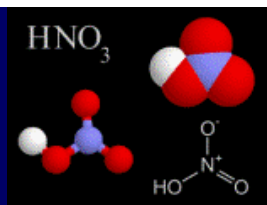




Взаимодействие азотной кислоты с металлами

В. А. Красицкий



Химические уравнения очень редко отражают действительный механизм реакций. В большинстве случаев они описывают лишь формальное отношение между исходными веществами и конечными продуктами. Но для того чтобы эффективно управлять ходом реакции необходимо знать ее реальный механизм, а не только начальное и конечное состояние системы. Механизмы большинства химических процессов довольно сложны и часто известны лишь в общих чертах. Как правило, реакции идут через несколько последовательных и параллельных стадий с образованием промежуточных частиц – *интермедиатов*. На последующих стадиях они переходят в продукты реакции. В роли интермедиатов могут выступать разнообразные частицы: молекулы, радикалы, ионы. Как правило, интермедиаты неустойчивы. В самых благоприятных случаях удается выделить эти промежуточные вещества в чистом виде, но такое случается редко. Чаще всего образование интермедиатов устанавливают с помощью физических методов или по косвенным признакам, которые не всегда надежны.

Большинство химических реакций могут одновременно идти по нескольким направлениям с образованием разных продуктов. Соотношение между этими продуктами зависит от условий. Вещество, которое является побочным при одних условиях, может оказаться основным и даже единственным продуктом реакции при других. Это также косвенно свидетельствует о многостадийном протекании реакций.

В наше время детально изучены механизмы большого числа реакций с участием органических веществ. Механизмы же неорганических реакций известны только для нескольких десятков процессов, что обусловлено целым рядом трудностей при их изучении. Прежде всего, следует упомянуть: большое число промежуточных стадий, высокую активность неорганических интермедиатов и большую скорость процессов с их участием.

Во время преподавания химии в школах (а часто и в университетах) практикуют упрощенный подход, который часто не отражает суть явлений. Механизмы реакций с участием неорганических веществ рассматриваются редко и только в общих чертах. Многие реакции подаются как простые и единственно возможные. Такой подход помогает в освоении основ химии, но одновременно он создает высокий барьер на



пути к ее дальнейшему изучению.

Наглядным примером многостадийных реакций являются процессы взаимодействия азотной кислоты с металлами. Немаловажно, что эти реакции часто фигурируют в школьных и ВУЗовских задачах.

Азотная кислота была получена в чистом виде более 300 лет назад, но и сегодня она продолжает оставаться предметом исследований, споров и жарких дискуссий. Азотная кислота по праву относится к одним из самых интересных веществ, продолжая удивлять разнообразием своих свойств даже бывалых химиков. Круг соединений, с которыми она взаимодействует, необычайно широк – это большинство простых и множество сложных веществ самой различной природы. В реакциях азотная кислота очень часто проявляет двойственную природу, одновременно выступая и в роли сильной кислоты, и в роли хорошего окислителя. Наиболее ярко эта химическая особенность проявляется при ее взаимодействии с металлами.

1. Общая характеристика окислительных свойств HNO_3 в реакциях с металлами

Характер взаимодействия азотной кислоты с металлами зависит от многих факторов, основными из которых являются: химическая активность металла, концентрация HNO_3 и температура.

Наиболее химически инертные металлы – золото, платина, родий, иридий, тантал и ниобий ни при каких условиях не растворяются в азотной кислоте любой концентрации. Малоактивные металлы – медь, серебро, ртуть, палладий, легко растворяются на холоду в 100%-й HNO_3 и в ее концентрированных растворах, но значительно хуже взаимодействуют с разбавленной кислотой (преимущественно при нагревании) и не растворяются даже при нагревании в очень разбавленных ее растворах. В то же время химически более активные металлы, например, кальций, магний, цинк, бериллий, марганец, железо, кобальт и др. реагируют с азотной кислотой в широком диапазоне концентраций даже при комнатной температуре. С другой стороны, некоторые металлы, например, алюминий, хром, железо, кобальт, никель, марганец и висмут пассивируются в концентрированных растворах HNO_3 .

Азотная кислота содержит азот в степени окисления +5, в реакциях с металлами кислота восстанавливается до различных соединений с более низкой степенью окисления – оксидов N^{+4}O_2 , N^{+2}O , N_2O , молекулярного азота N_2^0 , нитрата аммония $\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{NO}_3$. Состав продуктов восстановления азотной кислоты зависит, прежде всего, от ее концентрации в растворе. Только в достаточно концентрированных растворах (с



содержанием HNO_3 больше 70 %) она всегда восстанавливается металлами с образованием единственного продукта – оксида азота(IV) NO_2 («бурого газа»). В более разбавленных растворах образуются смеси разных продуктов восстановления, содержащих азот в степенях окисления +2, +1, 0 и –3.

Чем меньше концентрация кислоты в растворе, тем ниже степень окисления азота в продуктах ее восстановления.

Химическая активность металлов также оказывает влияние на состав продуктов восстановления HNO_3 : чем выше активность металла, тем ниже степень окисления азота в продуктах восстановления кислоты.

Необходимо помнить, что при взаимодействии с азотной кислотой металлов, расположенных в ряду напряжений левее водорода, в зависимости от ее концентрации могут образоваться соединения азота со степенью окисления от –3 до +4, т. е. аммиак, азот и его оксиды. В то же время металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода, восстанавливают азотную кислоту с образованием лишь двух оксидов азота: NO_2 (в концентрированных растворах) и NO (в разбавленных растворах).

По мере взаимодействия азотной кислоты с металлом ее концентрация в растворе постепенно уменьшается, что приводит к последовательному преобладанию разных продуктов восстановления HNO_3 . Например, в результате растворения железа в азотной кислоте образуется смесь соединений азота, начиная от нитрата аммония и заканчивая оксидом азота (IV) (рис. 1).

