

REAKTIONEN IN GESCHMOLZENEN SALZEN II.*

OXYDATION VON JODIDIONEN MIT HILFE
VON MOLEKULARSAUERSTOFF UND REAKTION
VON LITHIUMHEXOXOPERJODAT MIT JODIDIONEN UND
MIT KOHLENDIOXID IM EUTEKTISCHEN GEMISCH
VON LITHIUM- UND KALIUMCHLORID

P. PACÁK und I. SLÁMA

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

Eingegangen am 24. Oktober 1971

Wie festgestellt wurde, entsteht bei der Oxydation von Jodid mit Sauerstoff in einer eutektischen LiCl-KCl-Schmelze neben Jod auch Lithiumhexoxoperjodat. Die Geschwindigkeit der Abnahme der Jodidkonzentration ist direkt proportional seiner Konzentration und der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck. Auf Grund von Versuchsdaten wurde die kinetische Gleichung abgeleitet und der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Hexoxoperjodat reagiert in der Schmelze mit Jodiden in Gegenwart von Kohlendioxid zu Jod und Carbonat. Es wurde die kinetische Gleichung abgeleitet und der wahrscheinliche Mechanismus dieser Reaktion vorgeschlagen.

Die Oxydation von Jodidionen mittels Molekularsauerstoffs in wäßrigen Lösungen wurde von einer Reihe von Autoren¹⁻⁵ untersucht. In fast sämtlichen Arbeiten wird die Oxydation des Jodwasserstoffs behandelt und namentlich die Einflüsse der im Medium beobachteten Azidität auf die Oxydationsgeschwindigkeit werden überprüft.

Insofern es sich um Schmelzen handelt, wurden von Leroy⁶ die Redoxreaktionen des Jods in verschiedenen Oxydationszuständen, unter ihnen auch die Oxydation der Jodidionen mittels Sauerstoffs im eutektischen Gemisch von Lithium- und Kaliumchlorid bei 450°C untersucht.

Die Zersetzungsvorgänge verschiedener Hexoxoperjodatsalze, unter ihnen auch das sehr wärmebeständige Lithiumhexoxoperjodat, wurden von Hessaby und Souchay⁷ und vor kurzem auch von Drátovský⁸⁻¹² untersucht, mit den chemischen Reaktionen dieser Verbindung hat sich jedoch niemand eingehender beschäftigt.

* I. Mitteilung: diese Zeitschrift 38, 2347 (1973).

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparatur, Chemikalien und analytische Methoden waren die gleichen wie in der Arbeit¹³. Bei der Bestimmung der Sauerstoffionen- und Jodidionenkonzentration wurde die Probe der Schmelze nach dem Lösen mit einer bekannten Menge Chlorwasserstoffsäuremaßlösung angesäuert, worauf das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert wurde. Nach Zugabe von Methylrot zur farblosen Lösung wurde die nicht verbrauchte Säure mit Lauge titriert. Schließlich wurden die Jodide argentometrisch mit potentiometrischer Indikation titriert.

Die Jodidoxydation wurde in Konzentrationsbereichen von 0,9–2,4 mol Kaliumjodid auf 1000 g Schmelze bei Sauerstoffpartialdrücken von 0,2–1,0 atm und einer Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 25–1800 ml min⁻¹ untersucht.

Die Reaktion des Lithiumhexoxoperjodats mit Jodidionen in Gegenwart von Kohlendioxid wurde mit Hilfe einer in unserem Laboratorium entwickelten spektrophotometrischen Apparatur zur Bestimmung gasförmigen Jods untersucht. Es wurde die Geschwindigkeit des freigewordenen Jods gemessen. Die Probenahme aus der Schmelze zur Untersuchung der Geschwindigkeit dieser Reaktion war nicht vollständig korrekt, da die Schmelze während der gesamten Versuchsdauer heterogen ist. Der Bestimmungsfehler der Hexoxoperjodatkonzentration in der Schmelze mittels dieser Methode bewegt sich um 15 Rel. %.

