

ПРАКТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Иод

Р. Рипан, И. Четяну.

часть книги

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Иод открыт в 1811 г. Куртуа. Свое название элемент получил от слова «иоеидес», что по-гречески означает «окрашенный в фиолетовый цвет».

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Содержание иода в земной коре, включая воду и воздух, составляет 6,0·10⁻⁶%. Подобно другим галогенам, иод в природе встречается в виде соединений; чрезвычайно редко иод в свободном состоянии обнаруживается в вулканических газах.

В морской воде содержится 2—3 мг иодидов на 1 л в небольших количествах иодиды встречаются в воде некоторых минеральных источников, например Говора, Слэник и Оглинзь в Румынии, в отложениях иодбромита (AgI + AgBr + AgCI), кокцинита HgI₂, иодида меди CuI и в виде иодата в отложениях натриевой селитры в Чили (образовавшихся, вероятно, от скопления остатков доисторических живых организмов).

Иод вместе с бромом встречается в тканях некоторых растений — фукусовых

водорослей И губок, В некоторых разновидностях ламинарий. Буровые воды нефтеносных районов содержат от 10 до 100 мг иода на 1 л. (Содержание иода в румынских буровых водах достигает 7 г/м³.) Происхождение этого иода объясняют разложением морских водорослей. Содержание иода в виде иодида калия в золе некоторых растений составляет около 0,4%.

Иод содержится в тканях устриц и других морских животных. Иод входит состав тиреоглобулина — белкового вещества, — имеющегося в организме человека и стимулирующего диссимиляции; разложении процессы при тиреоглобулина был выделен тироксин $(C_{15}H_{11}O_4NI_4)$, соединение из класса аминокислот.



Ламинария (морская капуста). фото alganika.ru

ПОЛУЧЕНИЕ

Свободный иод получают окислением иодидов или восстановлением иодатов.

Общий способ получения иода основан на окислении отрицательно заряженных



Кусочки иода. Обратите внимание на металлический блеск. (Фото В.Н. Витер)

одновалентных ионов иода различными окислителями. По этому способу его и получают из наиболее распространенных природных соединений — иодидов.

Восстановлением положительно заряженного пятивалентного иода пользуются очень редко по той причине, что иод в виде иодатов встречается редко (они содержатся в маточных растворах (0,1%), остающихся после очистки чилийской селитры).

При получении иода из НІ или иодидов пользуются более слабыми окислителями, чем в случае хлора или брома (при окислении соответствующих водородных кислот или солей), по той причине, что присоединенный к атому иода восьмой электрон является более подвижным. Для опытов берут свежеприготовленные растворы иодидов (при хранении растворы разлагаются и теряют часть иода).

Ниже описаны различные способы получения свободного иода в виде паров, в растворе или в твердом состоянии.

Все оставшиеся от опытов с иодом растворы сливают в специальные банки, а не в канализацию, во-первых, потому, что иод дорог, а во-вторых, потому, что он ускоряет разрушение водопроводных труб.



ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ПО ФРАНЦУЗСКОМУ СПОСОБУ (КУРТУА) ПУТЕМ ПРОПУСКАНИЯ ХЛОРА ЧЕРЕЗ РАСТВОРЫ ИОДИДОВ

Направьте в пробирку с раствором иодида калия поток газообразного хлора. Бесцветный раствор окрасится в красно-бурый цвет в результате выделения иода:

$$2KI + CI_2 = 2KCI + I_2$$

Вместо газообразного хлора можно использовать хлорную воду.

При избытке хлора процесс окисления не заканчивается получением свободного иода, а продолжается дальше до образования иодата по уравнению

$$I_2 + 5CI_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCI$$
.

Получение иода окислением иодидов бромной водой описано при рассмотрении химических свойств брома.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ШОТЛАНДСКИМ СПОСОБОМ (ВОЛЛАСТОН) ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СМЕСИ KI (ИЛИ NaI), MnO_2 И H_2SO_4 (ПРИБЛИЗИТЕЛЬНО 50%-НОЙ)

Реакция протекает по уравнению

$$2KI + MnO_2 + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + I_2 + 2H_2O$$

Опыт. В пробирке нагревают смесь, состоящую из 2 г порошка MnO_2 , 1 e порошка KI и 3 mn H_2SO_4 (1 : 1). Наблюдают выделение фиолетовых паров иода, оседающих в виде кристаллов на стенках пробирки.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ПО СПОСОБУ ВАГНЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ИОДИДОВ (KI. Nai. Mgl_2 И ДР.) С ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Уравнение реакции:

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + 2KCI + I_2$$

Это очень хороший способ получения иода, и применяется он, в частности, тогда,

когда иодиды находятся в смеси с бромидами, так как при этом способе окисляются только иодиды, а бромиды даже при избытке реактива остаются неокисленными.

Опыт. В пробирку с бесцветным раствором какого-либо иодида (KI, Nal или Mgl_2) прибавляют желтый раствор хлорного железа. Благодаря выделению свободного иода раствор окрашивается в красновато-бурый цвет.



ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ИОДИДОВ С H₂SO₄ И NaNO₂

Иодиды и нитриты при взаимодействии с серной кислотой на первом этапе образуют иодистоводородную и азотистую кислоты, а уж затем в результате окислительно-восстановительной реакции происходит образование свободного иода:

$$2HI + 2HNO_2 = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Опыт. В пробирку с подкисленным разбавленной H_2SO_4 раствором иодида калия добавляют немного нитрита натрия или калия. Раствор желтеет в результате выделения свободного иода.

Если через смесь, содержащую немного азотистой кислоты и большое количество иодистоводородной кислоты, продувать воздух, то вся иодистоводородная кислота окисляется до свободного иода. Азотистая кислота в этом случае выступает в роли катализатора; она непрерывно регенерируется в результате окисления окиси азота.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРИМЫХ ИОДИДОВ И СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В РАСТВОРЕ

Уравнения реакций:

 $4KI + 2CuSO_4 = K_2SO_4 + 2CuI_2$ (реакция двойного обмена)

 $2CuI_2 = 2CuI + I_2$ (внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция)

 $4KI+2CuSO_4 = 2K_2SO_4 + 2CuI + I_2$ (суммарная реакция)

Опыт. Если к бесцветному раствору какого-либо иодида добавить синий раствор сульфата меди, выпадает черный осадок двуиодистой меди Cul_2 , которая, будучи неустойчивой, разлагается на иод и йодистую медь Cul (белый осадок). Опыт позволяет наблюдать переход черного осадка в белый и окрашивание раствора в красновато-бурый цвет вследствие выделения иода.





Раствор KI до и после добавления раствора CuSO₄. Обратите внимание на белый осадок Cul. фото В.Н. Витер

Белый осадок йодистой меди можно выделить фильтрованием и промывкой его дистиллированной водой на фильтре.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ (НАПРИМЕР, КП ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Реакция протекает по уравнению:

$$10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5I_2 + 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O_4$$

Опыт. В пробирку к бесцветному раствору какого-либо иодида добавляют разбавленную H_2SO_4 и по каплям — разбавленный раствор $KMnO_4$. Фиолетовый цвет перманганата исчезает и появляется красновато-бурое окрашивание, характерное для иода в водном растворе.

