

REAKTIONEN IN GESCHMOLZENEN SALZEN I.  
 REAKTION VON JODATIONEN MIT JODIDIONEN  
 IM EUTEKTISCHEN GEMISCH VON LiCl-KCl

P. PACÁK, I. SLÁMA und I. HORSÁK

*Institut für anorganische Chemie,  
 Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 160 00 Prag 6*

Eingegangen am 24. Oktober 1971

Wie festgestellt wurde, entsteht bei der Jodidionenoxydation mit Jodat in der Schmelze von Lithium- und Kaliumchlorid als Produkt das wenig lösliche Lithiumhexoxoperjodat. Die Versuchsergebnisse wurden mit der kinetischen Gleichung korreliert und es wurde der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Die Untersuchung von Jodverbindungen in Schmelzen von Alkalichloriden war bisher Gegenstand nur weniger Arbeiten. Von Leroy<sup>1</sup> wurden die qualitativen Erkenntnisse hinsichtlich gegenseitiger Reaktionen von Verbindungen verschiedener Oxydationsstufen des Jods und von Reaktionen der Jodidionen mit Sauerstoff in der eutektischen Schmelze von Lithium- und Kaliumchlorid bei 450°C zusammengefaßt und ergänzt.

Die in dieser Arbeit behandelte Reaktion von Jodat mit Jodidionen verläuft nach Leroy bei niedriger Sauerstoffionenkonzentration ( $pO^{2-} = 2 = -\log [O^{2-}]$ ) unter Entstehen von Jod und Sauerstoffionen auf Grund der Reaktion:  $JO_3^- + 5 J^- \rightleftharpoons 3 J_2 + 3 O^{2-}$ . Bei höheren Sauerstoffionenkonzentrationen ( $pO^{2-} = 1$ ) verläuft die in umgekehrter Richtung wirkende Reaktion, wie im weiteren angeführt wird, zum Teil in Widerspruch zu unseren Ergebnissen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Apparatur, verwendete Substanzen und analytische Methode.* Sämtliche Versuche wurden in geöffneten 8 cm Quarzreagenzröhrchen mit einem Durchmesser von 3,5 cm durchgeführt. Das Reagenzröhrchen mit der Schmelze war im thermostatisierten Bad mit geschmolzenem Alkalinitrat untergebracht. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Proportionaltemperaturregulators mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5^\circ C$  aufrecht erhalten. Mittels eines bis auf den Boden des Reagenzglas versenkten Quarzröhrchens mit einem Durchmesser von 4 mm wurde der einer Stahlflasche entnommene Stickstoff, der mittels Durchperlens mit einer Chrom(II)-chloridlösung von Sauerstoff befreit und erst mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Kaliumhydroxid getrocknet wurde, in die Schmelze eingeleitet.

Das Lithium- und Kaliumchlorid-Eutektikum wurde aus Chemikalien (Merck), die durch Zugabe von Kaliumperchlorat (ca. 0,5 g auf 100 g Eutektikum) bei Temperaturen um 500°C

bei gleichzeitigem, einstündigem Durchperlen mit Sauerstoff von organischen Verunreinigungen befreit waren, hergestellt. Das zweimal aus Wasser umkristallisierte Kaliumjodid und Kaliumjodat p.a. wurde bei 110°C getrocknet. Die Proben der Schmelze wurden in entsprechenden Zeitintervallen mittels Quarzpipette entnommen und in mit Polyäthylenstopfen verschlossenen Flaschen im Exsikkator mit Phosphorpentoxid aufbewahrt.

In jeder Probe wurde der Jodat- und Hexoxoperjodatgehalt folgendermaßen bestimmt: Die Proben wurden nach dem Wägen in Wasser gelöst, worauf nach Zugabe von annähernd 1 g Natriumhydrogencarbonat das durch Reaktion des Jodats ausgeschiedene Jod mit Natriumarsenit titriert wurde. Dann wurde die Probe mit Chlorwasserstoffsäure in der Verdünnung 1 : 1 angesäuert und das bei der Reaktion des Jodats mit Jodid ausgeschiedene Jod wurde mit einer Thio-sulfatlösung titriert. Die Jodide wurden mit Rücksicht auf ihren großen Überschub in der Schmelze nicht bestimmt.

