

Эксперименты с атомарным водородом

В.Н. Витер

Водород в момент выделения

При реакции кислот с активными металлами (например, между соляной кислотой и цинком) выделяется водород. В начальной стадии этой реакции водород образуется не форме молекул H_2 , а в виде отдельных атомов H . Атомы водорода имеют неспаренный электрон, поэтому они очень активны и стремятся образовать химическую связь. Примерно через несколько десятых долей секунды атомы водорода H объединяются в молекулу H_2 . Но если на пути атома водорода окажется подходящая молекула другого вещества, он может вступить с ней в реакцию. Даже долей секунды вполне достаточно, чтобы атомы водорода успели прореагировать с веществами, которые содержатся в растворе. Атомарный водород проявляет сильные восстановительные свойства. Например, он реагирует с растворенным в воде кислородом, восстанавливает соли меди (II) до металла, ванадий (V), хром (VI) и марганец (VII) – до двухвалентного состояния [$V(II)$, $Cr(II)$ и $Mn(II)$].

Зато, если мы возьмем баллон с водородом (или аппарат Киппа) и будем пропускать водород через растворы упомянутых веществ – ничего не произойдет. Но стоит в эти растворы добавить кислоты и кинуть гранулы цинка, как тут же начнется реакция. Благодаря таким особым свойствам водорода «в первые моменты его жизни» химики часто используют термин *водород в момент выделения*. Молекулярный водород H_2 значительно менее активен, чем атомарный, поскольку чтобы он вступил во взаимодействие необходимо сначала разорвать связь $H-H$ в его молекуле.

Атомарный водород активно восстанавливает азотную кислоту – именно поэтому в продуктах реакции HNO_3 (даже разбавленной) с металлами водород содержится далеко не всегда. Образовавшись в первый момент, атомарный водород сразу же реагирует с молекулами азотной кислоты, образуя оксиды азота, азот или аммиак.

Проведем несколько экспериментов.

Восстановление бихромата калия атомарным водородом

Поставьте рядом два цилиндра на 100 мл. Растворите 2-3 щепотки бихромата калия (или аммония) в небольшом объеме воды. Добавьте в цилиндры по 20-25 мл конц. соляной кислоты, 20 мл воды и раствор бихромата калия – чтобы жидкость в цилиндрах окрасилась в оранжевый цвет (не берите бихромата слишком много – иначе эксперимент будет длиться долго). Перемешайте содержимое. Теперь бросьте в один из цилиндров 5-6 гранул цинка. Начнется бурная реакция. Примерно через минуту раствор в цилиндре станет грязно-оранжевым, потом зеленовато-оранжевым, затем грязно-зеленым и, наконец – зеленым. Под действием атомарного водорода бихромат анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстановился до катиона трехвалентного хрома Cr^{3+} :



Бихромат восстанавливается до трехвалентного хрома сравнительно легко. Как правило, весь процесс занимает несколько минут. Катион трехвалентного хрома способен восстанавливаться атомарным водородом до двухвалентного хрома, но этот процесс протекает значительно труднее. Чтобы восстановить трехвалентный хром необходимо бурное выделение водорода. Поэтому, если реакция кислоты и цинка у вас замедлилась, вылейте из цилиндра примерно половину раствора, добавьте новые порции кислоты и гранулы цинка.

Постепенно окраска раствора изменится от зеленой до голубой. Процесс этот будет идти медленно, и можно будет наблюдать ряд промежуточных оттенков:



Схема восстановления шестивалентного хрома атомарным водородом имеет вид:



Соли двухвалентного хрома – очень сильные восстановители. Раствор хлорида двухвалентного хрома CrCl_2 окисляется кислородом воздуха буквально на глазах. Не верите? Давайте попробуем.

Перелейте голубой раствор из цилиндра в стакан так, чтобы в цилиндре осталось немного раствора. Раствор в стакане начнет зеленеть. Чтобы ускорить этот процесс, продуйте через него воздух с помощью пипетки. Раствор в стакане станет зеленым – это четко видно на фоне остатков голубого раствора в цилиндре. Хлорид двухвалентного хрома CrCl_2 окислился кислородом воздуха до хлорида трехвалентного хрома CrCl_3 . Перелив этот раствор обратно в цилиндр можно снова добиться восстановления трехвалентного хрома до двухвалентного (в случае необходимости добавьте еще кислоты и цинка).