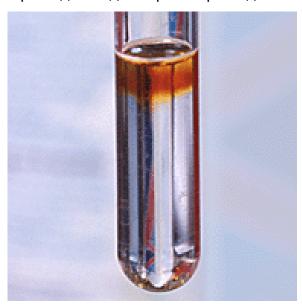
ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ ХРОМАТАМИ ИЛИ БИХРОМАТАМИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Реакция протекает по уравнению:

$$6KI + 2K_2CrO_4 + 8H_2SO_4 = 3I_2 + 5K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

 $6KI + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3I_2 + 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O_4$

Опыт. При наливании в пробирку раствора иодида калия, разбавленной H_2SO_4 и хромата (или бихромата) калия появляется красновато-бурое окрашивание, характерное для водного раствора иода.



Взаимодействие подкисленного раствора Nal и гипохлорита. фото dartmouth.edu



Взаимодействие $K_2Cr_2O_7$ и KI фото В.Н. Витер

получение иода окислением иодидов гипохлоритами в кислой среде Уравнение реакции:

$$2KI + NaCIO + H_2SO_4 = I_2 + NaCI + K_2SO_4 + H_2O$$

Опыт. При добавлении в пробирку с бесцветным раствором какого-либо иодида и гипохлорита натрия (или калия) разбавленной H_2SO_4 (или при пропускании через смесь иодида с гипохлоритом тока CO_2) наблюдается появление красновато-бурого цвета.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ ДВУОКИСЬЮ СВИНЦА РьО $_2$ (БУРЫЙ ПОРОШОК) ИЛИ СВИНЦОВЫМ СУРИКОМ Рь $_3$ О $_4$ (ОРАНЖЕВЫЙ ПОРОШОК) В КИСЛОЙ СРЕДЕ

В случае иодида калия протекают следующие реакции:

a)
$$2KI + PbO_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + PbSO_4 + 2H_2O_7$$

6)
$$2KI + Pb_3O_4 + 4H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 3PbSO_4 + 4H_2O_4$$

Опыт. В пробирке нагревают 2 *мл* раствора KI, 2 *мл* разбавленной H_2SO_4 и небольшое количество порошка PbO_2 или Pb_3O_4 . После отстаивания видно, что раствор окрасился в красновато-бурый цвет.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ 3%-НЫМ РАСТВОРОМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Реакция протекает по уравнению:

$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Опыт. В пробирку наливают 2 мл бесцветного раствора KI. 2 мл приблизительно 2 н. раствора H_2SO_4 а 2 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. О присутствии иода свидетельствует появление красновато-бурой окраски раствора; иод можно открыть и по окрашиванию в синий цвет раствора крахмала.

При избытке перекиси водорода полученный иод окисляется до иодата по уравнению

$$I_2+5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$$

Получение иода окислением иодидов озонированным кислородом описано при рассмотрении свойств озона.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ (НАПРИМЕР, KI) СОЕДИНЕНИЯМИ ВАНАДИЯ (V_2O_5 ИЛИ МЕТАВАНАДАТОМ), А ТАКЖЕ СУРЬМЯНОЙ КИСЛОТОЙ (МЕТА-, ОРТО- ИЛИ ПАРААНТИМОНАТАМИ) В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Пятиокись ванадия V_2O_5 — оранжевый порошок, получаемый прокаливанием ванадата аммония. Реакция протекает по уравнению

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$
.

Образование иода описывается следующими ионными уравнениями:

$$2I^{-} + 2VO_{3}^{-} + 12H^{+} = I_{2} + 2V^{4+} + 6H_{2}O,$$

 $2I^{-} + SbO_{3}^{-} + 6H^{+} = I_{2} + Sb^{3+} + 3H_{2}O,$
 $4I^{-} + H_{2}Sb_{2}O_{7}^{2-} + 12H^{+} = 2I_{2} + 2Sb^{3+} + 7H_{2}O.$

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОДИДОВ

Электролиз иодида калия протекает по следующей схеме:

 $2KI \le 2K^+ + 21$ - (ионы иодида калия),

 $2H_2O \iff 2H^+ + 2OH^-$ (ионы воды).

На аноде:

 $2l^{-}$ — $2e^{-}$ => l_2 (выделяется свободный иод).

На катоде:

 $2H^{+} + 2e^{-} => 2H => H_{2}$ (выделяется водород и накопляются ионы OH-).

Опыт. В укрепленный в штативе перед белым экраном U-образный электролизер длиной 12—15 см, имеющий боковые тубусы, наливают 3%-ный раствор KI с небольшим количеством крахмального раствора и 2—3 каплями спиртового раствора фенолфталеина.

В горлышко U-образной трубки при помощи резиновых пробок вставляют два угольных электрода, которые через переменное сопротивление и выключатель соединяют с источником постоянного электрического тока напряжением 5—6 в.

При пропускании тока раствор у катода окрашивается в красный цвет (щелочная среда), а у анода — в синий (образовавшийся иод вызвал окрашивание крахмала).

Вместо раствора фенолфталеина можно использовать красный раствор лакмуса, который у анода окисляется и обесцвечивается, а у катода окрашивается в синий цвет (щелочная среда).

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ РАСТВОРА ИОДАТА (НАПРИМЕР, $NalO_3$, KlO_3) ДВУОКИСЬЮ СЕРЫ (ИЛИ ЕЕ РАСТВОРОМ) ИЛИ БИСУЛЬФИТОМ НАТРИЯ

Реакция протекает по уравнениям:

$$NaIO_3 + 3H_2SO_3 = NaI + 3H_2SO_4$$

 $NaIO_3 + 5NaI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$
 $2NaIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2 + Na_2SO_4 + 4H_2SO_4$
 $2NaIO_3 + 5NaHSO_3 + H_2SO_4 = 5NaHSO_4 + I_2 + Na_2SO_4 + H_2O_4$

Нельзя брать восстановитель (SO_2 или $NaHSO_3$) в избытке, так как в этом случае иод восстанавливается дальше до отрицательно заряженного одновалентного иона по уравнению:

$$I_2 + H_2SO_3 + H_2O \le 2HI + H_2SO_4$$

При избытке восстановителя иод извлекают из иодида сначала при помощи солей двухвалентной меди (см. выше), а затем уже на иодид одновалентной меди действуют MnO₂ в присутствии H₂SO₄. Реакция протекает по уравнению:

$$2CuI + 2 MnO_2 + 4H_2SO_4 = I_2 + 2CuSO_4 + 2MnSO_4 + 4H_2O_4$$

С окисью железа Fe₂O₃ и H₂SO₄ реакция протекает по следующему уравнению:

$$2CuI + 2Fe_2O_3 + 6H_2SO_4 = I_2 + 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + 6H_2O_4$$

Опыт. Появление красновато-бурого окрашивания, характерного для водных растворов иода, может быть обнаружено при добавлении водного раствора SO_2 в пробирку с раствором иодата (либо при пропускании газообразного SO_2 через раствор иодата). Окрашивание появляется и после добавления к бесцветному раствору КІ небольшого количества разбавленной H_2SO_4 и нескольких кристаллов KIO_3 (или $NaIO_3$), а также если в пробирку с $NaIO_3$ (или KIO_3) добавить $NaHSO_3 + H_2O$ и разбавленной H_2SO_4 .

В том случае, когда пользуются концентрированными растворами, иод выделяется в виде кристаллов, которые отделяют фильтрованием.

Один из вариантов этого способа получения иода основан на действии Na₂CO₃ и NaHCO₃ на растворы иодата по уравнению:

$$4NaIO_3 + 3Na_2CO_3 + 10NaHSO_3 = 2I_2 + 10Na_2SO_4 + 5H_2O + 3CO_2$$
.

Опыт проводят в пробирке.

