

O solích kyseliny jodisté (X) Jodistany olovnaté

M. DRÁTOVSKÝ, J. MATĚJČKOVÁ

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university,
Praha*

Metodou postupného srážení byla ověřena existence známého jodistanu olovnatého s poměrem olova k jodu 3 : 2 o složení $Pb_3(JO_6)_2 \cdot H_2O$. Z průběhu pH-metrické titrace systému $NaJO_4 - Pb(NO_3)_2 - H_2O$ roztokem hydroxidu sodného byl vypočítán součin rozpustnosti jodistanu $Pb_3(JO_6)_2 \cdot H_2O$. Dále byly studovány systémy $Pb_3(JO_6)_2 \cdot H_2O - H_5JO_6 - H_2O$ a $Pb_3(JO_6)_2 \cdot H_2O - KOH - H_2O$ a bylo zjištěno, že existují ještě další jodistany olovnaté o složení $Pb_2J_2O_9 \cdot 3H_2O$ a $Pb_4J_2O_{11} \cdot 5H_2O$.

Tato práce je pokračováním řady předchozích výzkumů o kyselině jodisté, jejích solích a látkách s formálně šestimocným jodem [1—3].

Experimentální část a výsledky

Chemikálie

Pro studium jodistanů olovnatých byly použity jako výchozí látky jodistan sodný $NaJO_4 \cdot 3H_2O$, resp. dvojjodistan draselný $K_2J_2O_9 \cdot 9H_2O$, připravené podle G. Brauera [4], běžný octan olovnatý čistoty p. a., koncentrovaný roztok hydroxidu draselného prostý uhličitano, jodistan olovnatý $Pb_3(JO_6)_2 \cdot H_2O$ a kyselina jodistá H_5JO_6 . Jodistan $Pb_3(JO_6)_2 \cdot H_2O$ byl připraven srážením roztoku metajodistanu sodného dusičnanem olovnatým v prostředí zředěné kyseliny dusičné. Kyselina jodistá byla připravena podle U. Braendliho [5] konverzí metajodistanu draselného s kyselinou chloristou.

Pro studium jodistanů olovnatých ve středních oblastech pH (2,3—9,2) byly použity ústojné roztoky chloroocetnanový, octanový a boritanový o složení, jež popisují P. Souchay a A. Hessaby [6].

Analýzy

Olovo bylo stanovováno buď vázkově rozpouštěním v kyselině dusičné, srážením kyselinou sírovou a vážením jako síran olovnatý nebo komplexometricky [7]. Jodistan byl převeden v chlorid olovnatý odpařením s 20 % kyselinou chlorovodíkovou, která byla destilací zbavena stop těžkých kovů. Po upravení pH octanem sodným na hodnotu pH 6—7 byla vodná suspenze chloridu olovnatého titrována komplexonem III na brompyrogallolovou červeně.

Jod v jodistanech byl po předchozím odstranění olova jako síran olovnatý stanoven stejným způsobem jako v minulých pracích [1—3].

Rovněž aktivní kyslík byl stanovován dříve popsaným způsobem [1—3]. K rozpouštění jodistanů olovnatých byla použita zředěná kyselina dusičná a to v takovém množství, aby se nezúčastnila při oxidačně-redukčním jodometrickém stanovení aktivního kyslíku.

Voda byla dopočítávána do 100 %.

Výsledky stanovení některých preparátů jsou uvedeny v tab. 1. Všechna stanovení jsou průměrem alespoň tří analýz.

Tabulka 1
Výsledky stanovení výchozích preparátů

Sloučenina		% Pb	% J	% O _{akt.}	% H ₂ O	Pb : J O _{akt.}
H ₅ JO ₆	nalezeno	—	55,62 ±0,15	24,47 ±0,18	19,91 ±0,23	1 : 3,49
	vypočteno	—	55,67	24,56	19,76	1 : 3,50
Pb ₃ (JO ₆) ₂ · H ₂ O	nalezeno	58,77 ±0,10	24,21 ±0,17	10,69 ±0,12	1,79 ±0,30	1,49 : 1 : 3,50
	vypočteno	58,89	24,05	10,61	1,71	1,50 : 1 : 3,50

Přístroje

Při pH-metrické titraci systému NaJO₄—Pb(NO₃)₂—H₂O hydroxidem sodným byl použit pro měření pH přístroj zn. Radiometer 25-SE s přesností ± 0,02 pH. Indikační elektrodou byla skleněná elektroda typu B, srovnávací elektrodou byla SKE. Teplota titrovaného roztoku byla pomocí vodního termostatu udržována na konstantní hodnotě 20 ± 0,2 °C.

