

Растворяется ли медь в соляной кислоте?

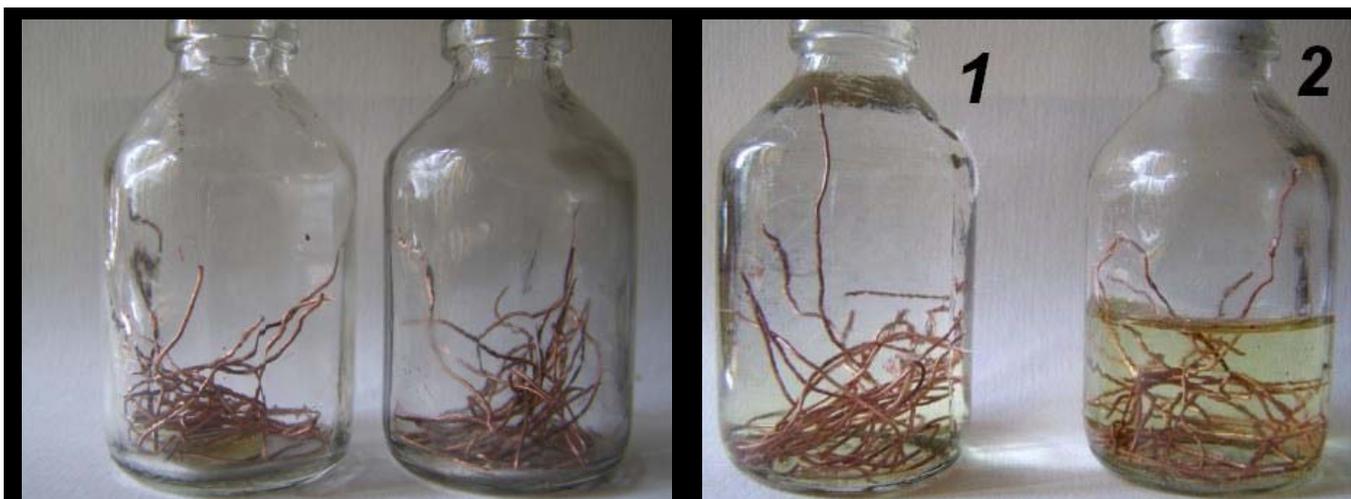
В.Н. Витер



Ответ, казалось бы, очевиден: в любом учебнике написано, что медь не растворяется в соляной кислоте. Объясняют это просто: металлы, которые расположены в электрохимическом ряду напряжений правее водорода не могут вытеснять его из кислот. Другими словами, если анион кислоты не проявляет окислительных свойств, медь в таких кислотах растворяться не должна. Но химия – наука экспериментальная. Химики ничего не принимают на веру.

Проведем эксперимент. Возьмите кусочки медной проволочки или медную стружку. В случае необходимости освободите поверхность металла от лака, потом быстро промойте его разбавленной азотной кислотой и много раз - водой.

Для чистоты эксперимента можно залить медь на несколько минут концентрированной соляной кислотой, а потом сполоснуть большим количеством воды – так мы будем точно уверены, что налет оксида полностью удален с поверхности меди. Теперь положим по 5-10 гр проволочек в две одинаковые бутылочки на 50 мл. В первую бутылочку налейте доверху концентрированную HCl ¹ и плотно закройте ее пробкой – чтобы внутри практически не осталось воздуха. Во вторую бутылочку налейте до половины соляной кислоты и накройте ее неплотным ватным тампоном.



Две бутылочки с медной проволокой заполним концентрированной соляной кислотой. Первая бутылочка полная и плотно закрыта, вторая наполнена лишь наполовину и накрыта ватным тампоном, который пропускает воздух фото В.Н. Витер

¹ Для экспериментов следует брать чистую (бесцветную) соляную кислоту



В обеих бутылочках раствор быстро станет желтоватым. Теперь оставим бутылочки в укромном месте. Вторую (наполовину заполненную) бутылочку желательно время от времени встряхивать.

Уже через полчаса разница станет очевидной. В первой (полной) бутылочке раствор так и останется желтоватым – в ней реакция практически не идет, зато во второй бутылочке раствор станет интенсивно-желтым, причем со временем его окраска будет усиливаться. Важное наблюдение: ни одной из бутылочек газ не выделяется.