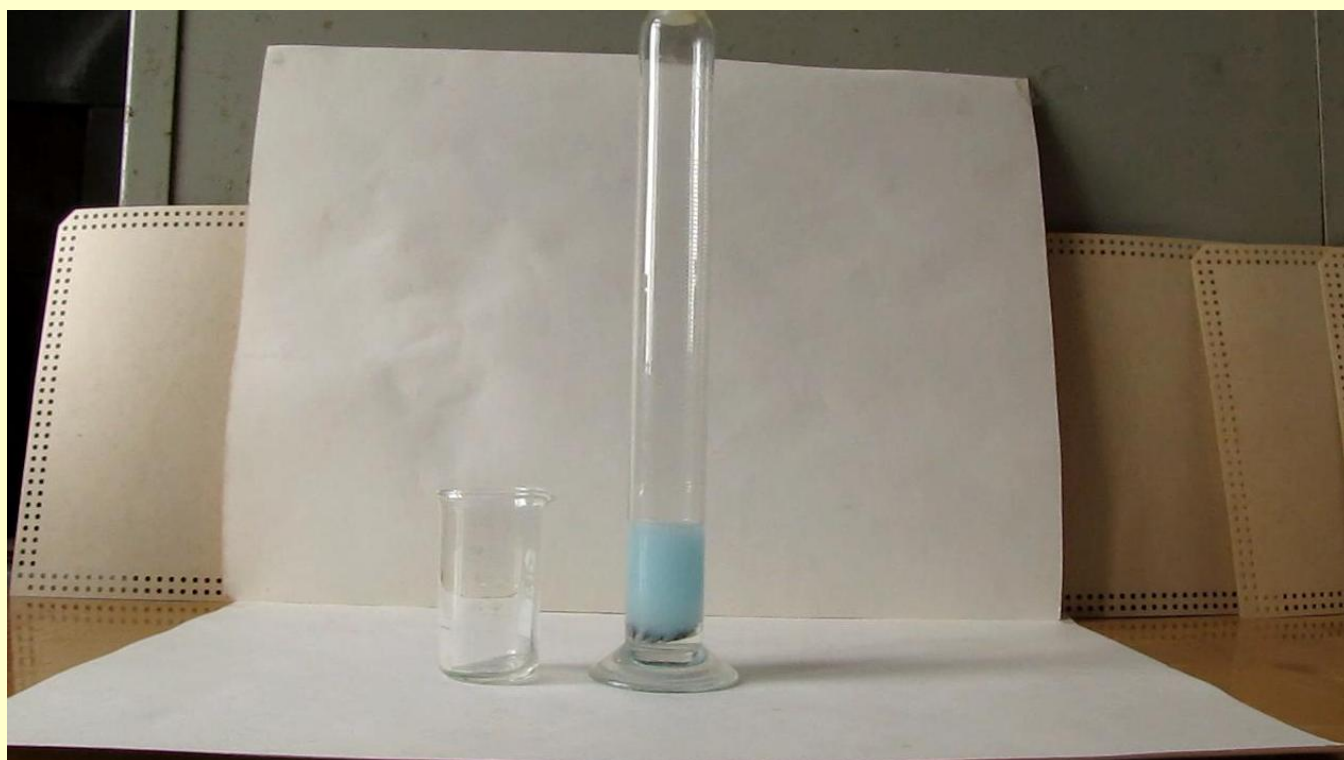




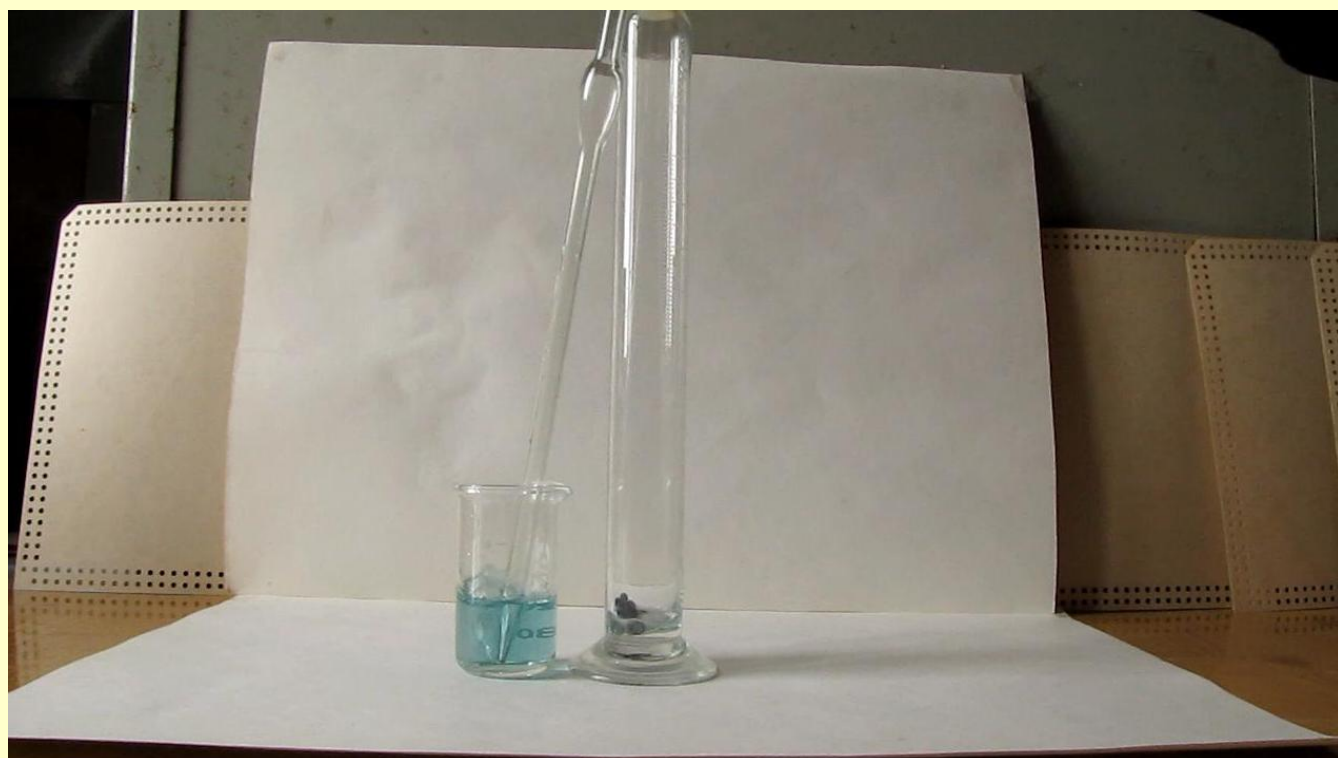
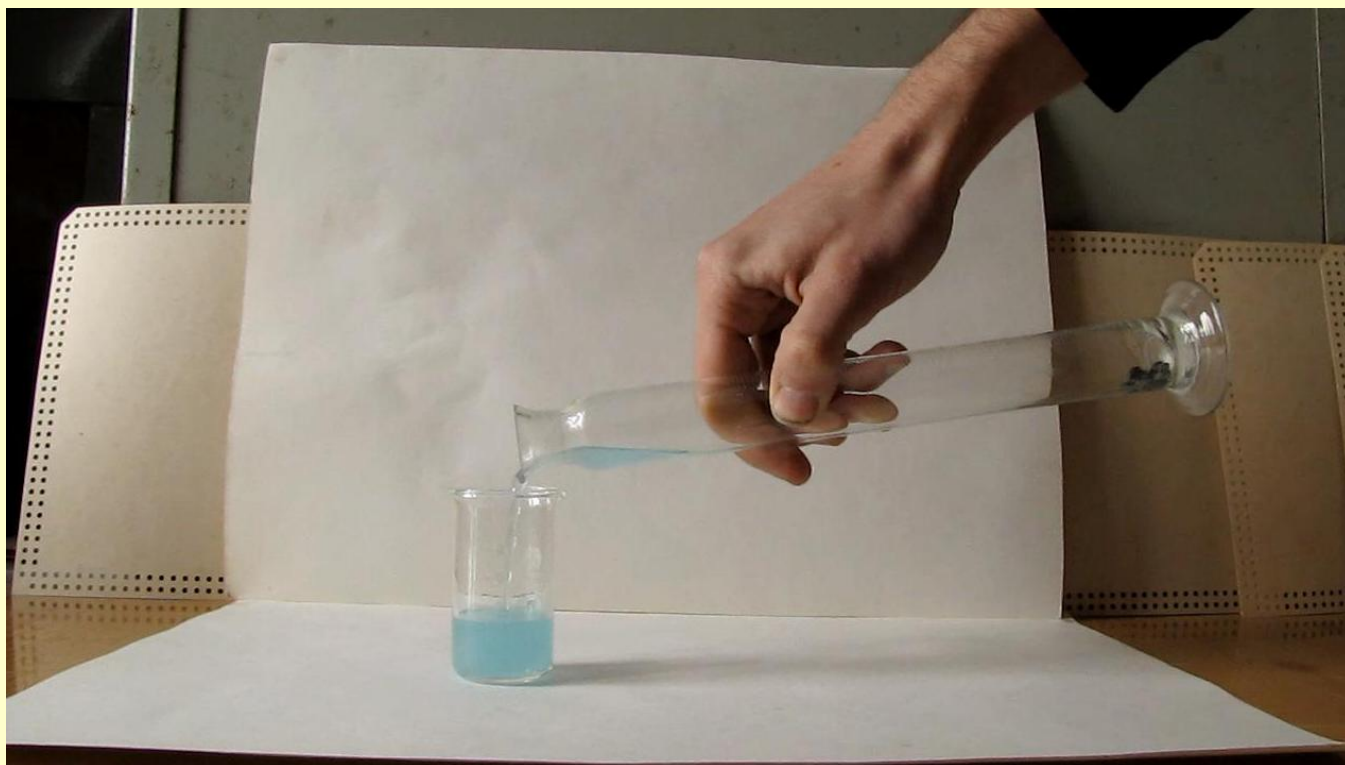
Восстановление бихромата калия атомарным водородом

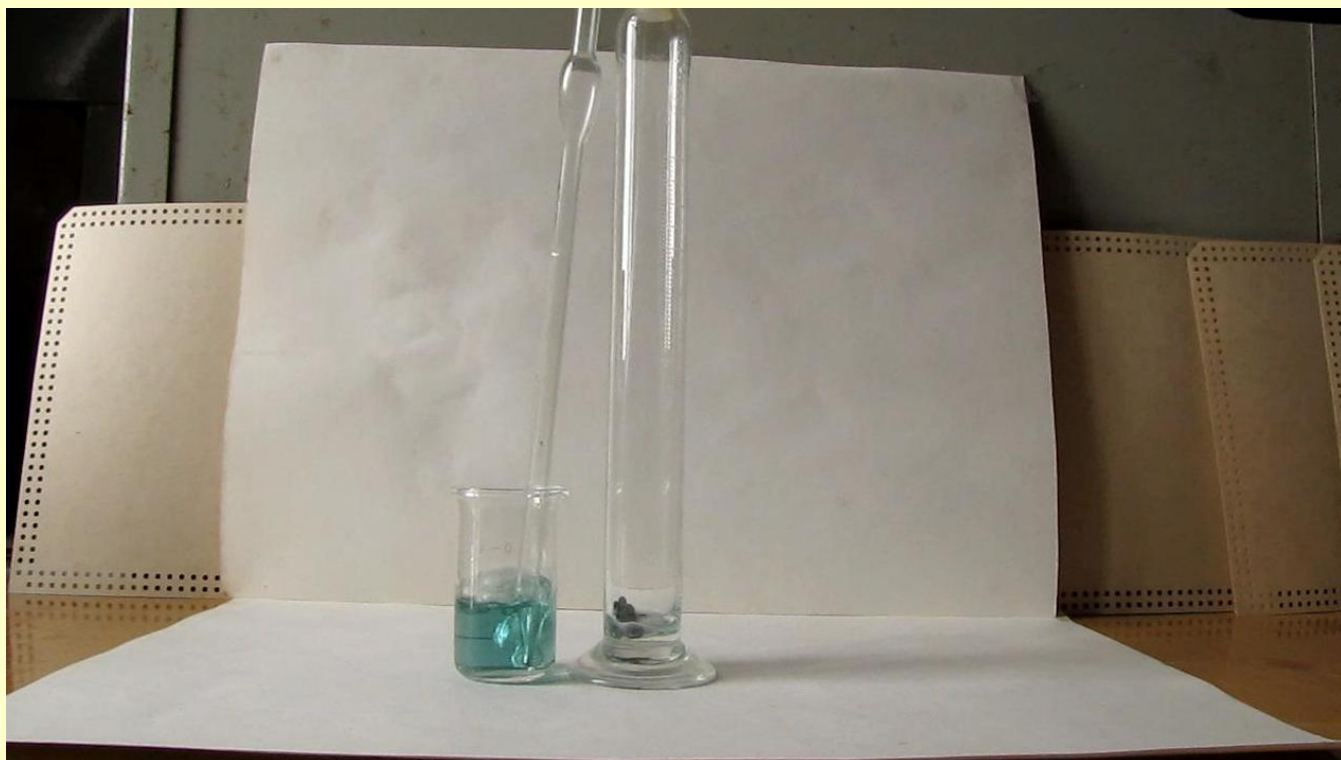
фото В.Н. Витер





Окисление хлорида хрома (II) кислородом воздуха





Восстановление ванадата аммония атомарным водородом

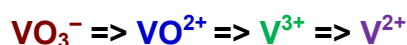
Снова возьмем два цилиндра. Насыпьте в каждый из цилиндров ванадат аммония NH_4VO_3 , чтобы он образовал на дне слой 2-3 мм. Добавьте по 50 мл концентрированной соляной кислоты и примерно 20 мл воды. В результате, раствор окрасится в желтый цвет, образуется красный осадок поливанадатов. Добавьте в один из цилиндров 10-20 гранул цинка.