K charakterizaci jodistanů olovnatých byla použita Debye—Scherrerova prášková metoda. Rentgenogramy jednotlivých preparátů byly pořízeny na přístroji zn. Mikrometa 2 s kobaltovou antikatomou a železným filtrem. Komůrka měla průměr 57,4 mm. Získané snímky byly proměřeny vizuálně na měřícím stolku, intenzity čar byly odhadovány a číslovány od 5 (maximálně) do 1 (minimálně).

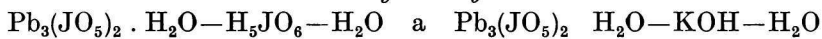
Metoda postupného srážení

Pro studium jodistanů olovnatých ve středních oblastech pH byla použita stejná metoda, jako použili P. Souchay a A. Hessaby pro studium jodistanů stříbrných [6]. V ústojném roztoku byl postupně měněn vzájemný poměr koncentrací octanu olovnatého a metajodistanu sodného NaJO₄ nebo dvojjodistanu draselného K₄J₂O₈. Měření bylo prováděno ve třech pufrch, v pufru chloroctanovém (pH 2,3), octanovém (pH 4,5) a boritanovém (pH 9,2). Rovnováha mezi kapalnou a tuhou fází se ustanovovala při běžné laboratorní teplotě (asi 20 °C). Molární obsah jodistanových iontů v kapalně fází zjištěný analýzou byl graficky znázorněn v závislosti na poměru olova k jodu obsaženém v celém heterogenním vzorku (obr. 1).

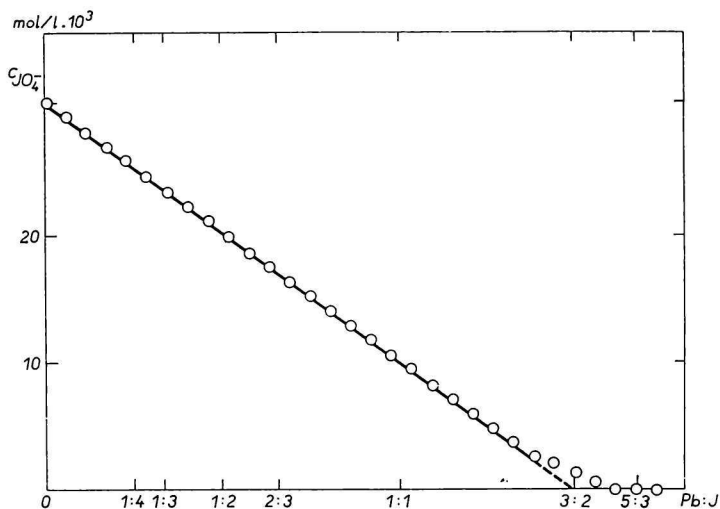
Tato metoda je použitelná jen tehdy, je-li vznikající sůl (jodistan olovnatý) prakticky nerozpustná a nereaguje-li některá složka pufrů s jodistanovými nebo olovnatými ionty. Nepřítomnost olova v roztoku byla dokazována reakcí kapalně fáze s kyselinou sírovou.

Rovněž nepřítomnost aniontů použitých pufrů ve sraženině byla prokázána kvalitativními analytickými důkazy.

Studium rovnováhy heterogenních soustav

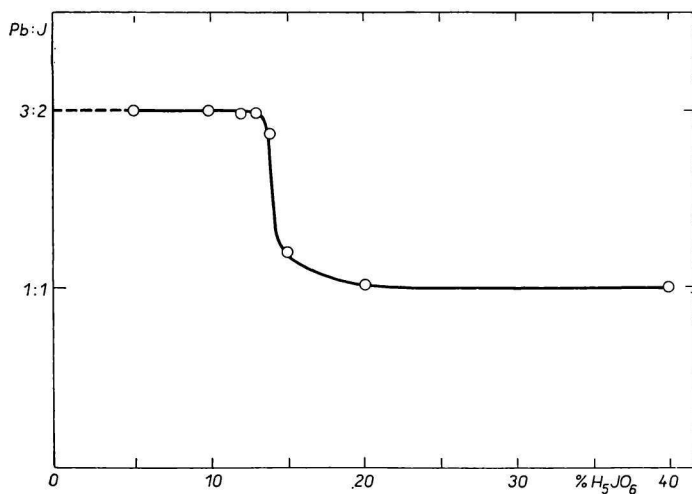


Při výzkumu jodistanů olovnatých v silně kyselém prostředí ($\text{pH} < 2$) byla studována



Obr. 1. Závislost molarity jodistanových iontů v roztoku na poměru analytických koncentrací olova a jodu v systému tlumeném chloroacetanovým pufrém.

