

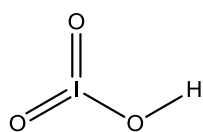
## Wprowadzenie

Jodan(VII) potasu ( $\text{KIO}_4$ ) to białe ciało stałe, trudno rozpuszczalna w wodzie sól mocnego kwasu jodowego(VII) ( $\text{HIO}_4$ ) oraz mocnej zasady wodorotlenku potasu ( $\text{KOH}$ ). Otrzymywanie tej soli polega na przeprowadzeniu dwuetapowej syntezy.

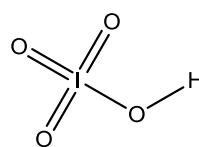
Pierwszy etap polega na utlenieniu jodanu(V) potasu ( $\text{KIO}_3$ ) do związku, w którym wartościowość (stopień utlenienia) jodu wynosi +VII. Nie jest to jednak jodan(VII) potasu, lecz pirojodan(VII) potasu o wzorze  $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9$ . Związek ten jest solą kwasu pirojodowego(VII), który istnieje w stanie wolnym (białe, krystaliczne ciało stałe). Zauważmy, że pirojodan(VII) potasu jest faktycznie produktem utlenienia jodanu(V) potasu – w tym pierwszym związku na jeden atom jodu przypadają 3 atomy tlenu, zaś w drugim – aż 4,5.

Istnieje wiele utleniaczy, mogących przeprowadzić  $\text{KIO}_3$  w  $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9$ , Jednym z nich jest chlor ( $\text{Cl}_2$ ), który jest jednak trudny w użyciu (jest gazem i wymaga specjalnych instalacji). Dużo dogodniejszym związkiem możliwym do zastosowania w tym przypadku jest nadtlenodisiarczan(VI) sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Jest to sól nieistniejącego w stanie wolnym, hipotetycznego kwasu nadtlenodisiarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), stosowana często w chemii jako utleniacz. Działanie utleniające jest wynikiem obecności wiązania nadtlenkowego ( $-\text{O}-\text{O}-$ ), występującego także m.in. w wodzie utlenionej ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), której działanie utleniające jest oczywiste.

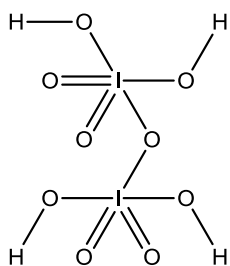
Na poniższym rysunku przedstawiono wzory strukturalne kwasów, których sole pojawiają się w niniejszej syntezie.



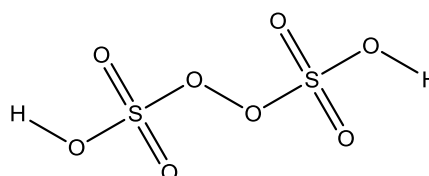
kwas jodowy(V)



kwas jodowy(VII)



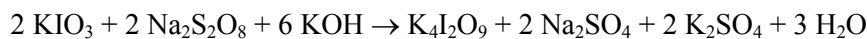
kwas pirojodowy(VII)



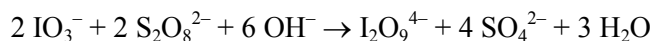
kwas nadtlenodisiarkowy(VI)

Redukcja nadtlenodisiarcznanu(VI) sodu prowadzi do powstania siarcznanu(VI) sodu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). A zatem chcąc użyć  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  jako utleniacza w reakcji, należy spodziewać się w produktach siarcznanu(VI) sodu.

Równanie reakcji utleniania jodanu(V) potasu nadtlenodisiarcznanem(VI) sodu ma następującą postać cząsteczkową:



oraz jonową:

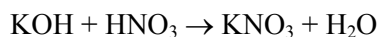


Zastosowanie nadtlenodisiarcznanu(VI) sodu jako utleniacza często wiąże się z koniecznością przyspieszenia przebiegu reakcji (działa on relatywnie wolno). Można to zrobić dwojako:

- podgrzać mieszaninę reakcyjną (tak jak w niniejszym ćwiczeniu), ponieważ zwiększenie temperatury zawsze prowadzi do zwiększenia szybkości reakcji,
- dodać katalizatora, jakim są jony  $\text{Ag}^+$ , czyli dolać kilka kropli roztworu  $\text{AgNO}_3$ ; w tym przypadku tworzą się przejściowo jony srebra(II) ( $\text{Ag}^{2+}$ ), które jako bardzo silny utleniacz reagują z odpowiednimi, utlenianymi związkami i ulegają redukcji do jonów  $\text{Ag}^+$  (katalizator się odtwarza).