Выделение иода из отходов.

Метод основан на реакциях:

$$2KI + 2NaNO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2NO_2 + 2H_2O + I_2$$
, NO + $1/2O_2 = NO_2$.

Опыт. Бутыль наполняют наполовину отходами иода, добавляют технической H_2SO_4 , неплотно закрывают резиновой пробкой, через которую проходит стеклянная трубка, доходящая почти до дна бутыли. Стеклянную трубку через предохранительный сосуд соединяют с источником кислорода (например, газометром). После того как током кислорода из бутыли будет удален воздух (который заполнял пространство между жидкостью и пробкой), добавляют раствор $NaNO_2$ до тех пор, пока пространство, занятое кислородом, не окрасится в бурый цвет образовавшейся двуокисью азота. После этого бутыль плотно закрывают резиновой пробкой и при непрерывном взбалтывании пропускают ток кислорода, который довольно хорошо поглощается жидкостью.

Пропускание кислорода и взбалтывание продолжают до тех пор, пока в пространстве между раствором и пробкой не исчезнет бурая окраска, обусловленная двуокисью азота. Затем добавляют некоторое количество нитрита и снова продолжают пропускать кислород.

Когда кислород перестанет поглощаться раствором, окисление считается законченным; тогда прекращают пропускать кислород, открывают пробку и дают возможность иоду выкристаллизоваться. После сливания раствора полученный иод подвергают очистке. Очищают иод либо перегонкой с водяным паром (с последующим выделением иода из воды фильтрованием через пористую пластинку), либо возгонкой.

Полученные кристаллы иода высушивают под вакуумом, а затем в присутствии CaCl₂ при 50—60°.

ОЧИСТКА ИОДА ВОЗГОНКОЙ

Иод возгоняется даже при обычной температуре. Поэтому хранят его в холодном месте в плотно закрытых притертыми пробками сосудах из темного стекла. С целью очистки его возгоняют приблизительно при 80°.



Сублимация иода на горячих поверхностях. фото В.Н. Витер

В результате двойной возгонки получают 99,8%-ный иод. Возгонку производят при помощи реторт со специальными аллонжами для конденсации кристаллов или при помощи описанных ниже приборов.

Опыт. Возгонку иода производят под тягой при помощи прибора, схематически показанного на рис. 103. На асбестовую сетку., установленную на треножнике, под которым находится газовая горелка, кладут чашку с неочищенным иодом. Чашку накрывают листком бумаги с рядом отверстий для возгоняющегося иода. Сверху устанавливают воронку с закрытой шейкой. Воронку можно укрепить в зажиме штатива.

При слабом нагревании кристаллы иода превращаются в фиолетовые пары, которые конденсируются в виде блестящих чешуек на холодных стенках воронки. Воронку можно обернуть влажной тряпкой или бумагой. Легким постукиванием шпателем по воронке кристаллы можно стряхнуть в банку для хранения.



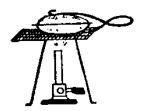


Рис. 103 и 104





Процесс возгонки иода и кристаллики, осевшие на внешней поверхности выпарной чашки. фото В.Н. Витер

Очистку иода возгонкой можно производить в конической (или плоскодонной) колбе с закрепленным в горлышке холодильником Остроговича. Для проведения процесса колбу слегка нагревают и пропускают холодную воду через холодильник.

При небольших количествах иода возгонку производят при помощи двух сильно выпуклых часовых стекол, между которыми прокладывают, как и в предыдущем опыте, листок бумаги с отверстиями. Наложенные друг на друга часовые стекла (неочищенный иод на нижнем стекле) закрепляют металлической пружинкой (рис. 104). При легком нагревании фиолетовые пары иода конденсируются на стенках верхнего часового стекла. Для того чтобы удалить остатки иода, часовые стекла после окончания опыта погружают в большой кристаллизатор с раствором КІ (или Nal).

СВОЙСТВА ИОДА

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях иод — твердое вещество, образующее ромбические кристаллы в виде чешуек темно-серого цвета с металлическим блеском; пары иода имеют фиолетовую окраску. Иод обладает характерным неприятным запахом, ядовит (вызывает воспаление слизистой оболочки). Поэтому хранят его в плотно закрытых сосудах, а опыты проделывают под тягой.

Точка плавления 113°; точка кипения 183°.

Иод возгоняется даже при обычной температуре. По этой причине его хранят и перевозят в плотно закрытых склянках из темного стекла.







При нагревании иода в открытой пробирке он легко сублимируется без плавления (см. фото сверху). Но если аккуратно нагреть кристаллы I_2 в герметично закрытой пробирке, то мы сможем наблюдать плавление и кипение иода (см. фото снизу). Объясняется это тем, что иод плавиться только при повышенном давлении.

К сожалению, на фотографиях процесс плавления иода различить трудно (из-за интенсивно окрашенных паров), но при непосредственном наблюдении это явление видно очень четко. фото В.Н. Витер.





Удельный вес иода 4,93. Диффузию паров иода можно наблюдать, если бросить несколько кристалликов иода в склянку из бесцветного стекла, за которой должен быть установлен белый экран.

Молекула иода состоит из двух атомов, которые при нагревании диссоциируют на атомы:

 $I_2 + 35,4$ ккал< = > 21.









Другой вариант опыта по наблюдению за диффузией иода. Пары иода в пустом цилиндре заметить трудно (для этого нужно смотреть на него сверху). Поэтому поместим в цилиндр полоску белой бумаги. Пары иода диффундируют в воздухе и постепенно оседают на бумаге. фото В.Н. Витер.



РАСТВОРИМОСТЬ ИОДА

В растворителях, которые содержат в своем составе кислород - H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH , $C_2H_5OC_2H_5$, CH_3COCH_3 и др.), иод растворяется, давая коричневый раствор; эта окраска раствора указывает на образование сольватов.

В отличие от хлора и брома иод очень мало растворим в воде: в 1 л воды при 20° растворяется 0,3 *г* иода.

Иод лучше растворяется в иодидах щелочных металлов, образуя полииодиды красновато-бурого цвета по уравнению

$$|_{2} + |_{3} = |_{3}$$

(Ион I^- бесцветен, в то время как ион I_3^- окрашен в красновато-бурый цвет.)

Иод реагирует с водой в присутствии акцептора кислорода, которым может служить двуокись серы; тогда протекает реакция:

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$
.

В присутствии акцептора водорода, которым может служить хлор, также происходит реакция с водой:

$$5CI_2 + 6H_2O + I_2 = 2HIO_3 + 10HCI$$
.

Опыт. В пробирках растворяют иод в холодной воде, в концентрированном растворе иодида калия и в упомянутых выше органических растворителях.



Растворы иода в воде, бутаноле, циклогексане и тетрахлористом углероде (слева на право). фото В.Н. Витер.

Убеждаются, что он очень слабо растворяется в воде и очень хорошо — в растворе иодида. Одновременно замечают цвет раствора в различных растворителях.

5%-ный раствор иода в этиловом спирте называется йодной настойкой или тинктурой иода.

В растворителях, которые не содержат в своем составе кислорода (например, $CHCl_3$, CS_2 , CCl_4 , бензин и др.), иод растворяется, давая растворы, окрашенные в фиолетовый цвет. Раствор иода в бензоле C_6H_6 имеет пурпурно-красную окраску. Цвет иода в этих растворителях объясняется молекулярным состоянием его в растворах.

На хорошей растворимости иода в органических растворителях основано извлечение (экстракция) его из водных растворов.