Оставим бутылочки на пару дней (не встряхивая). Результат будет неожиданным: в первой (полной) бутылочке раствор обесцветится, а во второй разделится на два слоя: верхний – желто-коричневый и нижний – почти бесцветный.



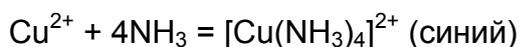
Уже через полчаса раствор во второй бутылочке станет интенсивно-желтым, в первой (плотно закрытой) бутылочке жидкость останется слегка желтоватой



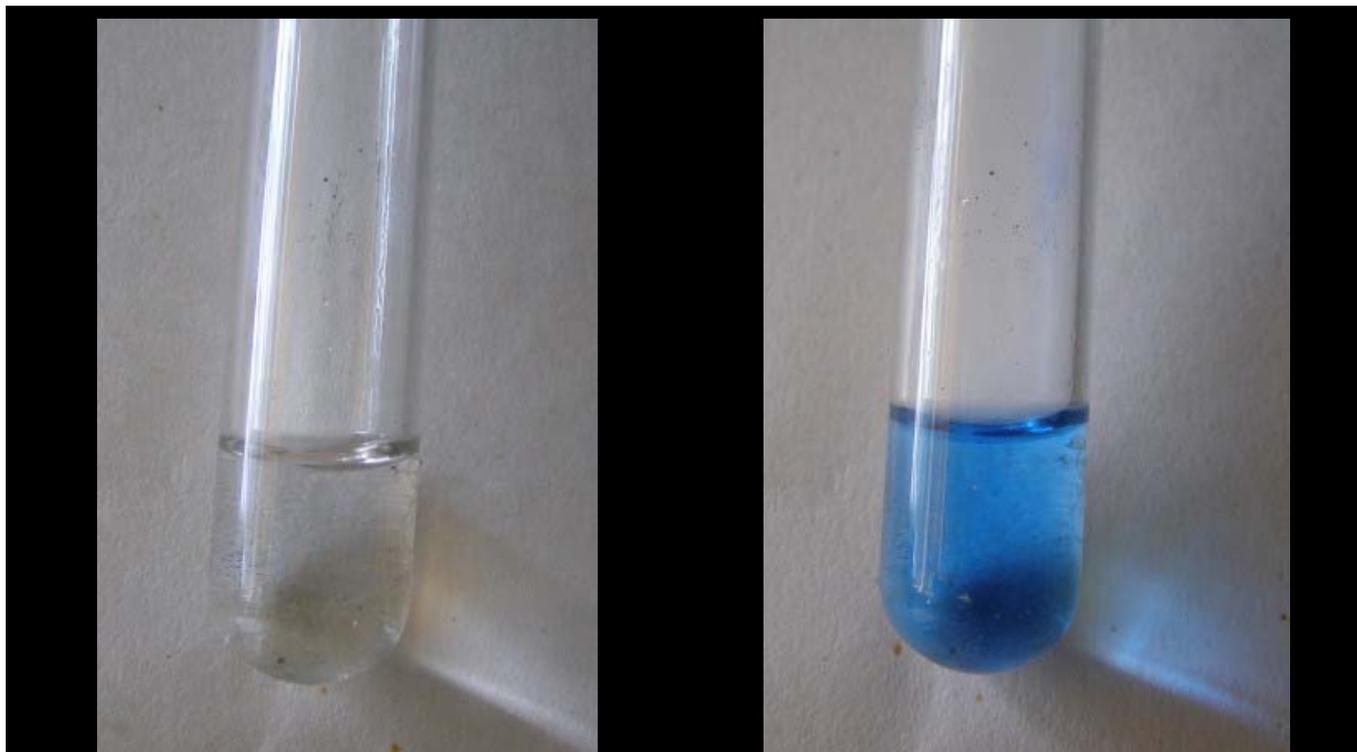
Через два дня бледно-желтый раствор в закрытой бутылочке обесцветится. В бутылочке, которая накрыта ватой, раствор разделится на два слоя



Теперь попробуем разобраться, что произошло. Для начала несколько капель желто-коричневого раствора прибавим к избытку аммиака. Жидкость станет синей – значит, в нашем растворе присутствует медь:

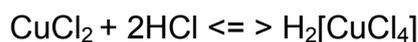


Полученный синий раствор не выливайте – он нам еще пригодится в конце опыта.



