

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ЕЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С МЕДЬЮ

А.В. Коршунов\*, С.В. Ковалева, В.П. Гладышев

\*Томский политехнический университет. E-mail: androkor@mail2000.ru  
Томский государственный педагогический университет

*Изучен процесс растворения меди в азотной кислоте различной концентрации с применением кинетического метода и количественного определения продуктов реакции в жидкой и газовой фазах. На основании полученных данных предложена схема механизма взаимодействия меди с азотной кислотой.*

Реакции металлов с азотной кислотой изучаются достаточно давно и широко используются в технологиях химического травления и полировки изделий из металлов и сплавов. Высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов растворов азотной кислоты позволяют проводить не только технологические операции удаления оксидных пленок с поверхности металлов, но и осуществлять размерную обработку изделий сложной формы из электроположительных металлов и сплавов на их основе. Пассивирующее действие концентрированных растворов азотной кислоты используется на практике для увеличения химической устойчивости поверхности изделий из алюминия, железа, хрома [1].

Еще из ранних исследований известно [2], что азотная кислота при взаимодействии с металлами восстанавливается с образованием широкого спектра веществ: азотистой кислоты, оксидов азота, молекулярного азота, ионов аммония и гидроксил-аминия. Образование того или иного продукта восстановления  $\text{HNO}_3$  принято связывать лишь с активностью металла и концентрацией кислоты. В большинстве учебников и руководств при обсуждении окислительно-восстановительных реакций с участием  $\text{HNO}_3$  концентрацию ее растворов обычно не указывают, а характеризуют достаточно неопределенно ("разбавленная", "концентрированная" и т.д.). Кроме того, количественный состав продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$  в реакциях с металлами изучен лишь в единичных случаях [3, 4].

В работах, посвященных взаимодействию меди с  $\text{HNO}_3$ , в основном изучена скорость реакции для узкого интервала концентраций (1...5 М) кислоты при различных режимах перемешивания. Результаты ряда исследований противоречивы. Так, в [2] показано, что скорость растворения медной пластины при вращении ее с частотой 450 об/мин в 4 М  $\text{HNO}_3$  уменьшается в 437 раз по сравнению с неподвижным образцом. Однако в [5] в сходных экспериментальных условиях показано уменьшение скорости растворения медного диска лишь в 1,5 раза. В работе [6] сделан вывод о том, что при концентрации  $\text{HNO}_3$  более 6 М скорость растворения металла практически не зависит от гидродинамических факторов. В ряде работ [2, 7] изучено влияние добавок окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ) и восстановителей ( $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) на скорость растворения меди. Показано,

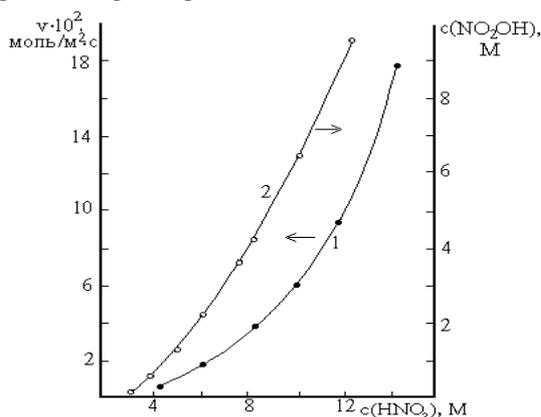
что эти вещества замедляют процесс в растворах  $\text{HNO}_3$  с низкой (4...6 М) концентрацией. Есть указания, что на скорость взаимодействия меди с  $\text{HNO}_3$  оказывает влияние насыщение раствора монооксидом азота [8], введение в раствор нитритов [2]. В работах [2, 5, 7] указывается, что процесс имеет автокаталитический характер. В целом, анализ литературы показывает, что единого взгляда на механизм взаимодействия меди (а также и других металлов) с азотной кислотой нет до сих пор.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики процесса растворения меди в азотной кислоте и количественного определения продуктов ее восстановления.

