

Физическая химия и физика металлургических систем Physical chemistry and physics of metallurgical systems

Научная статья
УДК 669
DOI: 10.14529/met260201

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЙОДОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИЯ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЧАСТЬ 1. ЙОДИДЫ И РАЗБАВЛЕННАЯ КИСЛОТА

Ю.А. Король¹, U.Korol@mail.ru

О.А. Пачка²

В.А. Меньшиков³, Menshchikov_VA@umbr.ru

А.Д. Михайловских³, Mikhaylovskikh_AD@umbr.ru

¹ АО «Русская медная компания», Екатеринбург, Россия

² АО «Кыштымский медеэлектролитный завод» (АО «КМЭЗ»), Кыштым, Россия

³ АО «Уралмеханобр», Екатеринбург, Россия

Аннотация. В цветной металлургии для исследования теоретических вопросов по взаимодействию сульфидов и оксидов металлов при различном окислительном потенциале газовой среды использовали и продолжают использовать йодометрические методы для наблюдения за ходом опыта и анализа газовой фазы. При этом применяемые методики не всегда жёстко регламентируют температуру, время, концентрации веществ и другие параметры с точки зрения влияния их на достоверность получаемых результатов.

При определении большинства окислителей реакция тиосульфата с ними протекает по сложным механизмам, дающим неопределённые конечные продукты. При йодометрическом определении восстановителей проводят или прямое титрование йодом, или обратное по изменению избытка йода после титрования. Во всех случаях в растворах принимает участие йодид калия или как вещество для титрования, или как элемент, участвующий в процессе поглощения серосодержащих газов в ходе длительного наблюдения.

Анализ полученных данных в проведённых опытах показал, что температура раствора, концентрация йодида, время проведения эксперимента существенно и значимо влияют на достоверность получаемых результатов, искажая выводы и теоретические обобщения.

Ключевые слова: йодометрия, йод, тиосульфат натрия, серная кислота, крахмал, титр, грамм-эквивалент, титрование, молярная концентрация, нормальная концентрация, фиксанал йода

Для цитирования: Некоторые особенности йодометрического титрования при изучении пирометаллургических процессов. Часть 1. Йодиды и разбавленная кислота / Ю.А. Король, О.А. Пачка, В.А. Меньшиков, А.Д. Михайловских // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2026. Т. 26, № 2. С. 5–16. DOI: 10.14529/met260201

SOME FEATURES OF IODOMETRIC TITRATION IN THE STUDY OF PYROMETALLURGICAL PROCESSES. PART 1. IODIDES AND DILUTED ACID

Yu.A. Korol¹, *U.Korol@mail.ru*

O.A. Pachka²

V.A. Menshikov³, *Menshchikov_VA@umbr.ru*

A.D. Mikhaylovskikh³, *Mikhaylovskikh_AD@umbr.ru*

¹ JSC Russian Copper Company, Ekaterinburg, Russia

² JSC Kyshtym Copper Electrolyte Plant (JSC KMEZ), Kyshtym, Russia

³ JSC Uralmekhanobr, Ekaterinburg, Russia

Abstract. In non-ferrous metallurgy, iodometric methods have been and continue to be used for gas-phase analysis to investigate theoretical issues regarding the interaction of metal sulphides and oxides under varying oxidative potentials of the gas environment. However, the methods used do not always strictly regulate temperature, time, substance concentrations, and other parameters in terms of their impact on the reliability of the results obtained.

When identifying most oxidizing agents, the reaction of thiosulfate with the latter proceeds via complex mechanisms, yielding undefined final products. In the iodometric identification of reducing agents, either direct titration with iodine or reverse titration is performed based on the change in excess iodine after titration. In all cases, potassium iodide is present in the solutions, either as a titrating agent or as a component participating in absorbing sulphur-containing gases during long-term observation.

Analysis of the data obtained in the experiments showed that the temperature of the solution, the concentration of iodide, and the time of the experiment significantly and considerably affect the reliability of the results obtained, distorting the conclusions and theoretical generalizations.

Keywords: iodometry, iodine, sodium thiosulfate, sulfuric acid, starch, titre, gram equivalent, titration, molar concentration, normal concentration, iodine fixanal

For citation: Korol Yu.A., Pachka O.A., Menshikov V.A., Mikhaylovskikh A.D. Some features of iodometric titration in the study of pyrometallurgical processes. Part 1. Iodides and diluted acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2026;26(2):5–16. (In Russ.) DOI: 10.14529/met260201

В промышленности при реализации производственных процессов, в лабораториях при проведении научно-исследовательских работ широко используются методы аналитической химии для определения исходных и конечных продуктов, их количества и качества. С определённой долей условности эти методы можно разделить на химические, физические и физико-химические.

Постоянное развитие науки, технологий, совершенствование оборудования и разработка аналитических схем на основе новых физических принципов приводят к появлению все более совершенных, прогрессивных и производительных методов анализа, к которым можно отнести спектральный и люминесцентный анализы, потенциометрический, полярографический и хроматографический и множество других.

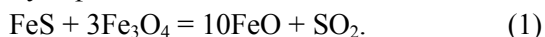
Несмотря на все возрастающую роль физических методов контроля, химические ме-

тоды остаются наиболее массово и широко применяемыми видами анализа в промышленности и науке.

В металлургии тяжелых цветных металлов при изучении процессов плавки, обжига, возгонки, испарения и т. д., связанных с образованием серосодержащих газообразных элементов, ранее повсеместно, а в последние годы выборочно использовали и используют методы титрования, в том числе йодометрического, для определения качественных и количественных характеристик технологических показателей. Результаты научно-исследовательских работ ложатся и леги в основу базовых основ металлургии тяжелых цветных металлов при рассмотрении вопросов взаимодействия элементов с участием серы и её производных.