V ostatních použitých pufrách má závislost stejný průběh. Přímka směřuje k poměru olova k jodu 3 : 2.



Obr. 2. Závislost poměru gramatomů Pb J v tuhé fázi na koncentraci kyseliny jodisté.

heterogenní reakce roztoku kyseliny jodisté s tuhým mesojodistanem olovnatým $Pb_3(JO_3)_2 \cdot H_2O$. Rovnováha mezi kapalnou a tuhou fází se ustalovala při běžné laboratorní teplotě (asi 20 °C) za intenzivního třepání. Analýzou zjištěné složení tuhé fáze v závislosti na koncentraci kyseliny jodisté přidávané do systému je uvedeno v tab. 2. Průběh této závislosti je znázorněn na obr. 2.

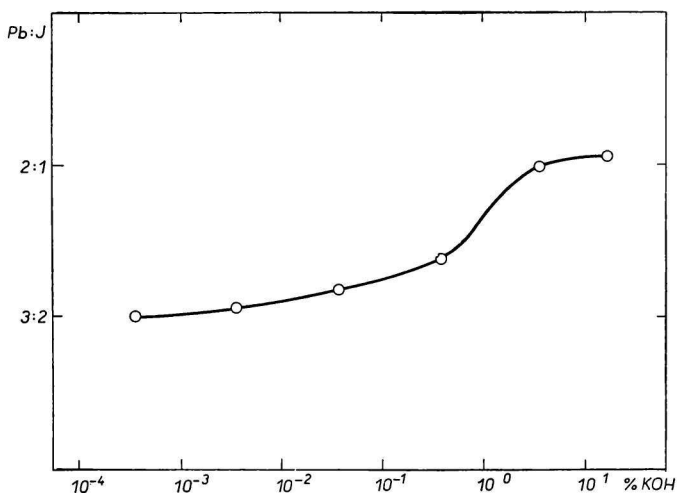
Tabulka 2

Složení jodistanu olovnatého v závislosti na koncentraci H_5JO_3

Koncentrace H_5JO_3 v %	% O _{akt.} ve sraženině	% Pb ve sraženině	Atomový poměr Pb : J
39,92	12,84	47,70	1,00 : 1
20,20	12,76	47,82	1,02 : 1
15,01	12,55	51,58	1,11 : 1
13,95	11,14	59,61	1,44 : 1
12,95	10,73	59,51	1,50 : 1
11,95	10,73	59,26	1,49 : 1
9,98	10,61	59,07	1,51 : 1
4,99	10,65	59,11	1,50 : 1

Při použití asi 40 %-ní kyseliny jodisté rezultuje jodistan olovnatý s atomovým poměrem Pb : J = 1. Jeho složení odpovídá vzorci $Pb_2J_2O_9 \cdot 3H_2O$. Z obr. 2 je zřejmé, že při použití 15 %-ní kyseliny jodisté se ještě tvoří dvojjodistan $Pb_2J_2O_9 \cdot 3H_2O$, při nižších koncentracích kyseliny jodisté je stálý mesojodistan $Pb_3(JO_3)_2 \cdot H_2O$. Analyticky byla dokázána nepřítomnost olova v kapalně fázi. Chemická individualita prvního z nich byla dokázána rentgenograficky porovnáním čárových spekter obou.

Podobně jako v silně kyselém prostředí bylo postupováno i v prostředí silně alkalickém (pH > 10). Atomový poměr olova a jodu zjištěný analýzou tuhé fáze je v závislosti na koncentraci přidávaného louhu draselného uveden v tab. 3. Průběh této závislosti je na obr. 3.



Obr. 3. Závislost poměru gramatomů Pb J v tuhé fázi na koncentraci hydroxidu draselného.

Je zřejmé, že se v silně alkalické oblasti tvoří jodistan olovnatý s atomovým poměrem $Pb : J = 2 : 1$. Kompletní analýzou bylo zjištěno složení $Pb_4J_2O_{11} \cdot 5H_2O$ (tab. 3). Analýzou byla dokázána nepřítomnost uhličitanových a draselných iontů v tuhé fázi a nepřítomnost olova v kapalně fázi.