Drugi etap syntezy polega na rozkładzie pirojodanu(VII) potasu do jodanu(VII) potasu w środowisku kwasowym. Wymaga to zmiany odczynu roztworu z zasadowego (w pierwszym etapie stosuje się nadmiar  $\text{KOH}$ ) na lekko kwasowy. Istotne jest, by nie zakwaszać zbyt mocno roztworu, w którym ma powstać  $\text{KIO}_4$ , ponieważ tworzy się rozpuszczalny w wodzie kwas jodowy(VII), powodując zmniejszenie wydajności syntezy.

W tym celu w doświadczeniu rozcieńczony kwas azotowy(V) dodaje się małymi porcjami w takiej ilości, by zaszła reakcja zobojętniania nadmiaru wodorotlenku potasu ( $\text{KOH}$ ), który pozostał z pierwszej części syntezy:



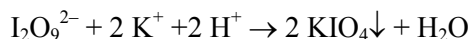
a jonowo:



Następnie niewielka ilość kwasu azotowego(V) powoduje przemianę pirojodanu(VII) potasu w trudno rozpuszczalny jodan(VII) potasu:



a w formie jonowej:



W jaki sposób dodać odpowiednią objętość roztworu kwasu azotowego(V) do roztworu? Wykorzystuje się do tego celu oranż metylowy, który jest **wskaźnikiem pH**. Związek ten barwi się na

kolor pomarańczowy w roztworach o odczynie zasadowym, obojętnym i słabo kwasowym (pH powyżej 4,4), a w roztworach kwasowych przyjmuje barwę czerwoną (pH poniżej 3,2).

Do roztworu zawierającego pirojodan(VII) potasu, nadmiar wodorotlenku potasu oraz oranż metylowy dodaje się małymi porcjami roztwór kwasu azotowego(V) ( $\text{HNO}_3$ ). Obserwując zabarwienie wskaźnika można stwierdzić, w którym momencie została zakończona reakcja zobojętniania nadmiaru wodorotlenku potasu ( $\text{KOH}$ ), by dodać potem jeszcze niewielką ilość (około  $1 \text{ cm}^3$ ) roztworu  $\text{HNO}_3$  tak, aby otrzymać osad  $\text{KIO}_4$ .

Ćwiczenie to pokazuje, że sole potasu, w przeciwieństwie do – wydawać by się mogło – podobnego do niego chemicznie sodu, bywają trudno rozpuszczalne w wodzie. Do soli tych należą: chloran(VII) potasu ( $\text{KClO}_4$ ), jodan(VII) potasu ( $\text{KIO}_4$ ), wodorowinian potasu ( $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), tetrafenyloboran potasu ( $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ), heksachloroplatynian(IV) potasu ( $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ) i kilka innych.

Niewielka rozpuszczalność jodanu(VII) potasu spowodowała, że w tej postaci określa się zawartość potasu w próbkach analitycznych. Wytrąca się jony potasu ( $\text{K}^+$ ) właśnie w postaci  $\text{KIO}_4$  (w środowisku słabo kwasowym, ponieważ w  $\text{KIO}_4$  roztwarza się w kwasach i w zasadach), a następnie waży osad. Na podstawie masy utworzonego związku wnioskuje się o stężeniu jonów  $\text{K}^+$  w pierwotnym roztworze. W analogiczny sposób przebiega analiza w użyciu  $\text{KClO}_4$ .

### Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom II (rozdz. 19.7).
2. T. Lipiec, Z. S. Szmal, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 4.2.7.2.).

### Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Napisz równania reakcji zachodzących podczas syntezy jodanu(VII) potasu w formie cząsteczkowej i jonowej.
2. Narysuj wzory strukturalne następujących kwasów: jodowego(V), jodowego(VII), ortojodowego(VII), pirojodowego(VII), siarkowego(VI) i nadtlenodisiarkowego(VI).
3. W jaki sposób można przyspieszyć reakcję utleniania za pomocą soli kwasu nadtlenodisiarkowego(VI)?
4. Zaproponuj równanie reakcji utleniania jodanu(V) potasu gazowym chlorem. Wśród produktów reakcji znajdują się: pirojodan(VII) potasu i chlorek potasu.
5. Dlaczego w niniejszym ćwiczeniu roztwór kwasu azotowego(V) dodaje się małymi porcjami?
6. Wymień znane Ci trudno rozpuszczalne sole potasu.

