Практическая работа 6

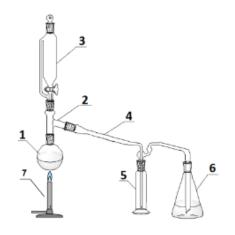
Химические свойства галогенов и их соединений

Лаврентюк Дарья Б06-401

19 февраля 2025 г.

1. Получение хлора и хлорной воды (демонстрационно на группу)

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, поместили немного кристаллического оксида марганца(IV). В капельную воронку налили раствор концентрированной соляной кислоты и по каплям прилили ее к оксиду марганца(IV) при нагревании. В круглодонной колбе в процессе ОВР образуется газообразный хлор.



- 1 круглодонная колба;
- 2 насадка Вюрца;
- 3 капельная воронка;
- 4 силиконовый шланг;
- 5 склянка Дрекселя с водой;
- 6 коническая колба
- тиосульфатом натрия;
- 7 газовая горелка или спиртовка

Рис. 1: Установка для получения хлорной воды

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$(1)$$

Газообразный хлор пропустили через воду, находящуюся в склянке Дрекселя, наполовину заполненную водой. При насыщении хлором воды часть молекул Cl_2 диспропорционирует:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HCl + HClO$$
 (2)
 $Cl_2 + 2e^- \to 2Cl^-$

$$\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$

Но HClO постепенно разлагается на соляную кислоту и кислород, получаем хлорную воду.

$$2HClO \leftrightarrows 2HCl + O_2 \tag{3}$$

В конической колбе с тиосульфатом натрия видно помутнение раствора:

$$4Na_2S_2O_3 + Cl_2 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2NaCl + 5S$$
 (4)

На поверхности раствора есть желтые маслянистые пятна, происходит реакция серы с хлором и выделяется дихлорид серы:

$$S + Cl_2 \rightarrow SCl_2$$
 (5)

2. Окисление иона железа(II) хлором

В опыте используется соль Мора:

$$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$$

которая в водном растворе диссоциирует по схеме:

$$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2NH_4^+ + 2SO_4^{2-}$$
 (6)

Пробирка 1. Раствор в дистиллированной воде + NaSCN

В отсутствии окислителя Fe(II) остаётся неизменным, и при добавлении роданида (NaSCN) не происходит образования красного комплекса, характерного для Fe(III). Таким образом, можно записать «реакцию» как отсутствие химических преобразований:

$$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + NaSCN + H_2O \rightarrow$$
 нет химической реакции (7)

При этом Fe(II) не образует комплекса с SCN⁻.

Пробирка 2. Раствор в дистиллированной воде $+ NH_3$

При добавлении концентрированного раствора аммиака происходит образование гидроксида железа(II). Нет необходимости учитывать остальные ионы, достаточно записать чисто ионное уравнение:

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{2}$$
 (8)

Таким образом, выпадает темно-зелёный гелеобразный осадок Fe(OH)2.

Пробирка 3. Раствор в хлорной воде + NaSCN

Хлор Cl_2 окисляет Fe(II) до Fe(III):

$$\text{Cl}_2 + 2\,\text{Fe}^{2+} \to 2\,\text{Fe}^{3+} + 2\,\text{Cl}^-$$
 (9)

Далее добавленный NaSCN (источник SCN⁻) реагирует с образованным Fe(III):

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$$
(10)

Объединяя обе стадии, можно записать суммарное уравнение:

$$Cl_2 + 2 Fe^{2+} + SCN^{-} \rightarrow Fe^{3+} + [Fe(SCN)]^{2+} + 2 Cl^{-}$$
 (11)

Оранжевый оттенок раствора обусловлен образованием комплекса $[Fe(SCN)]^{2+}$.