Die Versuche wurden in einem, in einem Glasmantel mit Schliff untergebrachten Quarzreagenzgefäß durchgeführt, wobei durch den Schliff ein 2 mm-Rohr zum Boden des Quarzreagenzgefäßes lief (Abb. 1). Das ganze System war in einem erhitzten Messingblock eingesetzt, wo die Temperatur mit Hilfe eines Proportionaltemperaturregulators mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5^\circ\text{C}$ aufrechterhalten wurde. Die Schmelze wurde von Kohlendioxid bei bestimmtem Partialdruck und bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit durchperlt. Die Stoffmenge des während der Reaktion in der Minute freigewordenen Jods wurde mit Hilfe der Lichtabsorption bei der Wellenlänge von 540 nm gemessen und automatisch mittels des Schreibers EZ 2 (Fa. Laboratorní přístroje) registriert. Die Geschwindigkeitswerte wurden aus dem Messen der Fläche unter der Kurve mit Hilfe des Eichdiagramms bestimmt. Das Eichdiagramm wurde von uns so konstruiert, daß bekannte Einwaagen des festen resublimierten Jods in das Quarzreagenzgefäß bis in die Höhe der auf die Temperatur von 200°C erhitzten, weiter oben beschriebenen Apparatur eingelegt wurden, worauf die der Jodsublimation entsprechende Kurve bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit des Gases registriert wurde. Die Fläche unter der Kurve wurde durch Wägen bestimmt und die Gewichtswerte wurden auf die Gerade der Schreiberskala umgerechnet. Dieser Wert wurde dann in das Eichdiagramm gegen die auf die Stoffmenge umgerechnete Jodeinwaage aufgetragen. Für jede Gasströmungsgeschwindigkeit, die von uns bei der Verfolgung der Reaktion verwendet wurde, wurden besondere Eichkurven konstruiert. Jeden Tag wurden vor Beginn der eigentlichen Messung zu Kontrollzwecken 2–3 Punkte am Eichdiagramm überprüft.

Lithiumhexoxoperjodat wurde nach¹⁴ hergestellt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Schmelze in Wasser gelöst und das nichtgelöste Lithiumhexoxoperjodat wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Mittels der gleichfalls in der vorhergehenden Arbeit¹⁴ beschriebenen Analyse wurde der sich auf 99 Vol. % belaufende Li₅JO₆-Gehalt bestimmt.

Kalium- und Lithiumjodid, die der Schmelze im Verhältnis, das dem von Li : K im LiCl–KCl-Eutektikum entspricht, zugegeben wurden, wurden bei 110°C getrocknet. Die verwendeten Gase, Kohlendioxid und Stickstoff, wurden mittels Durchperlens mit einer Chrom(II)-chloridlösung von Sauerstoff befreit und mittels Schwefelsäure getrocknet.

Die Versuche wurden im Konzentrationsbereich von 0,25–2,0 mol kg⁻¹ Jodidionen bei Lithiumhexoxoperjodateinwaagen von 50 bis 300 mg durchgeführt; der Kohlendioxidpartialdruck betrug 0,25–1,0 atm und seine Strömungsgeschwindigkeit belief sich auf 50–200 ml min⁻¹. Das Gesamtgewicht der Schmelze betrug in der Mehrzahl der Fälle um 15 g.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Oxydation von Jodidionen

Die Reaktion der Jodidionen mit Sauerstoff verläuft praktisch bis zum Verschwinden der Jodidionen aus der Lösung. Innerhalb 21 Stunden waren bei 408°C und beim Sauerstoffpartialdruck von 1 atm 4% der ursprünglichen Jodidionenmenge nicht umgesetzt worden. Wie aus den Analysen der Schmelze nach Beendigung der Versuche festgestellt wurde, entsteht aus 9 mol Jodidionen 1 mol Lithiumhexoxoperjodat und 2 mol Oxidionen.

Bei einigen Versuchen wurde die Menge an gebildetem Jod auf die Weise bestimmt, daß die aus dem Reaktionsgefäß während der Reaktion entweichenden Gase in einer Kaliumjodidlösung absorbiert wurden und nach Beendigung des Versuches das Ableitungsrohr, in dem eine gewisse Menge kondensierten Jods verblieb, wiederum mit einer Kaliumjodidlösung gewaschen wurde. Der gesamte Jodgehalt wurde dann durch Titration mit einer Thiosulfatlösung bestimmt. Aus 9 mol Jodidionen entstanden $\sim 3,9$ mol Jod.

Es wurden auch Versuche in verschlossenem, an eine Gasbürette geschaltetem Proberöhrchen durchgeführt. Das gesamte System wurde mit Sauerstoff gefüllt, worauf das absorbierte Volumen gemessen wurde. Nach 5 Stunden wurde keine Volumänderung registriert, wobei im Reagensglas über der Schmelze violette Joddämpfe beobachtet wurden, in den kühlen Teilen der Apparatur hingegen kein Jod in Erscheinung trat. Wie von uns auf Grund dieser Versuche geschlossen wurde,

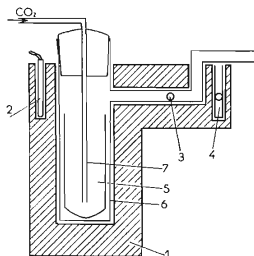


ABB. 1

Apparatur für die spektrophotometrische Bestimmung von gasförmigem Jod

1 Erhitzter Messingblock, 2 Platinwiderstandsthermometer, 3 Schauglas für den Lichtstrahl, 4 Vergleichsküvette mit Luft, 5 Quarzreagensgefäß mit Schmelze, 6 Glasmantel, 7 Glaszuleitungsrohr.