Опыт. Экстракция иода из водных растворов сероуглеродом. Сероуглерод — бесцветная жидкость, в чистом виде не имеет запаха. Это очень летучая жидкость с ядовитыми и легко воспламеняющимися парами. Поэтому сероуглерод нельзя нюхать, а при работе с ним все газовые горелки должны быть погашены.

В делительную воронку с раствором иода в концентрированном растворе йодистого калия добавляют сероуглерод и, закрыв воронку пробкой, хорошенько встряхивают и дают отстояться в зажиме штатива.



Экстракция иода из водного раствора циклогексаном (слева) и ССІ₄ (справа). фото В.Н. Витер.

Через некоторое время происходит разделение жидкости на два резко различающихся по цвету слоя. Нижний фиолетовый слой сероуглерода, содержащего иод, сверху — водный раствор иода (желтого цвета). Удалив из воронки пробку и открыв кран, отделяют один слой жидкости от другого.

Вместо сероуглерода можно использовать и другие органические растворители — CHCl₃, CCl₄, C₆H₆, бензин.

Чтобы показать цвет иода в этих растворителях, взбалтывают в пробирке небольшое количество водного раствора (или кристаллик) иода с различными растворителями. Адсорбируясь на поверхности твердых тел, иод обладает способностью окрашивать их.

а) Холодный коллоидный раствор крахмала окрашивается иодом в синий цвет, который при нагревании до 80° исчезает.

Коллоидный раствор крахмала готовят следующим образом: в ступке растирают 0,5 *а* крахмала с небольшим количеством воды; полученную кашицу вводят в стакан со 100 *мл* кипящей воды.



фото chem.ualberta.ca

Опыт. При взбалтывании водного раствора иода с несколькими каплями раствора крахмала жидкость окрашивается в синий цвет. Если берется концентрированный раствор иода, то выпадает зеленый осадок, который после разбавления окрашивается в синий цвет. Эта реакция настолько чувствительна, что дает возможность обнаруживать даже следы иода. Поэтому ею пользуются всегда, когда возникает необходимость установить присутствие свободного иода.

б) Коллоидные растворы основных ацетатов лантана и празеодима иод окрашивает в темно-синий цвет.

Опыт. При растирании в ступке белого желатинообразного осадка гидрата окиси лантана La(OH)₃ с кристаллами иода масса окрашивается в синий цвет.

Опыт. В пробирку наливают 1—2 мл нейтрального раствора, содержащего ионы лантана, 0,5—1 мл разбавленного раствора CH₃COONa, 0,1 мл разбавленного раствора иода (приблизительно 0,02 н.) и несколько капель 1 н. раствора аммиака; содержимое пробирки окрашивается в синий цвет.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства иода сходны со свойствами хлора и брома. Однако химическая активность его ниже, чем активность остальных галогенов. Реакции соединения иода с металлами и неметаллами протекают менее энергично.

Опыт. Каталитическое взаимодействие иода с порошком цинка (магния или железа). На листке бумаги встряхиванием перемешивают небольшое количество сухого порошка металлического цинка с порошком иода. Полученную смесь высыпают на кусок жести или в небольшую чашку, ставят под тягу, смачивают из пипетки 1—3 каплями воды. Вода, оказывающая каталитическое действие, ускоряет реакцию соединения иода с цинком:

$$2I_2 + Zn = ZnI_2 + I_2$$
 (пары).

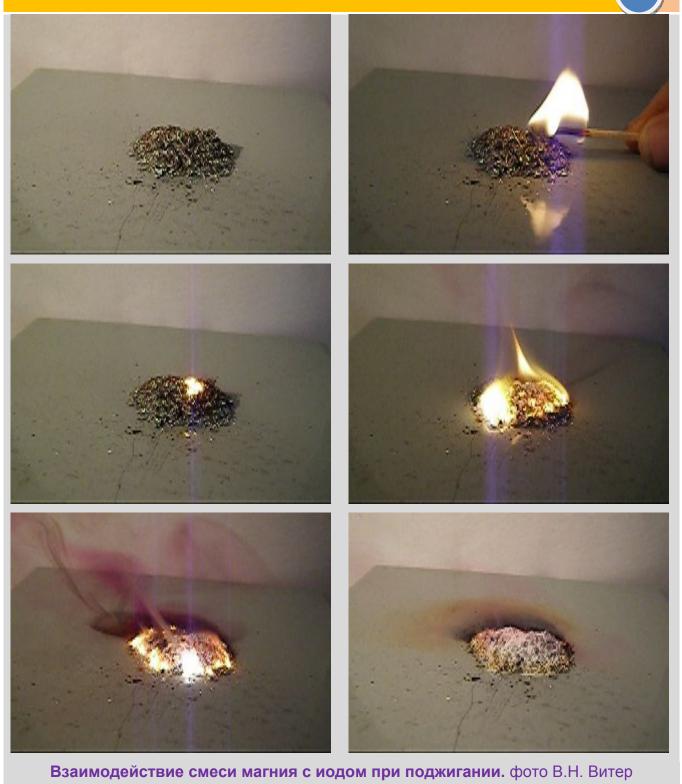
Протекает бурная экзотермическая реакция, в результате чего давление паров иода повышается и они поднимаются над чашкой.

Опыт можно проделать в ступке, в которой готовят смесь не растиранием, а лишь потряхиванием и вращением. Работу ведут при комнатной температуре.

Порошок цинка можно заменить порошком магния. Тогда протекает реакция:

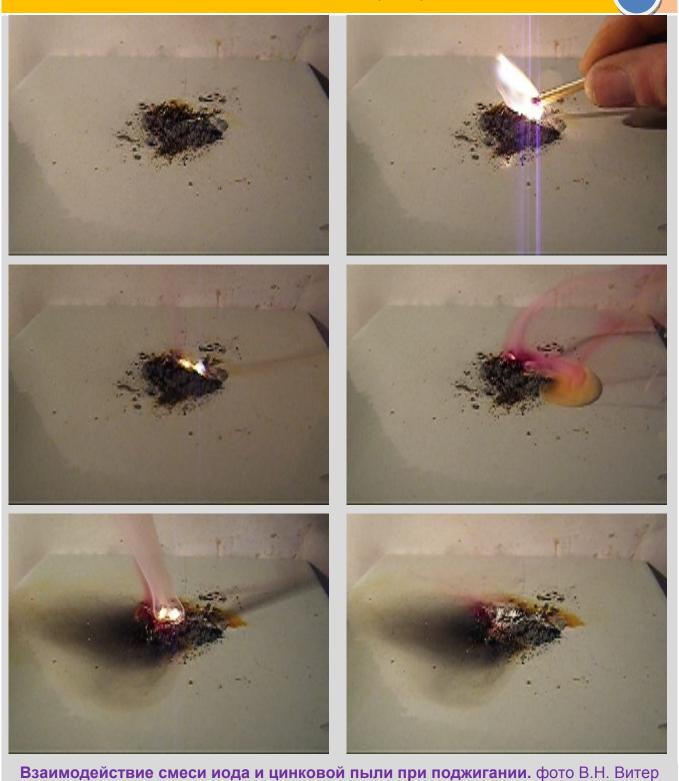
$$Mg + 2I_2 = MgI_2 + I_2$$
 (пары).

Можно брать и порошок железа; но в этом случае смесь следует смачивать несколькими каплями горячей воды (более детальное описание данного опыта см. в статье «Огонь от капли воды» - прим. ред.). Проводят также аналогичные опыты, в которых взаимодействие порошков иода и металлов инициируется поджиганием смеси.