Tabulka 3

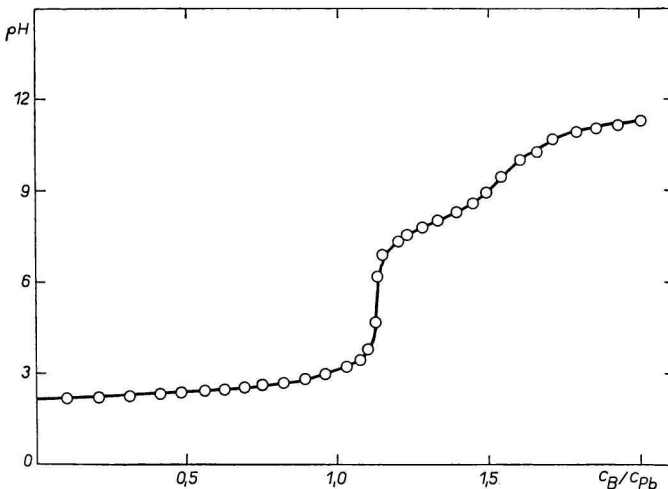
Složení jodistanu olovnatého v závislosti na koncentraci KOH

Koncentrace KOH v %	% O _{akt.} ve sraženině	% Pb ve sraženině	Atomový poměr Pb : J
20,00	8,30	62,37	2,03 : 1
5,38	8,27	61,66	2,01 : 1
$5,6 \cdot 10^{-1}$	9,97	62,86	1,70 : 1
$5,6 \cdot 10^{-2}$	10,32	61,01	1,60 : 1
$5,6 \cdot 10^{-3}$	10,53	59,91	1,54 : 1
$5,6 \cdot 10^{-4}$	10,61	58,89	1,50 : 1

Výpočet součinnu rozpustnosti jodistanu
 $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O$

Metodou, kterou vypracoval R. Näsänen se svými spolupracovníky [8] pro zjištění součinnu rozpustnosti zásaditých solí pH-metrickou titrací, byl zjištěn součinnu rozpustnosti jodistanu $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O$. Průběh pH-metrické titrace systému $NaJO_4 - Pb(NO_3)_2 - H_2O$ louhem sodným je znázorněn na obr. 4. Analýzou tuhé fáze, která se během titrace vylučuje, bylo zjištěno, že v oblasti pH 2,1–3,0 se tvoří jodistan $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O$ a v oblasti pH 7,4–8,6 jodistan $Pb_4J_2O_{11} \cdot 5H_2O$.

Z průběhu titrační křivky byl vypočten součinnu rozpustnosti jodistanu $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O$. Tvorbu jodistanu lze vyjádřit rovnicí



Obr. 4. Průběh pH-metrické titrace systému 0,10 M- $NaJO_4$ - 0,05 M- $Pb(NO_3)_2$ - H_2O 0,14 M hydroxidem sodným.

Výrazy c_B a c_{Pb} jsou molární koncentrace hydroxidu sodného a olovnatých iontů v měřené soustavě.



Tuto rovnici je možno upravit:



Součin rozpustnosti je dán výrazem

$$S = [\text{Pb}^{2+}](\text{OH}^-)^{1,3}[\overline{\text{H}_4\text{JO}_6^-}]^{0,6}, \quad (1)$$

kde hranaté závorky označují koncentrace, kulaté závorky aktivity. Koncentrace jodistanových iontů v celém systému je dána výrazem

$$c_{\text{JO}_4^-} = [\text{H}_4\text{JO}_6^-] + [\text{H}_5\text{JO}_6] + \frac{1}{2}(c_B + [\text{H}_5\text{JO}_6] + [\text{H}^+]) \quad (2)$$

za předpokladu, že se v roztoku netvoří komplexy olovnatých a jodistanových iontů. První dvě koncentrace představují koncentraci jodistanových iontů v roztoku, třetí člen je vyjádřen pomocí koncentrace hydroxidových iontů ze vztahu (1) a představuje koncentraci jodistanových iontů ve sraženině:

$$(c_{\text{JO}_4^-})_{\text{sraž}} = \frac{1}{2}(\text{OH}^-) = \frac{1}{2}(c_B + [\text{H}_5\text{JO}_6] + [\text{H}^+]).$$

Kromě analytické koncentrace hydroxidu sodného c_B jsou ve sraženině přítomny hydroxidové ionty vznikající disociací vody. Koncentraci těchto hydroxidových iontů lze vyjádřit jako koncentraci vodíkových iontů obsažených v roztoku a koncentraci nedisociované kyseliny jodisté vznikající reakcí vodíkových a jodistanových iontů.

