на H₂SO₄ и Fe₂(SO₄)₂, а добиените резултати се прикажани на сликите 5, 6 и 7.

ДИСКУСИЈА НА РЕЗУЛТАТИ

Врз основа на разликите на индексите на прекршување, што настапуваат како резултат на промените на брзините на реакцијата, а се отчитуваат на интерферометарот, се конструирани кинетички криви во релација индекс на прекршување (M) — време (t). Тангенсот на аголот на наклонот на секоја крива претставува брзината на оксидација

на јодидот, така што од добиените вредности за тангенсот на аголот од најстрмниот дел од кинетичката крива се конструира дијаграм — зависност на наклонот на кривите од концентрацијата на испитуваната супстанција.

Зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на Fe(III) е претставена на слика 1.



Сл. 1 — Зависност на брзината на реакцијата од концентрацијата на Fe(III) во сулфурно кисела средина — крива 1, и во солно кисела средина — крива 2

Fig. 1 — Dependence of the rate of the reaction of the concentration of Fer in a sulfuric acid medium — curve 1 and in a hydrochloric acid medium — curve 2

Како што се гледа од кривите 1 и 2 од слика 1 зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на Fe(III) е линеарна, било реакцијата на оксидацијата на јодидот да се изведува во солно кисела средина со катализатор FeCl_3 или сулфурна кисела средина и катализатор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Во двата случаја кривите не поаѓаат од почетокот на координатниот систем, што може да се објасни дека и без присуство на катализатор реакцијата протекува бавно — некаталитичка реакција.

Кривата 1 е пониско поставена од кривата 2, а со тоа може да се објасни дека влијанието на сулфурната киселина врз брзината на оксидација на јодидот е доста сложен процес и се претпоставува дека се образуваат интермедиерни комплексни сулфатни соединенија со Fe(III) .

Врз основа на кривите 1 и 2 се направени мерења за определување на Fe(III) , а добиените резултати се прикажани во табела I.

Табела — Tableau I

Резултати од квантитативно определување на Fe(III) во солно кисела и сулфурно кисела средина

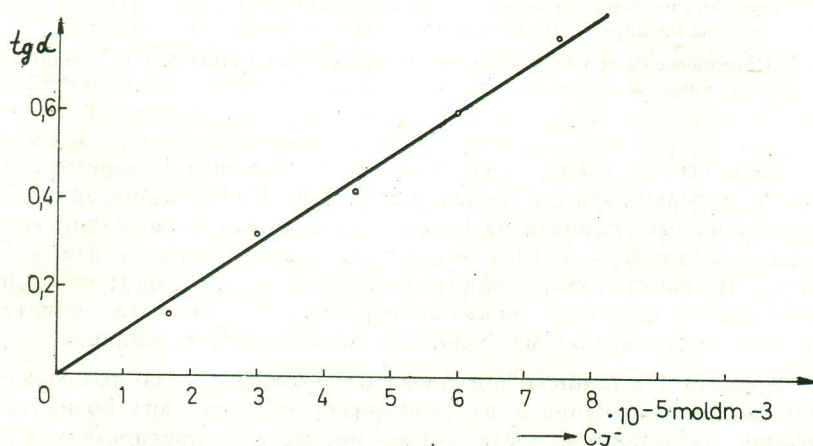
Résultats de déterminations quantitatives de Fe(III) dans un milieu d'acide chlorique et d'acide sulfurique

Реден број	Број на определ.		Земено за анал. Fe(III) $10^{-8}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Нај. со анал. Fe (III) $10^{-8}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		Грешка %	
	во HCl	во H ₂ SO ₄		во HCl	во H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄
1	3	3	3,50	3,35	3,30	—4,3	—5,7
2	3	3	5,45	5,20	5,25	—4,6	—3,7
3	3	3	6,20	6,40	6,50	3,2	4,8
4	3	3	7,50	7,75	7,85	3,6	4,7
5	3	3	8,70	8,40	8,35	3,5	—4,0

Зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на KJ графички е прикажана на сликите 2 и 3.