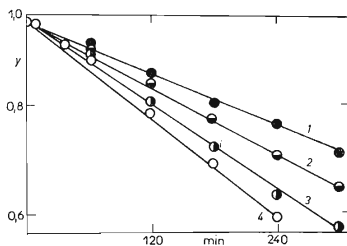


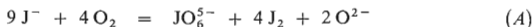
ABB. 2

Abhängigkeit des Logarithmus der augenblicklichen Jodidionenkonzentration von der Zeit

Sauerstoffströmung 100 ml/min, Temperatur 410°C; p_{O_2} (atm) = 1,02, 2,05, 3,07, 4,10. $y = [J^-]$ in der Zeit $t/[J^-]_{ber.}$

ist die Anzahl der Mole Sauerstoff, die von der Schmelze absorbiert wurden, die gleiche wie die Anzahl des freigewordenen Jods.

Die Gesamtgleichung kann demnach in der Form



geschrieben werden. Durch Analyse der Kurven der Abhängigkeit der Jodidionenkonzentrationsabnahme von der Zeit bei deren Reaktion mit Sauerstoff wurde von uns festgestellt, daß es sich mit Bezug auf die Jodidionenkonzentration um eine Reaktion erster Ordnung und mit Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck um eine Reaktionsordnung von 0,5 handelt. Die Abhängigkeiten der Logarithmen der augenblicklichen Jodidionenkonzentrationen von der Zeit sind in Abb. 2 angeführt. Die Abhängigkeiten der Richtungskoeffizienten dieser Geraden von der Wurzel aus den Sauerstoffpartialdrücken sind geradlinig.

Die Versuchsergebnisse können durch die einfache empirische Beziehung

$$-d[\text{J}^-]/dt = k'[\text{J}^-] p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (1)$$

ausgedrückt werden. Der Mittelwert k' , der aus den ersten 11 in Tabelle I angeführten Messungen berechnet wurde, beträgt bei 410°C $2,34 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$ mit der Standardabweichung $\pm 0,23 \cdot 10^{-3}$, die relative Standardabweichung beläuft sich also auf 10%. Die aus der Temperaturabweichung der Konstanten k' ermittelte Aktivierungsenergie beträgt $13,7 \text{ kcal/mol}^{-1}$.

Die Konstante k' ist der Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs auf Grund der empirischen Beziehung

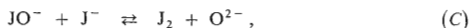
$$k' = \alpha G + C \quad (2)$$

direkt proportional, wobei α und C empirische Konstanten und G die Strömungsgeschwindigkeit in ml/min bezeichnen. Die direkte Proportionalität gilt für die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs $25\text{--}400 \text{ ml/min}^{-1}$, bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten ist die Abhängigkeit nicht mehr geradlinig, sondern nähert sich asymptotisch einem bestimmten k' -Grenzwert. Durch Erhöhen der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt proportional auch Erhöhung der Kontaktfläche zwischen Schmelze und Gas. Über einer bestimmten Grenze ist jedoch die Oberfläche der Schmelze bereits derart gestört, daß die Erhöhung der Kontaktfläche weiterer Strömungserhöhung nicht mehr proportional ist.

Die Geschwindigkeit der Konzentrationserhöhung des Reaktionsproduktes ist unabhängig vom Mischen der Schmelze, das entweder mit Hilfe eines Glasrührers (6 Umdr./s) oder auf die Weise durchgeführt wurde, daß die Schmelze außer mit Sauerstoff noch mit Stickstoff in einem getrennten Röhrchen durchperlt wurde.

Unserer Voraussetzung nach verläuft der bei der Reaktion von Jodidionen mit Sauerstoff herrschende Mechanismus über Hypojoditionen als Zwischenprodukt (B),

das durch die Simultanreaktion (C) und (D) in Jod sowie Oxid- und Jodationen umgeformt wird:



Bei der heterogenen Reaktion zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase kann die bei der Konzentrationssteigerung des Reaktionsproduktes herrschende Geschwindigkeit gelenkt werden a) durch Gasdiffusion in der gasförmigen Phase, b) durch die Geschwindigkeit der Gasübertragung über die Phasengrenzfläche Gas-Schmelze, c) durch die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem gelösten Gas und der Komponente in der Lösung, d) durch die Geschwindigkeit der Diffusion des Gases, der Komponenten und der Produkte in der Schmelze.