Начнется выделение водорода, раствор в нижней части цилиндра сразу же окрасится в зеленый цвет. Постепенно вся жидкость в цилиндре станет желто-зеленой, затем зеленой, грязно-зеленой, сине-зеленой и, наконец, – синей. Желтый раствор ванадата¹ VO_3^- перешел в синий раствор ванадила VO^{2+} . Промежуточный зеленый цвет раствора был обусловлен смешением желтой окраски V(V) и синей V(IV).

Но на этом процесс восстановления не остановится. Раствор скоро станет грязно-синим, затем грязно-зеленым и наконец – зеленым. Ванадил VO^{2+} восстановился до трехвалентного ванадия V^{3+} . В данном эксперименте чисто-зеленую окраску получить не удалось, но в других опытах мы наблюдали изумрудно-зеленый раствор. Дело в том, что процесс восстановления не заканчивается на стадии образования V(III).

Зеленый раствор скоро станет грязно-зеленым, затем зеленовато-серым, потом темно-серым (или темно-коричневым). В самом конце опыта раствор становится более светлым и приобретает фиолетовый цвет. Последнее превращение будет длиться сравнительно медленно. Итак, мы получили хлорид двухвалентного ванадия VCl_2 .

Общая схема процесса имеет вид:



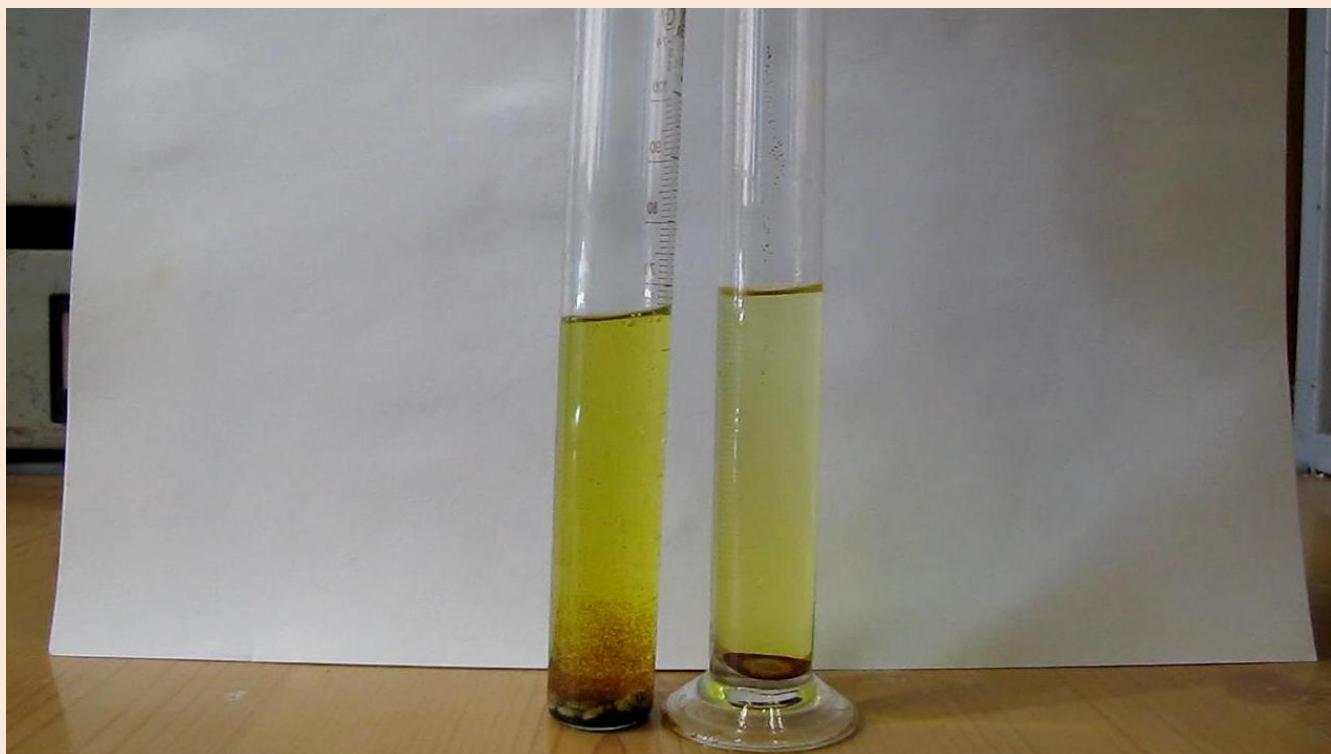
Обратите внимание: цилиндр с раствором сравнения не должен стоять между источником света и цилиндром, в котором происходит реакция. Иначе лучи света будут падать на реакционный сосуд лишь после того, как пройдут через оранжевый цилиндр с бихроматом (или желтый с ванадатом), что исказит цвет раствора, в котором идет реакция.

¹ Точнее, в кислой среде бесцветный ванадат VO_3^- образует поливанадаты желтого, коричневого и красного цвета. Поливанадаты имеют сложное строение (например, $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$). Разные формы поливанадатов находятся в равновесии и способны переходить друг в друга в зависимости от условий.