В то же время, опираясь на современные данные по термодинамическим свойствам веществ и элементов, инженеры и исследовате-

ли нередко сталкиваются с ситуациями, когда базовые принципы технологии плавки в корне противоречат современному взгляду на практику проведения процессов и теоретические расчёты по их реализации [1–5]. Наиболее распространённым процессом, вступающим в противоречия с базовыми принципами металлургии на основании ранее выполненных исследовательских работ, является реакция между сульфидом железа и магнетитом:



В соответствии с современными воззрениями всех зарубежных и большинства российских учёных и инженеров эта реакция является второй стадией по восстановлению магнетита после окисления соединений железа в процессе плавки и конвертирования при температурах 1373–1523 К. Эти выводы опираются на многочисленные исследовательские работы 40–80-х годов прошлого века как в нашей стране, так и за рубежом. По мнению А.Н. Вольского и Р.А. Аграчевой [4, 6], А.Г. Москвича и В.А. Ванюкова [7], М.А. Абдеева [8], при окислении штейна в первый момент образуется магнетит Fe_3O_4 , а не вюстит FeO . В дальнейшем при контакте Fe_3O_4 с FeS образуется FeO . В.Я. Мостович и С.М. Анисимов [9] наоборот считали, что в первом периоде конвертирования FeS окисляется до FeO , шлакуется в присутствии SiO_2 до фаялита. Магнетит образуется при местном недостатке кремнезёма в ванне [3, 9].

Справедливость того или иного утверждения можно понять по тому, разрушается ли магнетит при контакте с сульфидом железа при температурных условиях плавки без добавки флюса как одного из частных случаев ведения процесса. Если реакция (1) не реализуется, то в агрегате будет происходить накопление магнетита с последующим полным остановом процесса в связи со вспениванием шлака и/или «заматыванием» внутреннего объёма печей для плавки – конвертирования. Если реакция (1) имеет преимущественное значение, то процесс необходимо вести с максимальным первоначальным переокислением ванны и формированием магнетита с целью повышения производительности оборудования.

Практика плавки и конвертирования в условиях интенсивного барботажа кислородосодержащим дутьём сульфидной ванны расплава показывает, что при отсутствии флюса в ванне разрушения магнетита по реакции (1) не происходит, что вступает в противоречие

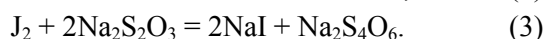
с выводами в работах А.Н. Вольского, В.А. Ванюкова, А.Г. Москвича и др., с базовыми основами теории современной металлургии цветных металлов.

Кроме того, современная оценка изменения энергии Гиббса для реакции (1), рассчитанная по методике Темкина – Шварцмана, для температур конвертирования 1300–1500 К имеет положительное значение и равна 65,5 и 17,42 кДж/моль соответственно [10], что не даёт возможности предположить о значимой величине константы равновесия этой реакции.

Указанное противоречие и многие другие «странности» в реакциях с участием сульфидов, противоречащие современным результатам исследований и, нередко, практике ведения процессов, послужили основой для рассмотрения возможных причин таких расхождений, перепроверке базовых исследований, методик организации лабораторных работ, результатов и соответствующих выводов.

Ключевой особенностью рассматриваемых исследований является то, что при их реализации изучался ход, эффективность и направление реакций с участием оксидов и сульфидов металлов по количеству и составу образующихся серосодержащих газов с помощью химического метода анализа – йодометрического титрования.

При выбранном методе химического анализа реализуются следующие основные реакции:



Как видно из представленных механизмов определения количества диоксида серы, ключевым элементом этих методик является йод молекулярный и йодид, в данном примере йодоводородная кислота и йодид натрия. В связи с этим основное внимание было уделено йоду, его поведению в условиях опытов и качественной оценке влияния методики исследований с участием йода и его соединений на результаты работы.

Казалось бы, поведение йодидов и йода хорошо изучено и исследовано, о разложении раствора йодида калия под действием кислорода воздуха, дневного света и температуры общеизвестно ещё со времён Д.И. Менделеева [11], но авторы не нашли в свободном доступе конкретную информацию о влиянии на свойства растворов йодидов и йода условий рассматриваемых исследований: температур в интервале от 25 до 100 °С; времени проведения опытов от 10 мин до 4–6 ч; концентраций

растворов; влияния на растворы йода температур от 25 до 400 °С, влияния объёма и способа дозировки индикатора и других факторов, в то время как большая часть обсуждаемых исследований проводилась или продолжает проводиться именно в указанных пределах.

Цель исследования: анализ достоверности выводов научно-исследовательских работ по изучению взаимодействия сульфида железа и магнетита при температурах от 298 до 1500 К с использованием йодометрического титрования, образующейся газовой фазы. Работа разделена на несколько этапов, заключающихся в оценке влияния на растворы йодидов и йода условий проведения экспериментов, моделировании процессов первоначальных исследований и оценке влияния введения йода на их результаты.

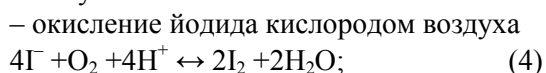
В представленной работе показаны результаты исследования по первому этапу – йодидам.

Материалы и методы исследования на первой стадии

При оценке влияния на растворы йодидов условий проведения экспериментов были рассмотрены следующие параметры:

- температура раствора;
- время проведения эксперимента;
- количество и время дозировки индикатора.

Предположительно основные реакции этой стадии осуществляются по следующему механизму:



– разложение комплексного соединения трийодида-иона в результате фотохимической реакции



Оценка результатов опытов проводилась с помощью контроля изменения цвета растворов и по количеству молекулярного йода в растворе, образующегося в ходе эксперимента с йодидом, определяемому методом прямого титрования тиосульфатом натрия.

В качестве реагентов использовались: 0,057 н раствор тиосульфата натрия; 0,1 н раствор свежеприготовленного йодида калия; разбавленная серная кислота в соотношении к воде 1 : 1, крахмал 1%-ный.

Два литра 0,1 н раствора йодида калия готовили следующим образом: 33,2 г навески

калия йодистого ХЧ по ГОСТ 4232–74 датой выпуска 10.2024 г. растворяли в 500 мл воды с последующим доведением до 2 л.

При исследовании раствор KI в объёме 50 мл заливали в колбу, подкисляли 2 мл разбавленной серной кислоты, добавляли определённую порцию крахмала, после чего нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение установленного времени. В ходе эксперимента фиксировалось изменение цвета раствора и по завершении – концентрация молекулярного йода в растворе.

