

I₃⁻、Br₃⁻ 对卤素置换反应实验现象影响的研究

河北省秦皇岛市第一中学 066000 李俊生

卤素间的置换反应的教学常以2个化学实验展开,做法是实验1:在试管中加入2 mL~3 mL KBr溶液,滴加少量新制的氯水,再滴加少量

CCl₄振荡,静置,观察实验现象;实验2:在一支试管中加入2 mL~3 mL KI溶液,滴加少量新制的氯水,再滴加少量CCl₄振荡,静置,观察实验现象见表1。

表1 氯水和碘化钾以及溴化钾溶液反应现象

实验操作	2 mL~3 mL 0.1 mol/L KBr 溶液	2 mL~3 mL 0.1 mol/L KI 溶液	说明
实验前溶液颜色	溶液无色	溶液无色	
滴加少量新制的氯水后振荡	淡黄色	棕黄色或黄色	1. 没有紫黑色的碘析出 2. CCl ₄ 萃取效果明显不同
滴加足量 CCl ₄ 后振荡	CCl ₄ 层呈现橙色,而水溶液层变为无色	CCl ₄ 层呈现紫红色,而水溶液层的颜色仍然是较深的棕黄色或黄色,加入 CCl ₄ 的量增大溶液颜色无明显变化	

1. 对实验现象的思考

通常把在室温(20℃)下,溶解度在10 g以上的物质叫易溶物质,溶解度在1 g~10 g叫可溶物质,溶解度在0.01 g~1 g的物质叫微溶物质,溶解度小于0.01 g的物质叫难溶物质,而常温下(293 K),I₂在水中的溶解度为0.029 g,Br₂在水中的溶解度为3.58 g,因此上面的实验有两个问题需要考虑:

(1) 2 mL~3 mL 0.1 mol/L KI 溶液中滴入少量新制的氯水后为什么没有 I₂ 析出?

(2) 反应后,滴加足量 CCl₄ 振荡,CCl₄ 对 0.1 mol/L KBr 溶液中的 Br₂ 以及 0.1 mol/L KI 溶液中的 I₂ 萃取效果差异为什么很大?

2. 对实验现象的理论分析

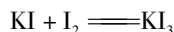
一般情况下,人们认为在 0.1 mol/L KBr 溶液以及 0.1 mol/L KI 溶液滴入新制的氯水后振荡,对于 0.1 mol/L KBr 溶液应该有溶液出现黄色现象,对于 0.1 mol/L KI 溶液应该有溶液出现碘析出现象;而加入足量 CCl₄ 后振荡,两者的萃取效果应该一样,溶液层都应该变为无色,而现实是人们的理论预期和实验结果出现了一定偏差,因此有必要对这一偏差进行研究。

(1) 氯水滴入 0.1 mol/L KI 溶液中实验现象的解析

氯水和 0.1 mol/L KI 溶液反应的化学方程式如下:



由此可见,反应中应见到有紫黑色的碘析出,但往往看到的是溶液呈棕红色,这是由于氯水滴入碘化钾溶液,碘化钾溶液是过量的,那么生成的碘还未来得及沉析就会与溶液中多余的碘化钾反应而生成棕红色的多碘化物 KI₃,化学方程式为



而 KI₃ 是离子化合物,因此滴加足量 CCl₄ 后振荡,水溶液层的颜色仍然是较深的棕黄色或黄色,加入 CCl₄ 的量增大溶液颜色无明显变化。

(2) 氯水滴入 0.1 mol/L KBr 溶液中实验现象的解析

氯水和 0.1 mol/L KBr 溶液反应的化学方程式如下:

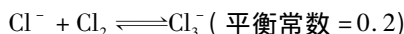
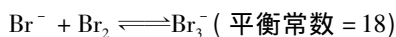
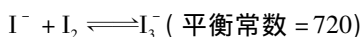


由于 Br₂ 在水中的溶解度为 3.58 g,属于可溶范围,因此反应中应见到溶液呈淡黄色或棕红色,这种淡黄色或棕红色的物质既有 Br₂ 的贡献,也有 KBr₃ 的贡献,由于 KBr₃ 是离子化合物,因此滴加足量 CCl₄ 后振荡,水溶液层的颜色本应该是淡黄色或棕红色变浅或滴加足量 CCl₄ 后振荡,水溶液层的颜色无明显变化,而实验事实是 CCl₄ 萃取后溶液变为无色,和氯水滴入 0.1 mol/L KI 溶液反应后在加入 CCl₄ 后振荡的实验现象形成了较大的差别。