Кинетику растворения меди в растворах 4,0...14,8 М  $\text{HNO}_3$  изучали гравиметрическим методом. В эксперименте использовали пластины из электролитической меди площадью 24...29  $\text{cm}^2$  и толщиной 0,2 мм, в каждой из них просверливали отверстие диаметром 2 мм. Площадь торцов пластин не учитывали. Пластины шлифовали мелкой наждачной бумагой, несколько секунд травили в 12 М растворе  $\text{HNO}_3$  и промывали последовательно в воде и спирте. При помощи стеклянного крючка медную пластину помещали в предварительно термостатированный раствор  $\text{HNO}_3$  определенной концентрации объемом 200 мл. По истечении заданного интервала времени пластину вынимали из раствора, промывали в дистиллированной воде, сушили и взвешивали. В каждом опыте использовали новую пластину и свежеприготовленный раствор  $\text{HNO}_3$ . Все опыты повторяли трижды. По изменению массы пластины рассчитывали среднюю скорость растворения металла.

Зависимость скорости растворения меди от концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворах при 20 °С представлена на рис. 1 (кривая 1). Установлено, что порядок реакции по общей концентрации  $\text{HNO}_3$  равен двум. При изучении кинетики процесса найдено, что в 4...8 М растворах  $\text{HNO}_3$  наблюдается период индукции, в течение которого растворения меди не происходит: в 4 М  $\text{HNO}_3$  – около 100 с, в 6 М – около 15 с, в 8 М – 5 с. При перемешивании растворов 6 и 12 М  $\text{HNO}_3$  при помощи магнитной мешалки выявлено снижение скорости процесса от 0,015 до 0,010 моль/ $\text{m}^2\cdot\text{c}$  в 6 М кислоте и от 0,089 до 0,083 моль/ $\text{m}^2\cdot\text{c}$  в 12 М  $\text{HNO}_3$ . При нанесении капель  $\text{HNO}_3$  на отполированную поверхность меди по методике [9] обнаружено,

что при соприкосновении с раствором медь быстро окисляется до  $\text{CuO}$ . При проведении процесса в неизотермических условиях скорость реакции резко увеличивается за счет значительного теплового эффекта. При этом реакционный раствор в ходе процесса нагревается до  $95\text{...}100^\circ\text{C}$ . Вероятно, что в этих условиях процесс переходит в стадию, аналогичную тепловому взрыву. На поверхности меди визуально наблюдается образование  $\text{NO}_2$ , чего не происходит при относительно низких температурах ( $20\text{...}40^\circ\text{C}$ ) в термостатированных растворах.

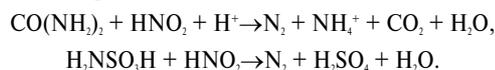


**Рис. 1.** Зависимость скорости растворения меди (1) и концентрации недиссоциированных молекул  $\text{NO}_2\text{OH}$  (2) от общей концентрации  $\text{HNO}_3$

Известно, что при концентрации  $\text{HNO}_3$  4 М и более в растворе присутствуют недиссоциированные молекулы  $\text{NO}_2\text{OH}$  [10]. Между концентрацией  $\text{NO}_2\text{OH}$  и скоростью растворения меди в  $\text{HNO}_3$  существует определенная зависимость (рис. 1, кривая 2 построена по данным [10]). Порядок реакции, найденный из зависимости скорости реакции от концентрации  $\text{NO}_2\text{OH}$ , равен единице. Значения эффективной энергии активации процесса, найденные из зависимости скорости реакции от температуры в интервале  $25\text{...}65^\circ\text{C}$  в растворах  $\text{HNO}_3$  с концентрацией 6 и 12 М, в среднем составляют  $25$  кДж/моль ( $25\text{...}45^\circ\text{C}$ ) и  $80$  кДж/моль ( $45\text{...}65^\circ\text{C}$ ). Очевидно, что изменение величины эффективной энергии активации для разных температурных интервалов связано со сменой лимитирующей стадии механизма процесса с ростом температуры. Относительно низкая величина  $E_{\text{эф}}$  в интервале температур  $25\text{...}45^\circ\text{C}$  соответствует диффузионно-контролируемому протеканию реакции, возрастание  $E_{\text{эф}}$  в интервале температур  $45\text{...}65^\circ\text{C}$  свидетельствует о переходе к кинетически контролируемому процессу.