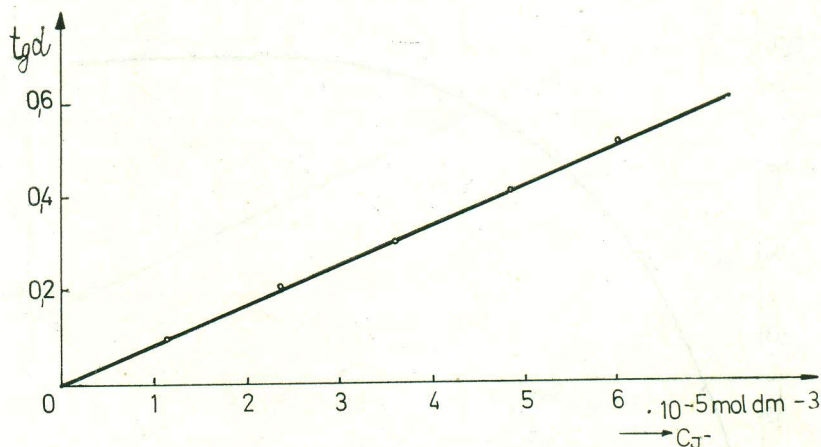
Од кривите, прикажани на сликите 2 и 3, се гледа дека со намалување на количеството на KJ реакционата брзина се намалува, што е и разбирливо, имајќи предвид дека тој е и еден од основните реактанти.

И во овој случај зависноста на тангенс α од концентрацијата на јодидот е пропорционална, било да се работи во сулфурно кисела средина — катализатор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или солно кисела средина — катализатор FeCl_3 .



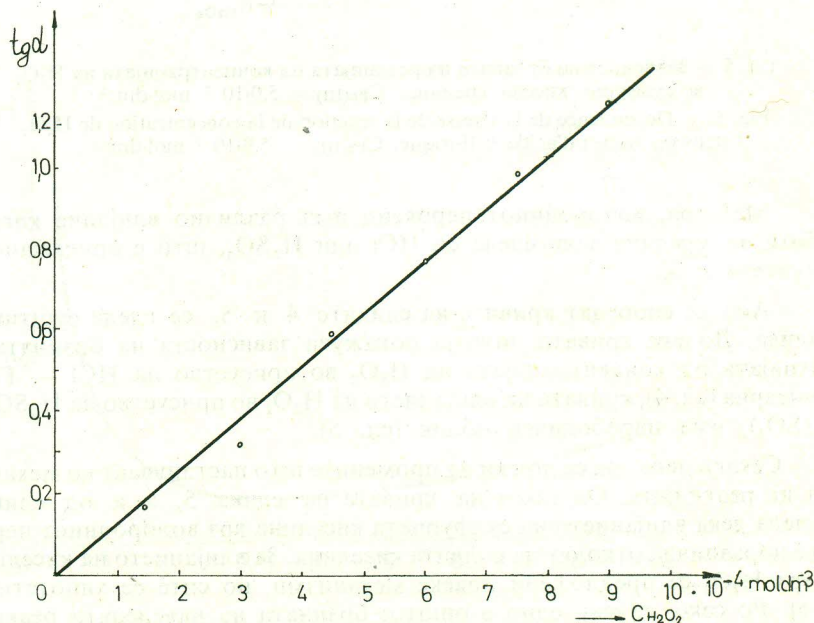
Сл. 2 — Зависност на брзината на реакцијата од концентрацијата на KJ во солно кисела средина. $C_{\text{Fe(III)}} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 2 — Dependence of the rate of the reaction on the concentration of KJ in a chloric acid medium. $C_{\text{Fe(III)}} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



