

过二硫酸铵与碘化钾反应速率的探讨

朴凤玉 张敬爱 南昌希 金大成 金光德

(延边农学院) (延大测试中心) (延边农学院)

摘要 保存二年以上的过二硫酸铵固体试剂,因逐渐分解而使溶液酸度过低,无法定量测出过二硫酸铵与碘化钾反应级数,改变各反应物量并加入适量氟化氢铵,可使反应顺利进行。

关键词 过二硫酸铵; 氟化氢铵; 硫代硫酸钠; 反应速率

1 前言

过二硫酸铵与碘化钾反应时,加入一定体积的已知浓度的硫代硫酸钠和淀粉,碘在一定时间内变蓝.但连续四年来,碘常立即变棕蓝色.作者通过摸索,改进了实验方案.新方案一是大大减少了药品用量,有可观的经济效益;二是变不能用的药品为可用药品,不能做的实验为可做的实验;三是大大缩短了反应时间,提高了工作效率.解决这一问题的报导尚未见到。

2 材料与方法

2.1 药品和仪器

刻度吸管(2ml、10ml)、刻度试管(5ml、10ml)、烧杯、碘化钾(分析纯)、淀粉(化学纯)、硝酸钾(化学纯)、硫酸铵(分析纯)、硫代硫酸钠(分析纯)、氟化氢铵(分析纯)、过二硫酸铵(分析纯)。

2.2 实验步骤

表 1 按原方案做的实验

实验编号			1	2	3	4	5
试剂用量 (ml)	0.20mol·l ⁻¹	KI	20.0	20.0	20.0	10.0	5.0
	0.2%	淀粉	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	0.01mol·l ⁻¹	Na ₂ S ₂ O ₃	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	0.20mol·l ⁻¹	KNO ₃				10.0	15.0
	0.20mol·l ⁻¹	(NH ₄) ₂ SO ₄		10.0	15.0		
药液反应配置时间	0.20mol·l ⁻¹	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	20.0	10.0	5.0	20.0	20.0
	第一天		80"	160"	316"	154"	310"
	第三天		90"	180"	360"	184"	360"
	第六天		80"	156"	326"	152"	318"
	第二周		80"	160"	323"	158"	315"
	第三周		80"	160"	315"	156"	315"

收稿日期: 1996-04-28

2.2.1 在本实验中,过二硫酸铵试剂,无论是当年生产还是出厂几年,其溶液 PH 值应保证大于 3. 用 1996 年 4 月由沈阳市试剂三厂生产的分析纯过二硫酸铵,配制成 $0.20\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 溶液(其 PH 值为 6),按原方案做实验,结果如下,见表 1.

2.2.2 用出厂二年及二年以上的过二硫酸铵做实验,则立即变棕蓝色.但若大大减少各药品用量,并加入 $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 氟化氢铵溶液 1ml,则碘按一定比例时间变蓝.结果如下,见表 2.

表 2 用二年以上过二硫酸铵按新方案做的实验

实验编号			1	2	3	4	5
试剂用量 (ml)	0.20mol · l ⁻¹	KI	8.0	8.0	8.0	4.0	2.0
	0.2%		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	0.01mol · l ⁻¹	Na ₂ S ₂ O ₃	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	0.20mol · l ⁻¹	KNO ₃				4.0	6.0
	0.20mol · l ⁻¹	(NH ₄) ₂ SO ₄		4.0	6.0		
	0.20mol · l ⁻¹	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	8.0	4.0	2.0	8.0	8.0
药液及反应配置时间	0.50mol · l ⁻¹	NH ₄ HF ₂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	第一天		22"	45"	85"	41"	85"
	第三天		21"	44"	88"	40"	80"
	第七天		22"	45"	89"	42"	82"
	第二周		21"	42"	85"	43"	84"

2.2.3 用当年生产的过二硫酸铵,且不加氟化氢铵,其它药品用量同上做此实验,则碘变蓝时间同表 2 中碘变蓝时间一致.结果如下,见表 3.

表 3 按新方案做的实验

实验编号			1	2	3	4	5
药液及反应配置时间	第一周		22"	46"	86"	44"	85"
	第二周		22"	44"	90"	43"	86"
	第三周		21"	42"	84"	40"	80"

3 结果与分析

3.1 用当年生产的过二硫酸铵按表 1 和表 3 做此实验,则三周内过二硫酸铵溶液较稳定,反应时间也较有规律.用出厂二年或二年以上过二硫酸铵按表 2 实验,则在二周内过二硫酸铵溶液较稳定,结果也较准确.

3.2 按表 1 实验,其缺点是药品消耗量太大,且反应时间太长.按表 3 实验,药品用量较少且反应时间较快.但在现有条件下若药品用量再减少,则会影响实验准确度.

3.3 为了继续使用出厂二年以上的过二硫酸铵药品,用氟化氢铵做缓冲溶液,按表 2 实验,结果仍较准确.但如不减少各药品用量,氟化氢铵消耗量太大且易超过其缓冲容量.