Am wenigsten wahrscheinlich ist die Voraussetzung a), da die Geschwindigkeit der Diffusion in der Gasphase um mehrere Größenordnungen höher ist als in der flüssigen Phase. Bei der Diffusion in der flüssigen Phase handelt es sich gleichfalls um keinen Leitvorgang, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit beim Mischen der Schmelze nicht vergrößert. Wie die direkte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitszunahme der Konzentration des Reaktionsproduktes und der Sauerstoffströmung zeigt, ist als Leitvorgang wahrscheinlich der Übergang des Gases über die Phasengrenzfläche anzusehen, während die Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit keine eindeutige Antwort zuläßt.

Auf Grund der in den Arbeiten von Astarita¹⁵ und Kodejš¹⁶ angeführten Kriterien kann geschlossen werden, daß die Reaktion von Jodidionen mit Sauerstoff durch die Diffusion an der Phasengrenzfläche Schmelze-Gas gelenkt wird und in den Bereich der schnellen Reaktion gehört, wo die chemische Reaktion so schnell ist, daß die durchschnittliche Zeitdauer der Existenz des Oberflächenelements der Flüssigkeit weit größer ist als die zum Ablauf der Reaktion erforderliche Zeit. Die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit ist dann gleich der Sauerstoffgleichgewichtskonzentration und die Reaktion verläuft praktisch lediglich an der Grenzfläche Schmelze-Gas und keineswegs in der gesamten Phase. Die resultierende Gleichung hat die Form

$$r' = (F \cdot 1000 \cdot \rho/m) \{2 D k_{n+p} B^n ([\text{O}_2]_r - [\text{O}_2]_r)^{n+1} / (n+1)\}^{1/2} , \quad (3)$$

wo r' die Geschwindigkeit bezeichnet, die in Molen Jodid auf 1000 g Schmelze pro Minute ausgedrückt wird, F die Phasengrenzfläche in cm^2 , m das Gesamtgewicht der Schmelze in Gramm, ρ die Dichte der Schmelze, D den Diffusionskoeffizienten des gelösten Gases in der Phase in $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$, B die Konzentration der gelösten Komponente in der Schmelze in Molen auf 1000 g Schmelze, $[\text{O}_2]_r$, $[\text{O}_2]_r$ die Sauer-

stoffkonzentration an der Zwischenphasengrenzfläche und die Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs in der Schmelze (mol/1000 g Schmelze), k_{n+p} die Geschwindigkeitskonstante (g^{p+n-1}) · mol^(1-n-p) · min⁻¹ und n und p die Reaktionsordnungen mit Bezug auf den gelösten Stoff und Gas bezeichnen.

Die Sauerstoffgleichgewichtskonzentration in der Schmelze ist mit Rücksicht auf die Sauerstoffkonzentration an der Zwischenphasengrenzfläche sehr klein und daher vernachlässigbar; die Gleichung (3) hat dann die Form

$$r' = KB^{p/2} p_{O_2}^{(n+1)/2}, \quad (4)$$

wo

$$K = \{(\alpha \cdot G \cdot A + Q) \cdot 1000/m\} \cdot \{2(Dk_{p+n})/k(n+1)\}^{1/2}, \quad (5)$$

wobei k die Henrysche Konstante für Sauerstoff im Eutektikum Lithiumchlorid-Kaliumchlorid, Q die obere Fläche der Schmelze im Proberöhrchen und $(\alpha \cdot G \cdot A + Q)$ die Oberfläche der Zwischenphasengrenze vorstellt.

Auf Grund des vorausgesetzten Mechanismus (B) bis (D) sollte die Reaktion der Jodidionen mit Sauerstoff mit Bezug auf die Jodidionkonzentration eine Reaktion zweiter Ordnung sein. Durch Einsetzen in die Gleichung (4) ergibt sich in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen mit Bezug auf die Jodidionkonzentration die resultierende Ordnung der Gesamtreaktion

TABELLE I

Die auf Grund der Gleichung (1) berechneten Werte der Konstanten k' für die Reaktion der Jodidionen mit Sauerstoff

$t = 410^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$.