Die Versuche wurden im Konzentrationsbereich von 2,3 bis  $14,1 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{kg}^{-1}$  Jodationen und 0,18 bis  $1,5$  mol  $\text{kg}^{-1}$  Jodidionen durchgeführt. Die Stickstoffströmungsgeschwindigkeit betrug in der Mehrzahl der Fälle  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs wurde in Grenzen von  $39 - 1750 \text{ ml min}^{-1}$  überprüft. Die Gesamtmasse der Schmelze belief sich stets auf 30 g. Sämtliche Konzentrationen sind in Einheiten von mol-Ionen auf 1000 g Schmelze angeführt.

*Arbeitsgang.* Die Reaktion der Jodat- mit Jodidionen wurde so durchgeführt, daß in das geschmolzene, vorher ein halbe Stunde mit Stickstoff durchperlte Lithium- und Kaliumchlorid-Eutektikum Kaliumjodid mit einer Konzentration von  $1,5 \text{ mol kg}^{-1}$  zugegeben wurde, insofern die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Jodidkonzentration nicht untersucht wurde. Nach Lösen des Kaliumjodids ist die Schmelze farblos. Nach Kalium-Jodatzugabe begann Jod frei zu werden, die Lösung wurde braun und nach nicht ganz zwei Minuten begann sich im Reagenzglas ein Niederschlag zu bilden. Während des gesamten Versuches wurde die Schmelze von Stickstoff durchperlt. Die Schmelze entfärbte sich sukzessive und nach Beendigung des Versuches (d.i. nach ca. 20 min) war sie farblos mit weißem Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure jedoch löslich ist und mit Kaliumjodid unter Jodbildung reagiert. Es wurde die durch die Reaktion dieses Niederschlags mit Kaliumjodid im sauren und neutralen Medium freigewordene Jodmenge, die Menge der zum Lösen der isolierten Verbindung erforderlichen Säure, desweiteren die Jodgesamtmenge in der Verbindung nach Reduktion mit Sulfid zu Jodid und schließlich der Lithium-, bzw. Kaliumgehalt (beim LiCl durch Wägen und mittels Flammenphotometers, wo die Kaliumabwesenheit in der Probe nachgewiesen wurde), bestimmt. Die gewonnenen Ergebnisse wurden von uns mit verschiedenen, in Verbindung mit Kalium- oder Lithium in Betracht kommenden Typen von Verbindungen der Jodoxoanionen verglichen. Mit Hilfe des Zeiss-Spektrophotometers UR 20 wurde das Infrarotspektrum der Verbindung in Nujol gemessen. Aus der bei der Reaktion mit Kaliumjodid im sauren Medium freigewordenen Jodmenge und aus dem in der Verbindung anwesenden Gesamtjodgehalt wurde von uns die Oxydationsstufe des Jods berechnet.

Wie die Ergebnisse sämtlicher Analysen eindeutig zeigen, handelt es sich bei der analysierten Verbindung um Lithiumhexoxoperjodat. Ebenso entsprechen die Wellenzahlen der Pike am Infrarotspektrum der Verbindung den für Hexoxoperjodat in der Literatur<sup>2</sup> angeführten Wellenzahlen.