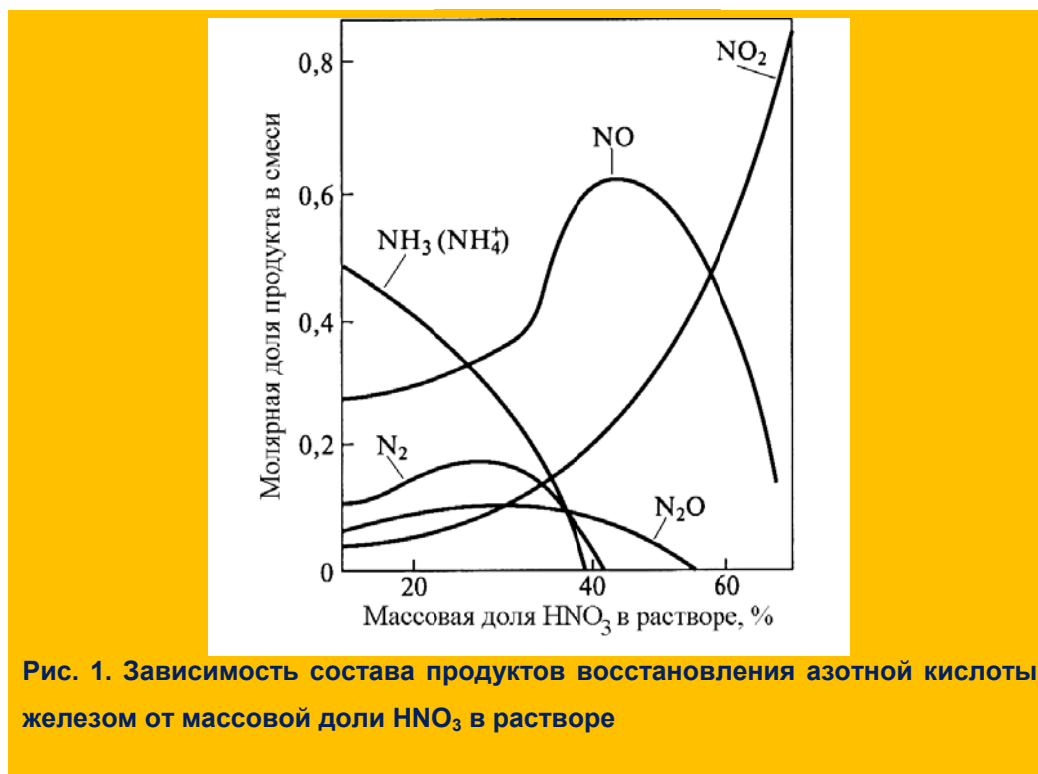


Рис. 1. Зависимость состава продуктов восстановления азотной кислоты железом от массовой доли HNO_3 в растворе

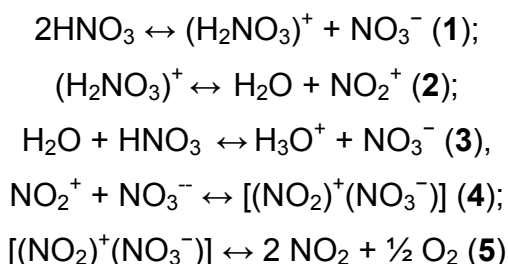


С учетом сказанного, процесс взаимодействия металла с азотной кислотой редко можно выразить с помощью одного химического уравнения. В большинстве случаев одновременно имеют место несколько реакций, которым соответствуют разные продукты восстановления кислоты. Еще Д.И. Менделеев писал: «... Ни одно уравнение не выражает всего, что в действительности происходит при действии металлов на азотную кислоту, так как образуется всегда несколько окислов азота вместе или последовательно – один за другим, по мере нагревания и изменения крепости кислоты...»

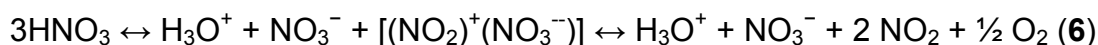
2. Зависимость между концентрацией растворов HNO_3 и природой содержащихся в них частиц

В зависимости от массовой доли HNO_3 в растворах их принято делить на *очень концентрированные* (80 % и выше), *концентрированные* (45–75 %), *разбавленные* (10–40 %) и *очень разбавленные* (5 % и ниже). Эта классификация основана на особенностях взаимодействия HNO_3 с металлами и составе образующихся продуктов ее восстановления.

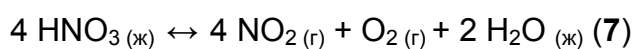
В чистой 100 %-й азотной кислоте при комнатной температуре устанавливаются следующие динамические равновесия:



или в общем виде:



Из этой схемы видно, что в чистой азотной кислоте ее молекулы находятся в равновесии с ионными парами $[(\text{NO}_2)^+(\text{NO}_3^-)]$ и образующимися из них молекулами NO_2 , что соответствует суммарному уравнению реакции разложения HNO_3 :



Аналогичные процессы протекают в *очень концентрированных* и *концентрированных* растворах, но по мере их разбавления содержание молекул HNO_3 уменьшается, вследствие чего равновесие **3** смещаются вправо, а все остальные равновесные процессы постепенно угасают. Поэтому содержание молекул NO_2 в растворах азотной кислоты (при комнатной температуре) постепенно уменьшается и при массовой доле HNO_3 , составляющей 43 %, оно оказывается равным нулю.



В *разбавленных* растворах HNO_3 устанавливается только одно равновесие **3**, которое по мере уменьшения массовой доли кислоты всё сильнее смещается вправо и в *очень разбавленных* растворах полностью смещается в сторону образования ионов H_3O^+ и NO_3^- .

3. Окислительные свойства азотной кислоты в очень концентрированных и концентрированных растворах

Азотная кислота является термодинамически не очень устойчивым соединением: стандартное изменение энергии Гиббса для реакции (7) составляет $-54,7$ кДж. Небольшое значение $\Delta_r G^\circ_{298}$ свидетельствует о сильной зависимости положения равновесия в данной системе от внешних условий.

Разложение азотной кислоты по вышеприведенному уравнению усиливается при увеличении ее концентрации в растворе, при нагревании и облучении. Оксид азота(IV), который при этом образуется, преимущественно остается в растворе, придавая ему (в зависимости от концентрации) окраску от светло-желтой до красно-коричневой (так называемая *красная азотная кислота*). Кислород же, как неполярное вещество, почти полностью улетучивается. Именно с образованием кислорода часто ошибочно связывают сильную окисляющую способность 100%-й азотной кислоты и ее концентрированных растворов. Не вызывает сомнений, что выделяющийся кислород участвует в процессах окисления. Однако уже давно доказано, что главным окислителем в реакциях с участием HNO_3 является не кислород, а оксид азота(IV), и именно его образование на промежуточных стадиях и последующие превращения являются движущей силой окислительного процесса.