Все результаты опытов представлены в табл. 1.

На рис. 1. показаны колбы № 5, 3 и 7 с раствором йодида калия через 40 мин после начала опыта, на котором зафиксировано появление зелёного цвета в колбе № 3 после добавки избытка крахмала. Зелёный цвет в колбе № 3 исчез через 10 мин (рис. 2) и вновь появился после введения дополнительных порций индикатора.

Через 90 мин во всех колбах было установлено наличие молекулярного йода как по цвету раствора с индикатором и без него, так и по результатам титрования тиосульфатом натрия.

Во второй серии опытов с йодидом были рассмотрены следующие параметры:

- температура раствора;
- время проведения эксперимента от подкисления раствора после достижения заданной температуры;
- исключено влияние добавок крахмала в начале опыта на ход реакции.

В качестве реагентов использовались: 0,038 н раствор тиосульфата натрия; 0,1 н раствор свежеприготовленного йодида калия; разбавленная серная кислота в соотношении к воде 1 : 1, крахмал 1%-ный.

Оценка результатов проводилась по изменению цвета растворов и по количеству молекулярного йода в растворе, образующегося в ходе эксперимента, определяемому методом прямого титрования тиосульфатом натрия.

При исследовании раствор KI в объёме 50 мл заливали в колбу, нагревали до заданной температуры, подкисляли и выдерживали на печи в течение установленного времени, поддерживая температуру раствора в колбе.

В ходе эксперимента фиксировалось изменение цвета и объёма раствора, концентрация молекулярного йода через каждые 15 мин опыта.

Таблица 1

Нагрев подкисленного 0,1 н раствора йодида калия (первая серия)

Table 1

Heating of an acidified 0.1 N potassium iodide solution (first series)

0,057 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	№ колбы			
	2	5	7	3
T раствора, °С	25	70	93	96
V раствора йодида, мл	50	50	50	50
Крахмал, мл	5			20+10+20
Разбавленная кислота, мл	1	1	1	1
$C_{\text{нач}} \text{I}_2$, г/л	0,000	0,000	0,000	0,000
0 мин	Без цвета	Без цвета	Без цвета	Без цвета
10 мин	Без цвета	Без цвета	Без цвета	Без цвета
20 мин	Синевя	Желтый	Без цвета	Без цвета
30 мин	Синий	Соломенный	Без цвета	Желтый
40 мин	Фиолетовый	Соломенный	Соломенный	+ 20 мл крахмала зеленый
50 мин	Темно- фиолетовый	Соломенный	Соломенный	Светло-зелёный
60 мин	Темно- фиолетовый	Соломенный	Желтый	Желтый оттенок
70 мин	Темно- фиолетовый	Соломенный	Соломенный	+10 мл крахмала желтый с зеленым оттенком
80 мин	Темно- фиолетовый	Соломенный	Соломенный	Желтый с зеленым оттенком
90 мин	Темно- фиолетовый	Соломенный	Соломенный	+20 мл крахмала фиолетовый
$C_{\text{конеч}} \text{I}_2$, г/л	0,0144	0,0433	0,0289	0,1011

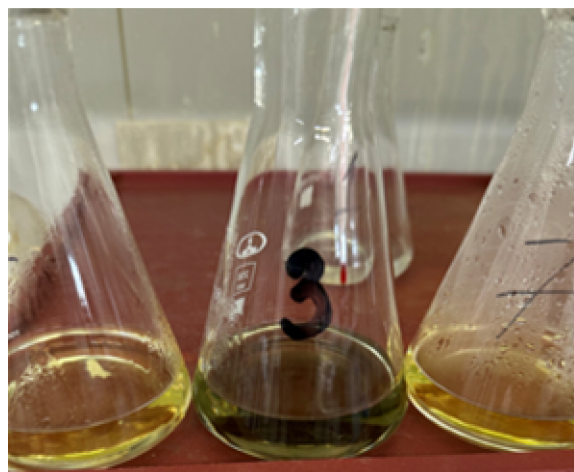


Рис. 1. Цвет KI через 40 мин в колбах № 5, 3 и 7
Fig. 1. KI colour after 40 min in flasks No. 5, 3 and 7

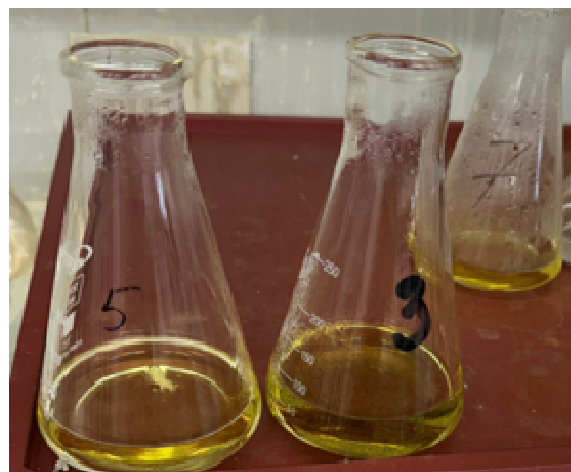


Рис. 2. Цвет KI через 90 мин
Fig. 2. KI colour after 90 min

Все результаты по второй серии представлены в табл. 2.

С целью изучения степени влияния на образование йода в растворе йодида калия при его более высокой концентрации был проведен опыт, где 1,2 н раствор йодида был выдержан в течение 120 мин на не прямом свете,

при комнатной температуре в открытой колбе. При первоначальной нулевой концентрации молекулярного йода через 2 ч его содержание увеличилось до 0,1421 г/л. На рис. 3 показано изменение цвета раствора за время опыта, где колба № 1 – раствор до начала эксперимента, в колбе № 2 – через 120 мин.