3.4 原实验都是用量筒取试液,改为用刻度吸管取碘化钾和硫代硫酸钠溶液.其它药液都用刻度试管取.如过二硫酸铵也用刻度吸管,则反应时间不易掌握.

3.5 此实验关键是酸度(应在弱酸性条件下进行反应).而引起酸度变化的原因是过二硫酸铵

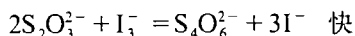
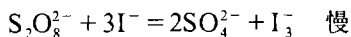
试剂分解,但其含量变化较小,即较小的含量变化(浓度变化)引起较大的酸度变化.因此用当年生产的过二硫酸铵和出厂二年以上的过二硫酸铵配制 $0.20\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 溶液,后者加氟化氢铵做缓冲液,分别与碘化钾反应,则二者反应时间基本一致(反应时间如表 2、表 3 所示).这说明过二硫酸铵试剂,由含量变化而引起的浓度变化较小.但分别用 1996 年 4 月沈阳市试剂三厂生产的分析纯过二硫酸铵和 1993 年 1 月沈阳市新西试剂厂生产的分析纯过二硫酸铵配制成 $0.20\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 溶液,其 PH 值分别为 4-6 和 1-2,即酸度变化较大.

3.6 根据过二硫酸铵溶液酸度、浓度、用量不同,可适当增加缓冲溶液的浓度和用量.本实验用氟化氢铵做缓冲液,可控制溶液 PH 值在 3-4 之间.

3.7 用一种硫代硫酸钠试剂配制的溶液,加到当年生产的过二硫酸铵与碘化钾反应体系中,则碘按一定比例时间变蓝;加到出厂二年以上的过二硫酸铵(PH<3)与碘化钾反应体系中,则碘立即变棕蓝色;加到出厂二年以上过二硫酸铵里且用氟化氢铵做缓冲液的反应体系中,则碘按一定比例时间变蓝.因此说明此实验失败原因不是硫代硫酸钠质量或浓度问题.

4 讨论

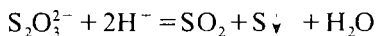
4.1 此实验中,过二硫酸铵和碘化钾均过量,且过二硫酸铵和碘化钾的反应为慢反应,硫代硫酸钠为定量,硫代硫酸钠与 (I_3^-) 的反应为快反应,淀粉为指示剂.离子式为



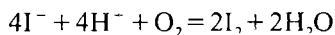
$$\text{反应速度 } V = \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = - \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/2}{\Delta t}$$

此实验需在弱酸性中进行.

4.2 过二硫酸铵溶液容易分解,离子式为: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HSO}_4^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$, 固体过二硫酸铵也会逐渐分解.用出厂二年以上的过二硫酸铵(分析纯,1991.1 沈阳市新西试剂厂)固体,配制成 $0.20\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 溶液,则溶液 PH 值为 1-2,在此酸度下,硫代硫酸钠分解,离子式为:



碘化钾被氧化,离子式为:



一方面由于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 量减少,另一方面开始就有 I_2 生成,因此促进碘立即变蓝;又因部分淀粉水解成糊精(PH<2),遇 I_2 显红色,所以观察到的总现象是棕蓝色.据文献知,若所配制的过二硫酸铵溶液 PH<3,表明原固体试剂已有分解,不适合实验使用.但作者通过摸索发现,即使过二硫酸铵溶液 PH<3,仍可按表 2 实验,在二周内结果较准确.

4.3 据文献知,所用试剂中若混有少量 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等杂质,对反应会起催化作用,必要时需加几滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ EDTA 溶液与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 配合.此反应试剂中虽混有少量 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等杂质,但因其含量较小,所以反应体系中,加不加 EDTA,反应时间没有变化.这说明碘立即变棕蓝色原因,不是因 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等杂质,对反应起催化作用.

参 考 文 献

- [1] 南昌希,马文英,刘景华.普通化学(下).吉林科学技术出版社.1990(8):49-54
- [2] 严宣申,王长富.普通无机化学.北京大学出版社.1987:107-108
- [3] 王树熹,张 振,林紫荣等.无机化学实验.福建人民出版社.1985:75-76
- [4] 华中师范学院,东北师范大学,陕西师范大学.分析化学.人民教育出版社.1981:398-399
- [5] 全国化学试剂产品汇编组编.全国化学试剂产品目录.化学工业出版社.1979:2255

Research on Reaction Rate of Ammonium Persulphate and Potassium Iodide

Piao Fengyu et al

(Yanbian Agricultural College)

Abstract Solid ammonium persulphate remained over 2 years, its solution acidity was too low because of decomposition, reaction grade of ammonium persulphate and potassium iodide would not be determined quantitatively, After being changed the quantity of reactant and added ammonium hydrogenfluoride, reaction could carry on.

Key words Ammonium Persulphate; Ammonium hydrogenfluoride; Sodium thiosulfate; Reaction rate