

### 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		$\text{HClO}, \text{ClO}^-$	$\text{HBrO}, \text{BrO}^-$	$\text{HIO}, \text{IO}^-$
0	$\text{F}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
$-1$	$\text{HF}, \text{F}^-$	$\text{HCl}, \text{Cl}^-$	$\text{HBr}, \text{Br}^-$	$\text{HI}, \text{I}^-$

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  $13 \times 100$  мм во всех экспериментах, кроме раздела Пб.

#### Предварительный эксперимент – крахмальная проба

Добавлением 1-2 кристалликов иода к примерно  $5 \text{ см}^3$  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  $\text{I}_2$  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  $2\text{ см}^3$   $0.1\text{ М}$  раствора  $KI$  добавьте равный объем  $0.1\text{ М}$  раствора  $AgNO_3$ . Запишите результат.

б. К  $2\text{ см}^3$   $0.1\text{ М}$  раствора  $KI$  и  $5\text{ см}^3$  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  $2\text{ см}^3$   $0.1\text{ М}$  раствора  $KI$  и  $5\text{ см}^3$  раствора крахмала добавьте около 5 капель  $3\%$   $H_2O_2$ . Запишите результат.

### Раздел II. Некоторые реакции иодат-иона $IO_3^-$

а. Налейте около  $5\text{ см}^3$  насыщенного раствора  $KIO_3$  в две пробирки.

1. В одну пробирку добавьте  $3\text{ см}^3$   $0.1\text{ М}$   $KI$  и  $2\text{ см}^3$   $6\text{ М}$   $H_2SO_4$ .

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  $3\text{ см}^3$   $0.1\text{ М}$   $KI$  и  $2\text{ см}^3$   $6\text{ М}$   $KOH$ . Что можно сказать о влиянии ионов водорода на реакцию между иодидом и иодатом?

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

### Раздел III. Реакция $I_2$ в щелочной среде

а. К нескольким кристаллам (около  $0.5\text{ г}$ ) твердого иода добавьте из капельницы около 10 капель раствора  $6\text{ М}$   $KOH$ . 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  $6\text{ М}$   $KOH$ . В п. г вы будете идентифицировать продукт реакции.

б. Охладите раствор и подкислите его, добавив достаточное количество  $6\text{ М}$  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  $6\text{ М}$   $KOH$ . 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 см<sup>3</sup> воды. Добавьте 5 см<sup>3</sup> 1 М раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 2 см<sup>3</sup> 6 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 AgNO<sub>3</sub>, 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 AgNO<sub>3</sub> в п. IIIг(2) с результатами, полученными в п. Ia.  
в. Какие ионные вещества образуются, когда I<sub>2</sub> 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 ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>6</sub><sup>5-</sup>.

### Ответы

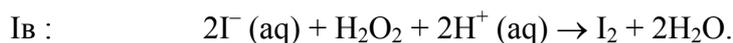
1. Ia :  $\text{I}^- (\text{aq}) + \text{Ag}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{AgI} \downarrow$  (желтый осадок).

Ib :  $2\text{I}^- (\text{aq}) + \text{OCl}^- (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

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

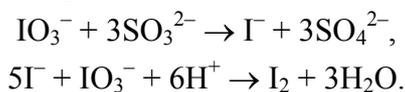
$$\text{I}_2 + \text{OCl}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- (\text{aq}) + 5\text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}).$$

При избытке NaOCl происходило дальнейшее окисление иода до иодата.

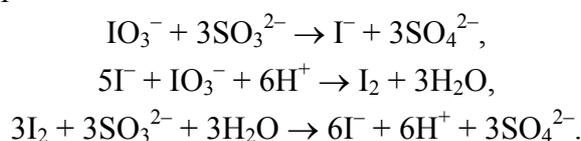


Вследствие образования комплекса иода с крахмалом раствор приобрел насыщенную синюю окраску.

2. а. В п.Пб ион  $\text{SO}_3^{2-}$  реагировал с избытком иодат-ионов  $\text{IO}_3^-$  (насыщенный раствор  $\text{KIO}_3$ ) и в присутствии крахмала нарастала синяя окраска вследствие образования иод-крахмального комплекса. Уравнения реакций:

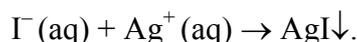


В п. Пг иодат-ионы реагируют с избытком сульфит-ионов. При избытке сульфита свободный иод периодически появляется и исчезает в результате последовательных реакций:



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  $\text{I}_2$  с 6 М раствором  $\text{KOH}$  (как в п. Пга) образовались иодат- и иодид-анионы.

3. Реакция диспропорционирования иода в щелочной среде:

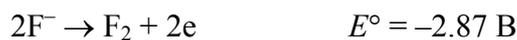
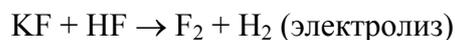


В кислой среде происходит обратная реакция:



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

5. Единственный реальный метод получения газообразного  $\text{F}_2$  основан на электролизе фторидов, например раствора  $\text{KF}$  в безводном  $\text{HF}$ :



6.  $\text{ClO}_2^-$ : треугольник,  $\text{ClO}_4^-$ : тетраэдр;  $\text{BrO}_3^-$ : тригональная пирамида;  $\text{IO}_6^{5-}$ : октаэдр.