Желтый раствор из верхней части второй бутылочки добавим к избытку аммиака. Раствор аммиака станет синим, что доказывает присутствие меди

Обычно растворы солей меди окрашены в голубой (или синий) цвет, почему же наш раствор желто-коричневый? Дело в том, что голубая окраска обусловлена присутствием гидратированных катионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. Разбавленные растворы хлорида меди CuCl_2 голубые. Но в крепких растворах соляной кислоты хлорид меди (II) образует комплекс коричневого цвета:

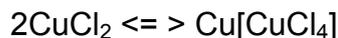


Другими словами, хлорид ионы вытесняют молекулы воды из внутренней координационной сферы. Если раствор $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ разбавить водой, произойдет обратный процесс – молекулы воды вернуться во внутреннюю координационную сферу катионов меди, и раствор станет сначала зеленым, а затем голубым.

В отсутствие соляной кислоты в крепких растворах CuCl_2 также образуется

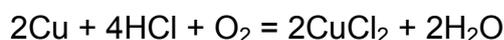


комплекс $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, причем в его внешней координационной сфере находятся ионы меди:

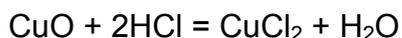


Многие переходные металлы ведут себя аналогично: железо, кобальт, никель, цинк, серебро, золото, платиновые металлы способны давать хлоридные комплексы. Вспомните, что при растворении золота в царской водке образуется золотохлороводородная кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

Какие можно сделать выводы? В присутствии воздуха медь растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида меди (II), водород при этом не выделяется. В отсутствие воздуха реакция не идет. Не трудно догадаться, что кислород воздуха играет роль окислителя:



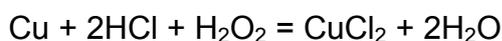
Формально эту реакцию можно рассматривать как совокупность двух стадий:



однако, реальный механизм этого процесса совсем другой. Кроме того, в крепких растворах HCl , хлорид меди переходит в комплекс $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Таким образом, медь действительно не реагирует с соляной кислотой в отсутствие окислителей, но чего стоит это утверждение на практике? Ведь мы окружены атмосферой, а роль окислителя вполне успешно играет кислород воздуха – даже при комнатной температуре.

А что будет, если использовать более сильный окислитель? Чтобы ответить на этот вопрос, автор взял первую бутылочку с медной проволокой (в которой реакция не пошла), вылил из нее две трети соляной кислоты, чуть разбавил оставшуюся кислоту водой и добавил 5 мл 30%-й перекиси. Раствор сразу же стал желто-зеленым, начал выделяться газ. Через несколько секунд реакция резко ускорилась, а через минуту почти все содержимое выплеснулось наружу - внутри бутылочки осталось немного почти черного раствора хлорида меди (II):



Поняв свою ошибку, автор стал добавлять перекись водорода и соляную кислоту



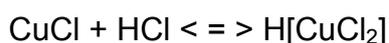
Растворение меди в смеси HCl + H₂O₂.

небольшими порциями. В результате вся медная проволока быстро растворилась. Образовался зеленовато-коричневый раствор CuCl₂ (вернее - H₂[CuCl₄]). Приведенным способом можно легко растворить медь не имея азотной или концентрированной серной кислоты.

Теперь нам остается объяснить два факта: почему в отсутствии воздуха желтоватый раствор в первой бутылочке обесцветился и почему раствор во второй (неплотно закрытой) бутылочке разделилась на два слоя: верхний желто-коричневый и нижний бесцветный. Дело в том, что хлорид меди (II) при контакте с металлической медью переходит в бесцветный хлорид меди (I):