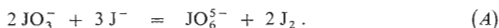
Desweiteren wurde die bei der Reaktion des Jodats mit Jodid im eutektischen Gemisch von Lithiumchlorid-Kaliumchlorid freigewordene Gesamtjodmenge bestimmt. Das freigewordene Jod wurde in die Kaliumjodidlösung absorbiert und der Teil des Jods, der bereits im Ableitungsrohr kondensierte, wurde nach Beendigung des Versuches wieder mit einer Kaliumjodidlösung ausgewaschen. Der Gesamtjodgehalt wurde dann durch Titration mit Thio-sulfatlösung bestimmt. Nach Beendigung des Versuches wurden im Rückstand der Schmelze der Jodat- und Hexoxoperjodatgehalt bestimmt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie aus der Untersuchung der bei der Reaktion der Jodat- mit den Jodidionen herrschenden Kinetik von uns festgestellt wurde, verläuft die Reaktion praktisch bis zum Verschwinden der Jodationen. Es handelt sich mit Bezug auf die Jodatkonzentration um eine Reaktion erster Ordnung und mit Bezug auf die Jodidionenkonzentration um eine Reaktion der 1,5ten Ordnung. Durch den während der Reaktion in die Schmelze zugegebenen Jodüberschuß wird die Reaktion, ebenso wie durch die Sauerstoffionen, die bei Reaktionsbeginn in Form von durch Zersetzung von Natriumperoxid hergestelltem Natriumoxid in Konzentrationen von  $0-10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$  zugegeben wurden, nicht beeinflusst.

Wie von uns aus der Bestimmung der entstandenen Gesamtjodmenge festgestellt wurde, beläuft sich das Verhältnis der Stoffmenge der Jodatabnahme zum entstandenen Jod auf 1 : 1, das Verhältnis der Stoffmenge der Jodatabnahme zum entstandenen Hexoxoperjodat auf 2 : 1.

Die Reaktion der Jodationen mit Jodidionen verläuft also nach der Gleichung



In Abb. 1 sind die Abhängigkeiten der Logarithmen der augenblicklichen Konzentration der Jodationen von der Zeit angeführt. Die Richtungskoeffizienten dieser Gleichungen, die in Abhängigkeit von der Jodidkonzentration, potenziert auf  $3/2$ , aufgetragen sind, liegen wiederum auf der Geraden.

Die Versuchsergebnisse entsprechen der einfachen Beziehung zwischen der Geschwindigkeit des Anwachsens der Jodatkonzentration und der Konzentration der

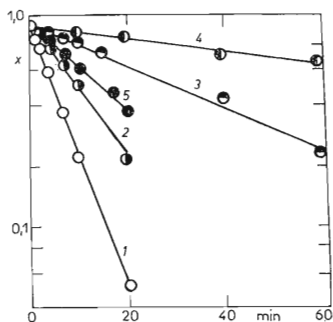


ABB. 1

Abhängigkeit des Logarithmus der augenblicklichen Konzentrationen von Jodat von der Zeit bei seiner Reaktion mit Jodidionen  
Stickstoffströmung 100 ml/min; 408°C;  
 $[\text{J}^-]_{\text{ber}}$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) 1 1,48, 2 1,0, 3 0,5,  
4 0,18, 5 0,75.  $x = [\text{JO}_3^-]$  in der Zeit  
 $t/[\text{JO}_3^-]_{\text{ber}}$ .

beteiligten Substanzen. Die Änderung der Jodatkonzentration in der Minute wird durch

$$r = -d[\text{JO}_3^-]/dt = B[\text{JO}_3^-][\text{J}^-]^{3/2} \quad (1)$$

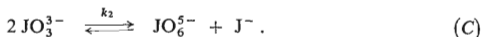
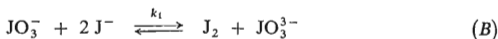
ausgedrückt. Die Werte der aus der Gleichung (1) mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate mittels eines automatischen Rechners berechneten Konstanten  $B$  sind in Tabelle I angeführt. Der aus den ersten 9 Versuchen in Tabelle I bei 410°C berechnete Mittelwert beträgt  $7,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{3/2} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  mit der Standardabweichung  $\pm 1,1 \cdot 10^{-2}$  (14 Rel.%). Aus der Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $B$  ergibt sich Aktivierungsenergie 5,7 kcal/mol. Die Konstante  $B$  ist gleichfalls von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs abhängig, und zwar nach der empirischen Beziehung

$$1/B = A(1/G) + C, \quad (2)$$

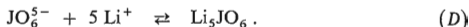
wo  $A$  und  $C$  empirische Konstanten und  $G$  die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs in Molen in der Minute bezeichnen.

