Доклады Академии наук СССР
1955. Том, 100, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. ЭПИК и Н. С. ШУБ

ФРОНТАЛЬНОЕ ТЕЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АРСЕНИТА ИОДАТОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 XI 1954)

При изучении зависимости реакции окисления арсенита иодатом от pH среды нами было замечено, что эта реакция в определенных условиях протекает весьма своеобразно. Если тщательно смешанные водные растворы иодата и мышьяковистой кислоты поместить в стеклянный сосуд и оставить его в покое, то через некоторый промежуток времени, зависящий главным образом от исходного значения pH, на поверхности раствора, сначала у самых стенок реакционного сосуда, возникает бурая окраска тонкого слоя раствора. Этот слой сразу же начинает как бы перемещаться сверху вниз с постоянной скоростью через весь объем реакционной среды, до самого дна сосуда, и там исчезает.

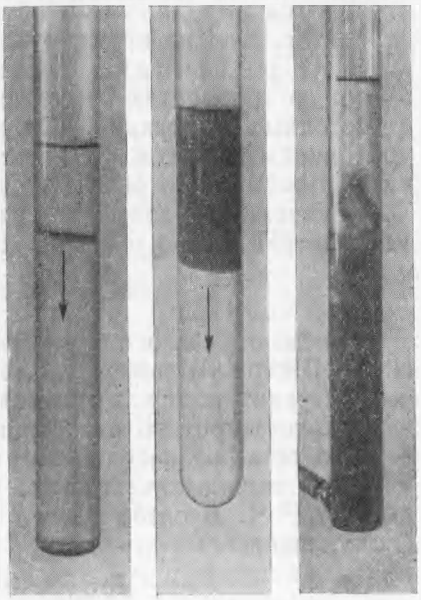


Рис. 1. *а* — фронт реакции перемещается сверху вниз; в реакционной смеси избытка иодата нет; *б* — фронт реакции перемещается сверху вниз; в реакционной смеси имеется избыток иодата; *в* — фронт реакции перемещается снизу вверх; в реакционной смеси имеется избыток иодата

Если в реакционной смеси нет избытка иодата, то выше фронта реакции (т. е. «перемещающегося» окрашенного слоя реакционной среды) раствор бесцветен (см. рис. 1,*а*), в противном же случае и он окрашен в буроватый цвет (см. рис. 1,*б*). Толщина фронта реакции (в отсутствие избытка иодата) по мере его перемещения практически не изменяется.

Экспериментально установлено, что окрашенный слой раствора фактически не перемещается. Наблюдаемый же эффект объясняется тем, что выделяющийся вначале на поверхности раствора элементарный иод в качестве промежуточного продукта реакции, не успев продиффундировать в ниже расположенный слой реакционной среды, расходуется в результате последующей частной реакции, а в соседнем нижнем слое раствора выделяются новые порции иода и т. д.

1. Фронтальность течения реакции. Результаты эксперимента показывают, что в той части раствора, через которую уже проследовал фронт реакции окисления арсе-

нита иодатом, эта реакция проходит до конца, а в остальной продолжается индукционный период, т. е. реакция протекает в самой незначительной степени.

Таким образом, несмотря на то, что условия реакционной среды во всем ее объеме (кроме пограничных слоев) совершенно одинаковы, изучаемая реакция протекает необычно, т. е. неравномерно во всей массе раствора. Практически в окислительно-восстановительный процесс вовлекается раствор последовательно, слой за слоем, подобно распространению пламени при горении пороха или газов, что и является самым существенным отличием рассматриваемой реакции от обычных реакций. О существовании такого рода течения реакций в водных растворах нам не удалось найти в литературе каких-либо сведений.

Скорость перемещения фронта реакции (представляющую собой иное понятие, чем обычная скорость химических процессов, определяемая выражением dC/dt) можно условно назвать фронтальной (или же линейной) скоростью ее. Если, например, реакционная смесь будет 0,1 *н* относительно иодата и арсенита, то при pH 3,3 и $t = 15°$ в цилиндре диаметром 12 мм фронтальная скорость реакции по направлению сверху вниз будет равна $3 \pm 0{,}1$ мм/мин. Изменение условий опыта отражается определенным образом на этой скорости, но не влияет на ее постоянство во времени при новых данных условиях.

