

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
ТИОСУЛЬФАТА ГИПОГАЛОГЕНИТАМИ

Е. А. Максимюк и Б. В. Птицын

Кафедра неорганической химии Военно-морской медицинской академии

В литературе мы находим неоднократные указания на то, что основной количественного метода определения гипогалогенитов посредством тиосульфата является реакция между этими веществами, что позволяет обойтись без предварительного восстановления гипогалогенитов иодистым калием (см. напр. Кольтгоф и Лаур [1] Томичек и Филипович [2]).

Известно, однако, что реакцию между гипогалогенитами и тиосульфатом нельзя считать простой и характер образующихся продуктов в сильнейшей степени зависит от условий ее протекания. На это указывают данные Лунге [3], который нашел, что при окислении тиосульфата гипохлоритом образуются сульфат тетратионат тритионат, сера и сульфид. В некоторых более поздних работах (Динер и Вандербудке [4], Рашиг [5], Ашлей [6], Абель [7] указывается, что гипохлорит окисляет тиосульфат до тетратионата и сульфата, а гипобромит и гипоиодит (иод в щелочной среде) до сульфата.

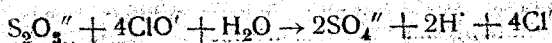
Потенциометрическое изучение этих реакций, помимо выяснения их механизма, может представить интерес для решения вопроса о возможности применения в объемном анализе реакций непосредственного окисления тиосульфата сильными окислителями без промежуточного выделения иода и выяснения тех условий, при которых эти реакции протекают наиболее гладко.

1. Окисление тиосульфата гипохлоритом

Раствор гипохлорита готовился путем пропускания хлора в 0.1 н. раствор щелочи до тех пор, пока раствор не становился примерно децинормальным по хлору. Такой раствор имеет щелочную реакцию (концентрация свободной щелочи порядка 0.01 н.) и в течение суток титра своего практически не меняет.

Для получения раствора с более устойчивым титром рекомендуется после этого прибавлять избыток щелочи. Кривая одного из опытов потенциометрического титрования тиосульфата слабо щелочным раствором гипохлорита изображена на рисунке. Как видно, первые же порции прибавляемого окислителя дают, вместо возрастания потенциала, резкое его падение и раствор вскоре начинает отчетливо пахнуть сероводородом, образование которого и объясняет падение потенциала, т. к. H_2S является более сильным восстановителем, чем тиосульфат. Окончание реакции характеризуется очень большим скачком потенциала, порядка 650 mV при 21.55 мл гипохлорита. Теоретический расчет дает следующее:

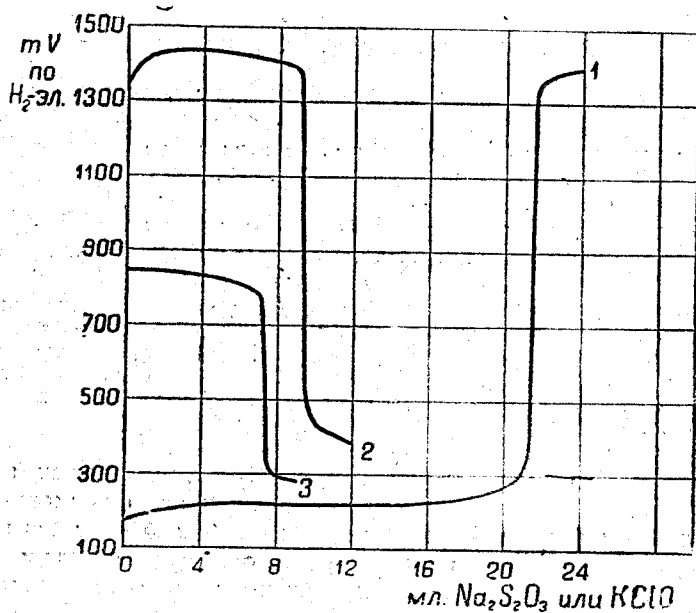
Взято в реакцию 0.3 ммоль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Титрование производилось 0.054 м KClO . По уравнению:



на 0.3 ммоль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ требуется 1.2 ммоль KClO или 22.22 мл 0.054 м. раствора. Таким образом, фактический расход на 0.67 мл. меньше теоретического, что, повидимому, объясняется тем, что часть S ускользает от окисления в виде H_2S .

Если реакцию производить в обратном порядке, т. е. титровать раствор гипохлорита тиосульфатом, то запаха H_2S не ощущается и титрование идет более гладко.

Конец реакции отмечается чрезвычайно большим скачком потенциала порядка 800 мВ. При титровании слабо щелочного раствора гипохлорита (кривая 2 на рисунке), вначале наблюдается возрастание потенциала, вместо ожидаемого его падения, и раствор начинает пахнуть хлором. Эти



явления объясняются возрастанием кислотности раствора, сильно сказывающемся на редокс-потенциале гипохлорита. Из-за потери хлора расход тиосульфата несколько меньше теоретического. Так, на 3.83 ммоль KClO требуется 9.66 мл 0.1015 м. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, фактический расход же составляет 9.15, 9.45, 9.35 мл, в среднем — 9.32 мл.