Wie aus der Abhängigkeit der Konstanten  $B$  von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs geschlossen werden kann, wird die Reaktionsgeschwindigkeit wahrscheinlich durch die Joddesorption aus der Oberfläche der Zwischenphasengrenze Schmelze-Gas gelenkt. Wenn es sich vielleicht um den Einfluß des Jodpartialdruckes von der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion handelte, dann sollte in der Konstanten  $B$  die Konzentration des gelösten Jods, die der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs umgekehrt proportional ist, einbezogen werden. Die Konstante  $B$  sollte dann der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs direkt oder umgekehrt proportional sein. Der aus der Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $B$  ausgedrückte verhältnismäßig niedrige Wert der Aktivierungsenergie deutet darauf hin, daß bei der Reaktion der Jodat- und Jodidionen der Leitvorgang nicht in der chemischen Reaktion zu erblicken ist.

Durch Zusammenfassen der Versuchsergebnisse kamen wir zu dem Schluß, daß die Reaktion von Jodat- und Jodidionen wahrscheinlich in zwei, bzw. drei hintereinander folgenden Gleichgewichtsreaktionen (B) bis (D) verläuft. In der ersten Stufe geht es offensichtlich um die Reaktion des Jodats mit Jodiden unter Entstehen von Jod und dem Orthojodion (B), daß weiter zu dem Hexoxoperjodat- und Jodidion (C) disproportioniert.



Das Hexoxoperjodation bildet mit Lithiumionen, die im Überschuß zugegen sind, nichtlösliches Hexoxoperjodat



Die Gesamtgeschwindigkeit des Anwachsens der Jodatkonzentration wird wahrscheinlich durch die Gleichung, die für die Desorption aus der von Astarita<sup>3</sup> und Kodejš<sup>4</sup> angeführten Gleichung umgeformt wurde, gelenkt.

$$r = (k_L^0 \cdot F \cdot \rho/m)([J_2]_t - [J_2]_r), \quad (3)$$

wo  $k_L^0$  den Koeffizienten des Massenübergangs in  $\text{cm min}^{-1}$ ,  $r$  die Geschwindigkeit des Anwachsens der Jodatkonzentration in Molen auf 1000 g Schmelze in der Minute,  $[J_2]_r$  die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Jods in der Schmelze in Molen

TABELLE I

Geschwindigkeitskonstante  $B$  für die Reaktion von Jodationen mit Jodidionen bei 410°C nach Gleichung (1)

$[\text{JO}_3^-]_{\text{ber.}} \cdot 10^2$ mol $\text{kg}^{-1}$	$[\text{J}^-]_{\text{ber.}}$ mol $\text{kg}^{-1}$	$B$ $\text{mol}^{-2} \text{kg}^2 \text{min}^{-1}$	Bedingungen
14,1	1,5	0,063 <sup>a</sup>	
7,51	1,5	0,090 <sup>a</sup>	
7,47	1,48	0,083 <sup>a</sup>	
7,11	1,45	0,074 <sup>a</sup>	
7,5	1,5	0,086 <sup>a</sup>	
3,57	1,51	0,094 <sup>a</sup>	
3,40	1,5	0,071 <sup>a</sup>	
2,3	1,5	0,061 <sup>a</sup>	
3,57	1,51	0,071 <sup>a</sup>	
7,22	1,5	0,064 <sup>a</sup>	in Gegenwart von CO <sub>2</sub>
7,24	1,0	0,072 <sup>a</sup>	
3,70	0,75	0,089 <sup>a</sup>	
6,75	0,5	0,065 <sup>a</sup>	
7,43	0,18	0,090 <sup>a</sup>	
7,0	1,5	0,104	Strömung 192 ml/min
7,03	1,5	0,046	Strömung 39 ml/min
7,1	1,5	0,153	Strömung 1750 ml/min
7,06	1,5	0,068	Mischen 6 Umdr./s N <sub>2</sub> über der Schmelze
7,1	1,5	0,099	Mischen 31 Umdr./s N <sub>2</sub> über der Schmelze
7,08	1,5	0,031	ohne Mischen, N <sub>2</sub> über der Schmelze
7,0	1,5	0,076	Jodzugabe in die Schmelze
7,2b	1,52	0,097	Strömung 100 ml/min
7,2c	1,51	0,116	