Пробирка 4. Раствор в хлорной воде $+ NH_3$

В этой пробирке также происходит окисление Fe(II) хлором:

$$\text{Cl}_2 + 2 \,\text{Fe}^{2+} \to 2 \,\text{Fe}^{3+} + 2 \,\text{Cl}^-$$
 (12)

При добавлении концентрированного раствора аммиака, который в водном растворе обеспечивает избыток ОН⁻, Fe(III) реагирует с гидроксид-ионами с образованием осадка гидроксида железа(III):

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{3}$$
(13)

Записывая суммарное ионное уравнение для процесса:

$$\text{Cl}_2 + 2 \,\text{Fe}^{2+} + 6 \,\text{OH}^- \to 2 \,\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \,\text{Cl}^-$$
 (14)

Темно-зелёный осадок объясняется выпадением гидроксида железа(III).

3. Получение бромной воды и йодной воды

В пробирку положили 0,5 г твердого бромида калия, добавили к нему 1 мл 2М соляной кислоты, а затем – осторожно, по каплям – раствор гипохлорита натрия. Раствор стал соломенно-жёлтым. Мы получили бромную воду

$$2KBr + NaClO + 2HCl \longrightarrow Br_2 + NaCl + 2KCl + H_2O \tag{15}$$

Выполнили аналогичный опыт, заменив бромид калия иодидом калия. Раствор стал бурым

$$2KI + NaClO + 2HCl \longrightarrow I_2 + NaCl + 2KCl + H_2O \tag{16}$$

4. Сравнение окислительных свойств галогенов

В три пробирки налили по 1 мл растворов: - в первую – раствор бромида калия KBr, - во вторую и третью – раствор иодида калия KI.

Во все три пробирки добавили по 1 мл органического растворителя, гексана. В две пробирки с растворами бромида и иодида калия добавили по 1 мл хлорной воды Cl_2 , а в третью пробирку с раствором иодида калия -1 мл бромной воды Br_2 .

Пробирка 1: Реакция бромида калия с хлором

В первой пробирке органический слой гексана окрасился в соломенно-жёлтый цвет. Это свидетельствует об экстракции брома Br₂. Реакция замещения галогена идёт по схеме:

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2 \tag{17}$$

Хлор, будучи более сильным окислителем, окисляет бромид-ион Br^- до молекулярного брома Br_2 , который растворяется в органическом растворителе.

Пробирка 2: Реакция иодида калия с хлором

Во второй пробирке органический слой окрасился в лиловый цвет. Это свидетельствует об экстракции йода I_2 в органическую фазу. Реакция:

$$2KI + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + I_2$$
 (18)

Хлор окисляет иодид-ион ${\rm I}^-$ до молекулярного йода ${\rm I}_2$, который переходит в органический слой и окрашивает его в характерный фиолетовый цвет.

Пробирка 3: Реакция иодида калия с бромом

В третьей пробирке также наблюдается лиловое окрашивание органического слоя. Реакция:

$$2KI + Br_2 \longrightarrow 2KBr + I_2 \tag{19}$$

Бром, как более сильный окислитель, окисляет иодид-ион I^- до молекулярного йода I_2 , который растворяется в гексане.

Пробирка 4: Реакция йодной воды с хлором

В четвёртую пробирку внесли 0,5 мл йодной воды I_2 и добавили к ней 1,5 мл хлорной воды Cl_2 . Раствор обесцветился, так как йод прореагировал с хлором, образуя йодную кислоту:

$$5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 10\text{HCl} + 2\text{HIO}_3$$
 (20)

Йод проявляет наихудшие окислительные способности, а хлор - наилучшие. Из этого можно сделать вывод что окислительные способности уменьшаются вниз по группе. Это связано с уменьшением плотности поверхностного заряда от хлора к йоду.

5. Восстановительная активность галогенид-ионов

Поместим в одну пробирку несколько кристаллов бромида калия, а в другую – иодида калия. В каждую пробирку добавьте по 2–3 капли концентрированно серно кислоты. Начнется бурная реакция. Добавим воды и наслоим органический растворитель.

В пробирке с бромидом калия выделяется бром, его видно после экстрагирования, так как гексан окрашивается в желто-коричневый цвет. Образуется сернистый газ, пахнущий жжеными спичками

$$2KBr + 2H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 \uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O$$
 (21)

В пробирке с йодидом калия выделяется йод, так как органический растворитель приобретает фиолетовую окраску. Выделяется сероводород, запах тухлых яиц

$$2KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 \downarrow + H_2S \uparrow + K_2SO_4 \tag{22}$$

Йод показал себя как самый сильный восстановитель, он с легкостью отдает электроны, восстанавливая серную кислоту до сероводорода. Бром - более слабый восстановитель, он смог восстановить серную кислоту только до диоксида серы. Хлор и вовсе не дает подобных реакций. Можно сделать вывод что восстановительные способности увеличиваются вниз по группе. Это логично связано с результатами, полученными в предыдущем опыте.