Таблица 2

Нагрев подкисленного 0,1 н раствора йодида калия (вторая серия)

Table 2

Heating of an acidified 0.1 N potassium iodide solution (second series)

0,038 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		№ колбы			
		1	3	2-2	4
T раствора, °C		25	40	70	96
V раствора йодида, мл		50	50	50	50
Разбавленная кислота, мл		2	2	2	2
$C_{\text{нач}} \text{I}_2$, г/л		0,000	0,000	0,000	0,000
0 мин		Без цвета	Без цвета	Без цвета	Без цвета
15 мин		Светло-соломенный	Светло-соломенный	Светло-соломенный	Светло-соломенный
30 мин		Соломенный	Соломенный	Соломенный	Соломенный
45 мин		Светло-соломенный	Соломенный	Светло-соломенный	Светло-соломенный
60 мин		Светло-соломенный	Жёлтый	Светло-соломенный	*
$C \text{I}_2$, г/л	0 мин	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	15 мин	0,0279	0,0381	0,0381	0,0381
	30 мин	0,0482	0,0533	0,0584	0,0685
	45 мин	0,0381	0,0584	0,0584	0,1447
	60 мин	0,0381	0,0685	0,0685	*
V остаток раствора йодида, мл	0 мин	52	52	52	52
	15 мин	46	43	40	35
	30 мин	40	32	26	18
	45 мин	34	21	11	0
	60 мин	28	15	5	*

* Остаток раствора менее аликвоты в 5 мм не позволил продолжить опыт.

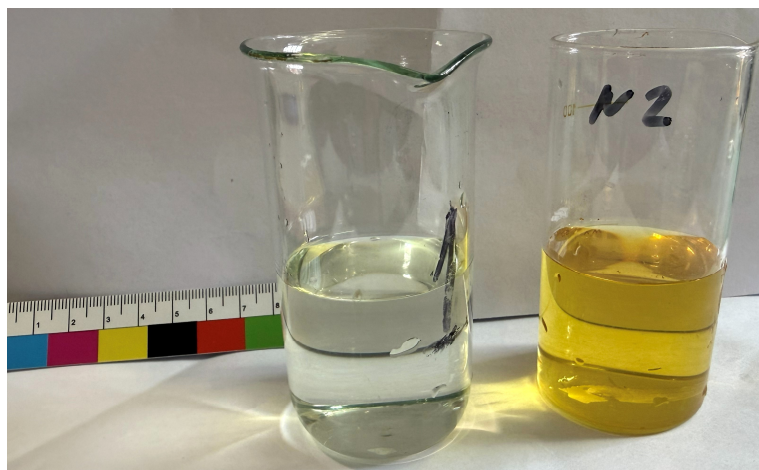


Рис. 3. Изменение цвета 1,2 н раствора KI через 120 мин
Fig. 3. Colour change of 1.2 N KI solution after 120 min

Обсуждение результатов

Перед началом обсуждения результатов проведённых опытов покажем основные физико-химические свойства йода и его соединений в водных растворах, применяемых и/или получаемых в ходе экспериментов.

Йод относится к галогенам, при комнатной температуре представляет собой тёмно-фиолетовые кристаллы [12]. Атомный номер – 53, атомная масса – 126,9045 а.е.м., сродство атома к электрону – 2,08 эВ, сродство к протону – 6,4 эВ, электроотрицательность – 2,6. Молеку-

ла йода состоит из двух атомов, связь между которыми ковалентная неполярная. Энергия диссоциации молекулы йода I_2 – 1,54 эВ, степень термической диссоциации при 1000 К – 0,28, при 2000 К – 0,89. Плотность кристаллического йода при 293 К равна 4,94 Мг/м³, жидкого йода при 393 К составляет 3,96 Мг/м³. Температура плавления йода – 113,6 °С, температура кипения – 183 °С. Удельная теплота плавления $\Delta H_{пл}$ = 62,17 кДж/кг. Удельная теплота испарения $\Delta H_{исп}$ = 164,45 кДж/кг. При нагревании йод сублимируется, превращаясь в пар фиолетового цвета, при охлаждении пары йода кристаллизуются, минуя жидкую фазу. Удельная теплота сублимации при 386,7 К $\Delta H_{субл}$ = 238,48 кДж/кг. Удельная теплоёмкость газа c_p равна 163,82 Дж/(кг·К). Стандартная энтальпия диссоциации молекулы йода при 298 К равна 151 кДж/моль. Молярная энтропия йода при 298 К равна 116,81 Дж/(кг·К).

Давление паров йода при температуре 120 °С составляет 65,6 Па. В табл. 3 показано давление паров йода при различных температурах.

Нормальный электродный потенциал реакции $2I - 2e \leftrightarrow I_{2(крист)}$ равен 0,536 В. Хотя химическая активность йода наименьшая в ряду галогенов, он является активным окислителем, степень окисления –1, +1, +3, +5, +7. С кислородом непосредственно не соединяется, косвенным путём получают оксиды: I_2O_4 , I_2O_5 , I_4O_9 и др. Наиболее устойчивое соединение I_2O_5 – сильный окислитель, растворяется в воде с образованием йодноватой кислоты HIO_3 . При нагревании свыше 573 К распадается на кислород и йод. Остальные оксиды малостойки.

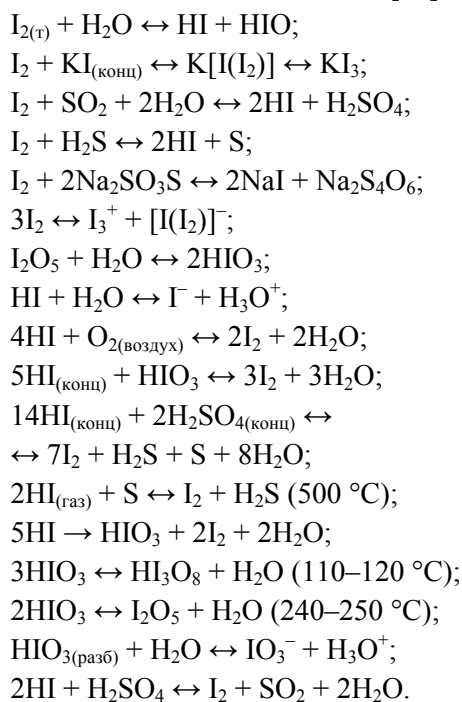
Водный раствор йодоводорода HI является сильной кислотой, соли которой – йодиды – хорошо растворимы в воде.

Йод растворяется в щелочах, образуя нестойкие соли йодистоводородной кислоты HIO , которые переходят в соли йодноватой кислоты.

