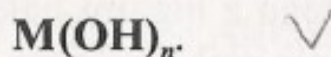


IV. WODOROTLENKI

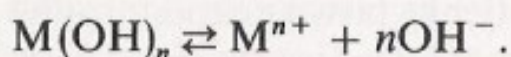
1. WODOROTLENKI I METODY ICH OTRZYMYWANIA

Wodorotlenki są to związki chemiczne, których cząsteczki są zbudowane z atomu (atomów) metalu i jednej lub więcej grup wodorotlenowych.

Oznaczając symbolem M metal, który tworzy kationy M^{n+} , można następująco przedstawić wzór ogólny wodorotlenku:



W roztworach wodnych wodorotlenki ulegają dysocjacji elektrolitycznej na kationy metalu i aniony wodorotlenkowe:



Właściwość ta powoduje, że roztwory wodorotlenków są zasadami, o mocy uzależnionej od ich stopnia dysocjacji*.

Większość wodorotlenków jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Doskonale rozpuszczalne w wodzie są jedynie wodorotlenki litowców, któ-

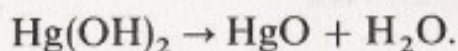
* Stopień dysocjacji α jest to stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do ogólnej (stechiometrycznej) liczby cząsteczek znajdujących się w roztworze

$$\alpha = \frac{\text{liczba cząsteczek zdysocjowanych}}{\text{liczba cząsteczek ogólna (stechiometryczna)}}.$$

Stopień dysocjacji jest miarą mocy elektrolitów, a więc zasad, kwasów i soli. Stopień dysocjacji zależy od rodzaju elektrolitu, jego stężenia w roztworze oraz temperatury roztworu. W rozcieńczonych roztworach mocne elektrolity są prawie całkowicie zdysocjowane ($\alpha \approx 1$), słabe mają mały stopień dysocjacji ($\alpha \ll 1$). Często stopień dysocjacji wyraża się w procentach. Np. 0,1-molowy roztwór amoniaku ma $\alpha \approx 0,02$, czyli $\alpha \approx 2\%$.

rych roztwory nasycone są kilkunastomolowe. Znacznie gorzej rozpuszczają się wodorotlenki berylowców, z których najlepiej rozpuszcza się wodorotlenek baru. Jednym z najslabiej rozpuszczalnych wodorotlenków jest $\text{Fe}(\text{OH})_3$, którego rozpuszczalność jest rzędu 10^{-10} mol/dm³.

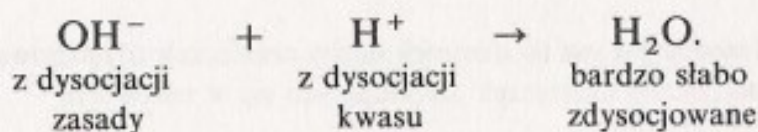
Niektóre wodorotlenki są nietrwałe i łatwo rozkładają się z wydzieleniem wody i tlenku metalu. Do tych należą np. wodorotlenek miedzi(II), który podczas ogrzewania rozkłada się na tlenek miedzi(II) i wodę, czy wodorotlenek rtęci(II) rozkładający się już w zwykłej temperaturze:



Dobrze rozpuszczalne wodorotlenki litowców, np. NaOH, KOH, są mocnymi zasadami, tzn., że nawet w miernie stężonych roztworach (0,01—1-molowych) są praktycznie całkowicie zdysocjowane. Ich roztwory stężone, kilku- i kilkunastomolowe, noszą nazwę ługów.

Ługi są bardzo niebezpiecznymi substancjami. Rozkładają wiele materiałów, takich jak papier, drewno, tłuszcze, a zwłaszcza niszczą tkankę naskórka. Dlatego z ługami należy obchodzić się z największą ostrożnością. Szczególnie niebezpieczne jest ogrzewanie roztworów silnie stężonych, gdyż łatwo może nastąpić ich przegrzanie i wyprysnięcie żrącej cieczy z naczynia, co grozi poparzeniem.