6. Качественные реакции на галогенид-ионы

6.1. а) С нитратом серебра

В три пробирки поместили по 3–5 капель растворов солей: в первую — раствор хлорида натрия (NaCl), во вторую — раствор бромида калия (KBr), в третью — раствор иодида калия (KI).

В каждую пробирку добавили 1–2 капли раствора нитрата серебра AgNO₃ до образования творожистых осадков соответствующих галогенидов серебра. Затем в каждую пробирку с осадком добавляли по каплям 25%-й раствор аммиака NH_3 и наблюдали растворение или его отсутствие.

Осаждение галогенидов серебра. Во всех трёх пробирках выпали осадки:

- Пробирка 1 (хлорид-ион): белый творожистый осадок AgCl.
- Пробирка 2 (бромид-ион): светло-жёлтый осадок AgBr.
- Пробирка 3 (иодид-ион): жёлтый осадок AgI.

Молекулярные уравнения реакций:

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$$
 (23)

$$KBr + AgNO_3 \longrightarrow AgBr \downarrow + KNO_3$$
 (24)

$$KI + AgNO_3 \longrightarrow AgI \downarrow + KNO_3$$
 (25)

Ионные уравнения:

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl \downarrow$$
 (26)

$$Br^- + Ag^+ \longrightarrow AgBr \downarrow$$
 (27)

$$I^- + Ag^+ \longrightarrow AgI \downarrow$$
 (28)

Растворение осадков в аммиаке

- Осадок AgCl полностью растворился, образуя комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]^+$.
- Осадок AgBr растворился частично.
- Осадок AgI не растворился.

Реакции растворения в аммиаке:

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$
(29)

$$AgBr + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^-$$
 (реакция идёт частично) (30)

$$AgI + NH_3$$
 не растворяется (31)

Хлорид, бромид и иодид серебра AgCl, AgBr, AgI выпадают в осадок при добавлении AgNO₃, но их растворимость в аммиаке различается.

- AgCl растворяется полностью,
- AgBr частично,
- AgI не растворяется.

Для качественного обнаружения хлорид-ионов в растворе используется реакция с нитратом серебра. При добавлении $AgNO_3$ образуется белый осадок AgCl, который растворяется в аммиаке, что отличает его от AgBr и AgI.

6.2. б) С нитратом свинца

В первой пробирке малозаметный белый осадок:

$$2NaCl + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbCl_2 \downarrow +2NaNO_3$$
 (32)

Во второй пробирке белый осадок:

$$2KBr + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbBr_2 \downarrow + 2KNO_3 \tag{33}$$

В третьей пробирке жёлтый осадок:

$$2KI + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbI_2 \downarrow + 2KNO_3 \tag{34}$$

7. Свойства хлората калия

К 2–3 каплям раствора хлората калия ($KClO_3$) добавили 1–2 микрошпателя твёрдой соли Мора ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). Подкислили раствор несколькими каплями 1 М раствора серной кислоты (H_2SO_4). Проверили наличие ионов железа(III) (Fe^{3+}) с помощью роданида натрия (NaSCN).

После добавления серной кислоты началась реакция окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} :

$$6Fe^{2+} + ClO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + Cl^- + 3H_2O$$
 (35)

Добавление роданида натрия (NaSCN) привело к появлению красного окрашивания раствора, что свидетельствует о присутствии $\mathrm{Fe^{3+}}$.

$$Fe^{3+} + 3SCN^{-} \longrightarrow [Fe(SCN)_{3}]$$
 (36)

8. Диспропорционирование и сопропорционирование соединений галогенов

К 5–6 каплям бромной воды добавили по каплям 1M раствор гидроксида натрия. Раствор обесцветился. Бром диспропорционирует в щёлочи.