Йод окисляет сероводород до элементарной серы, сернистую кислоту до серной, сам при этом восстанавливается до H . Сильные окислители окисляют йод до йодной кислоты HIO_4 и её солей. При растворении йода в йодистых солях образуются полийодиды (MeI_3 , MeI_5 и др.). Йод окрашивает крахмал в тёмно-синий цвет, что является качественной реакцией на йод. В водных растворах йод частично гидролизуется. Растворимость йода в воде: 0,1620 г/л при 273 К; 0,3395 г/л при 298 К и 0,9566 при 333 К.

При растворении в воде йод частично реагирует с ней, образуя смесь кислот: йодоводородной HI и йодноватистой HIO .

Приведём перечень основных реакций с йодом, которые, вероятно, возможны при проведении настоящих исследований [13]:



Трийодид калия KI_3 – соль калия и трийодистоводородной кислоты растворяется в воде, образует кристаллогидрат – тёмно-коричневые кристаллы и растворы [14]. В воде комплекс частично диссоциирует на ионы

Давление паров йода в зависимости от температуры [12]

Таблица 3

Table 3

Vapor pressure of iodine depending on temperature [12]

T, K	P, Pa	T, K	P, Pa	T, K	P, Pa
161	$1,33 \cdot 10^{-8}$	199	$1,33 \cdot 10^{-4}$	262	1,33
169	$1,33 \cdot 10^{-7}$	212	$1,33 \cdot 10^{-3}$	285	13,30
178	$1,33 \cdot 10^{-6}$	226	$1,33 \cdot 10^{-2}$	298	41,33
188	$1,33 \cdot 10^{-5}$	242	$1,33 \cdot 10^{-1}$	312	133,00

калия, йода и молекулярного йода, что даёт цвет и запах йода в растворе. При нагревании водного раствора KI_3 молекулярный йод будет улетучиваться, раствор – светлеть, вплоть до полного обесцвечивания [15].

Йодноватая кислота HIO_3 является основным кислородосодержащим соединением йода. Хорошо растворима в воде, где практически полностью диссоциирует на ионы по реакции: $HIO_3 \leftrightarrow H^+ + IO_3^-$

Константа диссоциации при 25 °C равна 0,75–0,77. В концентрированных растворах полимеризуется, образуя сложные структуры. Кислота и её соли являются сильными окислителями, стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары HIO_3/I_2 равен $E^0 = 1,19$ В. При взаимодействии с йодидами в кислой среде она выделяет йод.

Йодид калия KI – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, при 25 °C содержание 1,43 г/дм³ и 209 г/дм³ при 100 °C. Является восстановителем и может быть окислен в растворе кислородом воздуха и другими окислителями. Йодид калия растворяет молекулярный йод, образуя комплексное соединение KI_3 .

Рассматривая результаты исследований в первой серии опытов, можно акцентировать внимание на том, что при нахождении йодида калия в условиях температур, отличающихся от 25 °C, в течение относительно длительного времени и при контакте раствора с кислородом воздуха, в йодиде образуется молекулярный йод по реакциям (4) и (5), что приводит к увеличению его содержания по мере увеличения температуры и времени выдержки раствора на свету (рис. 4). Увеличение концентрации йодида с 0,1 до 1,2 н привело к более существенному и резкому росту концентрации I_2 в растворе даже при температуре 25 °C. В ходе опытов было подтверждено, что для окисления йода требуется создание кислой среды по реакции (4), в противном случае видимых и определяемых количеств I_2 в растворе обнаружено не было.

Во второй серии опытов было исследовано выделение йода внутри заданного временного интервала. Обобщив результаты и составив график, мы приходим к выводу, что для температур 25, 40 и 70 °C концентрация йода увеличивается в первые 30 мин, а затем незначительно снижается или становится постоянной (рис. 5). Для температуры 96 °C концентрация йода монотонно увеличивается в

первые 30 мин, а затем резко возрастает за счёт существенной выпарки раствора и уменьшения его объёма.

Для исключения влияния уменьшающегося объёма раствора на выводы о ходе процесса был выполнен оценочный расчёт количества йода, остающегося в колбе, результаты которого представлены на рис. 6.

Из рис. 6 следует, что для всех температур раствора в указанном временном интервале наблюдается рост количества йода в растворе в первые 15–30 мин с последующим снижением до минимальных значений. При этом для температуры 25 °C пик количества йода более соответствует времени 30 мин, а для более высоких температур максимальное значение йода в растворе достигается быстрее – за 15–20 мин. Раствор при температуре 40 °C имеет широкий пик в интервале от 15 до 30 мин. С увеличением температуры уменьшается содержание йода в растворе – минимальное значение для 90 °C и максимальное для 25 °C.

Представленные зависимости позволяют утверждать, что в растворах одновременно реализуются и находятся в равновесии четыре процесса:

- первый (обратимый) – образование молекулярного йода I_2 по реакциям (4) и (5), ускоряющийся с ростом температуры;
- второй – испарение воды и повышение концентрации йодида KI , что приводит к росту скорости образования йода (см. рис. 4);
- третий – увеличение концентрации I_2 в растворе, влияющее на равновесные реакции по первому процессу;
- четвёртый – испарение молекулярного йода, увеличивающееся по мере роста температуры раствора и влияющее на равновесие реакций по первому и третьему процессам.

В первые 15–30 мин растёт концентрация и количество образующегося йода в растворе (см. рис. 5 и 6) из-за разложения йодида и испарения воды, далее рост концентрации и количества йода замедляется в связи с преобладанием процесса испарения йода, несмотря на продолжающееся испарение воды и образование йода.