Восстановление ванадата аммония NH_4VO_3 атомарным водородом

фото В.Н. Витер





Смесь $V(V)$ и $V(IV)$





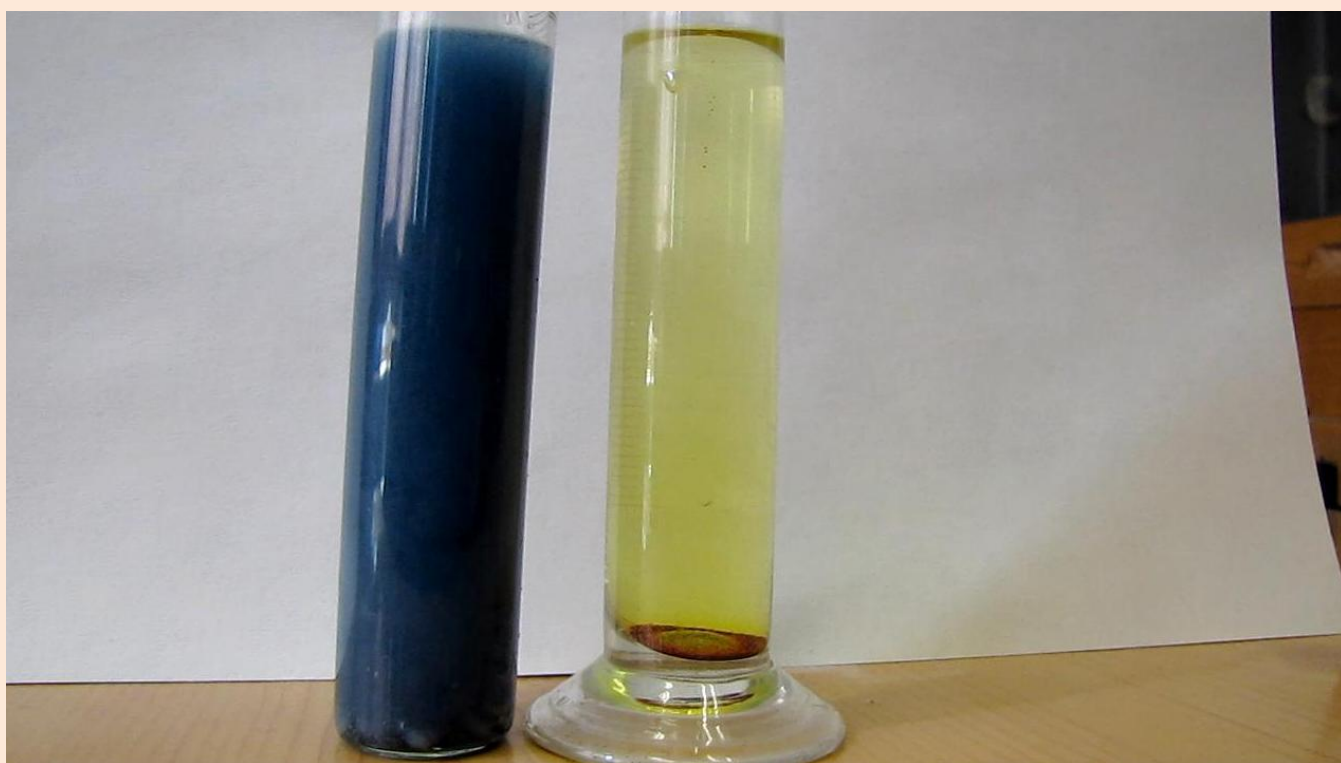
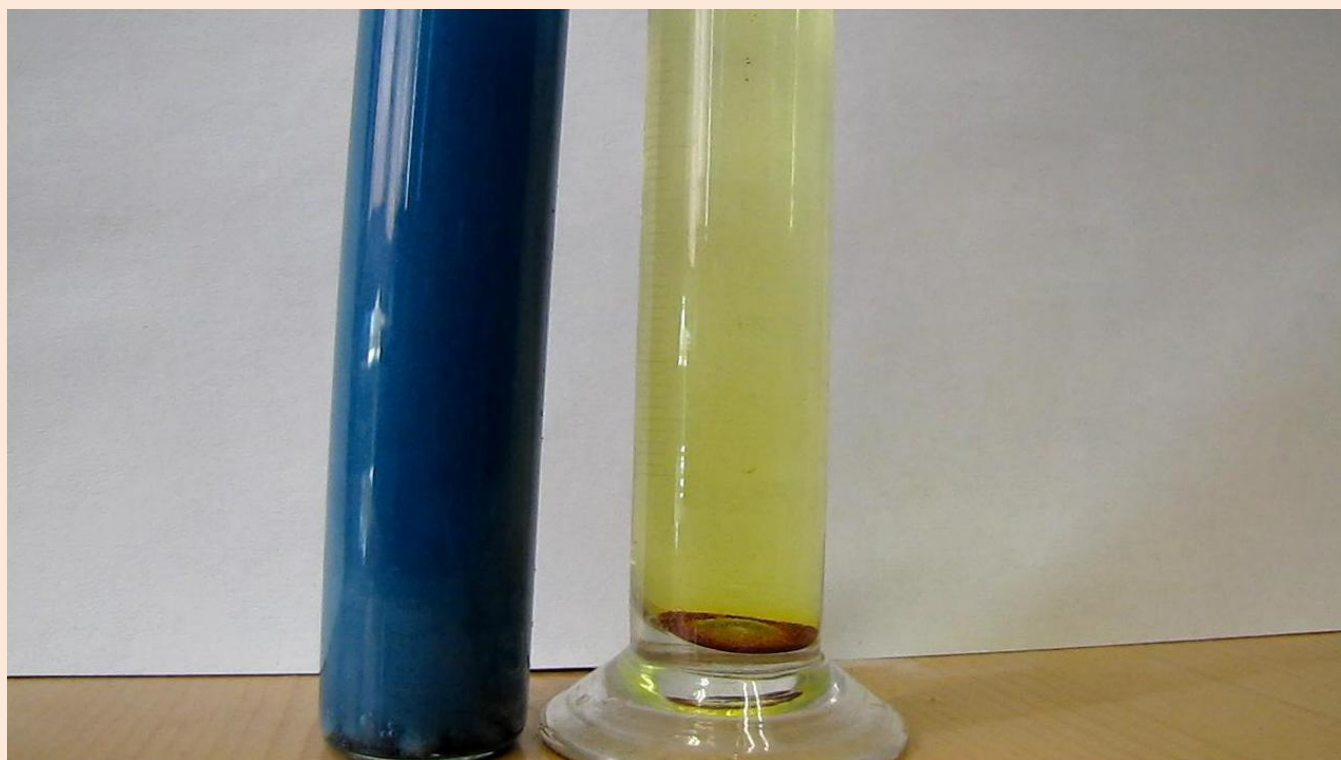
Смесь V(V) и V(IV)



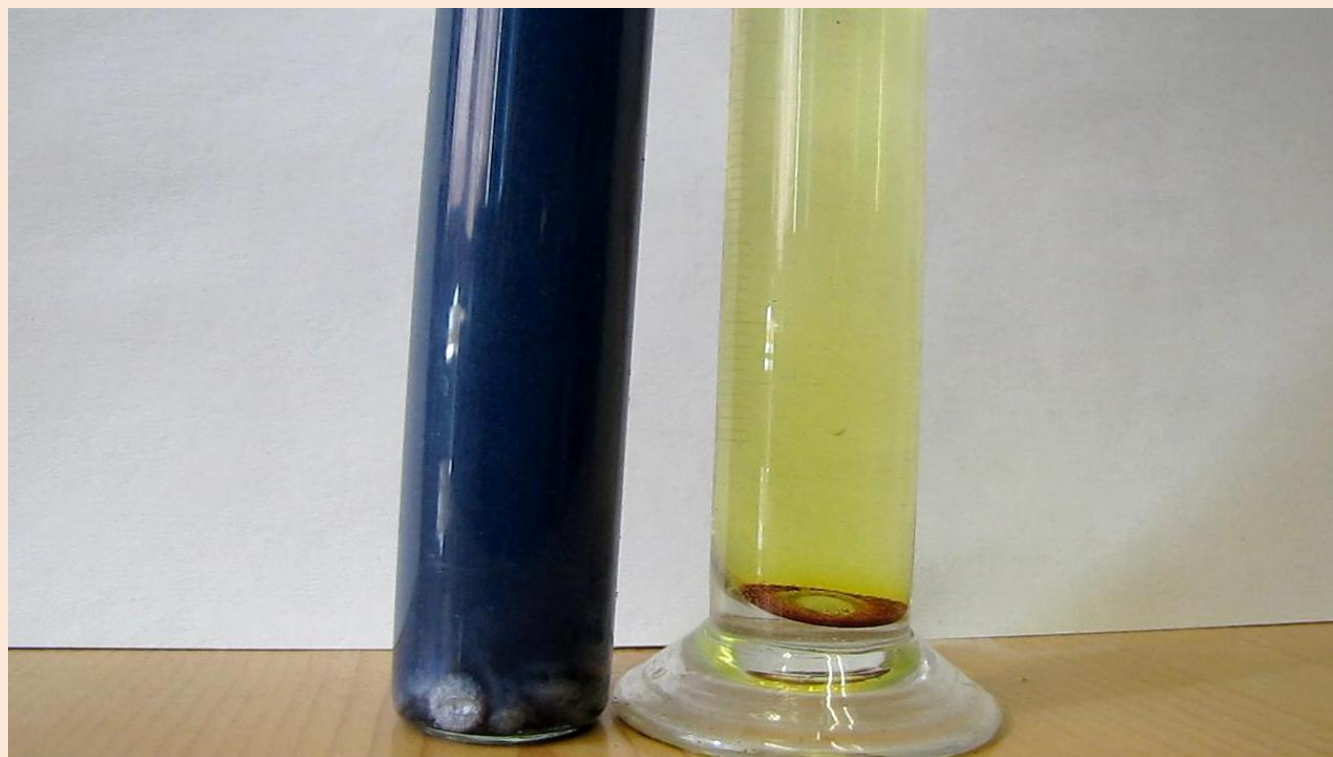
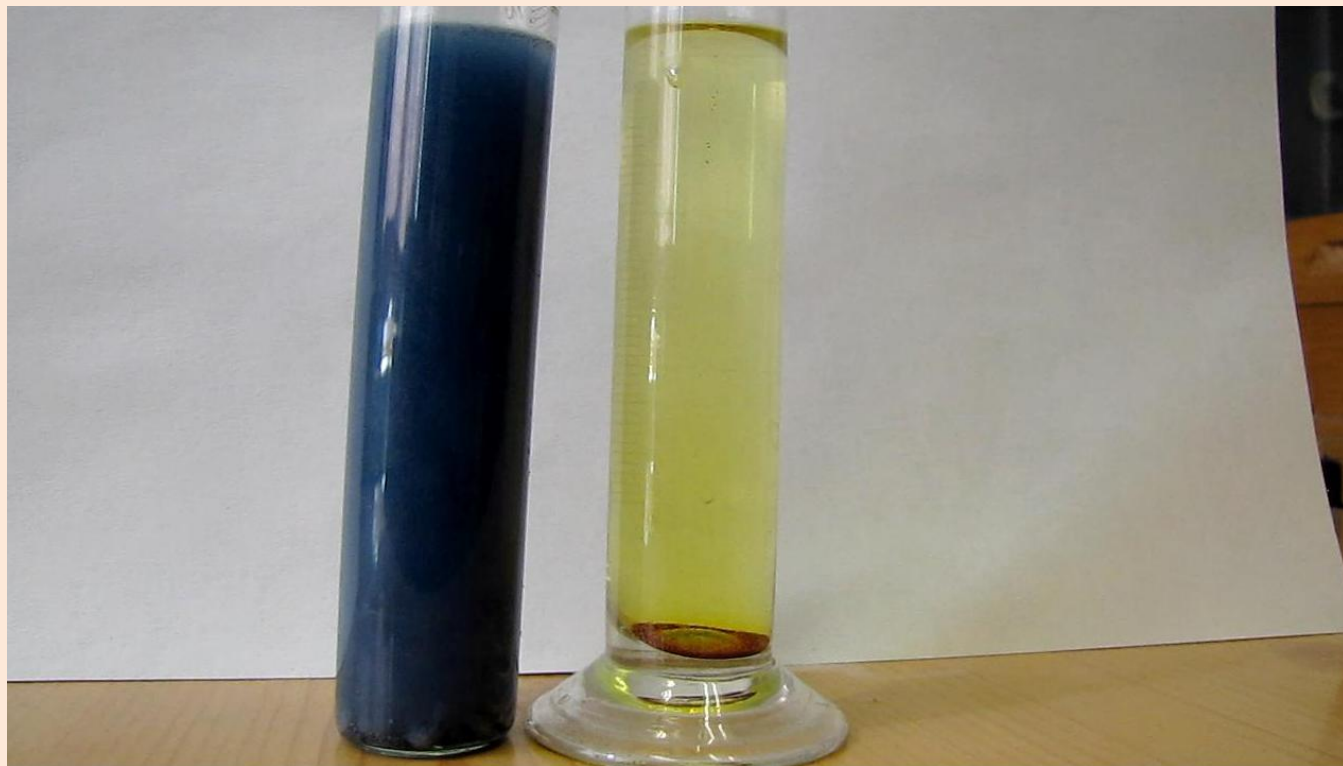