В учебной литературе [1] встречается и другое мнение, согласно которому HNO_3 проявляет окислительные свойства за счет катионов нитрония NO_2^+ , содержащихся в концентрированных растворах в виде ионных пар $[(\text{NO}_2)^+(\text{NO}_3^-)]$. Однако экспериментальные данные опровергают это предположение. Как ни удивительно, но 100 %-ная азотная кислота и ее концентрированные растворы, содержащие катионы нитрония NO_2^+ , но *полностью очищенные* от оксида азота(IV) ¹, вообще не вступают во взаимодействие в момент контакта с такими типичными восстановителями, как цинк, магний, иодоводород, сероводород, оксид серы(IV), арсин, фосфин, формальдегид. В то же время кислота, содержащая NO_2 , моментально и бурно (иногда со взрывом и воспламенением) окисляет эти вещества. Реакции с участием азотной кислоты, очищенной от NO_2 , начинаются лишь по прошествии определенного

¹ Для удаления NO_2 из растворов HNO_3 используют карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ или сульфаминовую кислоту $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{OH}$.



интервала времени – так называемого *индукционного периода*, на протяжении которого в системе накапливается необходимое для начала реакции количество оксида азота(IV) за счет разложения HNO_3 . Индукционный период можно сократить введением извне в очищенную кислоту небольших количеств готового NO_2 или нитритов, образующих его в кислой среде.

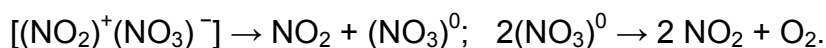
Таким образом, окислительное действие азотной кислоты в очень концентрированных и концентрированных растворах определяется, фактически, окислительными свойствами продукта ее разложения – оксида азота(IV), который образуется на промежуточных стадиях. Последовательность происходящих при этом процессов схематически изображена на рис. 2.



Рис. 2. Последовательность процессов, протекающих при восстановлении азотной кислоты в очень концентрированных и концентрированных растворах. (Механизм 1)

1. В результате обратимой реакции из недиссоциированных молекул HNO_3 образуются неустойчивые ионные пары $[(\text{NO}_2)^+(\text{NO}_3)^-]$.

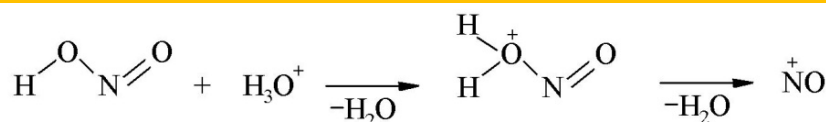
2. Ионные пары $[(\text{NO}_2)^+(\text{NO}_3)^-]$ разлагаются с образованием молекул оксида азота NO_2 и кислорода O_2 :



3. Молекулы NO_2 в момент контакта с металлом присоединяют по одному электрону и превращаются в нитрит-анионы: $\text{NO}_2 + 1e^- = \text{NO}_2^-$.

4. В присутствии катионов водорода анионы NO_2^- образуют неустойчивые молекулы азотистой кислоты: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^- \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

5. Молекулы HNO_2 протонируются, образуя неустойчивые катионы $(\text{H}_2\text{NO}_2)^+$, которые в результате отщепления молекул воды превращаются в катионы нитрозония NO^+ :





Катионы нитрозония, соединяясь с нитрит-анионами, образуют неустойчивые молекулы оксида азота(III) N_2O_3 , находящиеся в равновесии с ионными парами $[(NO)^+(NO_2)^-]$.

6. Ионные пары $[(NO)^+(NO_2)^-]$ в результате одноэлектронного переноса от аниона к катиону превращаются в молекулы NO и NO_2 .

7. Молекулы NO , соединяясь с кислородом, образовавшимся при разложении ионных пар $[(NO_2)^+(NO_3)^-]$, превращаются в молекулы NO_2 .

Таким образом, оксид азота (IV) образуется в результате протекания трех последовательных процессов – разложения ионных пар $[(NO_2)^+(NO_3)^-]$, $[(NO)^+(NO_2)^-]$ и окисления оксида азота (II). В начальный момент реакции оксида азота(IV) образуется в малых количествах, поэтому NO_2 не успевает выделиться из раствора и полностью восстанавливается до HNO_2 и NO . Последние образуют новые количества NO_2 , который снова восстанавливается. Такие циклические превращения с участием оксида азота(IV) многократно повторяется, поэтому и сам процесс является *циклическим*. Как видно из схемы (рис. 2), окисление NO кислородом, который образуется из HNO_3 , способствует дальнейшему распаду азотной кислоты. Поскольку оба этих связанных друг с другом процесса сопровождаются образованием NO_2 , содержание последнего в системе быстро увеличивается. Часть оксида азота(IV) выделяется из раствора в виде «бурого газа», а остающееся в растворе количество участвует в циклических процессах, скорость которых резко возрастает вследствие увеличения концентрации NO_2 . Не удивительно, что реакции с участием концентрированных растворов азотной кислоты являются самоускоряющимися или *автокаталитическими*. Это часто проявляется при взаимодействии HNO_3 с сильными восстановителями – мелкодисперсными металлами, фосфором, иодидами, сульфидами и т.д. В результате автокатализа реакция ускоряется настолько, что происходит взрыв или воспламенение.

4. Окислительные свойства азотной кислоты в очень разбавленных растворах.

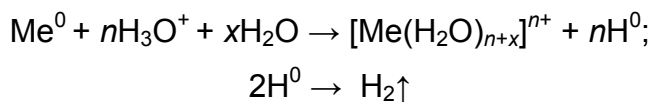
Образуется ли водород при действии HNO_3 на металлы?

По мере уменьшения концентрации азотной кислоты содержание недиссоциированных молекул HNO_3 резко падает, одновременно возрастает доля ионов H_3O^+ и NO_3^- . В растворах с концентрацией 2,1 моль/л и ниже азотная кислота находится исключительно в виде ионов, поэтому ее окислительные свойства в таких растворах определяются совокупностью окислительных свойств катионов гидроксония и нитрат-анионов.

