

К ВОПРОСУ О НОВОМ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДИД—БРОМИД—И ХЛОРИД—ИОНОВ

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, О. В. ЧАЩИНА, Т. В. СОНИНА, Ф. В. ДИТРИХ

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромберггом)

До сих пор нет достаточно удовлетворительных химических методов определения больших количеств ионов хлора, брома и иода при их совместном присутствии. Метод Берга [1], принятый ГОСТом, не только громоздок, но и нередко приводит к существенным ошибкам [2, 3].

В связи с этим определенным интерес представляет новый вариант титриметрического метода определения галогенов, предложенный Воробьевым [4]. По этому методу все три галогена определяются из одной навески исследуемого вещества. Иодид-ион титруется 0,1-н раствором иодата калия в сернокислой среде при концентрации серной кислоты от 0,8 до 1,3 г-экв/л в присутствии ацетона, бром титруется в том же растворе после определения иода 0,4-н раствором иодата калия при концентрации серной кислоты от 6,7 до 7,3 г-экв/л, хлор при концентрации 0,0017-н и выше определяется по Фольгарду [5] при меньших концентрациях — не фелометрически.

По словам автора, метод прост, точен и продолжительность одного определения не превышает 12—15 минут.

Из сообщения Воробьева видно, что свои выводы он делает на основании двух серий опытов. В одной серии рабочими растворами служили 0,01-н раствор иодата калия для титрования иодид-иона и 0,4-н раствор иодата для титрования бромид-иона. Смеси галогенов были составлены из равных по объему растворов 0,01-н иодистого калия, 0,2-н бромистого калия и 0,02-н хлористого калия. Во второй серии опытов рабочими растворами служили 0,1-н раствор иодата калия для титрования иодид-иона и 0,4-н иодата для титрования бромид-иона. Смеси составлены из равных по объему растворов: 0,1-н иодистого калия, 0,2-н бромистого калия и 0,1-н хлористого калия.

На основании этих опытов нельзя сказать, в каких пределах соотношений концентраций галогенов новый метод дает удовлетворительные результаты.

В литературе нет указаний о механизме взаимодействия иодид- и бромид-ионов с иодатом в водно-ацетоновой среде, нет данных о влиянии хлорид- и бромид-ионов на точность определения иода, хлорид-иона и иодацетона на точность определения брома и, наконец, бром- и иодацетона на точность определения хлора. С целью выяснения этих вопросов и было предпринято настоящее исследование.

Первая серия опытов была нами поставлена с целью проверки точности и воспроизводимости титриметрического определения иодид-иона иодатом калия в водно-ацетоновой среде при отсутствии других галогенов. В этих опытах нами использованы 0,1М растворы иодистого калия и иодноватокислого калия, приготовленные из химически чистых препаратов, химически чистая серная кислота (1:3) и очищенный двойной перегонкой ацетон. Приготовление растворов и разбавление серной кислоты производилось бидистиллатом.

В коническую колбу емкостью 250 мл пипеткой вносилось по 10 мл раствора 0,1 М иодистого калия, 20 мл воды, 15 мл ацетона и 5 мл серной кислоты (1:3). Титрование производилось 0,1 М раствором иодата калия. До конца титрования от каждой капли иодата титруемый раствор приобретал желтую окраску, исчезающую при взбалтывании за счет образования иодацетона. В эквивалентной точке желтая окраска не появляется. Титрование происходит довольно четко, конец реакции отмечается резко. Воспроизводимость хорошая. В десяти опытах, проведенных нами, на 10 мл 1 М иодистого калия каждый раз расходовалось по 4,96 мл 0,1 М иодата калия. Изменение объема иодистого калия в пределах от 10 до 30 мл при соответственном уменьшении объема воды не приводит к каким-либо заметным изменениям соотношения между растворами иодистого калия и иодата калия.

Результаты этих опытов подтверждают правильность суммарного уравнения процесса, предложенного Митчелом и Уордом [2]. Однако ошибка в этих определениях иода доходит до —0,8%. Альпине [6], получив повышенные результаты при определении хлора в присутствии бром- и иодацетона, объяснял этот факт гидролизом бром- и иодацетона. С целью проверки справедливости такого объяснения оттитрованный раствор иода был нами оставлен на 6—8 часов и затем проверен с помощью иодата калия. Однако дотитрование раствора не шло даже при значительном разбавлении его водой и нагревании до 60—80°. Этим опровергается мнение Альпине.

Вторая серия опытов была поставлена с целью проверки влияния бромистого калия на титрование иодид-иона иодатом калия. В коническую колбу пипеткой вносилось 10 мл раствора 0,1 М иодистого калия, 10 мл 0,1 М бромистого калия, 10 мл воды, 15 мл ацетона и 5 мл серной кислоты (1:3).