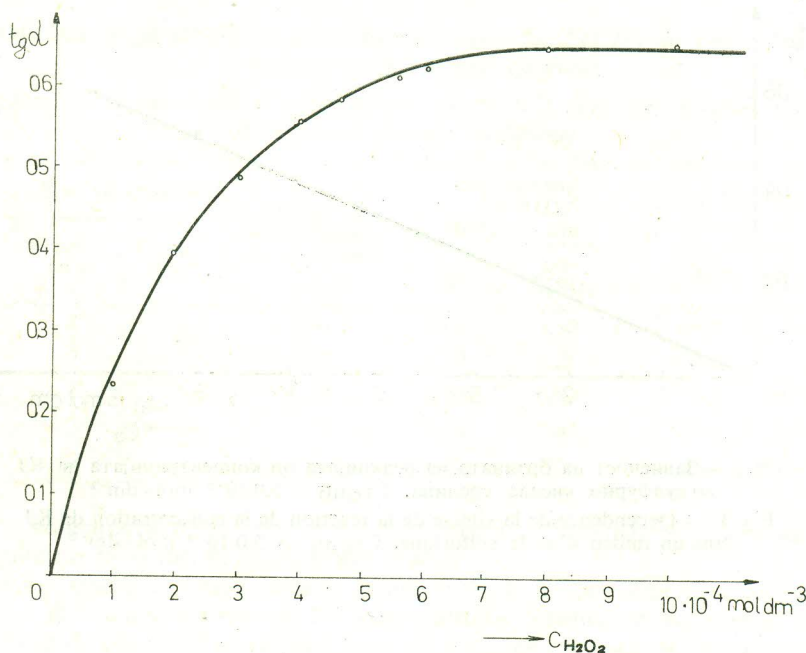
Сл. 3 — Зависност на брзината на реакцијата од концентрацијата на KJ во сулфурно кисела средина. $C_{Fe(III)} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 3 — Dependence of the vitesse de la reaction de la concentration de KJ dans un milieu d'acide sulfurique. $C_{Fe(III)} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



Сл. 4 — Зависност на брзината на реакцијата од концентрацијата на H_2O_2 во солно кисела средина. $C_{Fe(III)} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 4 — Dependence of la vitesse de la réaction de la concentration de H_2O_2 dans un milieu d'acide chlorique. $C_{Fe(III)} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



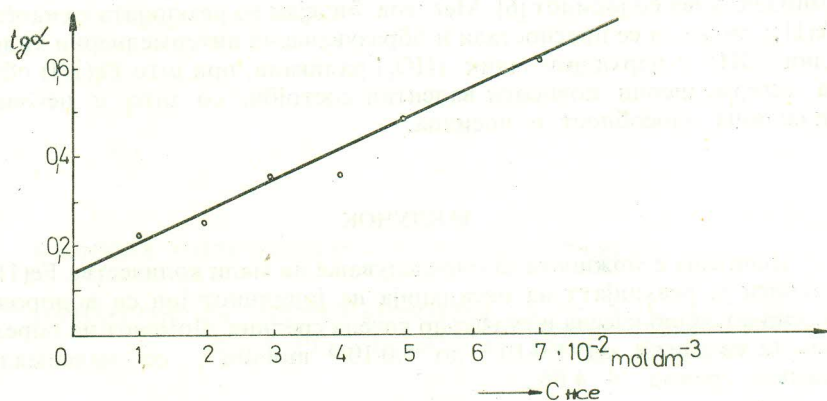
Сл. 5 — Зависност на брзината на реакцијата од концентрацијата на H_2O_2 во сулфурно кисела средина. $C_{Fe(III)} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 5. — Dependence of the vitesse de la reaction of the concentration of H_2O_2 dans un milieu d'acide sulfurique. $C_{Fe(III)} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Меѓутоа, водородниот пероксид има различно влијание кога се работи во средина закиселена со HCl или H_2SO_4 , што е прикажано на сликите 4 и 5.

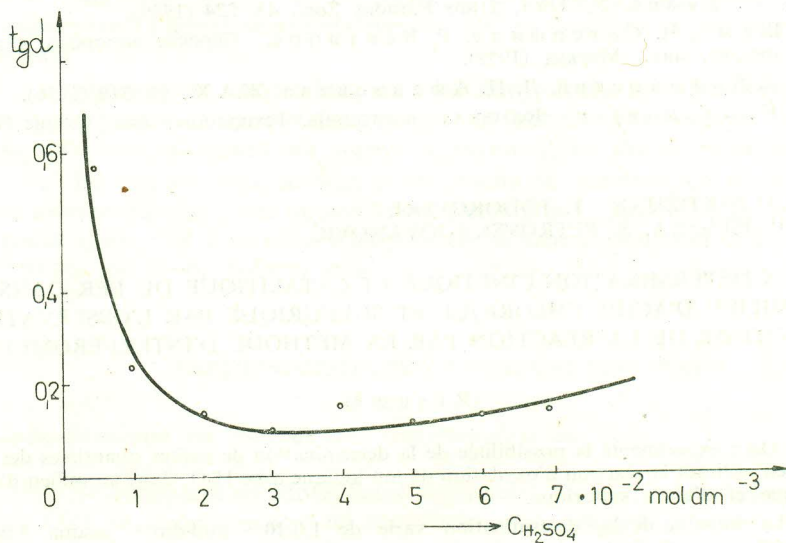
Ако се споредат кривите на сликите 4 и 5, се гледа суштинска разлика. Додека кривата што ја покажува зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на H_2O_2 во присуство на $HCl - FeCl_3$ е линеарна (сл. 4), кривата на влијанието на H_2O_2 во присуство на $H_2SO_4 - Fe_2(SO_4)_2$ има параболичен облик (сл. 5).