7. Co to jest wskaźnik pH? Podaj przykład wskaźnika pH i jego barwy.
8. Opisz metodę oznaczania potasu przez wytrącenie osadu jodanu(VII) potasu.

### Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

**Zadanie 1.** Oblicz z 20% nadmiarem masę nadtlenodisiarczynu(VI) sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) potrzebnego do reakcji z 5,5 g jodanu(V) potasu ( $\text{KIO}_3$ ), w której powstaje pirojodan(VII) potasu ( $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9$ ).

**Zadanie 2.** Oblicz teoretyczną masę jodanu(VII) potasu ( $\text{KIO}_4$ ), który powstanie w wyniku reakcji 5,5 g jodanu(V) potasu ( $\text{KIO}_3$ ) z odpowiednią ilością potrzebnych odczynników.

### Wykonanie

Odważyć na wadze 5,5 g jodanu(V) potasu ( $\text{KIO}_3$ ) oraz 5,5 g wodorotlenku potasu (KOH). Odważki przenieść do zlewki o pojemności 250 cm<sup>3</sup> i rozpuścić w 55 cm<sup>3</sup> wody. Otrzymany roztwór ogrzać do wrzenia i dodać do niego obliczoną ilość nadtlenodisiarczynu(VI) sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (patrz: **zadanie 1.**).

Roztwór utrzymać przez pewien czas w stanie wrzenia, a następnie dodać małymi porcjami 3,3 g wodorotlenku potasu (KOH). Po dodaniu wodorotlenku potasu ogrzewać roztwór jeszcze przez 30 minut.

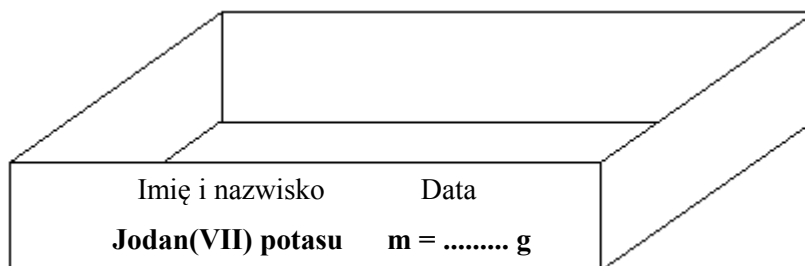
Następnie dodać do zlewki 55 cm<sup>3</sup> gorącej wody aż do rozpuszczenia osadu i pozostawić całość do ochłodzenia. Roztwór przesączyć, a przesącz zebrać do nowej zlewki.

Zawartość zlewki miareczkować za pomocą kwasu azotowego(V) o stężeniu (1:1), tzn. przygotowanego poprzez dodanie do pewnej objętości wody takiej samej objętości stężonego kwasu azotowego(V) ( $\text{HNO}_3$ ) (np. 10 cm<sup>3</sup> wody i 10 cm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ ). Roztworem tym napełnić biuretę, do zlewki z przesączem dodać kilka kropli wodnego roztworu oranżu metylowego (rozpuścić kilka kryształków w niewielkiej ilości wody) i miareczkować ciągle mieszając, dodając małe porcje roztworu  $\text{HNO}_3$  (po 0,5 – 1 cm<sup>3</sup>) aż do zmiany zabarwienia z pomarańczowo-żółtego na czerwone.

W trakcie miareczkowania należy chłodzić zawartość zlewki poprzez umieszczanie jej na pewien czas w zimnej wodzie. Po zmianie barwy wskaźnika dodać jeszcze około 1 cm<sup>3</sup> roztworu miareczkującego ( $\text{HNO}_3$ ), co spowoduje wytrącenie się osadu.

Zdekantować roztwór z nad osadu, osad przemyć zimną wodą destylowaną, następnie odsączyć i ponownie przemyć zimną wodą (na sączku). Pozostawić do wysuszenia.

Suchy osad przenieść z sączka na zważone szkiełko zegarkowe lub szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność syntezy w oparciu o wynik obliczeń z **zadania 2**. Otrzymany związek umieścić w opisanym pudełku (jak na poniższym rysunku) i oddać razem z raportem.



### Utylizacja odpadów

1. Niezużyty roztwór miareczkujący ( $\text{HNO}_3$ ) należy silnie rozcieńczyć bieżącą wodą, a następnie wylać do kanalizacji, spłukując wodą z kranu.
2. Roztwór zdekantowany z nad osadu jodanu(VII) potasu wraz z wodą przemywającą i przesącz po odsączeniu  $\text{KIO}_4$  umieścić w pojemniku S.