

Задача 38. Химия иода

В таблице представлены некоторые соединения галогенов в различных степенях окисления. Степени окисления меняются от -1 до $+7$, но фтор значительно отличается от других галогенов тем, что не образует устойчивых кислородсодержащих кислот.

Степень окисления	Фтор	Хлор	Бром	Иод
+7		$\text{HClO}_4, \text{ClO}_4^-$		$\text{H}_5\text{IO}_6, \text{IO}_4^-$
+5		$\text{HClO}_3, \text{ClO}_3^-$	$\text{HBrO}_3, \text{BrO}_3^-$	$\text{HIO}_3, \text{IO}_3^-$
+3		$\text{HClO}_2, \text{ClO}_2^-$		
+1		$\text{HClO}, \text{ClO}^-$	$\text{HBrO}, \text{BrO}^-$	HIO, IO^-
0	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
-1	HF, F^-	HCl, Cl^-	HBr, Br^-	HI, I^-

Даже беглый взгляд на таблицу убеждает, что окислительно-восстановительные реакции очень важны в химии галогенов. Хотя химия иода имеет особенности, многие его реакции характерны и для других галогенов. В этом эксперименте мы будем исследовать некоторые реакции иода и влияние концентрации ионов водорода на равновесия.

Методика

Предупреждение. Твердый иод и его пары при попадании на кожу могут вызвать ожоги и оставляют пятна на одежде. Пары иода ядовиты и вдыхание даже малого их количества раздражает слизистые оболочки. *Избегайте ненужного контакта.*

Используйте пробирки 13×100 мм во всех экспериментах, кроме раздела Пб.

Предварительный эксперимент – крахмальная проба

Добавлением 1-2 кристалликов иода к примерно 5 см^3 водопроводной воды приготовьте разбавленный раствор иода. Слабо нагрейте, прибавьте 3-4 капли крахмального раствора и наблюдайте, что произойдет. Эта проба – очень чувствительный тест на молекулярный иод.

Обратите внимание: Окраску имеет комплекс иода с крахмалом, образование которого объясняют способностью молекул I_2 помещаться в длинных полостях между витками спиралей, образованных молекулой крахмала. Полости заполнены плотно, и взаимодействия между молекулами

достаточно сильны, чтобы обеспечить появление интенсивного окрашивания даже при очень низких концентрациях иода.

Раздел I. Некоторые реакции иодид-иона I^-

а. К 2 см^3 0.1 М раствора KI добавьте равный объем 0.1 М раствора $AgNO_3$. Запишите результат.

б. К 2 см^3 0.1 М раствора KI и 5 см^3 раствора крахмала добавьте каплю раствора бытового отбеливателя (5% $NaOCl$). Запишите результат. Продолжайте добавлять раствор отбеливателя до тех пор, пока не произойдет второе изменение окраски. Как вы объясните это?

в. К 2 см^3 0.1 М раствора KI и 5 см^3 раствора крахмала добавьте около 5 капель 3% H_2O_2 . Запишите результат.

Раздел II. Некоторые реакции иодат-иона IO_3^-

а. Налейте около 5 см^3 насыщенного раствора KIO_3 в две пробирки.

1. В одну пробирку добавьте 3 см^3 0.1 М KI и 2 см^3 6 М H_2SO_4 .

Декантируйте жидкость над осадком. Если нужно, отфильтруйте осадок. Промойте осадок водой. Узнаете ли вы осадок? Выполните рассмотренную выше пробу, чтобы подтвердить ваше заключение.

2. В другую пробирку добавьте 3 см^3 0.1 М KI и 2 см^3 6 М KOH . Что можно сказать о влиянии ионов водорода на реакцию между иодидом и иодатом?

3. Добавьте к 3 см^3 подкисленного раствора 0.1 М Na_2SO_3 , 2 см^3 6 М H_2SO_4 и 3-4 капли раствора крахмала. Что вы наблюдаете?

Раздел III. Реакция I_2 в щелочной среде

а. К нескольким кристаллам (около 0.5 г) твердого иода добавьте из капельницы около 10 капель раствора 6 М KOH . Потрясите пробирку до тех пор, пока не исчезнет твердый иод, а раствор не обесцветится. Возможно, вам потребуется слегка подогреть раствор и добавить еще несколько капель 6 М KOH . В п. г вы будете идентифицировать продукт реакции.

б. Охладите раствор и подкислите его, добавив достаточное количество 6 М раствора HNO_3 (10 капель или немного больше), чтобы нейтрализовать добавленную раньше щелочь. Опишите продукт этой реакции. Что это по вашему мнению?

в. Снова сделайте раствор щелочным, добавив несколько капель 6 М KOH . Слегка нагрейте, и, если потребуется, добавьте еще несколько капель раствора KOH до изменения окраски раствора. Слейте этот раствор.