Vyjádří-li se koncentrace H_5JO_6 pomocí disociační konstanty kyseliny jodisté do prvního stupně, lze z výrazu (2) vypočítat koncentraci jodistanových iontů v roztoku:

$$[\text{H}_4\text{JO}_6^-] = \frac{c_{\text{JO}_4^-} - \frac{1}{2}(c_B + [\text{H}^+])}{1 + \frac{3}{2} \frac{(\text{H}^+)}{K_1}}. \quad (3)$$

Aktivita hydroxidových iontů se vypočte z naměřených hodnot pH pomocí iontového produktu vody.

Koncentrace olovnatých iontů v roztoku je dána rozdílem analytické koncentrace přidaného dusičnanu olovnatého a koncentrace olovnatých iontů obsažených ve sraženině. Podle vztahu (1) je koncentrace olovnatých iontů ve sraženině dána výrazem

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{sraž}} = \frac{3}{2}(c_{\text{JO}_4^-} - [\text{H}_4\text{JO}_6^-] - [\text{H}_5\text{JO}_6]), \quad (4)$$

kde $c_{\text{JO}_4^-}$ je analytická koncentrace jodistanových iontů v systému, druhé dva členy představují koncentrace H_4JO_6^- a H_5JO_6 v roztoku. Pro koncentraci olovnatých iontů v roztoku platí:

$$[\text{Pb}^{2+}] = c_{\text{Pb}} - [\text{Pb}^{2+}]_{\text{sraž}} = c_{\text{Pb}} - \frac{3}{2}(c_{\text{JO}_4^-} - [\text{H}_4\text{JO}_6^-] - [\text{H}_5\text{JO}_6]).$$

Po dosažení z rovnice pro disociační konstantu kyseliny jodisté:

$$[\text{Pb}^{2+}] = c_{\text{Pb}} - \frac{3}{2}c_{\text{JO}_4^-} + \frac{3}{2}[\text{H}_4\text{JO}_6^-] \left(1 + \frac{(\text{H}^+)}{K_1} \right) \quad (5)$$

Všechny koncentrace ve výrazech (3) a (5) jsou z měření známy. Hodnotu disociační konstanty K_1 určil Näsänen:

$$pK_1 = 1,51 \pm 0,03.$$

Podle uvedených rovnic byl vypočítán součin rozpustnosti jodistanu $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pro sedm hodnot pH v oblasti pH 2,1–3,0.

Průměrná hodnota pS je $19,9 \pm 0,3$.

Diskuse

Z jodistanů olovnatých je v literatuře bezpečně popsán zejména H. H. Willardem a J. J. Thompsonem [9] jodistan s atomovým poměrem olova k jodu 3 : 2. Tito autoři popírají existenci jiných jodistanů s poměrem olova k jodu 1 : 1 a 2 : 1, které o 32 let dříve popsal F. Giollitti [10].

Při našem výzkumu byla potvrzena metodou postupného srážení existence jodistanu $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Přestože Willard a Thompson uvádějí složení dihydrátu, při našich měřeních byl pozorován jen monohydrát.

Dále byla zjištěna existence jodistanů $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Jodistany se stejným poměrem olova k jodu popisuje kromě několika jiných jodistanů též F. Giollitti [10]. Ve své práci neuvedl přesné podmínky přípravy a výsledky analýz. Ovšem je zřejmé, že nepoužíval kyselějšího prostředí, než může poskytnout zředěný vodný roztok kyseliny octové. Podle našich zkušeností nemůže v tak slabě kyselém prostředí existovat jodistan s poměrem olova k jodu 1 : 1.

Při pH-metrické titraci byla potvrzena existence jodistanů s poměrem olova k jodu 3 : 2 (pH 2,1–3,0) a 2 : 1 (pH 7,4–8,6). Skutečnost, že existence tohoto druhého jodistanu nebyla pozorována u metody postupného srážení, lze vysvětlit tím, že při této metodě byl vždy v systému značný přebytek jodistanových iontů vůči iontům olovnatým, a tím potlačena tvorba jodistanu s vyšším poměrem olova k jodu.