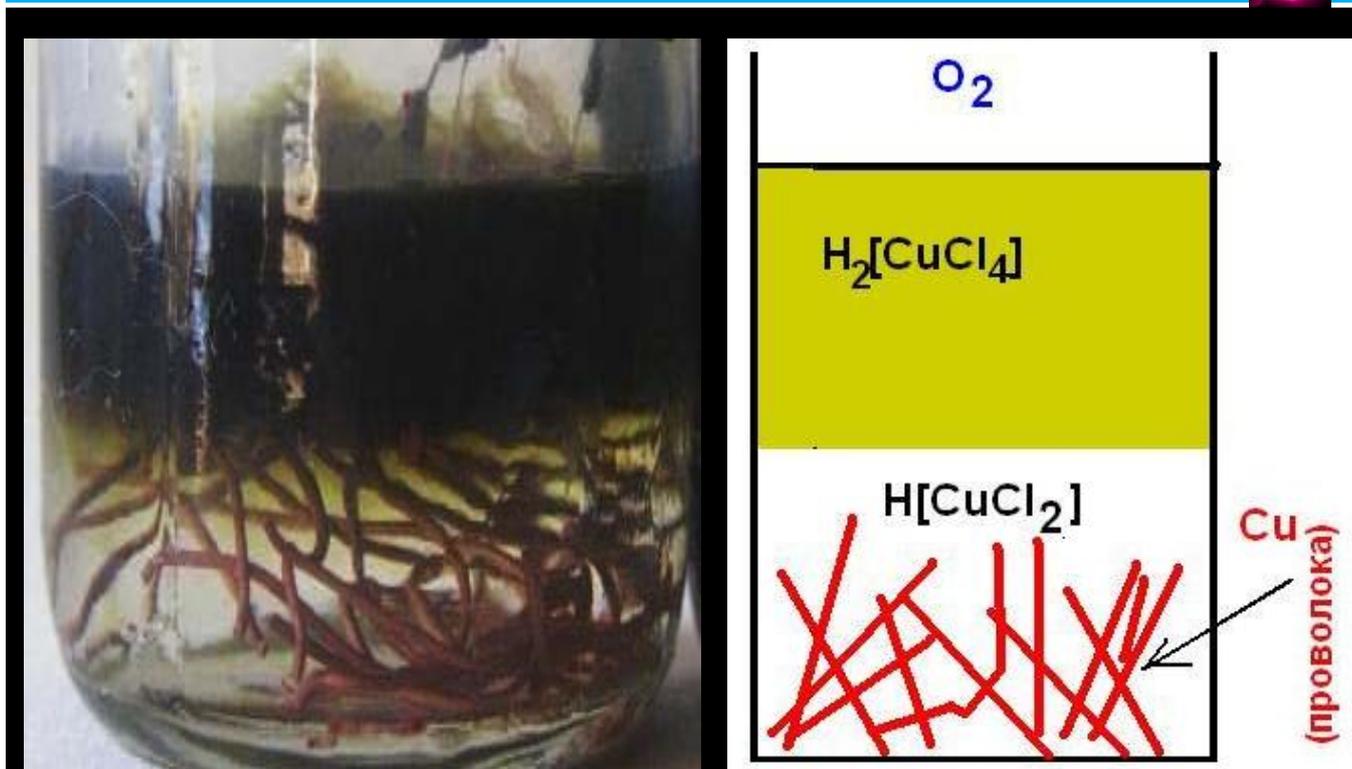


Хлорид меди (I) плохо растворим в воде, но за счет комплексообразования с HCl он остается в растворе:



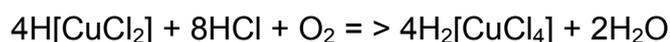
Таким образом, в первой бутылочке сначала образовалось немного желтого H₂[CuCl₄] (под действием растворенного кислорода), но потом он прореагировал с металлической медью и перешел в бесцветный H[CuCl₂].