Опыт. Фосфор, мышьяк, сурьма и калий соединяются с иодом, сгорая в его парах. Опыт проводят аналогично опыту, показывающему соединение этих элементов с газообразным хлором.

Получении иодида фосфора P_4I_2 сказано при описании метода получения фосфористого водорода из иодида фосфония действием гидрата окиси калия.



Опыт. Окисление иодом сероводорода до свободной серы. При взбалтывании в пробирке 2—3 мл сероводородной воды с 2—3 мл водного раствора иода наблюдается обесцвечивание йодного раствора и появление коллоидной серы. Реакция протекает по уравнению

$$H_2S + I_2 = S + HI$$

Этой реакцией пользуются для получения разбавленных растворов иодистоводородной кислоты и для определения сероводорода в источниках минеральных вод.

Об окислении свободным иодом четырехвалентной серы (сернистой кислоты или сульфитов) упоминалось уже при описании способа получения свободного иода восстановлением иодатов водным раствором двуокиси серы (или бисульфита).

Опыт. Окисление иодом тиосульфата натрия в тетратионат натрия. Уравнение реакции:

В пробирку с крахмалом, подкрашенным синим раствором иода,, добавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до исчезновения синего цвета. Этой реакцией можно пользоваться для количественного определения иода при наличии раствора тиосульфата точно известной концентрации.

Иод окисляет мышьяковистую кислоту H₃AsO₃ в мышьяковую H₃AsO₄. Уравнение реакции:

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \le H_3AsO_4 + 2HI$$
.

В присутствии бикарбоната натрия равновесие реакции сдвигается вправо. Таким же путем можно окислить фосфористую кислоту в ортофосфорную.

Опыт. В пробирке наблюдают обесцвечивание индиго, лакмуса и растительных красителей под действием водного раствора иода.

Окисление иодом пробки и резины. Из-за окисления иодом пробки и резины ими нельзя пользоваться при собирании приборов для опытов со свободным иодом; вместо пробок и резины в этом случае пользуются притертыми стеклянными пробками и трубками. Иод хранят в банках с притертыми пробками.

Действие иода на щелочи. При действии иода на щелочи на холоду должны образовываться гипоиодиты, а при нагревании — иодаты. Однако из-за неустойчивости гипоиодитов образуются сразу иодаты по уравнению

$$3I_2+6KOH = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

Гипоиодит при этой реакции образуется, но существует он очень недолго. Взаимодействие водного раствора иода и раствора КОН (NaOH) приводит к исчезновению желто-коричневой окраски раствора. На этой реакции основано получение иодата.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОДА С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ HNO₃ ПРИ НАГРЕВАНИИ Свободный иод в этой реакции окисляется до иодата по уравнению

$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

Опыт. В пробирку с водным раствором иода добавляют концентрированную HNO₃ и нагревают. Наблюдают исчезновение желто-коричневого цвета раствора и появление в пробирке над раствором красно-бурых паров NO₂.

Если в пробирку к бесцветному раствору добавить раствор AgNO3 или $Pb(NO_3)_2$, то в обоих случаях наблюдают выпадение белого осадка $AgIO_3$ и $Pb(IO_3)_2$.

СОЕДИНЕНИЯ ИОДА ЙОДИСТЫЙ ВОДОРОД

Опыт. Каталитический синтез йодистого водорода. Термическая диссоциация НІ и теплота растворения его в воде.

$$I_2 + H_2 < => 2HI + 2 x 1,6 ккал.$$

Прибор собирают в соответствии с рис. 105. Поступающий из аппарата Киппа или из баллона водород проходит через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 , затем через короткую стеклянную трубку с большим шариком, в который помещают 10 e иода. С правой стороны шарика в трубку вкладывают тампон платинированного асбеста длиной около 5 cm. Следующую затем U-образную трубку заполняют стеклянной ватой, на которую наносят небольшое количество слегка просушенной кашицы из красного фосфора, и соединяют с трубкой, подобной первой, в левую часть которой также кладут тампон платинированного асбеста длиной 5 cm. Затем следует разветвление трубок; одна из них под прямым углом входит в реакционный сосуд термоскопа, воздушная рубашка которого соединена с манометром.

Внутренний сосуд термоскопа заполняют наполовину дистиллированной водой. Трубка, по которой в сосуд поступает газ, должна заканчиваться, немного не доходя до поверхности воды. Другая стеклянная трубка соединяет этот сосуд с двугорлой склянкой, в которой она заканчивается над поверхностью воды.

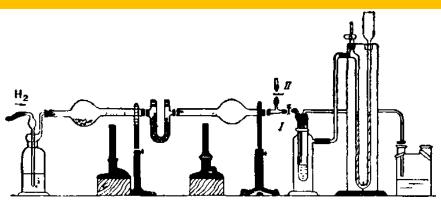


Рис. 105

Все части прибора соединяются между собой корковыми пробками.

Получение платинированного асбеста. 5 г асбестового волокна пропитывают приблизительно 3 *мл* 1096-ного раствора $H_2[PtCl_6]$, просушивают и сильно прокаливают в фарфоровом тигле.

Платинированный асбест можно использовать несколько раз; после каждого опыта его тщательно промывают водой, прокаливают и хранят в банке с притертой пробкой.

Синтез йодистого водорода. Закрывают зажим I (рис. 105), открывают зажим II и пропускают через прибор сильный ток водорода. Убедившись, что через отверстие II выходит чистый водород, открывают зажим I, закрывают зажим II и, пропуская слабый ток водорода, нагревают катализатор в первой трубке с шариком приблизительно до 200° (ни в коем случае не до каления!).

При нагревании трубки шарик заполняется фиолетовыми парами. Если паров иода образовалось недостаточно, то шарик слегка подогревают.

Уравнивают уровни жидкости в манометре, закрывают кран и наблюдают следующие явления: образование фиолетовых паров в первом шарике, бесцветного газа во втором шарике (для этого за ними устанавливают белый экран), образование густого тумана иодистоводородной кислоты над водой в реакционном сосуде термоскопа и сильное повышение температуры при растворении йодистого водорода в воде.

Если открыть зажим II и закрыть зажим I, то у отверстия II появляется густой туман мелких капелек иодистоводородной кислоты, образующейся в результате конденсации йодистым водородом паров воздуха.

Если к отверстию II поднести стеклянную палочку, смоченную NH₄OH, наблюдают образование белого дыма йодистого аммония NH₄I.

При поджигании выходящих из прибора газов образование тумана прекращается и появляются фиолетовые пары иода.

Термическая диссоциация йодистого водорода. Позади прибора устанавливают белый экран, открывают зажим I, закрывают зажим II, сильно нагревают платинированный асбест во второй трубке с шариком и наблюдают появление фиолетовых паров в обоих шариках. При 300° степень диссоциации HI равна 19%.

По окончании опыта прекращают нагревание, разбирают правую часть прибора после зажима I и дают левой части остыть в умеренном токе водорода.

Когда ставят задачу получить лишь газообразный йодистый водород и его водный раствор, то достаточно промывной склянки с концентрированной H_2SO_4 , первой трубки с шариком, U-образной и T-образной трубок и двугорлой склянки, соединенной стеклянной трубкой.

Если же ставится задача проследить за диссоциацией йодистого водорода, то к прибору добавляют вторую трубку с шариком, а если хотят установить также и теплоту растворения, добавляют еще термоскоп и манометр.