Zarówno wodorotlenki łatwo rozpuszczalne w wodzie, jak i praktycznie nierozpuszczalne reagują z kwasami tworząc wodę i sól. Reakcja taka nosi nazwę **reakcji zobojętniania**. Istotą reakcji zobojętniania jest łączenie się jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji kwasu z jonami OH^- zasady. Reakcję zobojętniania zasad można zapisać równaniem jonowym:

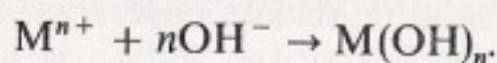


Reakcje zobojętniania zachodzą więc między każdą zasadą i każdym kwasem, bez względu na ich moc i stężenie.

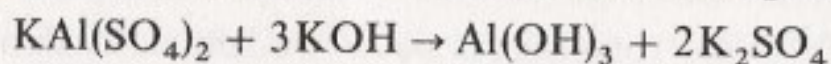
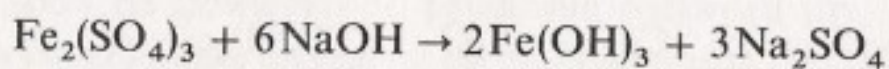
W zależności od właściwości wodorotlenków, a więc ich rozpuszczalności, mocy i trwałości, można wyróżnić kilka podstawowych metod ich otrzymywania.

Otrzymywanie wodorotlenków przez działanie zasadami na sole metali

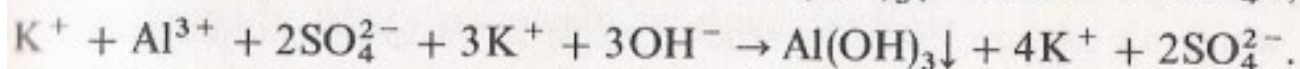
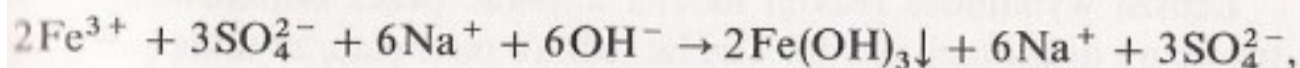
W roztworach, przez działanie zasadami na sole metali najłatwiej jest otrzymywać te wodorotlenki, które są trudno rozpuszczalne w wodzie, jak np. wodorotlenek żelaza(III), wodorotlenek glinu. Ogólnie tę metodę otrzymywania wodorotlenków można zapisać następująco:



Tym sposobem można otrzymać wspomniane wyżej wodorotlenki: żelaza(III), glinu i inne.



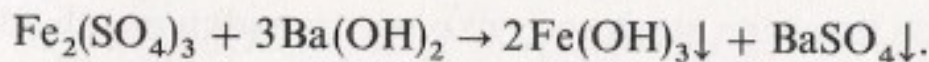
Taki przebieg reakcji staje się bardziej zrozumiały, jeśli zapisać je w postaci jonowej:



Powstające wodorotlenki są trudno rozpuszczalne, więc strącają się w postaci osadu, natomiast siarczan(VI) potasu i siarczan(VI) sodu, dobrze rozpuszczalne, pozostają w roztworze.

Ponieważ wodorotlenki te strącają się w postaci osadu, wydzielamy je przez dekantację, sączenie, a następnie ostrożne suszenie.

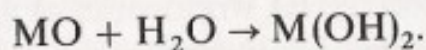
Natomiast nie można otrzymać czystego wodorotlenku wówczas, gdy obydwa produkty reakcji są trudno rozpuszczalne w wodzie. Na przykład, gdyby na siarczan(VI) żelaza(III) podziałał wodorotlenkiem baru, wówczas reakcja przebiegałaby następująco:



Otrzymałoby się mieszaninę wodorotlenku żelaza(III) i siarczanu(VI) baru.