Общеизвестно, что в водных растворах ионы H_3O^+ восстанавливаются металлами



с отрицательными значениями стандартных электродных потенциалов с образованием атомарного водорода, который в результате процесса рекомбинации атомов превращается в молекулярный:



Отсюда следует, что металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять H_2 из разбавленных и очень разбавленных растворов азотной кислоты, содержащих катионы H_3O^+ . Однако в большинстве учебников неорганической химии утверждается, что при взаимодействии азотной кислоты с металлами водород не выделяется. Следует уточнить, что это утверждение справедливо только в случаях реакции металлов с *очень концентрированными и концентрированными* растворами HNO_3 . Если же металлы растворяются в *разбавленных и очень разбавленных* растворах азотной кислоты, то при этом в смеси газообразных продуктов реакции всегда содержится водород. Еще в 1870 г. французский химик А. Сент-Клер Девилль наблюдал образование водорода при растворении цинка в холодном разбавленном растворе азотной кислоты.

В 1892 г. итальянский химик К. Монтемартини исследовал действие азотной кислоты на металлы. Он установил, что смесь газов, выделяющихся при растворении магния, марганца и цинка в холодных 13%-ных растворах HNO_3 , всегда содержит водород и взрывается от электрической искры с образованием водяных паров.

В 1923 г. американский химик А. Кемпбелл изучил взаимодействие марганца с растворами азотной кислоты разных концентраций и также определил, что одним из газообразных продуктов реакций является водород.

В 1960 г. российские химики А. А. Гринберг и А. Ф. Вьюгина опубликовали результаты изучения взаимодействия магния с разбавленными растворами азотной кислоты. Они установили, что в результате реакций всегда образуются газовые смеси, состоящие из H_2 , NO , N_2O и N_2 , относительное содержание которых изменяется в зависимости от массовой доли кислоты и мольного соотношения реагентов (рис.3). Образование водорода при взаимодействии магния с растворами HNO_3 А. А. Гринберг даже демонстрировал на лекциях по неорганической химии.

Таким образом, уже давно известно, что при взаимодействии металлов, расположенных в ряду напряжений левее водорода, с разбавленными растворами азотной кислоты наряду с другими газами всегда выделяется водород. Его содержание

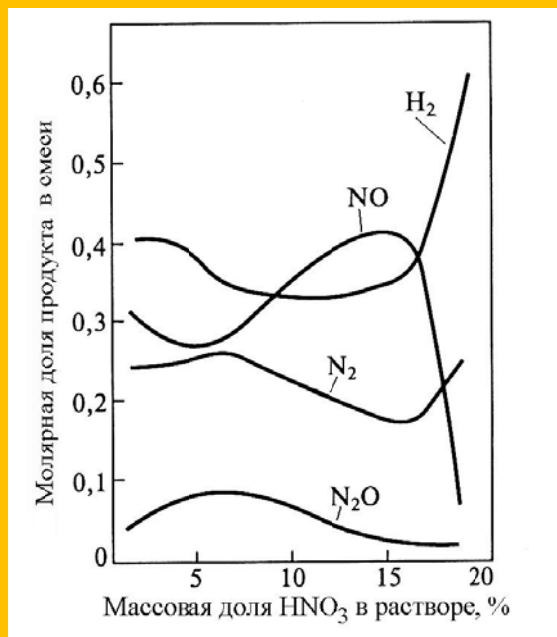


Рис. 3. Зависимость состава газообразных продуктов восстановления азотной кислоты магнием, от массовой доли HNO₃ в растворе

в образующихся газовых смесях одновременно зависит от концентрации кислоты и химической активности металла. При увеличении концентрации кислоты количество выделяющегося водорода уменьшается, одновременно при этом увеличивается выход газообразных азотсодержащих продуктов. Этот факт свидетельствует о том, что атомарный водород, который первоначально образуется, частично объединяется в молекулы H₂, а частично расходуется на восстановление ионов NO₃⁻ в соответствии со схемой на рис. 4.

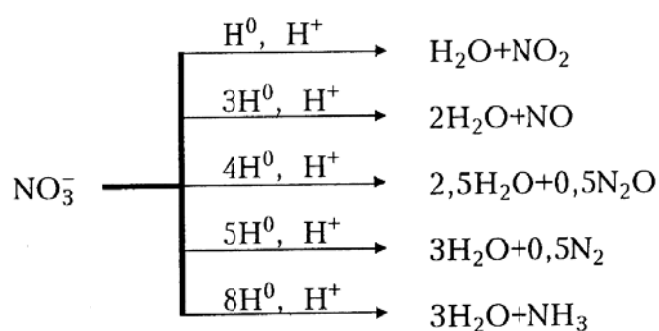


Рис. 4. Общая схема восстановления азотной кислоты атомарным водородом в ее очень разбавленных растворах

Поскольку азотная кислота является сильной кислотой, то при увеличении ее массовой доли в растворе (до некоторого предела) увеличиваются концентрации ионов H₃O⁺ и NO₃⁻. Вследствие этого возрастает скорость образования атомарного водорода,



а следовательно, и скорости процессов рекомбинации атомов H^0 и восстановления ионов NO_3^- . Однако вследствие кинетических причин скорость восстановления нитрат-анионов атомарным водородом оказывается больше скорости образования молекул H_2 . Поэтому при увеличении концентрации кислоты (сверх определенного значения) содержание водорода в выделяющихся газовых смесях уменьшается, а доля азотсодержащих продуктов возрастает.

По мере уменьшения восстановительной активности металлов содержание водорода в выделяющихся газах снижается. Так, при растворении кобальта и олова в охлажденных растворах с массовой долей HNO_3 , равной 5 %, образуются газовые смеси N_2O , N_2 и H_2 , в которых объемные доли водорода составляют 4,7 и 3,6 % соответственно. Это объясняется тем, что с уменьшением химической активности металлов уменьшается скорость образования атомарного водорода, который вследствие кинетической заторможенности рекомбинации почти полностью расходуется в процессах восстановления ионов NO_3^- .