Вместо платинированного асбеста можно пользоваться предварительно нагретым активированным углем в виде крупных гранул. Для опыта берут только несколько гранул, которые помещают во вторую трубку; активированный уголь сначала насыщается НІ, и лишь после этого НІ проходит в остальную часть прибора.

При пользовании активированным углем явление термической диссоциации особенно эффектно.

Опыт. Получение йодистого водорода в результате гидролиза пяти- или трехиодистого фосфора, исходя из красного фосфора и иода. При этом имеют место следующие реакции:

$$2P+3I_2 = 2PI_3$$
 $2P+5I_2 = 2PI_5$ $PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$ $PI_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HI$ $2P+3I_2+6H_2O = 2H_3PO_3 + 6HI$ $2P+5I_2+8H_2O = 2H_3PO_3 + 10HI$

Рекомендуется работать с избытком иода, чтобы на первой стадии образовался PI_5 , а не PI_3 , так как фосфористая кислота, разлагаясь, образует фосфористый водород; последний, соединяясь с йодистым водородом, образует йодистый фосфоний, который при возгонке забивает трубки прибора. В этом случае реакции протекают так:

$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$$
,
 $PH_3+HI = PH_4I$.

Прибор собирают в соответствии с рис. 106. В реторту (с тубусом) емкостью 250 мл помещают 60 *в* иода и добавляют 6 мл воды.

В широкогорлую капельную воронку, укрепленную в тубусе реторты, помещают 3 г красного фосфора и добавляют 6 *мл* воды.

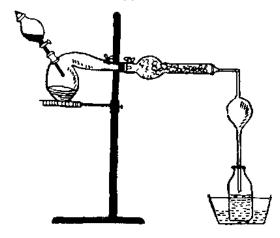


Рис. 106.

Реторту посредством шлифа соединяют со стеклянной трубкой, заполненной кусочками стекла, обрызганными жидкой кашицей красного фосфора (для удержания паров иода).

При проведении опыта в реторту с иодом изредка добавляют по каплям тщательно перемешанную суспензию красного фосфора.

Такой порядок строго соблюдают, так как реакция между фосфором и иодом протекает очень бурно и добавление большого количества фосфора может привести к взрыву.

Полученный йодистый водород направляют для просушки в осушительные трубки (или колонки), заполненные Cal_2 (или HPO_3). Для просушки HI нельзя пользоваться $CaCl_2$ или H_2SO_4 , так как в первом случае вместо HI был бы получен HCI, а во втором случае концентрированная кислота была бы восстановлена до SO_2 с выделением свободного иода.

Очищенный от следов иода и воды йодистый водород можно собирать в сухие склянки путем вытеснения из них воздуха; над ртутью йодистый водород собирать нельзя, ибо с ней он взаимодействует.

Когда хотят получить водный раствор йодистого водорода, его направляют в склянку с водой по трубке, которая должна оканчиваться у поверхности воды (нельзя опускать трубку в воду); включают также трубку с шариком для предохранения засасывания воды в прибор. Затем реторту слегка нагревают на водяной бане. При сборке прибора предпочитают пользоваться шлифами и лишь в крайнем случае корковыми пробками.

Вместо реторты можно пользоваться колбой Вюрца.

Опыт. Получение разбавленного раствора йодистого водорода пропусканием H_2S через водную суспензию иода. Реакция протекает по уравнению

$$I_2 + H_2S = 2HI + S$$
.

В коническую колбу емкостью 100 *мл* наливают 25 *мл* дистиллированной воды, пропускают через нее сероводород и добавляют небольшими порциями 12 ϵ порошка иода. Вначале, пока в растворе содержится мало ионов Γ , иод растворяется медленно. Следующую порцию добавляют лишь после растворения первой. По мере увеличения количества ионов Γ ускоряется растворение иода и образование в растворе ионов Γ (желтовато-коричнево-красного цвета). Реакция протекает экзотермически, поэтому температура раствора повышается.

этом опыте наблюдают, как по мере протекания окислительно-восстановительной реакции образовавшаяся свободная cepa скапливается небольшими комками, внутри которых находятся нерастворившиеся крупинки иода. Эти комки необходимо разрушать; если этого нельзя сделать в колбе, то их вынимают, растирают в фарфоровой ступке и снова вводят в реакционный сосуд. Когда весь иод будет восстановлен сероводородом до йодистого водорода, отделяют фильтрованием. Избыток H₂S удаляют нагреванием и пропусканием СО₂ через раствор.



Если сера находится в коллоидном состоянии, то после недолгого кипячения раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента).

После добавления к фильтрату раствора свинцовых солей выпадает желтый осадок иодида свинца по ионному уравнению

$$2l^{-} + Pb^{2+} = Pbl_{2}$$

Если осадок имеет темный цвет, это значит, что из раствора не был полностью удален H_2S и в осадке содержится примесь PbS черного цвета, образовавшаяся в результате реакции

$$2S^{2-} + Pb^{2+} = PbS$$

Измерив удельный вес полученного раствора HI, по таблицам определяют процентное содержание йодистого водорода в растворе.

Вместо иода в этом опыте можно пользоваться йодистой медью Cul. Реакция в этом случае протекает по следующему уравнению:

$$2CuI + H_2S = 2HI + Cu_2S$$
.

После отфильтрования закисной сернистой меди Cu₂S получают разбавленный раствор йодистого водорода.

СВОЙСТВА ЙОДИСТОГО ВОДОРОДА

В обычных условиях йодистый водород является бесцветным газом, дымящим на воздухе вследствие образования с парами воды капелек тумана; обладает резким запахом. Вдыхание его поражает слизистые оболочки. Плотность при 0° С составляет 4,428. Обо всех этих свойствах уже говорилось при описании опытов получения HI.

Точка кипения йодистого водорода — $35,4^{\circ}$ (его можно сгустить в жидкость при 0° С и давлении 4 *атм*). Точка плавления — $50,7^{\circ}$.

При 10° и давлении 760 *мм рт. ст.* один объем воды растворяет 425 объемов газообразного НІ. При растворении в условиях различных температур образуется ряд гидратов йодистого водорода. 57%-ный водный раствор представляет собой азеотропную смесь, которая кипит при постоянной температуре 127°. О теплоте растворения НІ в дистиллированной воде уже говорилось при описании опытов его получения.

Водный раствор йодистого водорода является самой сильной ИЗ галогеноводородных кислот. Электропроводность иодистоводородной кислоты определяют специальным прибором (см. определение электропроводности воды). Для ознакомления свойствами иодистоводородной CO кислоты опыты. показывающие действие ее на синий лакмус и металлы (цинк и железо).

В молекуле йодистого водорода атомы иода и водорода соединены ковалентной связью. При термической диссоциации газообразного HI, с чем уже приходилось встречаться в опыте синтеза йодистого водорода, распад молекулы происходит по схеме:

При растворении HI в воде молекула его распадается с образованием ионов $(H_3O)^+ + I^-$ по схеме:

$$H_2O+H:I <=> [H_2O]^+ + I^-$$

Из водородных соединений галогенов йодистый водород является самым неустойчивым. Он легко разлагается на свету, при нагревании (при температуре выше

180°) и под действием ряда химических веществ. Йодистый водород обладает восстановительными свойствами.

Опыт. Окисление йодистого водорода кислородом. Уравнение реакции:

$$4HI + O_2 = 2H_2O + 2I_2 + 2x29$$
 ккал.