<sup>a</sup> Strömungsgeschwindigkeit 100 ml N<sub>2</sub>/min; <sup>b</sup> 452°C; <sup>c</sup> 480°C.

auf 1000 g Schmelze,  $[J_2]_f$  die Jodkonzentration auf der Zwischenphasengrenzfläche in gleichen Einheiten,  $F$  die Gesamtoberfläche in  $\text{cm}^2$ ,  $m$  die Gesamtmasse der Schmelze in Gramm und  $\rho$  ihre Dichte in  $\text{g cm}^{-3}$  bezeichnen.

Die Gesamtfläche der Schmelze ist, wie aus der nachfolgenden Erwägung hervorgeht, proportional der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs.

Wenn das Gas in die Schmelze eintritt, dann weisen die gebildeten Blasen annähernd die gleichen Verhältnisse wie beim gegebenen Durchperlungsrohrdurchmesser und der gegebenen Temperatur auf. Die durchschnittliche Blasenoberfläche beträgt  $a$  [ $\text{cm}^2$ ] und im beliebigen Zeitintervall bei gegebener Strömung und gegebener Säulenhöhe der Schmelze sind  $n$  Blasen in Kontakt mit der Schmelze. Die Gesamtfläche an der Zwischenphasengrenze beläuft sich auf  $F = n \cdot a$  [ $\text{cm}^2$ ] in beliebiger Zeit während des Versuchs. Die Zahl der Blasen  $n$  ist im untersuchten Bereich der Strömungsgeschwindigkeiten proportional der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs  $G$ . Dann gilt für die Zwischenphasengrenzfläche

$$F = \alpha \cdot G \cdot a + Q, \quad (4)$$

wo  $\alpha$  den Proportionalitätskoeffizienten, der von der Säulenhöhe der Schmelze mit dem Ausmaß  $\text{min mol}^{-1}$  abhängig ist,  $G$  die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs und  $Q$  die obere Fläche der Schmelze im Reagenzglas bedeuten. Wir setzen voraus, daß sich die obere Fläche der Schmelze gegenüber der Oberfläche der Blasen nicht geltend macht, weshalb wir sie in der Gleichung (4) vernachlässigen.

Das in allen Fällen 30 g betragende Gewicht der Schmelze kann in Gleichung (4) in die Konstante, wie auch Dichte und Oberfläche der Blase einbezogen werden; Die Gleichung (3) hat dann die Form

$$r = k' \cdot G ([J_2]_f - [J_2]_f), \quad (5)$$

wo

$$k' = (\alpha \cdot k_L^0 \cdot a \cdot \rho) / m. \quad (6)$$

Die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Jods kann mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten durch die Reaktion (B) und (C) ausgedrückt werden:

$$K_1 = [J_2]_f [JO_2^{3-}] / [JO_3^-] [J^-]^2 \quad \text{und} \quad K_2 = [JO_6^{5-}] [J^-] / [JO_3^{3-}]^2.$$

Für die Gleichgewichtskonstante des gelösten Jods erhält man dann die Beziehung

$$[J_2] = k'' \cdot [JO_3^-] [J^-]^{3/2}, \quad (7)$$

wo

$$k'' = K_1 K_2^{1/2} / [JO_6^{5-}]^{1/2}.$$

Die Konzentration der Hexoxoperjodationen kann auch mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes des Lithiumhexoxoperjodats  $K_s(\text{Li}_5\text{JO}_6)$  ausgedrückt werden.

