

Institut für anorganische Chemie der Math.-Phys.-Chem.-Fakultät
Direktor: Prof. Dr. W. Hubicki

Włodzimierz HUBICKI i Jerzy MATYSIK

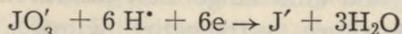
Polarographische Bestimmung des Jodations im flüssigen NH_4NO_3 -Ammoniakat

**Polarograficzne oznaczanie jonu jodanowego w ciekłym amoniakacie
azotanu amonu**

**Полярографическое определение иодат иона в жидком аммиакате
азотнокислого аммония**

In unseren früheren Arbeiten haben wir gezeigt, (1,2), dass die flüssigen Ammoniakate einiger Salze, z.B. des Ammonium-, Lithiumnitrats, bzw. des Lithium-, Natriumrhodanids infolge ihres grossen eigenen Leit- und Ionisationsvermögens als Lösungsmittel und zugleich als Grundlösungen in der Polarographie gebraucht werden können. In den vorhergehenden Veröffentlichungen haben wir auf die Möglichkeit einer polarographischen Bestimmung der Kationen, deren $E/2$ Halbwellenpunkte höhere positive Werte haben, als das Zersetzungspotential des Ammoniakats selbst (ca. $-1,2$ V), hingewiesen. In unseren weiteren Untersuchungen hat es sich herausgestellt, dass in flüssigen Ammoniakaten nicht nur Kationen, aber auch einige Anionen deutliche polarographische Stufen geben, u. a. JO'_3 und JO_3 .

In wässrigen Lösungen wurde die Reduktion des Jodations mit einer Quecksilberelektrode von Rylich (3), Kolthoff und Lingane (4, 5) untersucht. Diese Autoren haben gezeigt, dass es sich in diesem Falle um einen irreversiblen Elektrodenvorgang handelt, dessen Verlauf mit folgender Gleichung wiedergegeben werden könnte.



Diese Reaktion ist also analog der Reduktion der BrO'_3 -Ionen. In seiner Dissertation zeigte Lingane (5), dass die Steilheit der Jodstufe viel kleiner ist, als bei der Annahme einer sechselektronigen

Reduktion des JO'_3 -Ions zu erwarten sei. Er erklärte dies mit der Irreversibilität des Elektrodenprozesses. Das Reduktionspotential des Jodations bei einer Konzentration von 10^{-3} m, bestimmt mit der Tangentialmethode, weist, wie Rylich gefunden hat, je nach der Grundlösung verschiedene Werte auf.

Tabelle 1

Die Reduktionspotentiale von Jodat auf der Tropfenelektrode in verschiedenen Lösungen

Grundelektrolyt	JO'_3
0,1 N KCl, NaCl, LiCl oder K_2SO_4	-1,05
0,1 N NH_4Cl	-0,82
0,1 N CaCl_2 , BaCl_2 , oder SrCl_2	-0,85
0,001 N LaCl_3	-0,40
0,1 N KOH	-1,08
0,1 N H_2SO_4	0,13

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Abhängigkeit der Grösse des Diffusionsstromes „ i_d “ von der Konzentration der JO'_3 -Ionen im flüssigen NH_4NO_3 -Ammoniakat (Divers'sche Flüssigkeit) als Lösungsmittel, ferner die Berechnung der Menge der an der Reduktion des Jodations beteiligten Elektronen.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Apparatur und Reagenzen. Die Messungen wurden durchgeführt mittels des Polarographes von Heyrovsky V 301, eines Bleiakкумуляtors, einer Quecksilberkathode, deren Kapillare $m = 5,03$ mg Tropfen gab, während die Tropfenzeit in der Divers'schen Flüssigkeit $t = 1,5$ betrug. (Im Vergleich mit Wasser ist die Tropfenzeit im flüssigen NH_4NO_3 -Ammoniakat etwas langsamer). Die Ruheanode bildete Quecksilber mit einer Oberfläche von >1 cm^2 , die polarographischen Gefässchen waren dieselben, wie in den vorhergehenden Arbeiten. Die Divers'sche Flüssigkeit wurde hergestellt, indem man mit Ammoniak, der in mit KOH-Granullen gefüllten Gaswaschflaschen getrocknet wurde, das NH_4NO_3 sättigte, das wiederum durch mehrstündiges Trocknen in ca. 120° entwässert und eine lange Zeit hindurch im Exikator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt wurde. Die Sättigung ging bei 0°C in Jenaer Gaswaschflaschen mit Glasfilterplatten vor sich, unter dem Überdruck von ca. 10 mm Hg. Alle Messungen erfolgten bei der Temperatur des Eisbades.