При растворении металлов, которые стоят в ряду напряжений левее водорода в очень разбавленной азотной кислоте, как правило, образуется нитрат аммония (наряду с водородом и газообразными азотсодержащими продуктами). Сам этот факт свидетельствует об участии атомарного водорода в процессе восстановления. Превращение ионов NO_3^- в NH_4^+ возможно только при наличии атомарного водорода, образующегося на первой стадии взаимодействия. Когда стадия образования атомарного водорода отсутствует, то в продуктах восстановления азотной кислоты отсутствует и нитрат аммония - даже если использовать такие сильные восстановители, как иодоводород, сероводород, их соли, белый фосфор, углерод и др.

Как и следовало ожидать, металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода, с очень разбавленными растворами HNO_3 не реагируют, т.к. их атомы не окисляются ионами H_3O^+ .

Одновременное образование водорода, аммония, азота и оксидов азота свидетельствует о том, что процесс восстановления ионов NO_3^- металлами в разбавленных растворах азотной кислоты состоит из многих стадий - параллельных и последовательных. Формально мы можем описать образование конечных продуктов восстановления ионов NO_3^- атомарным водородом с помощью химических уравнений. Однако следует помнить, что такие схемы являются всего лишь выражением материального баланса (т.е. закона сохранения массы). Они не отражают реального механизма процесса - совокупности тех реакций, которые происходят в действительности.



Восстановление ионов NO_3^- атомами H^0 в кислой среде протекает с образованием целого ряда неустойчивых промежуточных соединений в соответствии со схемой на рис. 5.

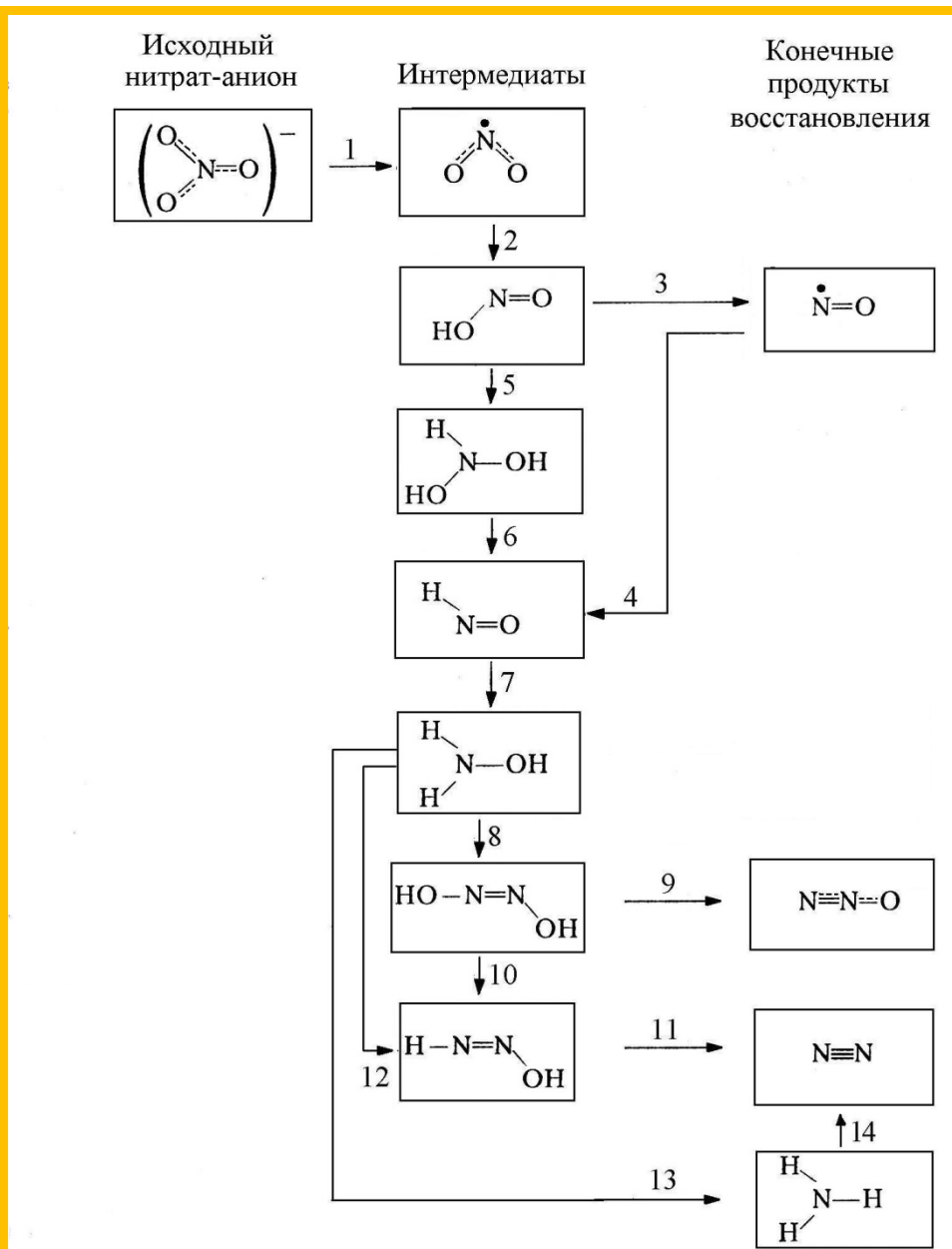
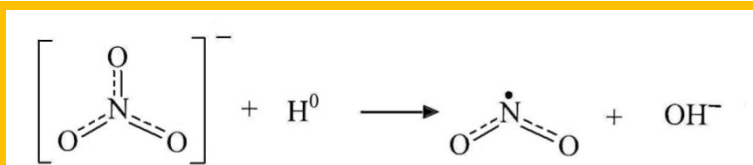
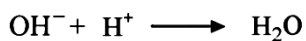


Рис. 5. Схема последовательного восстановления нитрат-анионов атомарным водородом (Механизм 2)

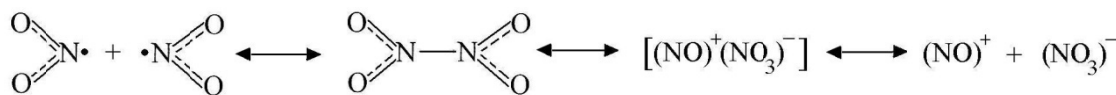
1. а) Нитрат-анионы восстанавливаются атомарным водородом с образованием молекул-радикалов оксида азота(IV) и гидроксид-анионов:



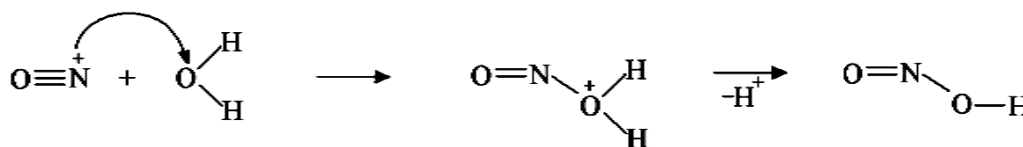
б) Гидроксид-анионы в кислой среде превращаются в молекулы воды:



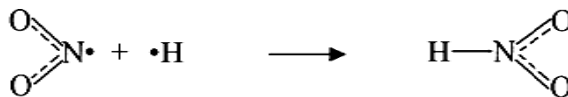
2. а) Молекулы NO_2 образуют димеры N_2O_4 , находящиеся в равновесии с ионными парами $[(\text{NO})^+(\text{NO}_3)^-]$, при диссоциации которых образуются катионы нитрозония NO^+ :



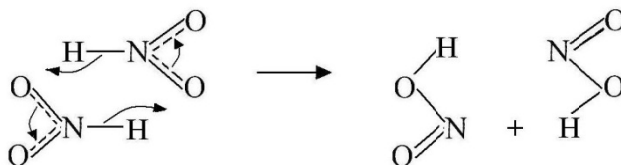
- б) Катионы нитрозония реагируют с молекулами воды, образуя молекулы азотистой кислоты:



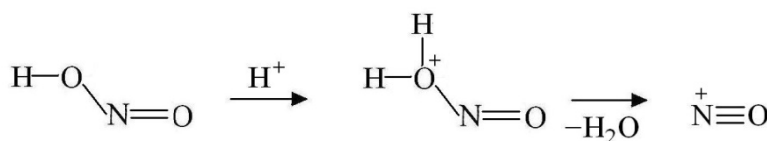
- в) Молекулы NO_2 , соединяясь с атомами водорода, образуют неустойчивые молекулы $\text{H}-\text{NO}_2$:



- г) Молекулы $\text{H}-\text{NO}_2$ превращающиеся в более устойчивые молекулы азотистой кислоты:



3. а) Молекулы азотистой кислоты протонируются, образуя катионы, которые отщепляют молекулы воды и превращаются в катионы нитрозония NO^+ :



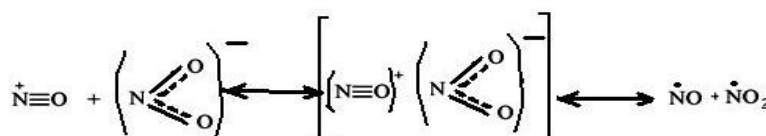
- б) Катионы нитрозония, образовавшиеся на стадиях 2а и 3а, восстанавливаются



атомарным водородом, образуя молекулы NO и катионы H⁺:



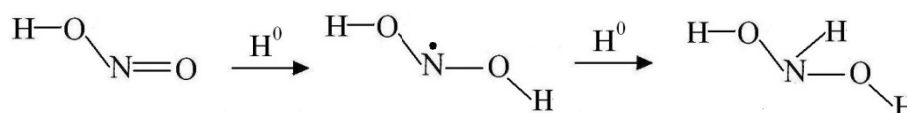
в) Катионы нитрозония также образуют с нитрит-анионами ионные пары [(NO)⁺(NO₂)⁻], которые в результате одноэлектронного переноса превращаются в молекулы NO и NO₂:



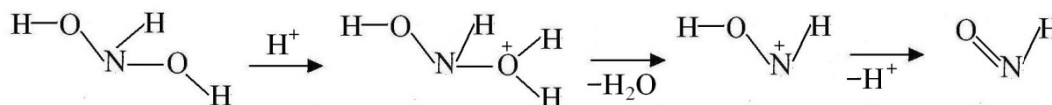
4. Молекулы NO соединяются с атомами водорода, образуя неустойчивые молекулы HNO:



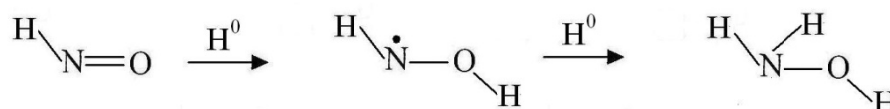
5. Молекулы азотистой кислоты восстанавливаются атомарным водородом с образованием неустойчивых молекул дигидроксиламина:



6. Молекулы дигидроксиламина протонируются; образующиеся катионы отщепляют молекулы воды и катионы водорода, образуя неустойчивые молекулы HNO:



7. Молекулы HNO восстанавливаются атомарным водородом, превращаясь в молекулы гидроксиламина²:

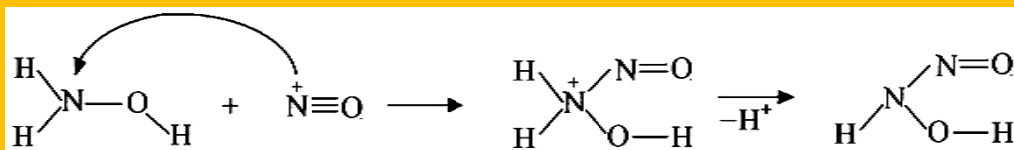


8. а) Молекулы гидроксиламина реагируют с катионами нитрозония; образующиеся

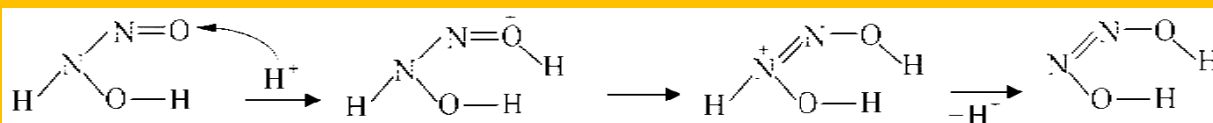
² Экспериментальное доказательство образования гидроксиламина см. в [10], стр. 141, опыт 256.