Во второй бутылочке раствор свободно контактировал с воздухом. В ней притекали



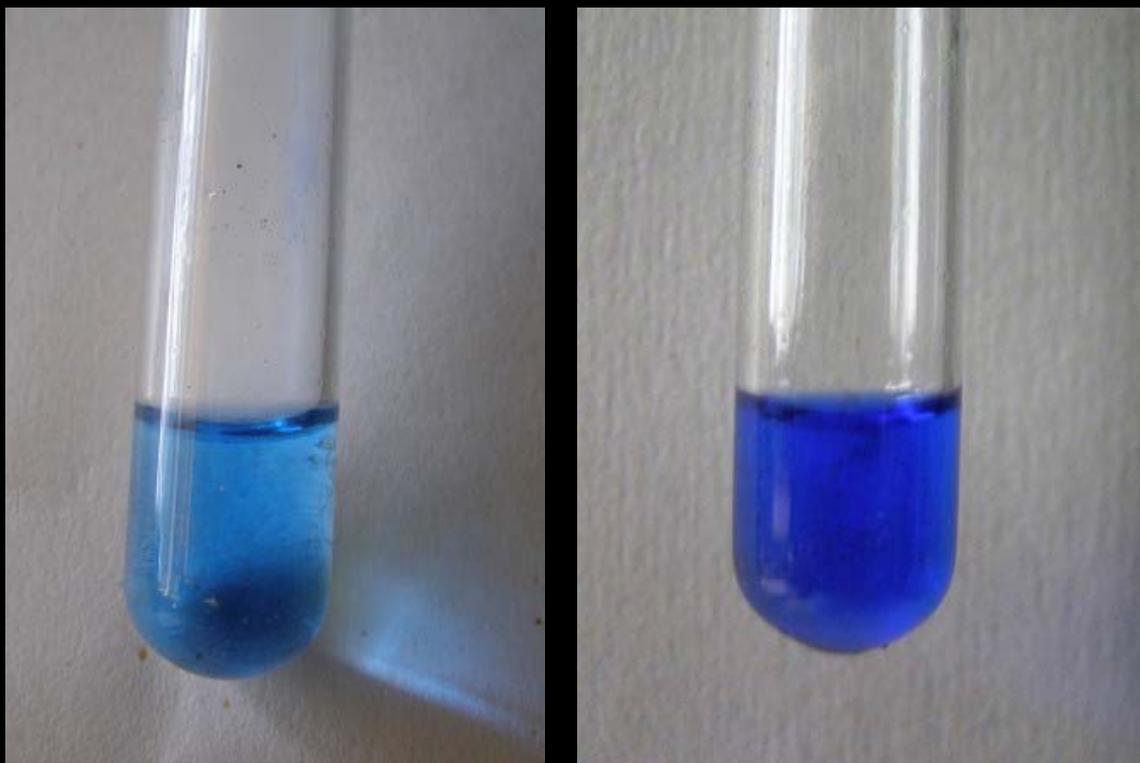
Медная проволока в концентрированном растворе соляной кислоты

две противоположные реакции. В нижнем слое жидкости $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ восстанавливался металлической медью до $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, а возле поверхности раствора происходил обратный процесс: $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ окислялся кислородом до $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$.



В системе установилось динамическое равновесие между $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{I})$, которое легко нарушить. Если плотно закрыть бутылочку, то кислород в ней постепенно израсходуется, и медь в растворе перейдет в бесцветный комплекс $\text{H}[\text{CuCl}_2]$. Если же наоборот открыть ватный тампон и встряхивать содержимое (а еще лучше – барботировать через раствор воздух), то медная проволока со временем растворится с образованием окрашенного $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$.

На этом и основан механизм растворения меди в соляной кислоте в присутствии воздуха. Сначала под действием кислорода медь окисляется, образуя немного оксида Cu_2O . Оксид растворяется в кислоте и переходит в хлоридный комплекс меди (I) – $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, который под действием кислорода превращается в $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$. Последний восстанавливается медью до $\text{H}[\text{CuCl}_2]$. Медь при этом растворяется. Кислород воздуха снова окисляет $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ до $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ и процесс повторяется до тех пор, пока не закончится один из реагентов.



В пробирку с аммиаком добавили несколько капель раствора, полученного действием конц. HCl на медь в присутствии воздуха. При стоянии окраска синего раствора значительно усилилась
фото В.Н. Витер

Помните, в самом начале мы отобрали немного желто-коричневой жидкости из второй бутылочки и подействовали на нее избытком аммиака? Надеюсь, вы не вылили полученный синий раствор. А теперь посмотрите на интенсивность его окраски и вспомните, каким был раствор сначала – сразу же после смешивания пробы с аммиаком. Не трудно заметить, что окраска синего раствора со временем стала более интенсивной (см. фотографии). Это обусловлено тем, что в растворе одновременно присутствовали Cu(I) и Cu(II). Одновалентная медь образует с аммиаком бесцветный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$, который при стоянии на воздухе окисляется до синего $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и интенсивность окраски раствора возрастает.

После экспериментов у нас остался солянокислый раствор хлорида меди (II). Сохраните его: раствор пригодится для последующих экспериментов. Из следующей статьи мы узнаем о получении солей одновалентной меди.