Das gebrauchte KJO_3 war ein Präparat der Firma Riedel De Häen, p. a. Die KJO_3 -Lösungen in der Divers'schen Flüssigkeit stellte man auf zweierlei Weise her. In der ersten Serie (sechs verschiedene Konzentrationen) wurde die KJO_3 -Lösung im $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$ von einer Konzentration von 2,5 mg/1 mittels einer eisgekühlten Bürette in Messkölbchen à 50 ml übergeführt und darauf wurden die Kölbchen bis zum Strich mit reiner Divers'scher Flüssigkeit gefüllt. Die zweite Serie (sechs verschiedene Konzentrationen) stellte man durch Abmessen, mit einer Mikrobürette in Messkölbchen à 50 ml der wässrigen KJO_3 -Lösung von einer Konzentration von 1 mg/1 ml her. Die Kölbchen wurden darauf in einen Ofen bei 110° gestellt und nach Abdampfen des Wassers, dem das Abkühlen auf 0° folgte, bis zum Strich mit der Divers'schen Flüssigkeit gefüllt, gestopft und bis zum Auflösen des Jodats aufgeschüttelt. Beide Verfahren haben ihre Vor- und Nachteile. Die Konzentration der hergestellten Lösungen lag im Bereiche 2—56 mg/1.

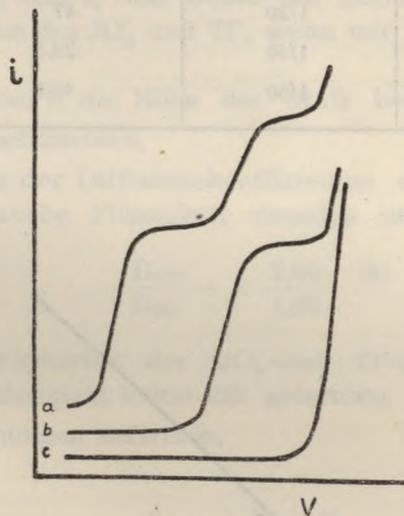


Abb. 1.

- a) Polarogramm der TI' und JO_3' enthaltenden Divers'schen Flüssigkeit.
- b) Polarogramm der nur JO_3' enthaltenden Divers'schen Flüssigkeit.
- c) Polarogramm der reinen Divers'schen Flüssigkeit.

B. Messungen. Die KJO_3 -Lösungen wurden in eisgekühlten und mit Korken verschlossenen Gefässchen polarographiert. In dem Korke wurde die Kapillarkathode angebracht. Die polarographische Stufe des JO_3 -Ions in der Divers'schen Flüssigkeit gestaltet sich in einer Weise, die für eine vielelektronige, irreversible Kathodenreduktion charakteristisch ist. Der bei der Quecksilberruheelektrode bestimmte Halbwellenpunkt betrug $-0,75$ V (Abb. 1).

Tabelle 2

Nr	C mg/l	Galvanometerempfindlichkeit	Stufenhöhe „h“ in mm	Umgerechnet auf 1/20
1	2	1/50	1,5	3,8
2	2,5	1/20	5,5	5,5
3	4	1/50	3	7,5
4	5,1	1/20	10	10
5	8	1/50	5,5	13,8
6	9,6	1/20	17,5	17,5
7	16,2	1/20	29,5	29,5
8	16	1/50	12	30
9	19	1/20	34	34
10	27,5	1/20	47	47
11	32	1/50	23,5	58,5
12	56	1/50	40,5	101,3

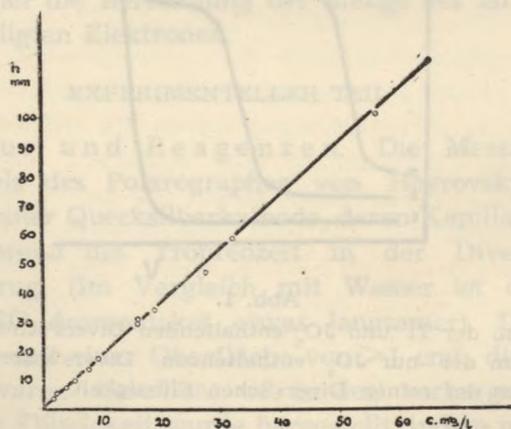


Abb. 2.