г. Повторите процедуру, описанную в п. а. Охлаждайте пробирку под холодной водопроводной водой до тех пор, пока из раствора не выпадет осадок. Декантируйте жидкость над осадком и сохраните ее для опытов, описанных далее в п. (2).

(1). Высушите белый осадок, слегка нагрев пробирку. Дайте ей остыть. Растворите белый осадок в 5 см³ воды. Добавьте 5 см³ 1 М раствора Na₂SO₃, 2 см³ 6 М раствора H₂SO₄ и 3-4 капли раствора крахмала. Запишите результат. Сравните его с полученным в п. Пб.

(2). К декантированной жидкости добавьте 5-10 капель 0.1 М раствора AgNO₃, встряхните пробирку и отметьте результат. Сравните полученный продукт с тем, который был получен в п. Ia.

Вопросы

1. Запишите уравнения реакций, происходивших в пп. Ia, Ib, Iv.
2. а. Сравните результаты, полученные в п. IIIг(1) с результатами, полученными в п. Пб.
б. Сравните результаты теста с 0.1 М раствора AgNO₃ в п. IIIг(2) с результатами, полученными в п. Ia.
в. Какие ионные вещества образуются, когда I₂ реагирует с 6 М раствором КОН в п. IIIа?
3. Запишите уравнение реакции диспропорционирования иода в щелочной среде. Запишите уравнение обратной реакции, происходящей в кислой среде.
4. В какой степени окисления галогены обычно встречаются в природе? Объясните ваш ответ в терминах электронной структуры производных хлора.
5. Как можно получить свободный фтор? Обратитесь к таблице окислительно-восстановительных потенциалов, чтобы проверить осуществимость предложенного вами способа.
6. Используя модель отталкивания валентных электронных пар, укажите геометрию следующих анионов ClO₂⁻, ClO₄⁻, BrO₃⁻, IO₆⁵⁻.

Ответы

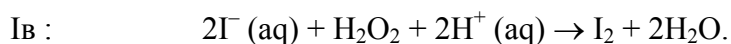
1. Ia : $I_2(aq) + Ag^+(aq) \rightarrow AgI\downarrow$ (желтый осадок).

Ib : $2I_2(aq) + OCl^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow I_2 + ClI^-(aq) + H_2O$

Вследствие образования комплекса иода с крахмалом раствор приобрел насыщенную синюю окраску.

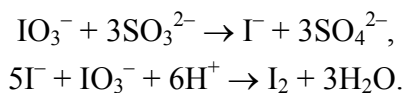
$I_2 + OCl^-(aq) + H_2O \rightarrow IO_3^-(aq) + 5Cl^-(aq) + H^+(aq)$.

При избытке NaOCl происходило дальнейшее окисление иода до иодата.

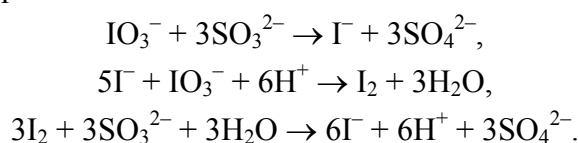


Вследствие образования комплекса иода с крахмалом раствор приобрел насыщенную синюю окраску.

2. а. В п.Пб ион SO_3^{2-} реагировал с избытком иодат-ионов IO_3^- (насыщенный раствор KIO_3) и в присутствии крахмала нарастала синяя окраска вследствие образования иод-крахмального комплекса. Уравнения реакций:

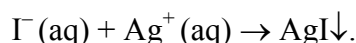


В п. Пг иодат-ионы реагируют с избытком сульфит-ионов. При избытке сульфита свободный иод периодически появляется и исчезает в результате последовательных реакций:



Суммарная реакция – превращение иодата в иодид. Окраска индикатора колеблется от насыщенной синей до почти бесцветной, поскольку периодически меняется концентрация иода.

б. В п. Пг(2) продукт (желтый осадок) тот же, что и в п. Ia:



в. При реакции I_2 с 6 М раствором KOH (как в п. Пга) образовались иодат- и иодид-анионы.

3. Реакция диспропорционирования иода в щелочной среде:

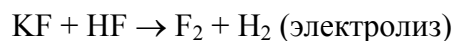


В кислой среде происходит обратная реакция:



4. В X^- степень окисления (-1). Это – следствие электронной конфигурация атомов: $ns^2 np^5$.

5. Единственный реальный метод получения газообразного F_2 основан на электролизе фторидов, например раствора KF в безводном HF :



6. ClO_2^- : треугольник, ClO_4^- : тетраэдр; BrO_3^- : тригональная пирамида; IO_6^{5-} : октаэдр.