Результаты, полученные с гипобромитом, показывают, что при большей концентрации избыточной щелочи расход окислителя, как и следовало ожидать, ближе к теоретическому.

2. Окисление тиосульфата гипобромитом

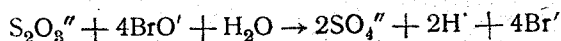
Раствор гипобромита готовился путем растворения брома в растворе щелочи. Ввиду меньшей стойкости гипобромита по сравнению с гипохлоритом, концентрация избыточной щелочи была несколько больше (порядка 0.03 н.).

При потенциометрическом титровании тиосульфата гипобромитом наблюдаются те же явления, что и при титровании гипохлоритом, т. е. образование H_2S , сопровождаемое в первом участке кривой падением потенциала, и меньший расход окислителя по сравнению с теоретическим. Потенциометрическое титрование тиосульфата гипобромитом

метрическое титрование гипобромита тиосульфатом (кривая 3 на рисунке) идет совершенно гладко, запаха H_2S нет, запах брома еле заметен. Расход тиосульфата близок к теоретическому. Скачок потенциала порядка 390 mV.

Взято в реакцию: 50 мл 0.0579 м KBrO , т. е. 2.895 ммоль, израсходовано 0.1015 м $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 7.25, 7.45, 7.25, 7.15 мл. Среднее: 7.28 мл.

По реакции:



на 2.895 ммоль KBrO требуется 0,724 ммоль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, т. е. 7.15 мл 0.1015 м раствора.

Полученные результаты в известной степени, подтверждают данные Кольтгофа и Лаура, по которым тиосульфат можно определять, окисляя его избытком гипобромита и потенциометрически титруя избыточный гипобромит арсенитом или тиосульфатом. Кольтгоф и Лаур не заметили образования H_2S , т. к. они приливали тиосульфат к сильно щелочному раствору гипобромита.

Таким образом, в условиях потенциометрического титрования гипохлорита и гипобромита тиосульфатом, последний окисляется до сульфата. Это окисление может идти с промежуточным образованием серы, т. к. при прибавлении тиосульфата к титруемому раствору, сначала образуется сера, которая потом растворяется. При употреблении достаточной концентрации избыточной щелочи реакция течет по вышеприведенным уравнениям практически количественно.

Образование H_2S , которым характеризуется окисление тиосульфата гипохлоритом и гипобромитом, а по качественным данным, также и гипоиодитом, отмечается и при окислении тетратионата этими окислителями. В случае тетратионата оно наблюдается даже в большей степени, чем в случае тиосульфата.

В работе одного из нас совместно с А. А. Гринбергом [8] указывается, что образование H_2S происходит и при окислении тиосульфата гексахлориридеатом. Совершенно естественно возникает вопрос, является ли факт образования H_2S при окислении тиосульфата и тетратионата общим правилом, или он связан с какими-либо специфическими свойствами окислителя. Для решения этого вопроса мы качественно исследовали действие различных окислителей на тиосульфат и тетратионат. Проба на образующийся при этом H_2S производилась путем продувания тщательно очищенного воздуха через реакционную смесь и пропускания его затем над фильтровальной бумажкой, смоченной раствором AgNO_3 . Эта проба очень чувствительна и, в случае присутствия даже следов H_2S , на бумажке образуется буроватое, с металлическим отливом, пятно Ag_2S . Полученные нами результаты сведены в таблицу (см. следующую стр.).

Таким образом мы видим, что окисление тиосульфата, а также тетратионата, как правило всегда сопровождается образованием H_2S даже под действием таких слабых окислителей, как H^+ -ионы воды.

Иод, который является классическим примером окислителя, количественно окисляющего тиосульфат в тетратионат, также образует некоторое количество H_2S , если реакция протекает в достаточно концентрированном растворе. Так как H^+ -ионы сами по себе, окисляя ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, делают возможным образование H_2S , то, само собой разумеется, что при взаимодействии тиосульфата с любым окислителем в кислой среде, шансы на образование H_2S увеличатся. Иными словами, любой окислитель усиливает тот эффект, который наблюдается и без него, под действием H^+ -ионов, что совершенно естественно, ибо различие в действии H^+ -ионов и других окислителей на тиосульфат лишь количественное—разница только в величине сродства к электрону.