O ₂ -Strömung ml min ⁻¹	[J ⁻] mol kg ⁻¹ atm ^{-1/2} min	$k' \cdot 10^3$	O ₂ -Strömung ml min ⁻¹	[J ⁻] mol kg ⁻¹ atm ^{-1/2} min	$k' \cdot 10^3$
100	1,47	2,38	100	1,43	3,42 ^d
100	0,97	2,29	100	1,48	4,30 ^e
100	0,99	2,20	100	1,45	6,57 ^f
100	1,46	2,24	200	1,47	2,70
100	1,51	2,44	25	1,45	1,79
100	1,80	2,74	200	1,20	1,92 ^g
100	2,07	1,98	100	1,50	2,67 ^h
100	2,38	2,55	400	1,50	3,30
100	1,44	2,25 ^a	1 200	1,52	5,6
100	1,44	2,08 ^b	1 800	1,55	5,67
100	1,45	2,62 ^c			

p_{O_2} : ^a 0,7 atm, ^b 0,5 atm, ^c 0,2 atm; $t =$ ^d 426°C, ^e 450°C, ^f 480°C; ^g 100 ml O₂ + 100 ml N₂/min, ^h Mischen 6 Umdr./s.

1. Die Ordnung der chemischen Reaktion mit Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck auf Grund des oben angeführten Mechanismus 1 und nach Einsetzen in Gleichung (4) für $n = 1$ ergäbe sich mit Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck auch die Gesamtreaktionsordnung 1. Dies stände jedoch in Widerspruch zu den Versuchsergebnissen, wo sich mit Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck die Gesamtreaktionsordnung $1/2$ ergäbe. Eine der möglichen Erklärungen ist die, daß die Gesamtgeschwindigkeit der Jodidionenkonzentrationsabnahme bei der Reaktion mit Sauerstoff durch die Gleichung, die den Übergangsbereich zwischen der schnellen und augenblicklichen Reaktion beschreibt, gelenkt wird. Im Bereich der augenblicklichen Reaktion wäre die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme des Reaktionsproduktes von der Sauerstoffkonzentration an der Zwischenphasengrenzfläche, also vom Sauerstoffpartialdruck fast unabhängig, während sich, wie oben angeführt, im Bereich der schnellen Reaktion mit Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck eine Gesamtreaktionsordnung 1 ergäbe. Im Übergangsbereich liegt dann diese Reaktionsordnung zwischen 1 und 0 und die Gesamtreaktionsordnung bleibt mit Bezug auf die Jodidionenkonzentration praktisch unverändert. Das System der zwei den Übergangsbereich beschreibenden¹³ Differentialgleichungen ist nicht ohne verschiedene Einschränkungen lösbar und selbst dann ist die resultierende Gleichung für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig kompliziert und wurde bisher bei praktischen Problemen nicht verwertet.

Die Gesamtreaktion der Jodidionen mit Sauerstoff ist dadurch verhältnismäßig kompliziert,

TABELLE II

Werte des Geschwindigkeitsanstiegs der Jodkonzentration R mol kg⁻¹ min⁻¹ und der Konstanten A mol^{-1/4} min⁻¹ atm^{-1/2} kg⁻¹ aus der Gleichung (13)

$t = 420^\circ\text{C}$, CO_2 -Durchfluß = 100 mol/min, $p_{\text{CO}_2} = 1$ atm.

Li ₅ JO ₆ mg	[J ⁻] mol kg ⁻¹	$R \cdot 10^4$	$A \cdot 10^4$	Li ₅ JO ₆ mg	[J ⁻] mol kg ⁻¹	$R \cdot 10^4$	$A \cdot 10^4$
100	0,25	3,5	10	150	1,8	11,1	10,1 ^e
60	0,48	6,3	10,9	150	1,8	7,7	9,9 ^f
100	0,41	5,5	10,7	59	1,1	7,9	10,4 ^e
60	0,72	7,0	9,0	59	1,1	5,7	10,6 ^f
100	1,0	8,6	8,6	62	1,37	12,7	10,0
60	1,1	11,2	10,4	62	1,37	9,0	10,1 ^e
66	1,2	13,0	11,3	62	1,37	6,0	9,5 ^f
100	1,4	11,5	8,9	100	1,8	18,5	11,9 ^g
100	1,8	15,8	10,2	100	1,8	10,3	6,7 ^h
67	1,83	16,2	10,3	50	1,8	17,0	11,1
87	2,0	19,0	11,3	88	1,33	12,8	10,2 ⁱ
50	2,1	17,8	10,2	60	1,35	11,7	9,4 ^a
60	1,88	15,7	9,8	60	1,35	17,2	13,8 ^b
310	1,88	15,2	9,5	60	1,35	23,2	18,6 ^c
150	1,8	13,8	10,3 ^d				

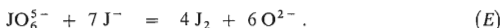
^a 415°C, ^b 435°C, ^c 451°C; ^d 0,75 atm CO₂, ^e 0,5 atm CO₂, ^f 0,25 atm, ^g 200 ml CO₂/min, ^h 50 ml CO₂/min, ⁱ +0,2 mol BaCl₂/kg.

daß hier noch die Reaktion der Jodationen mit Jodidionen hinzukommt, wobei auch nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion auch durch die Desorption des Jods aus der Lösung beeinflußt werden könnte.