2. О механизме реакции. Для категорических суждений о всех подробностях механизма изучаемой реакции еще не имеется достаточных оснований. Однако сопоставление некоторых, вполне достоверных фактов позволяет сделать определенные предположения, удовлетворительно объясняющие наблюдаемые явления.

Суммарный процесс без учета возникающих в результате его изменений pH можно выразить следующей схемой:

$$\text{иодат} + \text{арсенит} \quad \text{иодид} + \text{арсенат}. \qquad (1)$$

Описывая аналогичную реакцию окисления арсенита броматом, Н. А. Шилов [1] замечает, что в результате этой реакции повышается концентрация водородных ионов в реакционной среде. То же самое нами констатировано и в отношении реакции (1). Следовательно, изучаемую реакцию необходимо изображать таким уравнением, которое, хотя бы только качественно, указывало на обусловленные ею изменения pH [2–4]. В слабо кислой среде одним из таких уравнений является следующее:

$$JO_3^- + 3H_3AsO_3 = J^- + 3H_2AsO_4^- + 3H^+. \qquad (2)$$

Данные экспериментов показывают, что в действительности доля выделяющихся водородных ионов при любых значениях pH бывает меньше, нежели следует из (2). Однако во всех случаях в результате обсуждаемой реакции значение pH понижается.

Относительно промежуточных стадий этой реакции с полным основанием можно утверждать лишь то, что в качестве промежуточного продукта выделяется элементарный иод. Однако в первом приближении к действительности допустимы следующие предположения.

1) Известно, что в нейтральной и щелочной среде реакция (1) идет очень медленно, а реакция

$$J_2 + AsO_3^{3-} + H_2O = 2J^- + AsO_4^{3-} + 2H^+ \qquad (3)$$

протекает весьма быстро. В иодате, безусловно, всегда содержится некоторое, хотя бы самое незначительное, количество элементарного иода. Следовательно, неизбежна реакция (3), в результате которой

появляются ионы J^- и H^+, что при наличии иодата обусловит реакцию

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ = 3J_2 + 3H_2O, \qquad (4)$$

скорость которой увеличивается с ростом $[H^+]$. Выделяющийся по (4) иод будет питать реакцию (3) и т. д. Кроме того, известную роль может играть и явление сопряженных процессов, так что, например, реакция (4) может индуцировать реакцию (2).

2) Возможно, что сначала, хотя и медленно, протекает реакция (2), вызывающая повышение $[H^+]$ и появление ионов J^-, что создает условия для последовательных, быстро протекающих процессов (4) и (3). Таким образом, возможно, что первым импульсом для приведенной цепи реакций служит медленно протекающая общая реакция (2).

Несомненно, что после индукционного периода первой протекает реакция (4), что и дает возможность визуально наблюдать выделение свободного иода как промежуточного продукта общей реакции (2). То обстоятельство, что по мере протекания процесса толщина фронта реакции заметно не возрастает, следует объяснить тем, что в каждом тонком слое раствора, где протекают реакции (3) и (4), эти реакции взаимообусловлены: реакция (4) повышает pH, что противодействует ей, и поэтому она не может «уйти» далеко от реакции (3), которая снова понижает pH близлежащих слоев среды и тем самым способствует реакции (4). Иначе говоря, процессы (3) и (4) питают друг друга.

3. Автокатализ реакции. Выбирая данную реакцию для изучения зависимости ее от pH, авторы предполагали, что она, по аналогии с реакцией окисления арсенита броматом ([1, 3]), должна быть автокаталитической относительно H^+-ионов и системы иод — иодид.