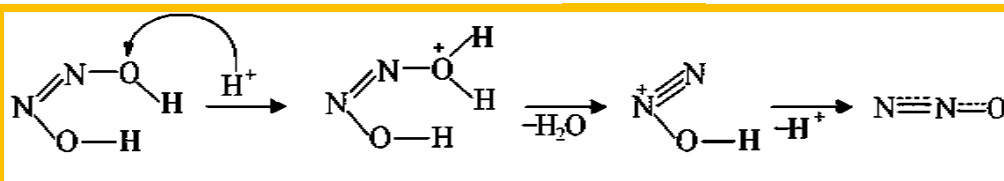
катионы отщепляют ионы водорода, превращаясь в неустойчивые молекулы нитрозогидроксиламина:



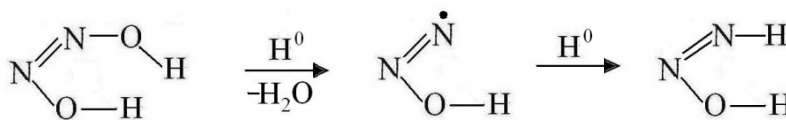
б) Молекулы нитрозогидроксиламина протонируются по атому кислорода нитрозогруппы; образующиеся сложные катионы отщепляют протоны от атомов азота, образуя неустойчивые молекулы азотноватистой кислоты $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$:



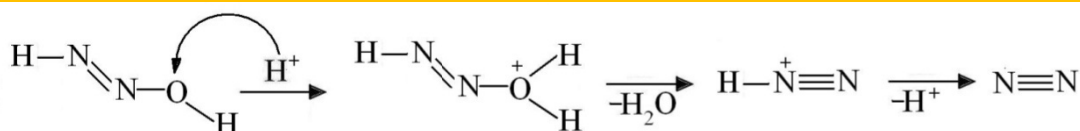
9. Молекулы азотноватистой кислоты протонируются по атомам кислорода одной из гидроксогрупп; образующиеся катионы отщепляют молекулы воды и катионы водорода, образуя молекулы оксида азота(I) N_2O :



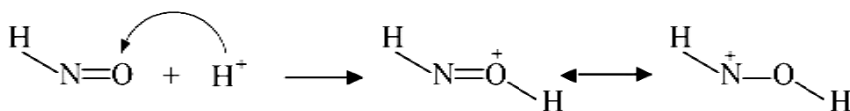
10. Молекулы азотноватистой кислоты восстанавливаются атомарным водородом, образуя неустойчивые молекулы H-N=N-OH :



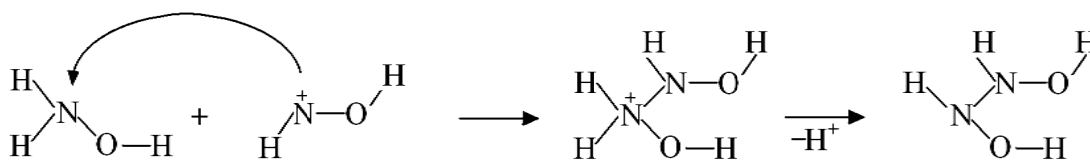
11. Молекулы H-N=N-OH протонируются по атомам кислорода; образующиеся катионы отщепляют молекулы воды и катионы водорода, образуя молекулы азота:



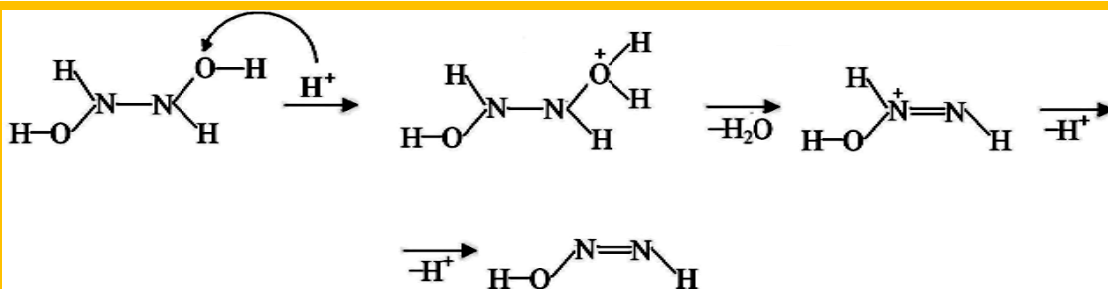
12. а) Молекулы HNO протонируются по атомам кислорода, образуя катионы:



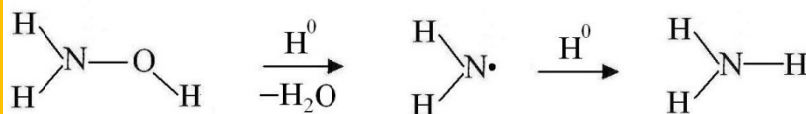
б) Образующиеся катионы реагируют с молекулами гидроксиламина, образуя неустойчивые молекулы $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$:



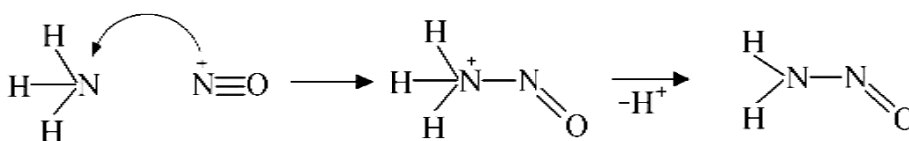
в) Молекулы $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ протонируются; образующиеся сложные катионы отщепляют молекулы воды и катионы водорода, образуя молекулы $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$:



13. Молекулы гидроксиламина восстанавливаются атомарным водородом с образованием молекул аммиака:



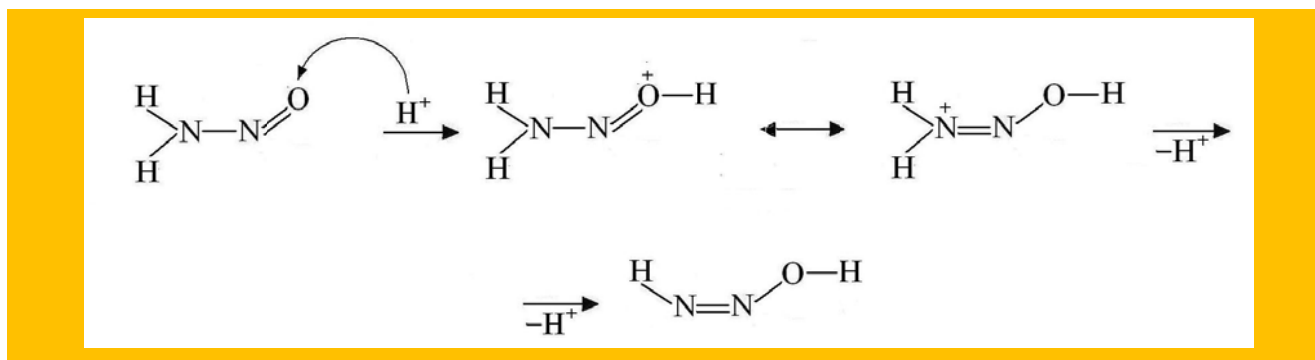
14. а) Молекулы аммиака реагируют с катионами нитрозония; образовавшиеся новые сложные катионы отщепляют катионы водорода и превращаются в молекулы нитрозамина:



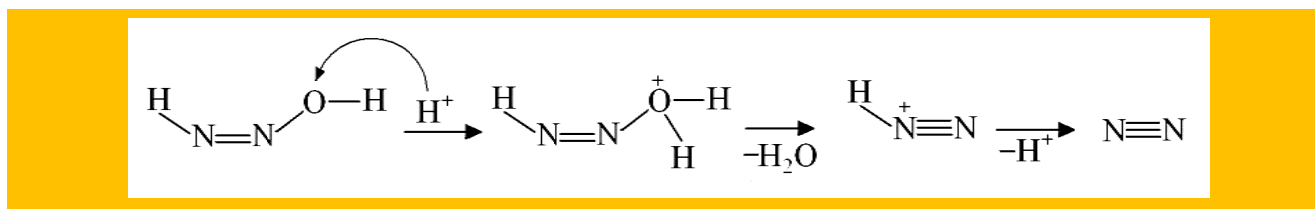
б) Молекулы нитрозамина протонируются по атому кислорода; образующийся новый



сложный катион отщепляет катион водорода, превращаясь в неустойчивую молекулу $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$:



в) Неустойчивые молекулы $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ протонируются; образующиеся сложные катионы отщепляют молекулы воды и катионы водорода, превращаясь в молекулы азота:



Окислительные свойства азотной кислоты в разбавленных растворах

Окислительные свойства азотной кислоты в разбавленных растворах обусловлены присутствием ионов H_3O^+ , NO_3^- и молекул NO_2 . В зависимости от природы металла реакция может протекать по одному из приведенных выше механизмов (**1** или **2** - см. рис. 2 и 5 соответственно), или по обоим механизмам одновременно.

Металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода, взаимодействуют с разбавленной HNO_3 только по механизму **1**, а остальные металлы могут реагировать по обоим механизмам.

Часто продуктом восстановления азотной кислоты в разбавленных растворах (в отличие от концентрированных) является оксид азота (II). Он образуется, в зависимости от условий, по разным механизмам. При протекании процесса по механизму **1** оксид NO не успевает полностью окислиться в растворе кислородом. Молекулы кислорода образуются в разбавленной азотной кислоте в недостаточном количестве. Большая часть оксида азота (II) выделяется из растворов и моментально окисляется кислородом воздуха с образованием «бурого газа». С другой стороны, при протекании взаимодействия преимущественно по механизму **2**, NO лишь частично



восстанавливается в растворе атомарным водородом (вследствие недостаточного количества последнего). Оксид азота(II) в основном не успевает прореагировать с атомарным водородом, выделяется из раствора и полностью окисляется на воздухе до оксида азота (IV).

Наблюдая за растворением металлов в разбавленной кислоте можно отметить образование «бурого дыма» NO_2 . Однако, следует еще раз подчеркнуть, что в рассмотренных случаях NO_2 образуется из NO уже в газовой фазе. Если исключить контакт раствора с кислородом воздуха, то можно наблюдать выделение оксида азота(II) в виде бесцветного газа. Полученный таким образом NO может быть собран и использован для экспериментов.

Заключение

Таким образом, процессы растворения металлов в азотной кислоте имеют сложную природу. В зависимости от условий они протекают по нескольким разным механизмам. Во время взаимодействия HNO_3 с металлами имеет место много последовательных и параллельных реакций, в результате которых образуется целый ряд неустойчивых промежуточных соединений.

Обобщенные сведения о составе наиболее вероятных азотсодержащих продуктов восстановления HNO_3 представлены в таблице.

Таблица. Основные продукты восстановления азотной кислоты металлами

Металлы	Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al*	Mn*, Zn, Cr*, Fe*, Cd, Co*, Ni*, Sn, Pb*	Bi*, Cu, Ru, Hg, Ag, Rh, Pd	Ir, Pt, Au.
Концентрация кислоты $w(\text{HNO}_3)$, % (мас.)	Активные	Средней активности	Малоактивные	Благородные
больше 80 % (очень конц. р-ры)	NO_2	NO_2	NO_2	—
45% – 75 % (конц. р-ры)	N_2O	NO	NO_2	—
10 % -- 40 % (разбавленные р-ры)	N_2	N_2O	NO	—
меньше 5 % (очень разбавленные р-ры)	NH_4NO_3	N_2	—	—

* Металлы, которые пассивируются в концентрированных растворах азотной кислоты при комнатной температуре.



1. Неорганическая химия. Т. 2. Химия непереходных элементов. Под редакцией Ю. Д. Третьякова. 2004.
2. Montemartini C. //Gazz. Chim. Ital., 1892, В. 22, Р. 250.
3. Ellingham H. //J. Chem. Soc., 1932, Р. 1578.
4. Гринберг А. А., Вьюгина А. Ф. //Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. С. 1389.
5. Эфраим Ф. Неорганическая химия: Руководство для углубленного изучения и для справок. Т. 1. 1933.
6. Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 2. 1947.
7. Ремсен Э.Я. Начала современной химии. 1990.
8. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. 1977.
9. A. F. Holleman, E. Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 1995.
10. М. А. Иванова, М. А. Кононова. Химический демонстрационный эксперимент. 1984.



фото В.Н. Витер