В связи с обратимостью равновесных реакций, их взаимным влиянием на исходные и конечные продукты при рассматриваемой методике проведения исследовательских работ мы можем только фиксировать преобладание скорости одной группы процессов над другой,

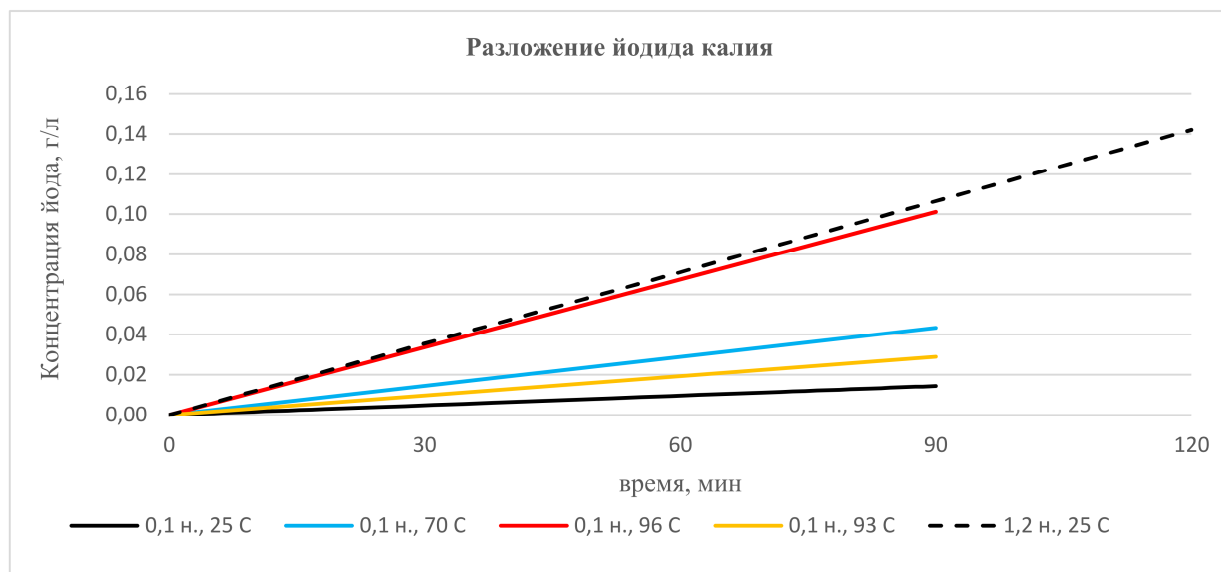


Рис. 4. Изменение концентрации I_2 с ростом температуры за 90 и 120 мин
Fig. 4. Change in I_2 concentration with increasing temperature over 90 and 120 min

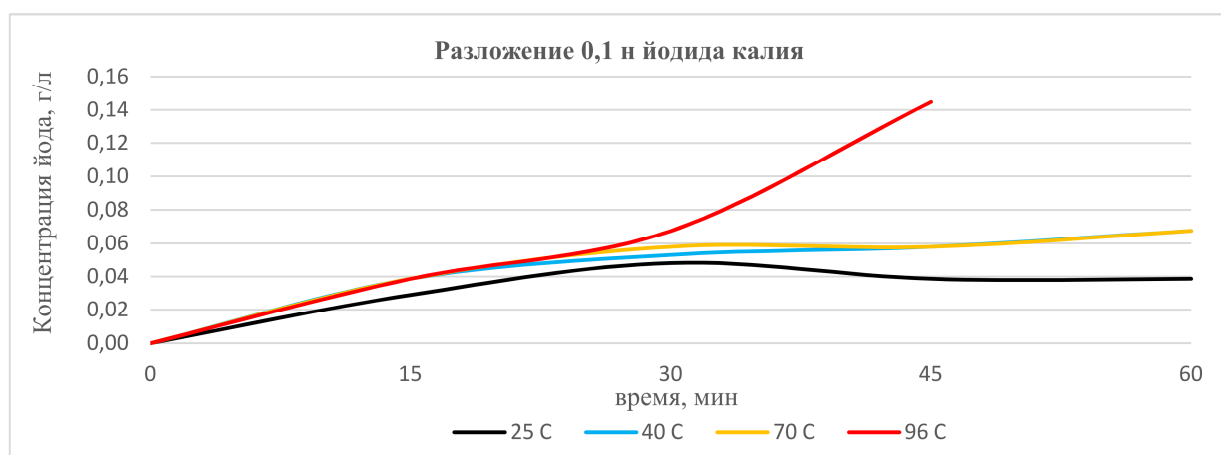


Рис. 5. Изменение концентрации I_2 с ростом температуры и времени
Fig. 5. Change in I_2 concentration with increasing temperature and time

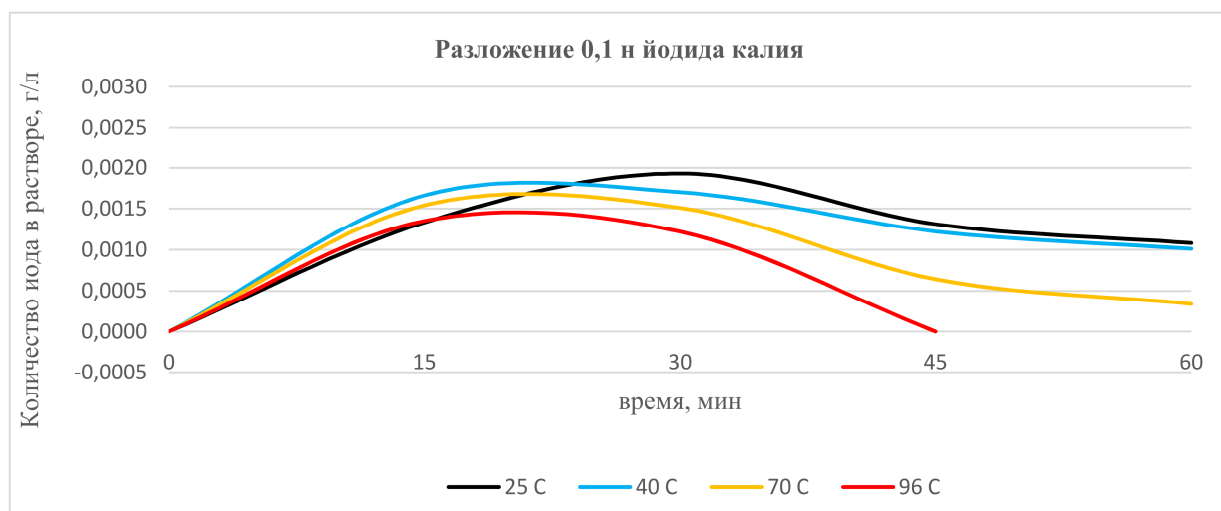


Рис. 6. Изменение количества I_2 с ростом температуры и времени
Fig. 6. Change in I_2 amount with increasing temperature and time

наблюдая за изменением концентрации йода в растворе и его цвета. Раствор с большей концентрацией йода имеет, как правило, более насыщенный жёлтый цвет (см. табл. 1 и 2).