Сухую смесь газообразного йодистого водорода и кислорода; выставляют на солнечный свет. В склянке через некоторое время наблюдается бурое окрашивание за счет свободного иода в присутствии образовавшихся паров воды. Смесь, состоящая из двух объемов газообразного НІ и одного объема кислорода, при поджигании сгорает.

При сильном встряхивании в пробирке небольшого количества водного раствора НІ с несколькими каплями раствора крахмала йодистый водород окисляется содержащимся в пробирке воздухом, и раствор окрашивается в синий цвет.

Опыт. Окисление водного раствора НІ хлорной и бромной водой. В пробирку с водным раствором йодистого водорода добавляют несколько капель раствора крахмала и приливают хлорной или бромной воды; наблюдается окрашивание содержимого пробирки в синий цвет.





Реакция иодида натрия с конц. H₂SO₄. фото dartmouth.edu

Опыт. Окисление йодистого водорода перманганатом калия. Уравнение реакции:

$$2KMnO_4 + 16HI = 2MnI_2 + 2KI + 5I_2 + 8H_2O$$
.

При добавлении к разбавленному раствору КМnO₄ раствора НІ наблюдается изменение характерного для перманганата фиолетового цвета в бурый цвет, характерный для иода в водном растворе.

Опыт. Окисление йодистого водорода концентрированной H₂SO₄ и HIO₃ описано в опытах получения иода.

При окислении НІ азотной кислотой образуется НІО₃.

Опыт. Получение йодистого серебра и йодистой меди. При опускании в раствор НІ серебряной пластинки она покрывается желтыми кристаллами йодистого серебра, а при добавлении к раствору тонкого порошка серебра протекает довольно бурная реакция. Если вместо серебряной внести медную пластинку, она покрывается белым осадком Cul.

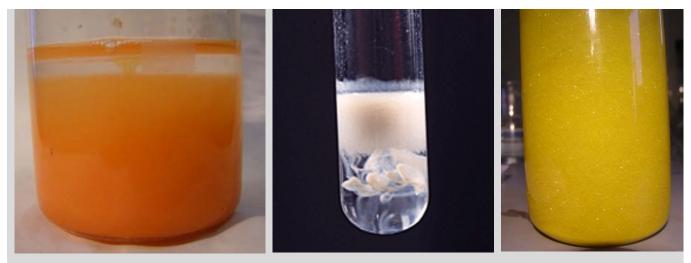
Реакции протекают по следующим уравнениям:

$$2HI + 2Ag = H_2 + 2AgI$$
, $2HI + 2Cu = H_2 + 2CuI$.

СОЛИ ИОДИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Соли иодистоводородной кислоты называются иодидами. Большинство их растворимо.

Трудно растворимыми иодидами являются желтая соль Pbl_2 , желтая Agl, желтовато-белая Tll, белая Cul, черная Cul_2 , красная Hgl_2 , зеленая Hg_2l_2 и др.



Трудно растворимые иодиды: Hgl₂, Agl и Pbl₂. фото В.Н. Витер и dartmouth.edu

Трудно растворимые иодиды можно получить в результате реакции обмена между КІ и другими растворимыми иодидами. Примеры:

a)
$$2 (K^{+} + I^{-}) + (Pb^{2+} + 2CH_{3}COO^{-}) = PbI_{2} + 2 (K^{+} + CH_{3}COO^{-});$$

6) $(K^{+} + I^{-}) + (Ag^{+} + NO_{3}^{-}) = AgI + (K^{+} + NO_{3}^{-});$
B) $2 (K^{+} + I^{-}) + (Cu^{2+} + SO_{4}^{2-}) = CuI_{2} + (2K^{+} + SO_{4}^{2-});$
 $2CuI_{2} = 2CuI + I_{2};$
 $\Gamma) 2 (K^{+} + I^{-}) + (Hg^{2+} + 2CI^{-}) = HgI_{2} + 2 (K^{+} + CI^{-});$

в присутствии избытка KI осадок растворяется с образованием растворимой комплексной соли по уравнению



$$Hgl_2 + 2 (K^+ + I^-) = 2K^+ + [Hgl_4]^-,$$

д) $(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + 2 (K^+ + I^-) = Hg_2I_2 + 2 (K^+ + NO_3^-);$

Если в пробирку с 2—3 *мл* раствора $Pb(NO_3)_2$ или $Pb(CH_3COO)_2$ прилить 2—3 *мл* раствора KI. наблюдается образование желтого осадка PbI_2 . Осадок несколько раз промывают путем декантации дистиллированной водой, затем нагревают в пробирке с несколькими миллилитрами дистиллированной воды. При нагревании аморфный осадок PbI_2 растворяется в воде, а при охлаждении снова выделяется в виде красивых золотисто-желтых кристаллов.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОДА ИОДНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА НІО ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. Иодноватистую кислоту получают взбалтыванием в пробирке (или колбе) свежеприготовленной суспензии HgO в воде с порошком иода. Реакция идет по уравнению

$$HgO + 2I_2 + H_2O = 2HIO + HgI_2$$

Раствор иодноватистой кислоты отделяют фильтрованием от красного осадка HgI_2 .

СВОЙСТВА ИОДНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Иодноватистая кислота известна только в разбавленных растворах, которые имеют желтый цвет и обладают характерным запахом.

Даже в растворах она неустойчива; при повышении концентрации или температуры разлагается по уравнению

$$3HIO = HIO_3 + 2HI$$

Затем йодноватая кислота окисляет йодистый водород до свободного иода:

$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 5H_2O$$

Иодноватистая кислота, обладая окислительными свойствами, подобно HClO и HBrO, может окислять ионы Co^{2+} , NI^{2+} и Fe^{2+} в щелочной среде, обесцвечивать индиго и т. д.

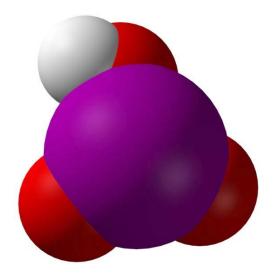
Вступая в реакцию с этиловым спиртом, гипоиодиты образуют йодоформ по уравнению

$$4I_2 + 6KOH + C_2H_5OH = CHI_3 + HCOOK + 5KI + 5H_2O$$
.



Иодноватая кислота HIO₃

Йодноватая кислота — важнейшая из кислородных кислот иода — может существовать как в растворе, так и в чистом виде.



Молекула HIO₃
Wikipedia

ПОЛУЧЕНИЕ ЙОДНОВАТОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Опыт. Йодноватую кислоту получают действием на иодат бария разбавленной серной кислотой в присутствии небольших количеств HNO_3 (для растворения иодата бария) по уравнению

$$Ba(IO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HIO_3$$
.

Иодат бария получают действием хлорида бария на иодат калия по уравнению $2KIO_3 + BaCI_2 = Ba(IO_3)_2 + 2KCI$.

Иодат калия получают нагреванием 15 ϵ КСІО $_3$ с 80 $\emph{мл}$ воды, 0,5 $\emph{мл}$ концентрированной HNО $_3$ и 10 г иода по уравнению

$$I_2 + 2KCIO_3 + HNO_3 = CI_2 + 2KCIO_3 + HNO_3$$

Опыт. Раствор йодноватой кислоты получают пропусканием газообразного хлора через водный раствор иода в присутствии Ag₂O, связывающей соляную кислоту в AgCl, который затем отделяют фильтрованием. Реакция протекает по уравнению

$$I_2 + 5CI_2 + 5Ag_2O + H_2O = 2HIO_3 + 10AgCI$$

Опыт. Для получения йодноватой кислоты в твердом состоянии нагревают в стакане емкостью 100 *мл* 1 г тонко измельченного порошка иода с 10 *в* HNO₃ (уд. вес 1,5). Реакция протекает по уравнению

$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10 NO + 2H_2O$$

Образующаяся при восстановлении азотной кислоты окись азота окисляется

кислородом воздуха до NO₂ (красновато-бурый газ).