Durch Einsetzen der Gleichgewichtskonzentration des gelösten Jods aus der Gleichung (7) in die Gleichung (5) erhält man den Ausdruck für die Anstiegsgeschwindigkeit der Jodatkonzentration in der Form

$$r = k' \cdot G(k''[\text{JO}_3^-][\text{J}^-]^{3/2} - [\text{J}_2]_f). \quad (8)$$

Die Konzentration des Jods an der Zwischenphasengrenzfläche Schmelze-Gas ist bei der Desorption proportional der Geschwindigkeit des Anwachsens der Jodatkonzentration

$$[\text{J}_2]_f = D \cdot r, \quad (9)$$

wobei die Proportionalitätskonstante  $D$  ein Zeitausmaß hat. Durch Verbinden der Gleichung (8) und (9) ergibt sich der Endausdruck für die Anstiegsgeschwindigkeit der Jodatkonzentration

$$r = B[\text{JO}_3^-][\text{J}^-]^{3/2}, \quad (10)$$

wo

$$B = k'k''G/(1 + k'DG). \quad (11)$$

Die Konstante ist demnach von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs abhängig und durch Linearisieren der Beziehung (11) ergibt sich

$$1/B = (1/k'k'') \cdot 1/G + D/k''. \quad (12)$$

Wie aus dem Vergleich der empirischen, auf Grund der Versuchsergebnisse zusammengestellten Gleichungen (1) und (2) mit den Gleichungen (10) und (12) ersichtlich ist, sind sie identisch. Die empirische Konstante ( $A$ ) aus Gleichung (2) ist gleich  $1/k'k''$  und die Konstante  $C$  ist gleich  $D/k''$ . Die Werte der einzelnen Konstanten können nicht ermittelt werden, nichtsdestoweniger entspricht der vorgeschlagene Mechanismus den festgestellten Versuchangaben<sup>5</sup>.

Wir prüften auch, wie die Reaktion des Jodats mit Jodiden in der Schmelze verläuft, wo Lithiumionen nicht zugegen sind (z.B. das eutektische Gemisch von Natrium- und Kaliumnitrat). Auf Grund unserer Feststellung verläuft die Reaktion mit unglaublich niedriger Geschwindigkeit. Wahrscheinlich ist das Gleichgewicht der Reaktion (C) zufolge des Überschusses an Hexoxoperiodationen, die durch den Einfluß der Lithiumionen nicht beseitigt wurden, stark nach links verschoben. Dies spiegelt sich auch auf der vorhergehenden Gleichgewichtsreaktion (B) wider, so daß die Gesamtreaktion einen stabilisierten Zustand erreicht. Sowie der Jodat- und Jodidionen enthaltenden eutektischen Schmelze von Natrium- und Kaliumnitrationen noch Lithiumionen (z.B. in Form von Lithiumnitrat) zugegeben werden, beginnt die Reaktion unter Freiwerden von Jod und Niederschlagsbildung augenblicklich zu verlaufen.

*Abschließend sprechen wir Frau H. Oesterreicherová für die technische Mitarbeit unseren Dank aus.*

## LITERATUR

1. Leroy M.: Bull. Soc. Chim. France 1962, 968.
2. Siebert J.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 303, 162 (1960).
3. Astarita G.: *Mass Transfer with Chemical Reaction*, S. 25. Elsevier, Amsterdam 1967.
4. Kodejš Z.: *Dissertation* 1971. Institut für anorganische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag.
5. Pacák P., Sláma I.: diese Zeitschrift, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.