$$Br_2 + 2NaOH \longrightarrow NaBr + NaBrO_3 + H_2O$$
 (37)

Полученный раствор подкислили несколькими каплями 1 М серной кислоты до образования кислой среды. В кислой среде соломенная окраска будет возвращаться:

$$HBr + NaBrO_3 \longrightarrow Br_2 + H_2O$$
 (38)

Провели аналогичный опыт с иодной водой. Раствор обесцветился. Йод диспропорционирует в щёлочи

$$I_2 + 2NaOH \longrightarrow NaI + NaIO_3 + H_2O$$
 (39)

Полученный раствор подкислили несколькими каплями 1 М серной кислоты до образования кислой среды. В кислой среде фиолетовая окраска будет возвращаться:

$$HI + NaIO_3 \longrightarrow I_2 + H_2O$$
 (40)

9. Сравнение окислительных свойств гипохлоритов, хлоратов и перхлоратов

В три пробирки внесли по 3–5 капель раствора иодида калия. В первую пробирку добавили 2–3 капли раствора гипохлорита натрия, во вторую пробирку – раствора хлората калия, в третью – раствора перхлората натрия. Эту реакцию можно использовать для обнаружения иона ClO^- при отсутствии других более сильных окислителей.

В первой пробирке реакция пошла в нейтральных условиях. Раствор пожелтел сразу:

$$NaClO + 2KI + H_2O \longrightarrow NaCl + I_2 + 2KOH.$$
 (41)

Во вторую и третью пробирки добавили по 2–4 капли 1 М серной кислоты. Во второй пробирке после подкисления реакция пошла слабо. После нагрева желтый цвет стал виден

лучше. В третьей реакция вообще не пошла даже после нагревания. На основе проведённых экспериментов можно составить ряд окислительной активности этих анионов:

$$ClO^- \to ClO_3^- \to ClO_4^-$$

Это объясняется тем, что у перхлората меньше резонансных структур, поэтому у этого аниона меньше устойчивость. а также сильным электронным голодом, которого у хлората например нет.

10. Окисление иодид-ионов

В пробирку поместили 1 мл раствора иодата калия и прибавили 1 мл раствора иодида калия. Подкислили раствор 1М серной кислотой. Налили сверху раствора органический растворитель. Раствор почернел, гексан приобрел фиолетовую окраску

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$
 (42)

11. Взаимодействие галогенов с металлами

Налили в две пробирки 10–15 капель бромной воды, так чтобы заполнить третью часть пробирки, и наслоили в одну из них сверху органический растворитель. Экстрагировали бром в органическом растворителе, а затем отбрали с помощью пипетки наслоенный растворитель и перенесли его в чистую пробирку. Внесли в эту пробирку с органическим экстрактом брома и в ещё одну пробирку с бромной водой по небольшому количеству железного порошка, затем тщательно перемешали смесь.

$$2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{FeBr}_2$$
 (43)

После реакции обесцветился органический растворитель.

С роданидом натрия

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_4]^{4-} \longrightarrow [Fe_4(Fe(CN)_6]]$$
(44)

12. Вывод

Хлор обладает окислительными свойствами, причем наимболее сильными по сравнению с йодом и бромом. В ряду галогенов Cl-Br-I окислительные свойства элементов уменьшаются. И наобород, йодид-ион яляется наилучшим восстановителем, а хлор - наихудшим. Качественная реакция на хлори-ионы - образование белого творожистого осадка хлорида серебра, который растворяется с аммиаке. Качественная реакция на иодид-ионы - это образование йодида свинда, ярко желтого осадка. Также с помощью органического растворителя можно экстрагировать йод и бром, и по свету гексана определить галоген, выделившийся в ходе реакции. Хлорат калия обладает окислительными свойствам и может окислить железо в соли Мора до +3. Йод и бром раегируют с щелочами, диспропорционируя. Если среду подкислить, они восстановятся. В ряду ионов ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- окислительная способность падает. I^- , IO_3^- в кислой среде сопропорционируют, то есть йодид-ион окисляется. Галогены реагируют с металлами, бром может окислить железо.