Секако дека тоа се должи на промените што настануваат во механизмот на реакцијата. Од текот на кривата на слика 5, а и од слика 7 се гледа дека влијанието на сулфурната киселина врз водородниот пероксид е поразлична отколку на солната киселина. За влијанието на киселините врз H_2O_2 се предложени повеќе механизми, но сите се хипотетични [4, 5]. Во секој случај, едно е општо: брзината на наведената реакција зависи од концентрацијата на водородните јони било да се работи во солена киселина или сулфурно кисела средина. Со зголемување на концентрацијата на киселината во реакционата средина се зголемува брзината на реакцијата, што најверојатно се должи на образување на интер-



Сл. 6 — Зависност на брзината на реакцијата од концентрацијата на HCl.
 $C_{\text{Fe(III)}} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 6 — Dependence of the vitesse de la réaction de la concentration d'acide chlorique. $C_{\text{Fe(III)}} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



Сл. 7 — Зависност на брзината на реакцијата од концентрацијата на H₂SO₄.
 $C_{\text{Fe(III)}} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 7 — Dependence of the vitesse de la réaction de la concentration d'acide sulfurique. $C_{\text{Fe(III)}} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

медиерен хидропероксониев јон, H_2O_2^+ , којшто поенергично може да заемнодејствува со јодидот [6]. Меѓутоа, бидејќи во реакцијата се наоѓаат и Fe(III) може да се претпостави и образување на интермедиерни хидроксилни (OH) и перхидроксилни (HO_2) радикали, при што Fe(III) образува интермедиерни повисоки валентни состојби, со што и неговата оксидациона способност е посилна.

ЗАКЛУЧОК

Испитана е можноста за определување на мали количества Fe(III) , користејќи ја реакцијата на оксидација на јодидниот јон со водороден пероксид во солно кисела и сулфурно кисела средина. Доменот на определувањата се движи од $1,0 \cdot 10^{-7}$ до $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, со максимална релативна грешка $\pm 4,8\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Калпакџијан, Т. Тодоровски, В. Вајганд, С. Вељановски, Прилози, МАНУ, — Оддел. за природно-матем. науки V, 2 (1973).
2. Т. Тодоровски, М. Калпакџијан, В. Сеистрајков, *Jenear Rundschau* 5, 275—279 (1974).
3. К. Б. Яцимирский, Г. А. Карачева, Ж. неорг. хим., 3, 352—359 (1958).
4. М. G. Ewans, N. Uri, *Trans Faraday Soc.*, 45, 224 (1949).
5. У. Шамб, Ч. Сетерфилд, Р. Вентворс, Перекис водорода, Из-ство иностр. лит., Москва (1958).
6. К. Д. Яцимирский, Л. П. Афанасиева, Ж.А.Х., 11, 319 (1956).
7. М. Калпакџијан, Докторска дисертација, Технолошки фак., Скопје (1974).

M. KALPAKĐIЈAN, T. TODOROVSKI,
R. MILOŠEVSKA, S. PETROVSKA-JOVANOVIĆ

LA DETERMINATION CINETIQUE ET CATALITIQUE DU FER DANS
UN MILIEU D'ACIDE CHLORIQUE ET SULFURIQUE PAR L'OBSERVATION
LA VITESSE DE LA REACTION PAR LA METHODE D'INTERFEROMETRIE

(R é s u m é)

On a expérimenté la possibilité de la détermination de petites quantités des ions de fer en utilisant la réaction d'oxydation de jon jodique avec H_2O_2 dans un milieu d'acide chlorique et d'acide sulfurique.

La domaine de la détermination varie de $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jusqu'à $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pour une faute relative maximum $\pm 4,8\%$.

University "Kiril i Metodij",
Faculty of Technology and Metallurgy,
Skopje — Yugoslavia