Reaktion des Lithiumhexoxoperjodats

Lithiumhexoxoperjodat reagiert mit Jodidionen selbst in Abwesenheit eines Sauerstoffionenakzeptors unter Bildung von Jod; dies wurde von uns auf die Weise festgestellt, daß wir Lithiumhexoxoperjodat im LiCl—KCl-Eutektikum mit gelöstem Kaliumjodid bei einer Konzentration von $1,5 \text{ mol kg}^{-1}$ über Nacht unter Stickstoffatmosphäre stehen ließen, wobei sich die Schmelze durch das gelöste Jod verfärbte. Die gleiche Schmelze änderte sich jedoch ohne Lithiumhexoxoperjodat nicht. Die Reaktion von Hexoxoperjodat mit Jodidionen verläuft offensichtlich so langsam, daß die gleiche Reaktion im Kohlendioxidmedium durch sie im merklichen Maß nicht beeinflußt wird. Andererseits reagiert Lithiumhexoxoperjodat nicht mit dem Akzeptor der Sauerstoffionen (CO_2 , P_2O_5) allein in Abwesenheit von Jodidionen. In Gegenwart sowohl von Jodidionen als auch eines Sauerstoffionenakzeptors verläuft die Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit, wobei sich Jod bildet.

Die Stoffmenge des in der Minute freigewordenen Jods ist von der Lithiumhexoxoperjodatkonzentration unabhängig. Die Reaktionsordnung mit Bezug auf die Jodidionenkonzentration beläuft sich auf 0,75, mit Bezug auf den Kohlendioxidpartialdruck auf 0,5. Aus einem Mol Hexoxoperjodat entstehen 4 Mol nach der Gleichung



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxids in Grenzen von $50\text{--}200 \text{ ml min}^{-1}$ abhängig und wächst mit der Temperatur. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle II angeführt.

Wie die nullte Reaktionsordnung mit Bezug auf die Lithiumhexoxoperjodatkonzentration andeutet, handelt es sich um eine Reaktion der Hexoxoperjodationen in der Schmelze, deren Konzentration konstant ist und durch das Löslichkeitsprodukt des Lithiumhexoxoperjodats bestimmt wird. Zu Orientierungszwecken machten wir den Versuch, das durch die Beziehung $K_s(\text{Li}_5\text{JO}_6) = [\text{Li}^+]^5 [\text{JO}_6^{5-}]$ definierte Löslichkeitsprodukt des Lithiumhexoxoperjodats im LiCl—KCl-Eutektikum zu bestimmen. Die Lithiumionenkonzentration ist im großen Überschuß zugegen, deshalb beziehen wir sie in die Konstante ein und erhalten $K'_s(\text{Li}_5\text{JO}_6) = K_s(\text{Li}_5\text{JO}_6)/[\text{Li}^+]^5$.

Die Löslichkeit wurde von uns in der Weise untersucht, daß wir dem geschmolzenen Eutektikum entweder mit Jodidionen in der Konzentration von $1,5 \text{ mol kg}^{-1}$ oder ohne sie, ungefähr 0,1 g Lithiumhexoxoperjodat zugaben und nach Durchmischen über Nacht abstehen ließen, wobei über die Schmelze im Proberöhrchen Stickstoff oder Kohlendioxid eingeblasen wurde. Aus der klaren Lösung über dem Niederschlag im oberen Teil des Proberöhrchens wurden dann mit einer Quarzpipette Proben entnommen, worauf der Hexoxoperjodatgehalt jodometrisch be-

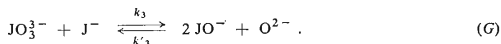
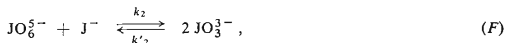
stimmt wurde. Der ganze Vorgang wurde einigemale wiederholt und die Mittelwerte wurden berechnet.