При рассмотрении методик экспериментов с сульфидными металлами и фиксацией выделяющихся соединений серы [4–6, 9] выявлено, что с целью фиксации изменения цвета раствора, как правило, индикатор (крахмал) добавляют в исследуемую систему перед началом эксперимента в количестве, рассчитанном на весь опыт. В первой серии опытов была выполнена проверка дозировки крахмала в начале опыта (см. табл. 1), по результатам которой выявлено занижение анализов по молекулярному йоду (см. табл. 1 и 2). При предварительной дозировке 5 мл крахмала для температуры 25 °С содержание I_2 через 90 мин составило 0,0144 г/л. При добавлении 1 мл крахмала после опыта в конечной стадии титрования для температуры 25 °С содержание I_2 через 60 мин было равно 0,0386 г/л.

Данный результат можно объяснить тем, что крахмал образует с комплексом трийодида, который связывает йодид-ион и молекулярный йод, труднорастворимое комплексное соединение – клатрат. Это комплексное соединение, в котором молекулы одного вещества внедряются в кристаллическую структуру молекулы другого вещества. Крахмал состоит из двух полимеров: амилозы (10–20 %) и амилопектина (80–90 %). Отрицательно заряженные ионы I_3^- , входя внутрь амилозной спирали, образуют цепочки, электроны анионов возбуждаются и поглощают красный цвет, что изменяет окраску соединения в интенсивный синий цвет. При внедрении йода в структуру амилопектина цвет соединения приобретает красно-фиолетовый цвет. Йод, внедрившийся в структуру крахмала, уже не участвует в реакции с тиосульфатом, что и приводит к искажению результата анализа.

В связи с этим при титровании стараются предварительно связать большую часть свободного йода титрантом, в данном случае тиосульфатом натрия, и далее завершают процесс титрования в присутствии индикатора. Такая классическая методика титрования позволяет получать более достоверные анализы по содержанию йода в растворе.

Интересный эффект был получен при до-

бавлении в раствор йодида калия избыточного количества крахмала (см. табл. 1, колба 3), цвет изменился до зелёного (см. рис. 1), не характерного для крахмала как индикатора при йодометрии. В легкодоступных источниках убедительного объяснения этому эффекту исследователи не нашли, и с учётом того, что это выходило за рамки поставленной задачи, была сделана только фиксация этого факта.

Закключение

В цветной металлургии для исследования теоретических вопросов по взаимодействию сульфидов и оксидов металлов при различном окислительном потенциале газовой среды использовали и продолжают использовать йодометрические методы для анализа газовой фазы. При этом применяемые методики не всегда жёстко регламентируют температуру, время, концентрации веществ и другие параметры с точки зрения влияния их на достоверность получаемых результатов.

При определении большинства окислителей реакция тиосульфата с ними протекает по сложным механизмам, дающим неопределённые конечные продукты. В связи с этим при йодометрии в раствор предварительно добавляют избыток йодида калия и серную кислоту, при этом окислитель выделяет эквивалентное количество йода, который затем оттитровывается тиосульфатом. При йодометрическом определении восстановителей проводят или прямое титрование йодом, или обратное по изменению избытка йода после титрования. Во всех случаях в растворах принимает участие йодид калия или как вещество для титрования, или как элемент, участвующий в процессе поглощения серосодержащих газов в ходе длительного наблюдения.

Анализ полученных данных в проведённых опытах показал, что температура раствора, концентрация йодида, время проведения эксперимента существенно и значимо влияют на достоверность получаемых результатов, искажая выводы и теоретические обобщения.

В связи с этим проведение исследований по изучению материалов с выделением в газовую фазу серосодержащих соединений с фиксацией их качественного и количественного состава с использованием растворов йодидов – не целесообразно.

Список литературы

1. Король Ю.А. Медно-серная плавка. Освоение и совершенствование, достоинства и недостатки. В 2 т. Т. 2: Медно-серная плавка. Совершенствование, достоинства и недостатки. Екатеринбург: Издательство АМБ, 2022. 432 с. (Металлургия в лицах).
2. Бабаджан А.А. Пирометаллургическая селекция. М.: Metallurgiya, 1968. 296 с.
3. Король Ю.А. Аусмелт. В 4 т. Т. 3: Теория и модели расчёта. Екатеринбург: Издательство АМБ, 2024. 360 с.
4. Вольский А.Н. Основы теории металлургических плавков. М.: Metallurgizdat, 1943. 220 с.
5. Газарян Л.М. Пирометаллургия меди. М.: Metallurgiya, 1969. 358 с.
6. Вольский А.Н., Аграчева Р.А. Взаимодействие сульфидов железа и меди с магнетитом // Труды Московского института цветных металлов и золота. № 11 «Интенсификация процессов в металлургии цветных металлов». М.: Metallurgizdat, 1945.
7. Москович А.Г., Ванюков В.А. Интенсификация комбинированного процесса медно-серной плавки // Труды Московского института цветных металлов и золота. 1954. № 24.
8. Абдеев М.А. Полиметаллические штейны и их конвертирование. Алма-Ата: Издательство академии наук Казахской ССР, 1962. 228 с.
9. Мостович В.Я., Анисимов С.М. Металлургия свинца. М.; Л.: Metallurgizdat, 1940. 384 с.
10. Король Ю.А., Набойченко С.С. Конвертирование никельсодержащих штейнов. Екатеринбург: Издательство АМБ, 2020. 460 с.
11. Менделеев Д.И. Основы химии. М.; Л.: Госхимтехиздат, 1932. Т. 1. 488 с.
12. Свойства элементов: справ.: в 2 кн. / М.Е. Дриц, А.М. Дриц, П.Б. Будберг и др.; под общ. ред. М.Е. Дрица. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2003. Кн. 2. 456 с.
13. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Неорганическая химия в реакциях: справ. / под ред. Р.А. Лидина. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2007. 637 с.
14. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide D.R. (Ed.). 89th Edition. Taylor and Francis Group, LLC, 2009.
15. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т.: пер. с нем. / Ф. Губер, М. Шмайсер, П.В. Шенк и др.; под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 2. 338 с.