Почти чистый V(IV)





Смесь V(IV) и V(III)



Смесь V(III) и V(II)





Хлорид V(II)

(зеленоватый оттенок раствора сравнения обусловлен искажением цветов фотоаппаратом)

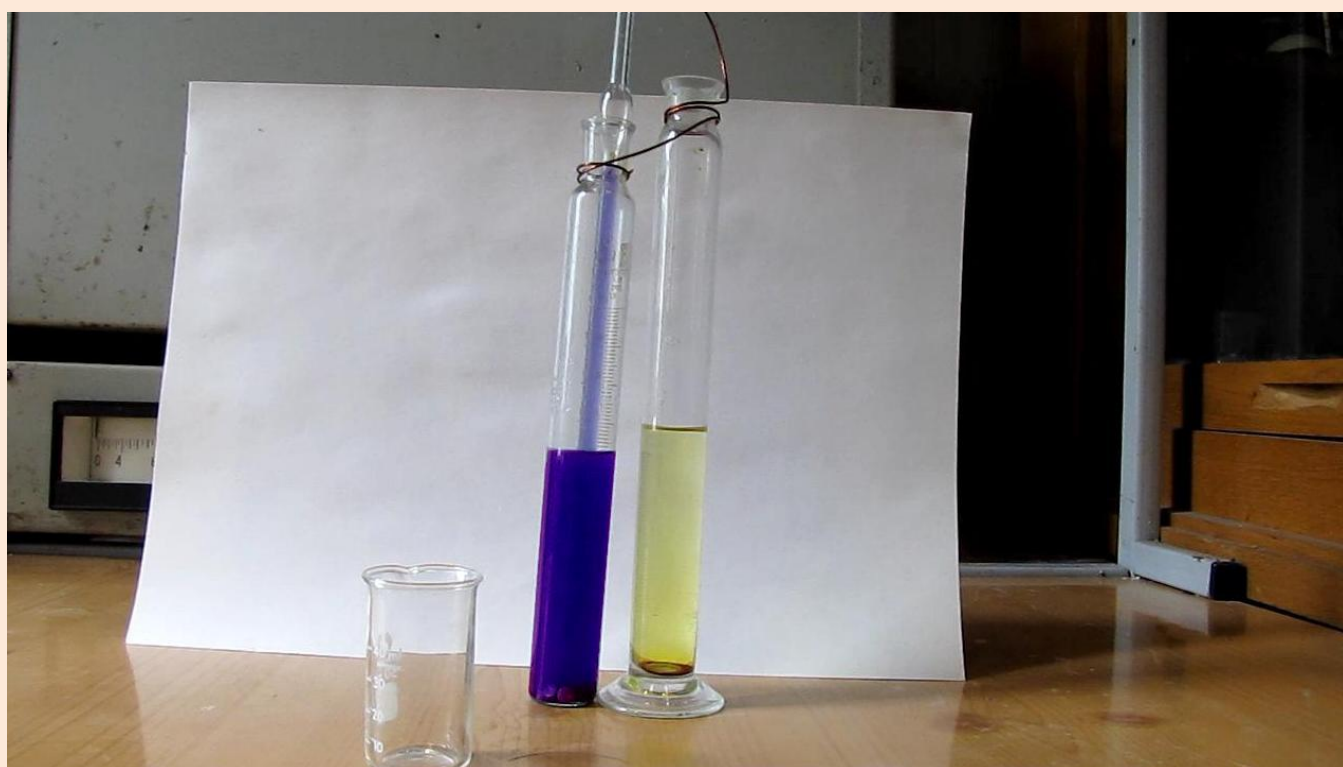
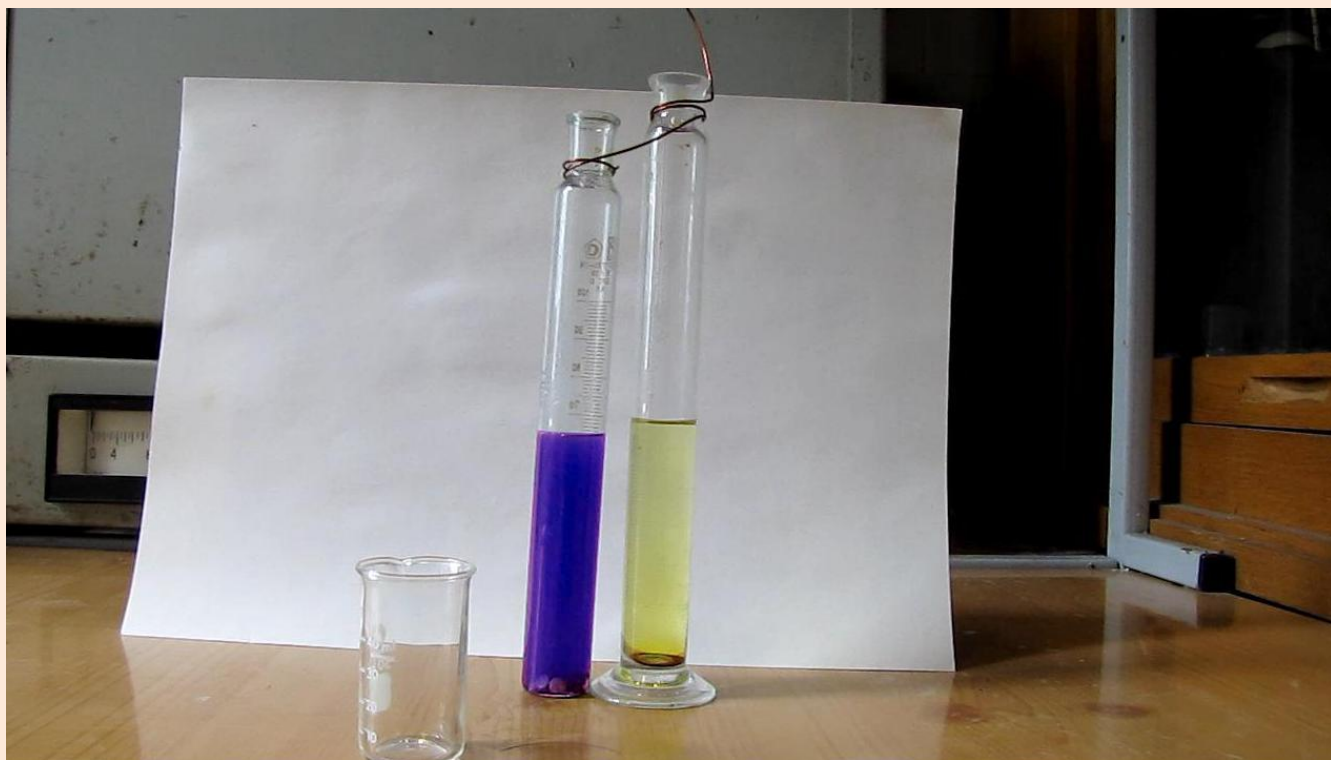
Хлорид двухвалентного ванадия также сильный восстановитель, однако, не такой сильный, как хлорид двухвалентного хрома: его можно безнаказанно перелить в стакан или оставить на воздухе на несколько часов. Но если исходный раствор VCl_2 оставить на несколько дней, в результате окисления он станет темно-коричневым.