Die Polarogramme aller KJO_3 -Lösungen, also auch der mit der niedrigsten Konzentration von 2 mg/l geben gut ausgebildete Stufen. Die Höhe der Stufen und ihre Abhängigkeit von der Konzentration gibt die Tab. 2, wie auch die Abb. 2 wieder.

Aus der Abb. 2 ergibt sich, das die Abhängigkeit der Konzentration des JO'_3 von der Stufenhöhe „h“ im Bereich der angewandten Konzentration für eine lineare gehalten werden kann.

Wenn wir, uns auf die umgebildete Gleichung von Ilkovič stützend,

$$n_1 = \frac{i_1}{605 \text{ m}^{2/3} \text{ t}^{1/6} \text{ C}_1 \text{ D}_1^{1/2}}$$

und

$$n_2 = \frac{i_2}{605 \text{ m}^{2/3} \text{ t}^{1/6} \text{ C}_2 \text{ D}_2^{1/2}}$$

annehmen, wobei n_1 die Menge der an der JO'_3 -Reduktion beteiligten Elektronen angibt, c_1 die Konzentration der JO'_3 -Ionen, D_1 den Diffusionskoeffizienten dieser Ionen, n_2 die Menge der an der Tl' -Reduktion beteiligten Elektronen, c_2 die Konzentration der Tl' -Ionen, D_2 ihren Diffusionskoeffizienten, i_1 und i_2 die Werte des Diffusionsstromes für gegebene Konzentrationen des JO'_3 und Tl' , wenn wir ferner annehmen, dass

a) $n_2 = 1$

b) $i_d = a \cdot h$, wobei h die Höhe der Stufe bedeutet, dagegen a den Proportionskoeffizienten,

c) das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Tl' - und JO'_3 -Ionen für die Divers'sche Flüssigkeit dasselbe ist, wie für das Wasser

$$\frac{D_{\text{Tl}'}}{D_{\text{JO}'_3}} = \frac{2,00}{1,09} \quad (6)$$

d) beim polarographieren der JO'_3 - und Tl' -Lösungen in der Divers'schen Flüssigkeit keine mit getarnten Grenzströmen verbundene Erscheinungen auftreten, erhalten wir:

$$n_1 = \frac{h_1 c_2}{h_2 c_1} \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{1/2}$$

Wenn wir in diese Gleichung die in den Messungen der drei Lösungen mit bekannter Tl' — und JO'_3 -Ionenkonzentration erhaltenen Werte einsetzen, beträgt der Wert für $n_1 = 5,13 \pm 10\%$.

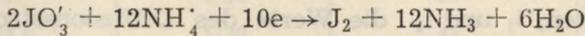
Das Ergebnis wäre einigermaßen übereinstimmend mit dem Ergebnis von Lingane (6, 8), das er für wässrige Jodatlösungen erhalten hatte. (Seine Arbeit ist uns leider nicht zugänglich, sie ist uns nur aus kurzer Notiz bekannt).

Wenn im Falle von wässrigen Lösungen angenommen werden kann, dass an der Reduktion von JO'_3 sechs Elektronen teilnehmen, obwohl die

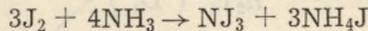
Tabelle 3

Nr	Galvanometerempfindlichkeit	JO ₃ '		TI·		n	
		C · 10 ⁻⁴ mol/l	h (mm)	C · 10 ⁻⁴ mol/l	h (mm)		
1	1/50	3,00	33,5	13,81	40,5	5,17	—
2	1/50	2,76	29,5	17,73	50,5	5,11	—
3	1/50	2,27	28,5	17,65	48,0	5,10	—

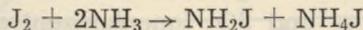
Messungen auf eine geringere Menge der Elektronen hinweisen, so könnte man im Falle von JO₃'-Ionenreduktion in der Divers'schen Flüssigkeit als Lösungsmittel evtl. eine fünfelektronige Reduktion annehmen.