Само собой разумеется, что эта весьма важная побочная реакция образования H_2S , всегда наблюдающаяся при окислении тиосульфата, должна в полном согласии с фактами, протекать легче в том случае, когда окислитель прибавляется к тиосульфату, а не наоборот. Влияние pH раствора на легкость образования H_2S пояснений не требует. Из вышесказанного

Окислитель	Результат	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
H_2O (0,5 м раствор)	Следы	Нет
Разбавл. HCl или H_2SO_4	Есть	Ничтожные следы
I_2 0,5 м	Следы (с 0,5 м $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	Не окисляет — нет
$\text{K}_2[\text{IrI}_6]$	• (с 0,5 м $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	Не окисляет — нет
$\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$	Следы	Очень медленно окисляет — нет
$\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$	Есть	Очень медленно окисляет — нет
NaClO	»	Есть
NaBrO	»	» *
NaJO	»	» *
$\text{KClO}_3 + \text{HCl}$	»	»
$\text{KBrO}_3 + \text{HCl}$	»	»
$\text{KJO}_3 + \text{HCl}$	Следы	Следы
$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Есть	Есть
$\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$	Ничтожные следы	— *
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	Есть	Нет
H_2O_2	»	Следы
O_2 воздуха	Есть при длительном воздействии	—

* Так как тетратионат даже в слабо щелочном растворе быстро образует тиосульфат, то производить пробу на окисление его в щелочной среде нет смысла.

вытекают следующие соображения, могущие иметь практическое значение для объемного анализа. Реакции прямого окисления тиосульфата сильными окислителями без промежуточного выделения иода из иодида, лишь в редких случаях протекают настолько гладко, чтобы их можно было бы считать основой количественных методов. Во всех возможных случаях следует предпочесть классическую реакцию иодометрии—окисление тиосульфата иодом. Если все-таки пользоваться реакцией окисления тиосульфата до сульфата под действием сильных окислителей, то эту реакцию во всяком случае следует проводить, прибавляя тиосульфат к избытку окислителя, а ни в коем случае не наоборот. Так как образование H_2S отмечается и при окислении тиосульфата иодом, то эту реакцию, строго говоря, следует проводить лишь в нейтральном растворе. На практике часто можно быть менее щепетильным, ибо, как показали обстоятельные исследования Кольтгофа, окисление тиосульфата иодом до тетратионата происходит практически количественно и в кислых растворах, т. е. скорость главной реакции больше скоростей побочных реакций. Несомненно, что, для того, чтобы с уверенностью исключить побочную реакцию образования H_2S , следует применять разбавленные растворы и титровать раствор иода раствором тиосульфата. Титровать кислые растворы тиосульфата и тетратионата окислителями, как-то делал, например, Джэмисон [9], определяя эти вещества путем титрования их в кислом растворе иодатом, недопустимо.

Помимо этих практических выводов, факт образования H_2S при окислении тиосульфата представляет несомненный теоретический интерес. Рассмотрение вытекающих отсюда следствий будет произведено в одной из следующих работ.

Выводы

1. Потенциометрическое изучение реакции окисления тиосульфата гипохлоритом и гипобромитом указывает на то, что окисление тиосульфата до сульфата протекает практически количественно лишь при приливании тиосульфата к достаточно щелочному раствору гипогалогенита.
2. Основным мешающим процессом является образование H_2S .
3. Специальные опыты показали, что H_2S образуется при действии самых разнообразных окислителей на тиосульфат и тетратионат, в том числе и ионов H^+ .
4. Из приведенных данных вытекает, что в объемном анализе следует приливать разбавленный раствор тиосульфата к раствору окислителя, в том числе и иода, а не наоборот.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. M. Kolthoff u. A. Laur, *Z. anal. Ch.*, **73**, 177 (1928).—[2] O. Tomisek e. Filipovic, *Coll. Trav. Chim. Tchechoslov.*, **10**, 340 (1938).—[3] Lunge, *Ber.*, **12**, 404 (1879).—[4] F. Dienert e. F. Wanderbulke, *C. R.*, **169**, 29 (1919).—[5] Raschig, *Schwefel u. Stickstoffstudien*, 1924.—[6] R. H. Ashley, *Amer. Journ. Sc.*, **19**, 237 (1904).—[7] F. Abel, *Z. allg. anorg. Ch.*, **74**, 395 (1912).—[8] A. A. Гринберг и Б. В. Птицын, *Изв. Инст. по изуч. платины*, **12**, 150 (1935).—[9] G. S. Jamieson, *Amer. Journ. Sc.*, **39**, 639 (1915).

POTENTIOMETRIC STUDY OF THE REACTION OF THIOSULPHATE
OXIDATION WITH HYPOHALOGENITES*E. A. Maximuk and B. V. Ptizyn*

Summary

1. The potentiometric study of thiosulphate oxidation with hypochlorite and hypobromite shows that the oxidation of thiosulphite up to sulphate proceeds quantitatively practically only when thiosulphate is added to a sufficiently alkaline hypohalogenite solution.

2. The main interfering process is the H_2S formation.

3. Specially set experiments have shown that H_2S is formed during the action upon thiosulphate and tetrathionate of the most diverse oxydizers among which are also the H^+ ions.

4. Hence, in the volumetric analysis the diluted thiosulphate solution should be added to the oxydizer solution (iodine included) and not in the reverse way.