В десяти определениях иода при этих условиях расход 0,1 М иодата колебался в пределах 5,10—5,15 мл. Таким образом, присутствие бромистого калия приводит к повышенному расходу иодата калия примерно на 2—3%. Оттитрованный раствор после каждого часа стояния требовал на дотитрование 0,40—0,45 мл иодата калия (табл.1). На основании этих опытов приходим к выводу, что повышенный расход иодата калия на титрование иода в присутствии бромистого калия связан с обменным обратимым процессом между иодацетном и бромистым калием. Этот вывод подтверждается также тем, что чем больше относительное содержание брома в анализируемом растворе, тем больше расходуется раствора иодата калия на титрование одного и того же количества иода (табл. 2).

Таблица 1

Дополнительный расход иодата калия в зависимости от времени стояния оттитрованного раствора

Когда проведено дотитрование	Взято в мл		Расход 0,1 М иодата калия в мл	Ошибка	
	0,129М иодистого калия	0,1М бромистого калия		в мл	в проц
	10	20	7,10	0,65	10,1
После 1 часа стояния	—	—	0,45	1,10	17,0
Через 2 часа	—	—	0,45	1,55	24,0
Через ночь	—	—	0,55	2,10	32,6
Через 2 часа	—	—	0,45	2,55	39,6
Через 3 часа	—	—	0,45	3,00	46,5
Через 5,5 часов	—	—	0,40	3,40	52,7

Таблица 2

Влияние бромид-иона на титрование иодистого калия

иодистого калия, 0,1 М	Взято в мл					Расход 0,1М ио- дата ка- лия в мл	Ошибка в проц.
	бромисто- го калия, 0, М	хлористо- го калия, 0,1М	воды	серной кислоты 1:3	ацетон		
10	10	—	10	5	15	5.10	+ 2.0
10	10	—	10	5	15	5.12	+ 2.4
10	10	10	—	5	15	5.10	+ 2.0
10	15	—	5	5	15	5.19	+ 3.8
10	15	5	—	5	15	5.19	+ 3.8
10	15	5	—	5	15	5.20	+ 4.0
10	20	—	—	5	15	5.50	+10.0
10	20	—	—	5	15	5.52	+10.4

Третья серия опытов была поставлена с целью проверки влияния хлористого калия на титрование иодид-иона иодатом калия. В коническую колбу вносилось 10 мл 0,1 М иодистого калия, 10 мл 0,1 М хлористого калия, 10 мл воды, 15 мл ацетона и 5 мл серной кислоты (1:3). В десяти определениях иода при этих условиях расход иодата не отличался от расхода его при титровании иода в отсутствии других галогенов. Таким образом хлорид-ион не мешает определению иода.

Четвертая серия опытов была поставлена с целью проверки точности и воспроизводимости результатов титрования бромид-иона иодатом калия в условиях, описанных в статье Воробьева. В коническую колбу вносилось 10 мл 0,1М бромистого калия, 20 мл воды, 15 мл ацетона и 15 мл серной кислоты (2:1). Титрование проводилось 0,2 М раствором иодата калия. В этих условиях оттитровать бром никак не удавалось, так как раствор приобретал сколько-нибудь заметную окраску только при прибавлении больших порций иодата и заметить эквивалентную точку при этом титровании невозможно. Точно такой же результат получен при попытке оттитровать бромид-ион в смеси с хлористым и иодистым калием после определения иода.

Определение брома прибавлением избытка иодата калия и титрованием остатка иодистым калием удовлетворительных результатов также не дает.

Наши наблюдения за процессом оксидиметрического определения иода иодатом калия в водно-ацетоновой среде позволяют нам высказать предположение, что реакция идет в двух стадиях. В первой стадии иодистый калий окисляется и иодат калия восстанавливается до электронейтрального иода. Во второй стадии происходит окисление ацетона электронейтральным иодом до иодацетона.

Выводы

1. Проведена экспериментальная проверка титриметрического метода определения ионов хлора, брома и иода в их смеси по методике, предложенной А. С. Воробьевым. Показано, что ошибка определения иодид-иона иодатом калия в водно-ацетоновой среде при отсутствии ионов хлора и брома доходит до 0,8% в сторону меньшего расхода иодата калия. Ионы хлора заметно не влияют на ход титрования иода. Ионы брома приводят к повышенному расходу иодата калия. Бром оттитровать по предложенной методике не удается.

2. Высказаны соображения о механизме реакции взаимодействия иодид-иона с иодатом калия в водно-ацетоновой среде в присутствии сер-

ной кислоты. Повышенный расход иодата в присутствии бромид-иона, по-видимому, связан с частичной заменой иода в иодацетоне бромом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berg R., Z. Anal. Chem. **69**, 342, 368, 1926.
2. Митчел А. Д. и Уорд А. М., Новые методы количественного химического анализа, Госхимиздат, ОИТИ, стр. 45, 1933.
3. Воробьев А. С., Ж. анал. химии **2**, 96, 1947.
4. Воробьев А. С., Ж. анал. химии **12**, 395, 1957.
5. Кольтофф Н.-М. и Сендэл Е. Б., Количественный анализ, Госхимиздат, стр. 492, 1948.
6. Atkins M., J. Am. Chem. Soc. **51**, **4**, 1929.