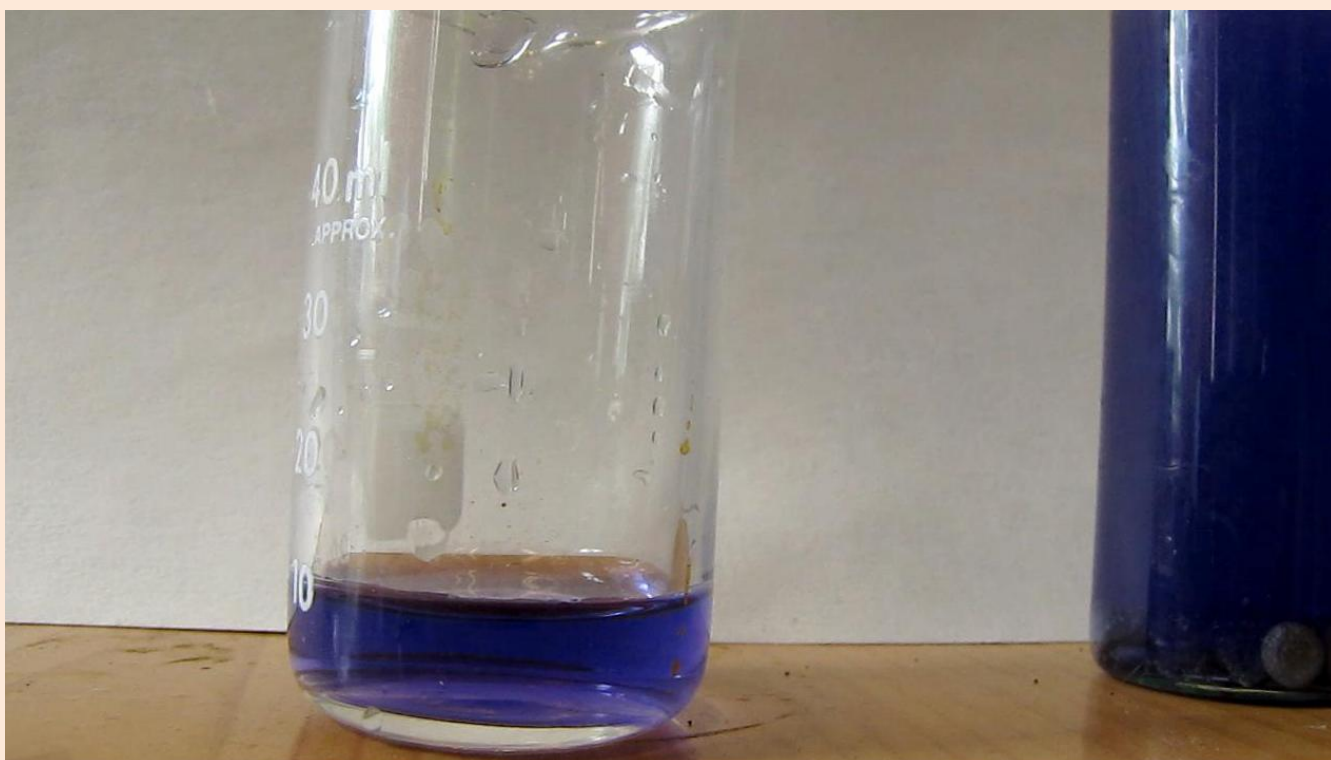
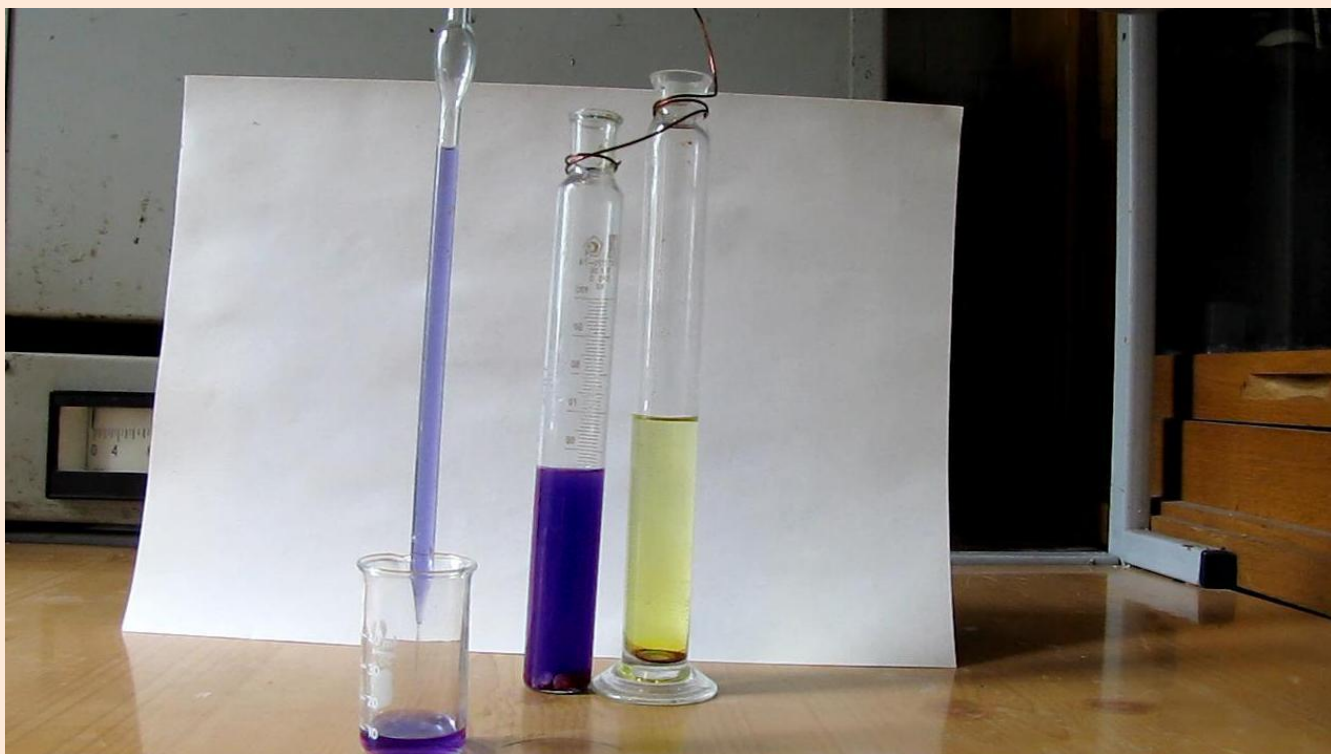
Описанный выше процесс восстановления пятивалентного ванадия до двухвалентного можно обратить вспять:



Сделать это очень просто. Перенесите пипеткой в стакан примерно 10-20 мл раствора хлорида двухвалентного ванадия. Во втором цилиндре, взятом для сравнения, у нас остался раствор ванадата. Наберите его в пипетку и добавляйте небольшими порциями – по 1-3 мл к раствору хлорида ванадия (II) (не забудьте перемешивать раствор стеклянной палочкой). Сначала раствор станет коричневым, потом зеленым и, наконец, синим (или голубым). Пятивалентный ванадий окислит двухвалентный сперва до зеленого V(III), потом до синего V(IV). Чтобы окислить

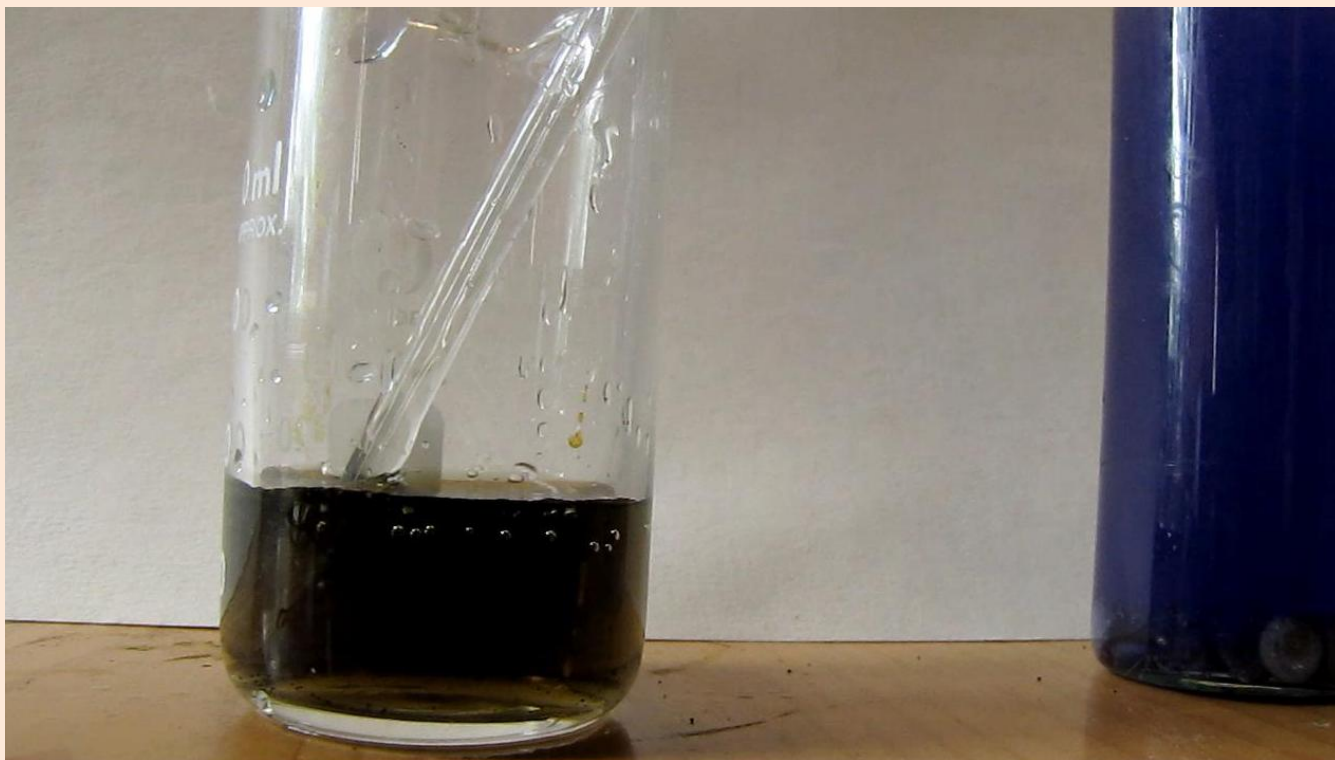
четырёхвалентный ванадий до пятивалентного добавим немного перекиси водорода. Раствор станет коричневым, но ванадат образуется только в первый момент – с избытком перекиси водорода в кислой среде он даст пероксокатион $[V(O_2)]^{3+}$. Убедиться в этом можно добавив перекись водорода к ванадату, который остался в цилиндре сравнения. Раствор окрасится в красно-коричневый цвет.