Z pH-metrického měření jsme vypočetli součin rozpustnosti jodistanu $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nebyla provedena korekce na iontovou sílu roztoků, poněvadž se tato iontová síla během titrace nemění a protože na řádovou hodnotu součinu rozpustnosti nemá vliv. V průběhu titrace se měnil součin rozpustnosti jen zcela nepatrně, což svědčí o správném postupu při jeho stanovení.

Výpočet součinu rozpustnosti jodistanu $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, stálého v rozmezí pH 7,4–8,6, při čemž se předpokládala v roztoku existence iontů Pb^{2+} , OH^- a $\text{H}_3\text{JO}_6^{2-}$, jsme nemohli provést, protože vypočtené koncentrace olovnatých iontů měly zápornou hodnotu. Poměry v roztoku jsou zřejmě komplikovanější, než jaké byly předpokládány pro odvozování součinu rozpustnosti.

СОЛИ ИОДНОЙ КИСЛОТЫ (X)
ПЕРИОДАТЫ СВИНЦА

M. Драговски, Я. Матейчкова

Кафедра неорганической химии Естественного факультета университета Карла,
Прага

Изучением равновесий в гетерогенных системах, состоящих из солей свинца и щелочных периодатов, при различном pH было подтверждено существование периодатов при соотношении свинца к иоду 3 : 2.

В системе $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O - H_5JO_6 - H_2O$ был обнаружен до сих пор не описанный периодат $Pb_2J_2O_9 \cdot 3H_2O$, который в водной среде стабилен только в присутствии раствора иодной кислоты при концентрации 15 % или выше.

В системе $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O - KOH - H_2O$ был обнаружен периодат $Pb_4J_2O_{11} \cdot 5H_2O$.

На основе изменений pH в системе $NaJO_4 - Pb(NO_3)_2 - NaOH - H_2O$ было рассчитано произведение растворимости периодата $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O$.

Величина pS равняется $19,9 \pm 0,3$.

Preložila T. Dillingarová

SALZE DER ÜBERJODSÄURE (X)
BLEIPERJODATE

M. Drátovský, J. Matějčková

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Karls-Universität, Praha

Durch das Studium der Gleichgewichte in heterogenen Systemen, die von einem Blei(II)-salz und Alkaliperjodaten ausgehen, wurde bei verschiedenem pH die Existenz eines Perjodats mit einem Verhältnis von Blei zu Jod von 3 : 2 nachgewiesen.

Im System $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O - H_5JO_6 - H_2O$ wurde das bisher nicht beschriebene Perjodat $Pb_2J_2O_9 \cdot 3H_2O$ festgestellt, das im wäßrigen Medium nur in Berührung mit einer Lösung von Überjodsäure in einer 15 %igen und höheren Konzentration beständig ist.

Im System $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O - KOH - H_2O$ wurde das Perjodat $Pb_4J_2O_{11} \cdot 5H_2O$ festgestellt.

Aus den Änderungen des pH im System $NaJO_4 - Pb(NO_3)_2 - NaOH - H_2O$ wurde das Löslichkeitsprodukt des Perjodats $Pb_3(JO_5)_2 \cdot H_2O$ berechnet.

Der Wert pS beträgt $19,9 \pm 0,3$.

Preložil K. Ullrich

LITERATURA

1. Drátovský M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 2340 (1959).
2. Drátovský M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 1710 (1964).
3. Drátovský M., Ternbach Z., *Chem. zvesti* **18**, 241 (1964).
4. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 254. F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.

5. Braendli U., *Elektrochemie Turgi*, Ger. 1, 111, 156, July 20 (1961).
6. Hessaby A., Souchay P., *Bull. soc. chim. France* **20**, 599 (1953).
7. Jeničková A., Malát M., Suk V., *Chem. listy* **50**, 1113 (1956).
8. Näsänen R., Uggla R., *Acta Chem. Scand.* **8**, 1587 (1954).
9. Willard H. H., Thompson J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1828 (1934).
10. Giollitti F., *Gazz. chim. ital.* **32**, 345 (1902).

Do redakcie došlo 23. 9. 1964

V revidovanej podobe 20. 2. 1965

Adresa autorů:

Doc. RNDr. Milan Drátovský, CSc., prom. chem. J. Matějčková, Katedra anorganické chemie PFKU, Praha 2, Albertov 2030.