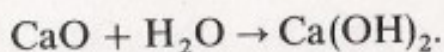
Otrzymywanie wodorotlenków przez działanie wodą na tlenki metali

Jest to metoda często stosowana w praktyce, szczególnie w stosunku do wodorotlenków berylowców. Zapis reakcji jest następujący:



Podczas przeprowadzania tej reakcji obserwuje się wydzielanie dużych ilości ciepła.

W ten sposób na przykład wodorotlenek wapnia można otrzymać zgodnie z równaniem reakcji:



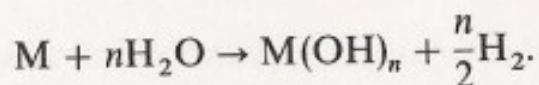
Ponieważ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rozpuszcza się w wodzie dość słabo, wystarczy oddzielenie wody przez dekantację lub odsączenie, a następnie wysuszenie osadu.

Lepszą wydajność reakcji można uzyskać przez odparowanie roztworu po dekantacji osadu. Trzeba jednak pamiętać, że takie postępowanie nie zawsze jest korzystne ze względu na towarzyszące zanieczyszczenia.

Dobór odpowiedniego postępowania jest uzależniony od tego, jakie zanieczyszczenia mogą występować. Jeżeli zanieczyszczenia są trudniej rozpuszczalne w wodzie niż sam preparat, korzystnie jest oczyścić go przez krystalizację.

Otrzymywanie wodorotlenków przez działanie metali na wodę

Metodę tę można stosować tylko w przypadku metali zdolnych do wypierania wodoru z wody. Powstawanie wodorotlenków polega na reakcji:



Metodą tą można otrzymać niektóre wodorotlenki. W normalnej temperaturze bardzo szybko z wodą reagują litowce, nieco wolniej berylowce, a inne metale mogą reagować również, jednakże często występuje

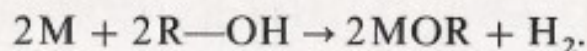
pasywacja metali wynikająca z fizykochemicznych właściwości wytworzonej warstwy nierozpuszczalnych w wodzie tlenków lub wodorotlenków. Mniejsza lub większa aktywność metali w środowisku wodnym jest powodem występowania tak niekorzystnego zjawiska, jak korozja, której ulegają w mniejszym lub większym stopniu wszystkie metale, nie tylko żelazo.

Do celów preparatywnych metodę tę stosuje się bardzo rzadko ze względów ekonomicznych; w przypadku litowców także ze względu na to, że reakcja z wodą jest silnie egzotermiczna, a gęstość metali* jest mniejsza od gęstości wody, co powoduje, że pływają one na powierzchni roztworu. Wydzielanie się dużych ilości ciepła powoduje zapalenie się wodoru i sodu na powierzchni, pryskanie roztworu itp., co znacznie utrudnia wykorzystanie tej reakcji do otrzymywania NaOH. Reakcja ta jest natomiast stosowana często do usuwania wody z cieczy organicznych, nie reagujących z sodem czy potasem.

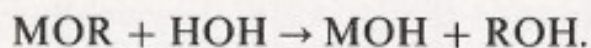
Inne metody otrzymywania wodorotlenków

Niekiedy otrzymywanie wodorotlenków może być wykonane bezpieczniejsz za pomocą metod specyficznych. Na przykład wymienioną wyżej metodę otrzymywania wodorotlenków przez działanie na wodę można zmodyfikować następująco:

Przez działanie metalu na alkohol można otrzymać alkoholany zgodnie z równaniem reakcji:



Następnie otrzymany alkoholany poddać hydrolizie:

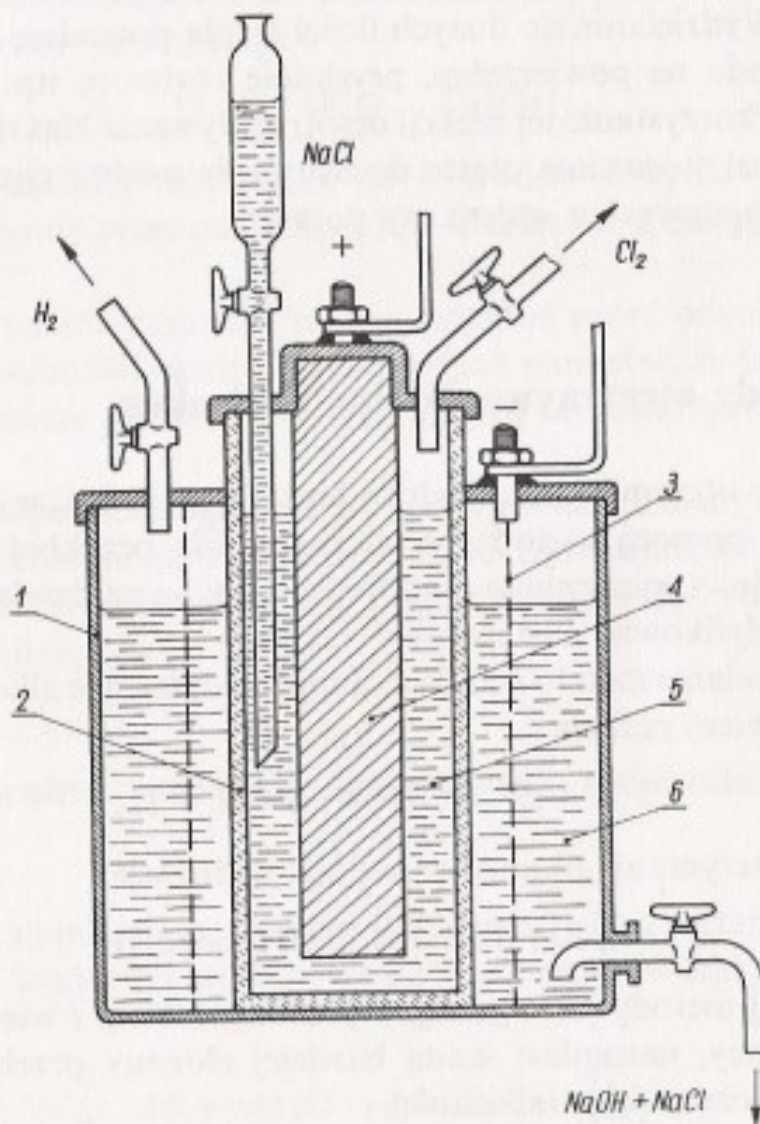
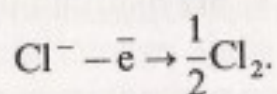


Zaletą tej metody jest spokojny przebieg reakcji i większe bezpieczeństwo pracy, natomiast wadą bardziej złożony przebieg, zużycie droższych odczynników (alkohole).

Wodorotlenki, zwłaszcza sodu i potasu, można otrzymywać metodą elektrolityczną podobnie jak otrzymuje się w przemyśle. Metoda ta

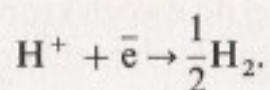
wymaga jednak stosowania odpowiedniej aparatury elektrochemicznej (rys. IV-1). W metodzie elektrolitycznej otrzymywania wodorotlenku sodu surowcem jest zwykle roztwór chlorku sodu. Jak wiadomo, w roztworze wodnym sól ta jest zdysocjowana na kationy Na^+ i aniony Cl^- . Podczas przepływu prądu przez taki roztwór na elektrodach zachodzą następujące procesy:

Na anodzie wydziela się chlor zgodnie z równaniem reakcji:



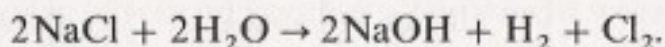
Rys. IV-1. Schemat elektrolizera do otrzymywania wodorotlenku sodu metodą przeponową: 1 — naczynie zewnętrzne, 2 — porowata przegroda ceramiczna (przepona), 3 — katoda z siatki żelaznej lub perforowanej blachy, 4 — anoda grafitowa, 5 — roztwór chlorku sodu, 6 — roztwór NaOH i NaCl