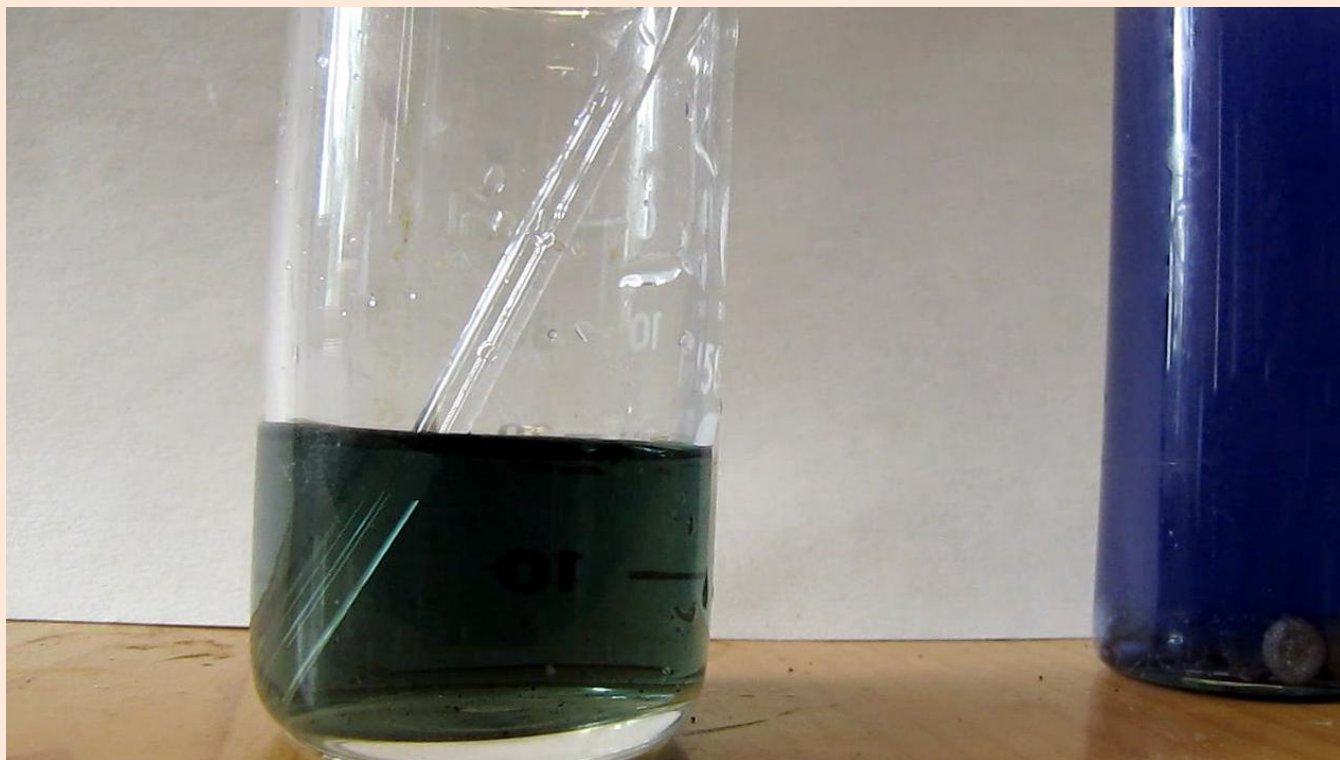
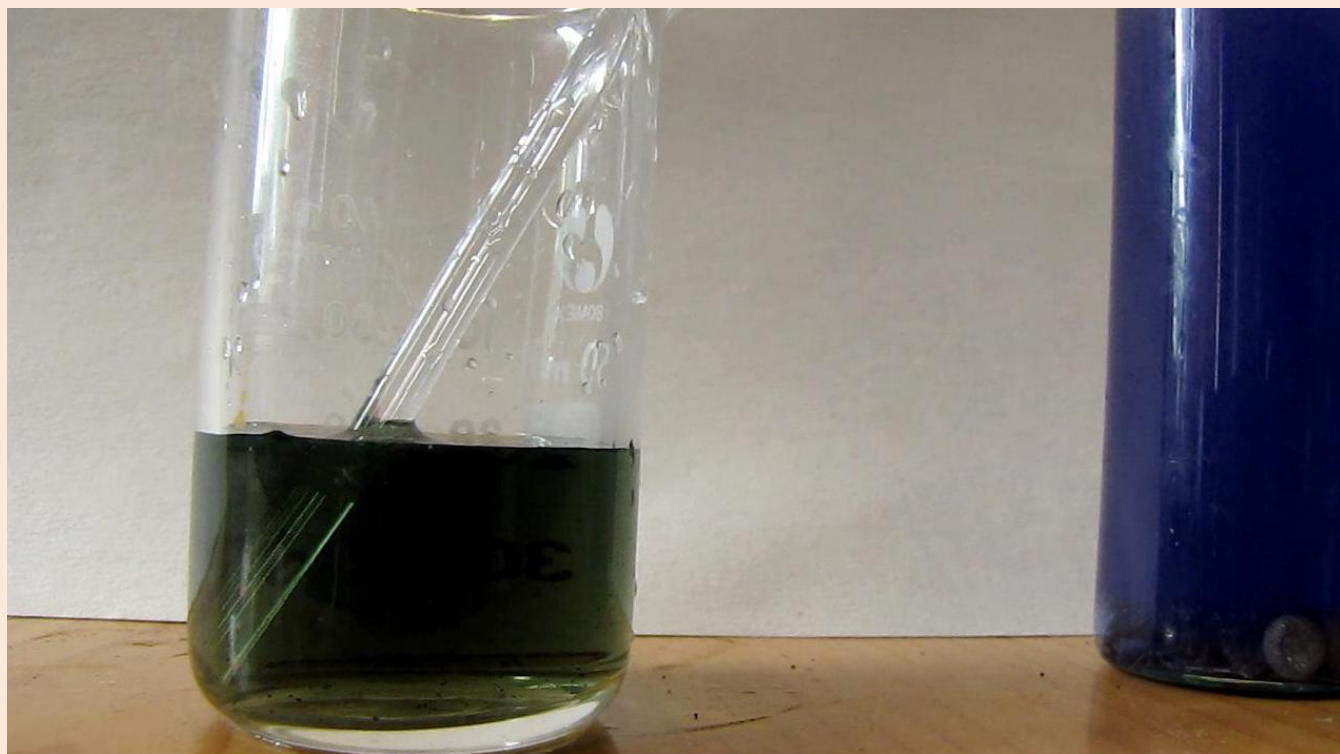