Автокаталитичность изучаемой реакции относительно H^+ доказывается сравнительно просто: она обусловливает понижение pH, и вместе с тем при понижении pH скорость ее возрастает. Подробное освещение зависимости этой реакции от pH в данном сообщении опускаем, отмечая лишь тот факт, что при комнатной температуре и 0,1 *н* концентрации реагирующих веществ линейное распространение реакции имеет место только в случае неравенств $2{,}4 < pH < 8$. Если же $pH < 2{,}4$, то реакция протекает очень быстро и практически одновременно во всем объеме раствора, а когда $pH > 8{,}1$, то течение процесса незаметно, даже через неделю.

Значительно сложнее решается вопрос о каталитическом влиянии системы иод — иодид. Опыт показывает, что при pH 7,4 даже от прикосновения к реакционному раствору маленького кристаллика иода сразу же возникает фронт реакции, тогда как добавление и значительных количеств KJ не оказывает существенного влияния на индукционный период реакции. Из этого еще нельзя заключать, что J_2 обладает, а J^- не обладает каталитическими свойствами для изучаемой реакции. Наличие J_2 в реакционной среде обусловит быстро протекающую реакцию (3), тогда как J^- при $pH > 7$ в данном растворе не участвует ни в какой реакции, и поэтому иодид не вызывает заметного эффекта. Однако при тех значениях pH, которые обеспечивают возможность реакции (4), иодид может оказаться катализатором, так как в качестве продукта этой реакции будет выделяться иод, который обеспечит реакцию (3), понижающую значение pH. Приводимые соображения подтвердились экспериментально: при $3 < pH < 5$ иодид вызывает почти такой же эффект, как и свободный иод.

4. Место и причины возникновения фронта реакции. Если проводить эксперимент в открытом сосуде, находящемся в покое, при таких значениях pH, при которых индукционный период продолжается не менее 1 мин., то этот период заканчивается прежде

всего на поверхности раствора. Мы предположили, что причиной этого является испарение воды на внутренней поверхности стенок реакционного сосуда выше уровня раствора, где и возникает фронт реакции. Результаты наших экспериментов вполне подтвердили такое предположение: когда испарение воды в реакционном сосуде предотвращается, то индукционный период реакции значительно возрастает и притом заканчивается он почти одновременно во всем объеме реакционной среды.

5. Зависимость скорости перемещения фронта реакции от его направления. Если при эксперименте оставлять раствор в покое, то в открытом стеклянном сосуде, как уже было отмечено, индукционный период окислительно-восстановительного процесса заканчивается раньше всего на поверхности раствора, откуда фронт реакции и перемещается вниз с постоянной скоростью. Однако искусственно можно обусловить возникновение фронта этой реакции в любом месте реакционной среды.

Когда фронт реакции возникает не на поверхности раствора, то он перемещается по направлению снизу вверх со скоростью 80—169 мм/мин, т. е. в десятки раз быстрее, чем сверху вниз, причем этот фронт сильно искривляется (см. рис. 1,*в*). Отличие скоростей передвижения фронта реакции в зависимости от его направления, а также искривление этого фронта обусловливаются свободной конвекцией.

Помимо вышеописанных экспериментов, нами выполнено исследование влияния и разных других факторов на характер течения изучаемой реакции, а именно: температуры, давления, буферных смесей, концентрации реагирующих веществ и пр.

Есть основания предполагать, что и некоторые другие автокаталитические реакции в водном растворе при определенных условиях могут протекать наподобие описанной реакции.

Не касаясь в этом сообщении других аспектов возможного использования фактов, установленных в результате данного исследования, отметим, что эти факты могут служить вполне убедительной и эффектной иллюстрацией стадийности некоторых химических процессов и влияния автокатализа на скорость и характер течения таковых.

Киевский политехнический институт

Поступило
18 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, М., 1906. [2] П. А. Эпик, Сборн. научн. тр., посвящ. юбилею Киевск. политехн. инст., 1948, стр. 183. [3] П. А. Эпик, В. П. Толстиков, ЖОХ, **20**, 762 (1950). [4] П. А. Эпик, Изв. Киевск. политехн. инст., **11**, 72 (1952).