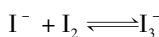
(3) 滴加足量 CCl₄ 振荡后两溶液实验现象差别较大问题的解析

事实上在溶液中卤素单质(X₂)和卤离子

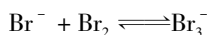
(X^-) 均有形成多卤离子(X_3^-) 的趋势, 一般认为多卤化物可看为是卤化物和极化的卤素单质分子相互反应形成的, 要使加合反应能够进行, 单质分子的极化能必须超过金属卤化物的晶格能, 氯化物的晶格能一般都很高, 因此 F_3^- 的化合物从未制得, 只有少量的不稳定 Cl_3^- 的化合物曾有报道, 以此分析由于碘化物的晶格能最低, 碘分子的变形性又最大, 故多碘化合物最为稳定, 也就是 X_3^- 的稳定性具有如下规律: $I_3^- > Br_3^- > Cl_3^- > F_3^-$ (很不稳定, 尚未见制备的报道)。这样对于



而言, 由于稳定性 $I_3^- > Br_3^-$, 所以当加入 CCl_4 振荡后:



平衡很难向左移动, 而

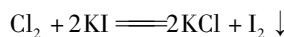


很容易向左移动, 所以就会出现“滴加足量 CCl_4 后振荡 2 mL ~ 3 mL 0.1 mol/L KBr 溶液, CCl_4 层呈现橙色, 而水溶液层转变为无色; 2 mL ~ 3 mL

0.1 mol/L KI 溶液, CCl_4 层呈现紫红色, 而水溶液层的颜色仍然是较深的棕黄色或黄色, 加入 CCl_4 的量增大溶液颜色无明显变化”实验的结果从侧面证明上述的理论分析。

3. 氯水和碘化钾以及溴化钾溶液反应教学的实验设计

前面的实验研究以及理论分析说明氯水和碘化钾以及溴化钾溶液反应的实验教学是一个比较复杂的问题, 教学时设计不好, 必然会使学生产生不必要的迷惑, 实际的教学表明经常会发现一些学生把氯水和碘化钾溶液反应的化学方程式写成



也有的同学会问 I_2 为什么不加“↓”便是很好的证明, 因此研究好相关问题是解决学生疑问搞好教学的关键。

(1) 明确溴和碘在不同溶剂中的颜色

我们知道溴分子显红棕色, 所以溴蒸汽显红棕色, 液态溴也显红棕色; 碘分子显紫红色, 所以碘蒸气也显紫红色, 固态碘由于密集程度增大, 颜色加深为紫黑色; 但是在不同的溶剂中 Br_2 或 I_2 的颜色也是有很大区别的, 情况见表 2。

表 2 不同溶剂中 Br_2 或 I_2 的颜色

溶剂分类	非极性溶剂			极性溶剂			
具体溶剂	二硫化碳	四氯化碳	水	汽油	乙醇	苯	丙酮
Br_2	橙-红棕	橙-红棕	黄-橙	橙-红棕	橙-红棕	橙-红棕	橙-红棕
I_2	紫	紫	黄褐	深褐	深褐	红棕	红棕

(2) 明确状态符号的使用规则

①在给定的条件下, 生成能和反应物自然分离的气态物质, 可以用气态符号“↑”表示; ②从反应溶液中析出不溶性固体, 可以用沉淀符号“↓”表示。

(3) 教学的实验设计

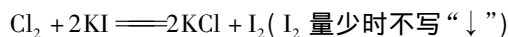
实验 1: 在一支试管中加入 3 mL 氯水(无色), 再滴加几滴 0.1 mol/L KBr 溶液, 振荡, 静置, 观察实验现象; 实验 2: 在一支试管中加入 3 mL 氯水(无色), 再滴加几滴 0.1 mol/L KI 溶液, 振荡, 静置, 观察实验现象。

实验 1 观察到溶液由无色变成淡黄色, 振荡后淡黄色没有明显变化。实验 2 观察到溶液由无色变成黄褐色或出现黄褐色沉淀, 振荡后黄褐色或黄褐色沉淀消失, 形成无色溶液。

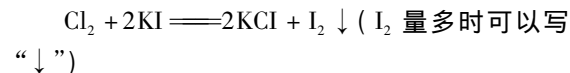
改进后的实验操作去掉了 CCl_4 的萃取环节, 使得操作变得简单, 同时也节约了药品, 更符合课

堂演示实验的时间要求, 同时由于实验顺序的颠倒, 使得氯水中的 Cl_2 过量, 避免了生成或反应的发生, 观察到的实验现象符合学生的心理预期, 实验教学效果好。对于碘化钾溶液反应以及溴化钾溶液加入到氯水溶液中的反应涉及到的相关问题如下:

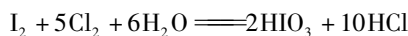
①当生成的 I_2 少量时:



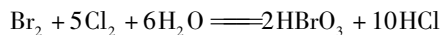
②当生成的 I_2 很多时:



③实验 2: 振荡后黄褐色溶液或黄褐色沉淀消失时, 说明有下一化学反应发生:



④实验 1: 振荡后淡黄色没有明显变化, 说明



难以发生。

(收稿日期: 2013-04-12)