Es muss beachtet werden, dass sich Jod im flüssigen Ammoniumnitrat-ammoniakat auflöst. Dass die Löslichkeit des Jods in der Divers'schen Flüssigkeit verhältnismässig gross ist, konnten wir uns überzeugen, indem wir das Jod in einer CCl₄-Lösung unter ständigem Rühren in das NH₄NO₃ · nNH₃ tropfenweise eingeführten. CCl₄ vermischt sich mit der Divers'schen Flüssigkeit nicht und bildet zwei Schichten. Das Jod geht bei derartigem Verfahren von der CCl₄-Schicht in die des flüssigen Ammoniakats, wobei das letztere anfangs farblos bleibt. Wenn die Menge der eingetropften J₂-Lösung grösser wird, färbt sich die Divers'sche Flüssigkeit anfangs gelb, dann wird sie brauner und endlich erhalten wir einen braunen Niederschlag. Es ist gut möglich, dass in dieser Reaktion zuerst die von Bineau (9) angegebene J₂N₃H₉ (J₂ · 3NH₃) oder ihr analoge Verbindung entsteht, oder auch dass die Reaktion zwischen dem Jod und dem flüssigen Ammoniumnitratammoniakat nach der Gleichung verläuft:



oder



Die Entstehung von NH₂J könnte zur Folge die Entstehung von N₂H₄ · HJ haben, was aber bei den farblosen Jod-Lösungen in der Divers'schen Flüssigkeit nicht festgestellt wurde. NH₂J zersetzt sich sicherlich weiter auch unter Ausscheidung von NJ₃ und NH₄J.

Die Polarogramme der farblosen Jod-Lösungen waren im Bereich von -0,2 bis -1,2 V von den Polarogrammen der reinen Flüssigkeit nicht verschieden. Bei einer anodisch-kathodischen Messung kann man

die Existenz einer Stufe feststellen, die auf die Anwesenheit einer der besprochenen Verbindungen, oder ihres Zersetzungsproduktes hinweisen dürfte.

Das JO'_4 -Ion gibt eine polarographische Stufe, die der des JO'_3 -Ions ähnlich ist, wobei der Halbwellenpunkt nur um ca. $-0,04$ V verschieden ist. Weitere Untersuchungen sind im Gang.

L I T E R A T U R

1. W. Hubicki, J. Matysik, Ann. Univ. MCS, Sec. AA vol. IX (1954).
2. W. Hubicki: Ann. Univ. UMCS, Sec. AA, vol. X 43, 1955.
3. Rylich: Collection Czechoslov. Chem. Commun. 7, 288 (1935).
4. J. M. Kolthoff, J. J. Lingane: Chem. Rev. 24, 1—94 (1939).
5. J. J. Lingane, J. M. Kolthoff: J. Am. Chem. Soc. 61, 825 (1939)
6. J. M. Kolthoff, J. J. Lingane: Polarography, N. Y: 1946, s. 45.
7. W. Kemula, Z. Grabowski: Roczn. Chem. 26, 266 (1952)
8. J. J. Lingane: Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1938.
9. A. Bineau: Ann. Chim. Phys. 67, 288 (1838).

S T R E S Z C Z E N I E

Badano polarograficznie roztwór jodanu w ciekłym amoniakacie azotanu amonu. Znaleziono liniową zależność wysokości fali od stężenia. $E/2$ względem anody rtęciowej wynosił $-0,75$ V. Wysokość fali była zbyt niska jak na redukcję sześćo-elektronową. Podano próbę wyjaśnienia tego zjawiska przez założenie powstawania związków jodu z azotem.

P E Z J O M E

Полярграфически исследовано раствор иодата калия в жидком аммиаке азотнокислого аммония. Найдено линейную зависимость высоты волны от концентрации. $E/2$ относительно ртутной аноды равняется $0,75$. Для восстановления шести-электронного, высота волны оказалась слишком низкой. Сделано попытку выяснить это явление исходя из создания соединений иода с азотом.