Для очистки йодноватой кислоты от остатков азотной кислоты полученную HIO_3 растворяют в небольшом количестве воды, затем выпаривают воду и нагревают до 200° с целью удаления следов HNO_3 . При этой температуре йодноватая кислота переходит в йодноватый ангидрид I_2O_5 ; при растворении последнего в небольшом количестве воды получают сиропообразную жидкость, из которой при ее охлаждении выпадают бесцветные ромбические кристаллы йодноватой кислоты.

Опыт. Получение йодноватой кислоты окислением иода $KCIO_3$ в присутствии HNO_3 . Уравнение реакции:

$$3I_2 + 5KCIO_3 + 3H_2O = 6HIO_3 + 5KCI$$

Нагревают порошок металлического иода с концентрированным раствором $KCIO_3$ в присутствии нескольких капель HNO_3 , либо нагревают порошок иода с 25%-ным раствором хлорноватой кислоты $HCIO_3$.

СВОЙСТВА ИОДНОВАТОЙ КИСЛОТЫ

В обычных условиях йодноватая кислота является твердым веществом в виде бесцветных ромбических кристаллов с плотностью 4,869.

При нагревании HIO_3 теряет воду и при 196° переходит в I_2O_5 , а при 300° разлагается на иод и кислород.

В воде растворима; при 16° в 100 ϵ воды растворяется 310 ϵ кислоты; в спирте растворяется плохо.

Является сильным окислителем. При нагревании твердой HIO₃ с серой, углем, фосфором или органическими веществами происходит взрыв.

Об окислении йодноватой кислотой йодистого водорода упоминалось выше.

Соли йодноватой кислоты называются иодатами. Как уже говорилось в начале раздела, иодаты встречаются в природе в небольшом количестве.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДАТОВ

Опыт. Иодаты получают растворением иода в горячем растворе щелочей. Реакция протекает по такому, например, уравнению:

$$3I_2 + 6KOH = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

Будучи мало растворимым, иодат калия при охлаждении выкристаллизовывается.

Иодат калия получают также при окислении иода в водном растворе КСІО₃; при этом протекают реакции, которые в общем виде могут быть записаны уравнением

$$2KCIO_3 + I_2 + H_2O = HIO_3 + KIO_3 + CI_2 + KOH.$$



$$2KCIO_3 + I_2 + H_2O = HIO_3 + KIO_3 + CI_2 + KOH.$$

$$Cl_2 + KOH = KCI + HCIO$$
.

3HCIO при нагревании превращается в HCIO₃ + 2HCI

$$HCIO_3 + 2HCI + 3KOH = KCIO_3 + 2KCI + 3H_2O$$
.

СВОЙСТВА ИОДАТОВ

Иодаты устойчивее хлоратов и броматов.

Смесь иодатов с окисляющимися веществами (например, с серой) детонирует при ударе.

При нагревании в пробирке или в другом сосуде иодаты разлагаются следующим образом:

а) выделяя кислород, превращаются в иодиды,

$$2KIO_3 = 2KI + 3O_2$$
;

б) выделяя кислород и иод, превращаются в окислы,

$$2Ca(IO_3)_2 = 2I_2 + 2CaO + 5O_2$$
.

Выделение кислорода можно легко установить, если поднести к нагреваемому иодату тлеющую лучинку, а наличие паров иода нетрудно заметить, если позади пробирки установить белый экран.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОДАТА КАЛИЯ С СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Химические реакции могут протекать с весьма различными скоростями:

1) мгновенно, 2) очень быстро, но не мгновенно, 3) медленно и 4) очень медленно.

На скорость реакции влияет природа вещества, степень его измельчения, концентрация, температура и катализатор.

Влияние этих факторов на скорость химической реакции очень хорошо может быть показано на реакции между иодатом калия KIO_3 и сернистой кислотой H_2SO_3 . В этой реакции иодат является окислителем, а сернистая кислота — восстановителем:

$$KIO_3 + 3H_2SO_3 = KI + 3H_2SO_4$$

При избытке иодата легко заметить окончание реакции, ибо, как только окислится сернистая кислота, образовавшаяся серная кислота вступает во взаимодействие со смесью иодида и иодата, в результате чего выделяется иод по уравнению

$$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Иод в этой реакции образуется и тогда, когда сернистая кислота еще не окислилась, но в этом случае она мгновенно восстанавливает его до йодистого



водорода по уравнению

$$I_2 + H_2O + H_2SO_3 \le 2HI + H_2SO_4$$
.

Только после того как тем или иным путем окислится вся сернистая кислота, становится заметным выделение свободного иода: раствор КІ окрашивается в бурый цвет или появляется синяя окраска, если к раствору было добавлено несколько капель раствора крахмала.

Для опыта пользуются раствором, содержащим 10 г KIO_3 в 1 л, и насыщенным раствором SO_2 в дистиллированной воде.

Опыт. В стакан емкостью 100 *мл* наливают 30 *мл* воды, имеющей температуру 18°, добавляют 5 *мл* раствора иодата, несколько капель крахмального раствора и 1—5 *мл* раствора сернистой кислоты; содержимое стакана сразу же тщательно перемешивают и с этого момента измеряют время (на хронометре или на часах с секундной стрелкой) до появления синего окрашивания. Если оно появляется в самом начале, то берут меньшее количество иодата.

При проведении опыта особенно важно точно измерить время, прошедшее с момента смешивания обоих растворов (объемы измеряются с помощью бюретки или пипетки) и до появления синего окрашивания.

Опыт. Повторяют предыдущий опыт при 18°, но с двойным количеством иодата. Замечают, что синий цвет появляется вдвое быстрее. Это явление указывает на влияние концентрации.

Опыт. Повторяют первый опыт, но при температуре 36°. Убеждаются, что синее окрашивание появляется быстрее, чем в первом опыте. Сказывается влияние температуры на скорость реакции.

Опыт. Повторяют первый опыт при 18°, но к раствору добавляют 6 капель концентрированной HCI. Реакция проходит быстрее, чем в первом опыте.

Видоизменения опыта позволяют получить много данных о влиянии концентрации, температуры и катализатора на скорость реакции. Так, например, можно проделать опыт с 1—2—5 $\emph{мл}$ раствора KIO_3 и с установленными на практике различными количествами H_2SO_3 .

Описанные выше опыты взаимодействия иодата с сернистой кислотой могут привести к хорошим результатам лишь в том случае, если экспериментатор заранее поупражняется в их проведении, чтобы получить ориентировочные данные о скорости протекания упомянутых выше реакций.



ПРИМЕНЕНИЕ ИОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Растворы иода в этиловом спирте (йодная настойка) или бензине, а также йодоформ (желтый порошок) применяются в медицине в качестве наружных дезинфицирующих веществ.

Ряд йодистых соединений применяется для лечения артериосклероза и астмы.

Йодистый водород применяется в качестве восстановителя, а также для гидрогенизации, а кислородные соединения иода (главным образом иодаты и периодаты) применяются в качестве окислителей.



фото vsenatural.com