References

1. Korol Yu.A. *Medno-sernaya plavka. Osvoenie i sovershenstvovanie, dostoinstva i nedostatki. V 2 t. T. 2: Medno-sernaya plavka. Sovershenstvovanie, dostoinstva i nedostatki* [Copper-Sulphur Smelting. Development and Improvement, Advantages and Disadvantages. In 2 volumes. Vol. 2. Copper-Sulphur Smelting. Improvement, Advantages and Disadvantages]. Ekaterinburg: AMB Publ., 2022. 432 p. (Metallurgy in Persons). (In Russ.)
2. Babadzhan A.A. *Pirometallurgicheskaya selektsiya* [Pyrometallurgical selection]. Moscow: Metallurgiya, 1968. 296 p. (In Russ.)
3. Korol Yu.A. *Ausmelt. V 4 t. T. 3: Teoriya i modeli rascheta* [Ausmelt. In 4 volumes. Vol. 3: Theory and Calculation Models]. Ekaterinburg: AMB Publ., 2024. 360 p. (In Russ.)
4. Vol'skiy A.N. *Osnovy teorii metallurgicheskikh plavok* [Fundamentals of the Theory of Metallurgical Smelting]. Moscow: Metallurgizdat, 1943. 220 p. (In Russ.)
5. Gazaryan L.M. *Pirometallurgiya medi* [Pyrometallurgy of Copper]. Moscow: Metallurgiya, 1969. 358 p. (In Russ.)
6. Volsky A.N., Agracheva R.A. [Interaction of Iron and Copper Sulfides with Magnetite]. In: *Proceedings of the Moscow Institute of Non-Ferrous Metals and Gold*. No. 11 "Intensification of Processes in Non-Ferrous Metallurgy". Moscow: Metallurgizdat, 1945. (In Russ.)
7. Moskovich A.G., Vanyukov V.A. [Intensification of the Combined Process of Copper-Sulfur Smelting]. In: *Proceedings of the Moscow Institute of Non-Ferrous Metals and Gold*. 1954. No. 24. (In Russ.)
8. Abdeev M.A. *Polimetallicheskie shteyny i ikh konvertirovanie* [Polymetallic Mattes and Their Conversion]. Alma-Ata: Publishing House of the Academy of Sciences of the Kazakh USSR, 1962. 228 p. (In Russ.)
9. Mostovich V.Ya., Anisimov S.M. *Metallurgiya svintsa* [Metallurgy of Lead]. Moscow; Leningrad: Metallurgizdat, 1940. 384 p. (In Russ.)

10. Korol Yu.A., Naboychenko S.S. *Konvertirovanie nikel'soderzhashchikh shteynov* [Converting Nickel-Containing Mattes]. Ekaterinburg: AMB Publ., 2020. 460 p. (In Russ.)
11. Mendeleev D.I. *Osnovy khimii* [Fundamentals of Chemistry]. Moscow; Leningrad: Goskhimtekhnizdat, 1932. Vol. 1. 488 p. (In Russ.)
12. Drits M.E., Drits A.M., Budberg P.B., Kuznetsov N.T., Panovko V.M. *Svoystva elementov: spravochnik: v 2 kn. Kn. 2* [Properties of the Elements: Reference Edition. In 2 books. Book 2]. 3rd ed., revised. Moscow: Publishing House "Ruda i metally", 2003. 456 p. (In Russ.)
13. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Neorganicheskaya khimiya v reaktsiyakh: spravochnik* [Inorganic Chemistry in Reactions: Handbook]. 2nd ed., revised. Moscow: Drofa, 2007. 637 p. (In Russ.)
14. Lide D.R. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 89th Edition. Taylor and Francis Group, LLC, 2009.
15. Huber F., Schmeisser M., Schenk P.W., Feher F., Steudel R., Klement R.; Brauer G. (Ed.). *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu: v 6 t. T. 2*. [Handbook of Inorganic Synthesis: In 6 volumes. Vol. 2]. Transl. from German. Moscow: Mir, 1985. 338 p. (In Russ.)

Информация об авторах

Король Юрий Александрович, канд. техн. наук, инженер, АО «Русская медная компания», Екатеринбург, Россия; U.Korol@mail.ru.

Пачка Ольга Александровна, инженер, старший лаборант химического анализа, ЦЗЛ, АО «Кыштымский медеэлектролитный завод» (АО «КМЭЗ»), Кыштым, Россия.

Меньшиков Викентий Алексеевич, канд. техн. наук, начальник сектора пирометаллургии, АО «Уралмеханобр», Екатеринбург, Россия; Menshchikov_VA@umbr.ru.

Михайловских Антон Дмитриевич, инженер, АО «Уралмеханобр», Екатеринбург, Россия; Mikhaylovskikh_AD@umbr.ru.

Information about the authors

Yuriy A. Korol, Cand. Sci. (Eng.), Engineer, JSC Russian Copper Company. Ekaterinburg, Russia; U.Korol@mail.ru.

Olga A. Pachka, Engineer, Senior Chemistry Lab Technician, Central Laboratory, JSC Kyshtym Copper Electrolyte Plant (JSC KMEZ), Kyshtym, Russia.

Vikentiy A. Menshikov, Cand. Sci. (Eng.), Head of Pyrometallurgy Sector, JSC Uralmekhanobr, Ekaterinburg, Russia; Menshchikov_VA@umbr.ru.

Anton D. Mikhaylovskikh, Engineer, JSC Uralmekhanobr, Ekaterinburg, Russia; Mikhaylovskikh_AD@umbr.ru.

Статья поступила в редакцию 06.04.2026

The article was submitted 06.04.2026