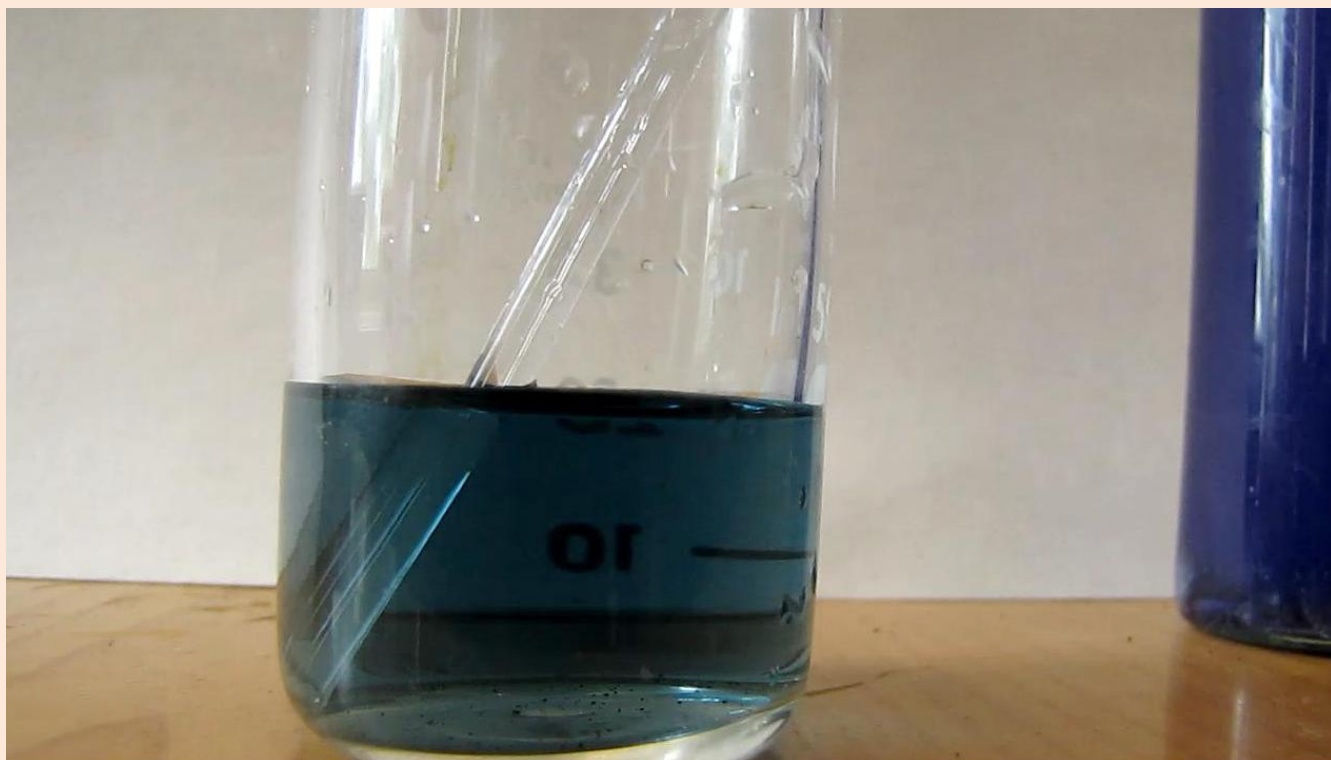


Окисление хлорида ванадия (II) ванадатом

фото В.Н. Витер

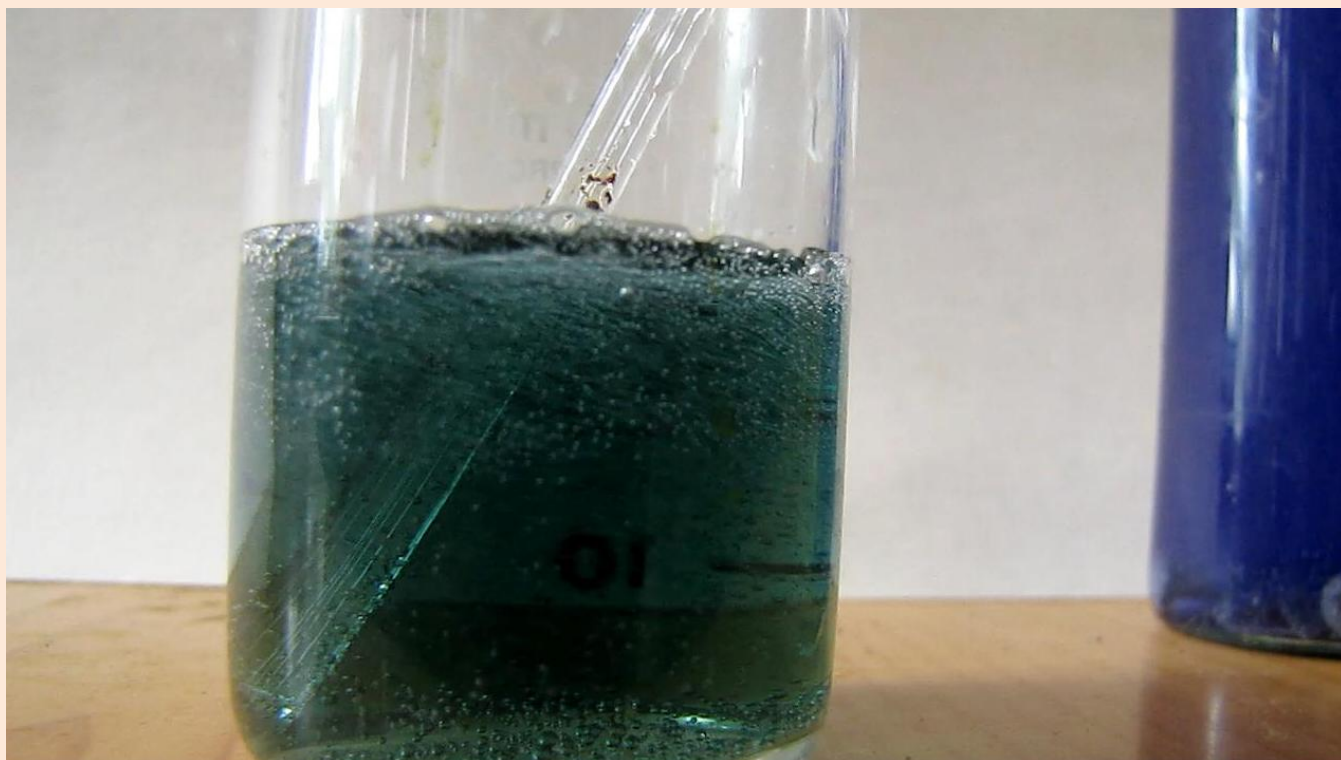








В образовавшийся раствор V(IV) добавляем H_2O_2



Аналогичным образом ведет себя и хром – если к раствору бихромата калия прибавить перекись водорода, жидкость окрасится в коричневый цвет за счет образования пероксосоединений.



Реакция сильноокислого раствора ванадата аммония и перекиси водорода





Реакция бихромата калия и перекиси водорода

фото В.Н. Витер





Обратите внимание: если вместо соляной кислоты взять серную, реакция восстановления идет намного труднее. В случае хрома она часто заканчивается на стадии образования Cr(III), в случае ванадия – на стадии V(IV).

Техника безопасности

Соли хрома и ванадия ядовиты (а соли хрома (VI) еще и канцерогены), поэтому работайте с ними аккуратно. Не допускайте попадания твердых солей и растворов на руки (тем более – во внутрь). Пары и аэрозоль соляной кислоты раздражают дыхательные пути и разрушают эмаль зубов – их не стоит вдыхать. Будет совсем не лишним прополоскать рот раствором пищевой соды (до и после эксперимента) – это защитит ваши зубы.



Благодаря разнообразной окраске соединений ванадий назван в честь германской и скандинавской богини красоты Ванадис (Фрейя)

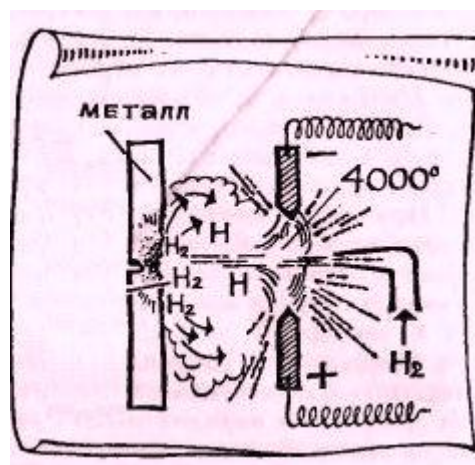
Атомарный водород в газовой фазе

Атомарный водород можно также получить с помощью раскаленной вольфрамовой (платиновой или палладиевой) спирали, помещенной в атмосферу очень разреженного молекулярного водорода (давление менее 0.01 мм. рт. ст.) или при пропускании тлеющего электрического разряда через водород.

Другой способ – направить струю водорода в электрическую дугу. Под действием высокой температуры молекулы водорода распадаются, поглощая много энергии:



Менее чем за секунду атомы водорода снова объединяются (рекомбинируют), отдавая назад поглощенную энергию. Особенно активно процесс рекомбинации происходит на поверхности большинства металлов, в результате поверхность сильно разогревается (до 3500-4000°C). Это явление используют для сварки тугоплавких металлов в восстановительной атмосфере.



Водород в межпланетном и межзвездном пространстве часто находится в атомарной форме. Низкая концентрация не позволяет атомам водорода встречаться и рекомбинировать, но даже если молекула водорода и образуется, она часто распадается под действием ультрафиолетового излучения.