Die Löslichkeit des Lithiumhexoxoperjodats ist praktisch vom Jodidionengehalt in der Schmelze unabhängig, sie beträgt jedoch in Gegenwart des Kohlendioxidpartialdrucks von 1 atm das Zweifache. Die Lithiumhexoxoperjodatlöslichkeit steigt mit der Temperatur. Die annähernden Werte des bedingten Löslichkeitsproduktes $K'_s(\text{Li}_5\text{JO}_6)$, die in Molen der Hexoxoperjodationen auf 1000 g Schmelze ausgedrückt und bei 408°C im Eutektikum LiCl—KCl, LiCl—KCl + 1,5 mol kg⁻¹ J⁻ und LiCl—KCl + CO₂ gefunden wurden, sind weiter unten zusammen mit den im Eutektikum LiCl—KCl bei Temperaturen von 430° und 456°C gemessenen $K'_s(\text{Li}_5\text{JO}_6)$ -Werten angeführt.

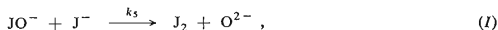
Temperatur, °C	408	408	408	430	456
$K'_s(\text{Li}_5\text{JO}_6) \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$	20 ^a	7 ^b	9	13	25

^a 1 atm CO₂, ^b 1,5 mol J⁻ kg⁻¹.

Bei der Reaktion des Lithiumhexoxoperjodats mit Jodidionen und Kohlendioxid setzen wir voraus, daß vorerst die Hexoxoperjodationen mit dem Jodidion (*F*) und das entstandene Hexoxoperjodat mit einem weiteren Jodid unter Entstehen von Hypojodit und einem Oxidion (*G*) reagieren:



Die Oxidionen werden durch Kohlendioxid (*H*) entfernt und die Hypojoditionen reagieren mittels der schnellen Reaktion mit den Jodiden unter Entstehen von Jod und Oxidionen (*I*).



Die Reaktion (*H*) ist theoretisch reversibel, bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Jodbildung wurde jedoch kein durch den Einfluß der wachsenden Carbonationenkonzentration verursachte, merkliche Geschwindigkeitsänderung in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Durch Analyse der Schmelze, die nach der Versuchsbeendigung, also nach Reagieren sämtlichen Lithiumhexoxoperjodats zu Jod, klar und farblos war, wurde von uns festgestellt, daß die Carbonationenkonzentration in der Schmelze dem stöchiometrischen Verhältnis zur Einwaage des Lithiumhexoxoperjodats entsprach und sich um 10⁻¹ mol CO₃²⁻ kg⁻¹ der Schmelze bewegte. Die Zugabe von Bariumchlorid mit der Konzentration von 0,2 mol kg⁻¹ in die Schmelze zwecks Aufrechterhaltung der konstanten Carbonationenkonzentration während der Reaktion hatte gleichfalls keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Deshalb wurde bei den weiteren Erwägungen die reversible Reaktion (*H*) nicht in Betracht gezogen.

Für die Geschwindigkeit der Jodkonzentrationszunahme gilt die Gleichung

$$(d[J_2])/dt = k_5[JO^-][J^-]. \quad (6)$$

Hypoiodit-, Orthoiodit- und Oxidionen kann man als instabile Zwischenprodukte im stationären Zustand auffassen und seine Konzentration mit Hilfe des Bodensteinschen Prinzips berechnen.

$$[O^{2-}] = (k_3[JO_3^{3-}][J^-] + k_5[JO^-][J^-]) / (k'_3[JO^-]^2 + k_4[CO_2]), \quad (7)$$

$$[JO_3^{3-}] = (k_3[J^-]/4k'_2) \pm \{k_3^2[J^-]^2 + 8k'_2 \cdot (2k_2[JO_6^{5-}][J^-] + k'_3[JO^-]^2 [O^{2-}])\}^{1/2} / 4k'_2. \quad (8)$$

Da die Reaktion des Lithiumhexoxoperiodats mit Jodidionen in Gegenwart von Kohlendioxid praktisch nicht verläuft, setzen wir voraus, daß die Geschwindigkeitskonstante k_3 mit Bezug auf die Konstanten k_2 und k'_2 sehr klein ist, so daß die Ausdrücke $k_3[J^-]$ und $k_3^2[J^-]^2$ in der Gleichung (8) vernachlässigt und mit Rücksicht auf die vorausgesetzten kleinen Hypoiodit- und Oxidionkonzentrationen der Ausdruck $k'_3[JO^-]^2 [O^{2-}] \ll 2k_2[JO_6^{5-}][J^-]$ vorausgesetzt wird. Für die Orthoioditkonzentration erhält man dann den Ausdruck

$$[JO_3^{3-}] = (k_2 [JO_6^{5-}][J^-]/k'_2)^{1/2}. \quad (9)$$

Diese Beziehung setzt man in die Gleichung (7) ein, wo mit Rücksicht auf den Kohlendioxidüberschuß, der in die Schmelze eingeführt wird, und mit Rücksicht darauf, daß die Reaktion (H) azidobasisch und demnach sehr schnell ist, wird $k'_3[JO^-]^2$ mit Bezug auf $k_4[CO_2]$ vernachlässigt.