Na katodzie wydziela się wodór, gdyż rozładowaniu ulegają jony wodorowe pochodzące z dysocjacji wody:



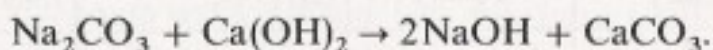
Ponieważ wokół katody ubywa jonów wodorowych, powstaje równoważna ilość jonów wodorotlenkowych, a pozostają w roztworze jony sodowe. W rezultacie w przestrzeni katodowej powstaje wodorotlenek sodu, który po dostatecznie długim czasie prowadzenia elektrolizy jest usuwany, a następnie zagęszczany do krystalizacji i oddzielenia od chlorku sodu.

Rezultat końcowy reakcji elektrolizy chlorku sodu w opisanych wyżej warunkach można przedstawić w postaci równania:



Metoda ta znajduje zastosowanie jako przemysłowa metoda otrzymywania wodorotlenku sodu.

Pewne znaczenie ma również metoda tzw. kaustyfikacji sody. Na roztwór sody, tj. węglanu sodu, działa się wodorotlenkiem wapnia:



Powstający w wyniku tej reakcji trudno rozpuszczalny węglan wapnia odsącza się, a roztwór odparowuje otrzymując stały wodorotlenek sodu.

2. BADANIE ODCZYNU WODNYCH ROZTWORÓW WODOROTLENKÓW ZA POMOCĄ WSKAŹNIKÓW

Do określenia odczynu roztworu służą substancje zwane wskaźnikami kwasowo-zasadowymi. Wskaźniki są to substancje organiczne, bardzo słabe kwasy lub zasady, których formy zdysocjowane i cząsteczki nie zdysocjowane różnią się zabarwieniem. Cechą charakterystyczną wskaźników jest to, że zmiana ich barwy zachodzi w określonym zakresie pH, zwanym zakresem zmiany barwy. Zakres zmiany barwy nie zależy od stężenia wskaźnika dwubarwnego w roztworze, natomiast zależy od stężenia wskaźnika jednobarwnego, i zwykle wynosi ok. 2 jednostek pH.

Częściej spotykane wskaźniki zebrano w tabeli IV-1. Badanie odczy-

nu roztworu można wykonać dysponując takim kompletem wskaźników, jakie zebrano w tabeli IV-1, przez dodawanie do kolejnych niewielkich porcji roztworu po jednej do dwóch kropli roztworu wskaźnika. Na podstawie zabarwienia otrzymanych roztworów określa się pH. Zwykle wykonuje się takie badanie na płytce porcelanowej zaopatrzonej we wgłębienia (rys. IV-2). Białe tło płytki doskonale odbija światło i pozwala obserwować zabarwienie roztworu.

Tabela IV-1. Charakterystyka niektórych wskaźników kwasowo-zasadowych

Nazwa wskaźnika	Zakres pH zmiany barwy	Barwa postaci	
		kwasowej	zasadowej
Fiolet metylowy	0,1—0,5 1,0—1,5 2,0—3,0	żółta zielona niebieska	zielona fioletowa fioletowa
Błękit tymolowy	1,2—2,8 8,0—9,6	czerwona żółta	żółta niebieska
Oranż metylowy	3,2—4,5	czerwona	pomarańczowa
Czerwień metylowa	4,4—6,2	czerwona	żółta
Lakmus	5,0—8,0	czerwona	niebieska
Błękit bromotymolowy	6,2—7,6	żółta	niebieska
Czerwień krezolowa	7,2—8,8	żółta	czerwona
Fenoloftaleina	8,2—10,0	bezbarwna	czerwona
Tymoloftaleina	9,4—10,6	bezbarwna	niebieska
Żółcień alizarynowa	10,0—12,0	żółta	fioletowa