Für die Oxidationskonzentration ergibt sich

$$[O^{2-}] = k_3 (k_2 [JO_6^{5-}][J^-]^3/k'_2)^{1/2} + k_5[JO^-][J^-]/k_4[CO_2]. \quad (10)$$

Aus der Gleichung (9) und (10) wird nun die Beziehung für die Hypoioditkonzentration eingesetzt und nach Umformung mit Bezug auf die obenangeführte Vereinfachung erhält man

$$[JO^-] = 2k_3 (k_2 [JO_6^{5-}][J^-]/k'_2)^{1/2} / k_5. \quad (11)$$

Durch Einsetzen in die Gleichung für die Geschwindigkeit des Jodkonzentrationsanwachsendens (6) ergibt sich

$$r = K [J^-]^{3/2}, \quad (12)$$

wo $K = 2k_3(k_2[JO_6^{5-}]/k'_2)^{1/2}$, wobei die Konzentrationen mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes $K'_s(Li_5JO_6)$ ausgedrückt werden kann.

Da die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von der Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxids abhängig ist, ist unserer Meinung nach der Leitvorgang in der Absorption des Kohlendioxids in die Schmelze zu erblicken, wo die von Astarita¹³ beschriebene Gleichung (3) gilt. In dieser Gleichung ist an Stelle der Sauerstoffkon-

zentration die Kohlendioxidkonzentration eingesetzt. Für die beim Anwachsen der Konzentration der Reaktionsprodukte herrschende Geschwindigkeit wird in die Gleichung (3) die Beziehung (12) eingesetzt und die Ordnung der chemischen Reaktion ist mit Bezug auf den Kohlendioxidpartialdruck gleich Null. Für die von der chemischen Reaktion begleitete Gesamtgeschwindigkeit der Kohlendioxidabsorption erhält man den Ausdruck

$$R = A p_{\text{CO}_2}^{1/2} [\text{J}^-]^{0,75} \quad (13)$$

und die Konstante A ist durch den Ausdruck

$$A = (F \cdot 1000 \cdot \rho/m)(2 D_{\text{CO}_2} k)^{1/2} K \quad (14)$$

gegeben, wo k wiederum die Henrysche Konstante für Kohlendioxid im LiCl-KCl-Eutektikum bei 420°C ist.

Der Mittelwert der Konstanten A der bei 420°C aus den in Tabelle II angeführten Versuchen berechnet wurde, beträgt $10,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-0,25} \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-0,5} \text{ kg}^{-1}$ mit der Standardabweichung von $\pm 0,7 \cdot 10^{-4}$, d. i. 7 Rel. %.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Konstanten A kann nicht eindeutig der Wert der Aktivierungsenergie der Reaktion des Lithiumhexoxoperjodats mit Jodidionen berechnet werden, da hier auch der Einfluß der Erhöhung der Hexoxoperjodatkonzentration in der Lösung bei höherer Temperatur einbezogen werden könnte.

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

LITERATUR

1. Leeds A. R.: *Pharm. J.* 9, 1017 (1878).
2. Husa W. J., Magid L.: *Am. Pharm. Assoc.* 22, 284 (1933).
3. Krauss F., Burchaus E.: *Anorg. Chem.* 189, 53 (1930).
4. Berthoud A., Nicolet G.: *J. Chim. Phys.* 25, 169 (1928).
5. Berthoud A., Nicolet G.: *Helv. Chim. Acta* 10, 475 (1927).
6. Leroy M.: *Bull. Soc. Chim. France* 1962, 968.
7. Hessaby, Souchay P.: *Bull. Soc. Chim. France* 20, 606 (1953).
8. Drátovský M.: diese Zeitschrift 24, 2340 (1959).
9. Drátovský M.: diese Zeitschrift 25, 636 (1961).
10. Drátovský M.: diese Zeitschrift 29, 579 (1964).
11. Drátovský M., Julák J., Trkal V.: diese Zeitschrift 32, 3977 (1967).
12. Drátovský M., Metějčková J.: *Chem. zvesti* 19, 447 (1965).
14. Pacák P., Sláma I., Horsák I.: diese Zeitschrift, im Druck.
15. Astarita G.: *Mass Transfer with Chemical Reaction*. S. 33. Elsevier, Amsterdam 1967.
16. Kodejš Z.: *Dissertation*. Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 1971.

Übersetzt von K. Grundfest.