Для выяснения влияния промежуточных продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$  на скорость ее взаимодействия с медью нами изучено влияние добавок мочевины и сульфаминовой кислоты в 12 М раствор  $\text{HNO}_3$ . Процесс проводили без принудительного перемешивания при  $25$  и  $45^\circ\text{C}$ . Содержание добавок изменяли в интервале  $5\text{...}25$  г/л. Найдено, что при максимальном содержании добавок в растворе скорость взаимодействия меди с  $\text{HNO}_3$  снижается в среднем в

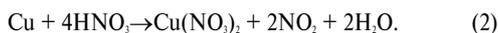
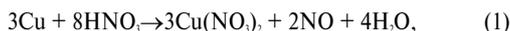
1,5 раза. Этот эффект можно объяснить удалением  $\text{HNO}_2$  из слоя раствора, граничащего с поверхностью металла, в результате селективного взаимодействия между  $\text{HNO}_2$  и веществами-добавками [11]:



Сопоставление наших результатов с литературными данными [7] показывает, что эффект снижения скорости растворения меди в присутствии мочевины в 12 М  $\text{HNO}_3$  проявляется намного слабее, чем при введении мочевины в 1...5 М растворы. Вероятно, в концентрированных растворах  $\text{HNO}_3$  происходит быстрое разложение  $\text{HNO}_2$  на оксиды ( $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ), которые в условиях проведения реакции практически не взаимодействуют с аминогруппами мочевины и сульфаминовой кислоты. Полученные данные свидетельствуют о том, что основным продуктом восстановления  $\text{HNO}_3$  в реакции с медью является  $\text{HNO}_2$ . Следовательно, индукционный период, наблюдаемый при проведении реакции в разбавленной  $\text{HNO}_3$ , соответствует времени накопления  $\text{HNO}_2$  за счет протекания гетерогенной реакции восстановления  $\text{NO}_2\text{OH}$ .

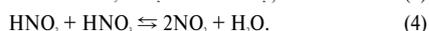
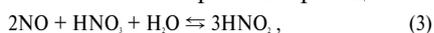
Продукты восстановления  $\text{HNO}_3$  при взаимодействии ее с медью изучали в 12,5 и 14,8 М растворах (наиболее применяемых в травильных производствах) путем определения азотсодержащих веществ в газовой фазе и реакционном растворе. Реакцию проводили в колбе Вюрца, в которую вводили раствор  $\text{HNO}_3$  и термостатировали, температуру изменяли в интервале  $20\text{...}50^\circ\text{C}$ . Массы навесок меди составляли 1...1,5 г. Объем раствора кислоты в опытах составлял 20 и 30 мл, высота раствора над навеской меди при этом изменялась в пределах  $3\text{...}5$  см. Оксиды азота из реакционного сосуда вытесняли током азота в закрытый стеклянный цилиндр вместимостью 5 л, предварительно заполненный азотом. Для контроля проскока оксидов азота к выходному крану цилиндра присоединяли поглотительный сосуд, заполненный 10 %-ным раствором  $\text{KI}$ . Вытесненные оксиды азота перемешивали с азотом в цилиндре при помощи лопастной мешалки и определяли концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  с использованием автоматического газоанализатора "Testo-33". Параллельно содержание оксидов азота в газе определяли потенциометрически с применением нитратселективного электрода [12], иодометрически [13] и спектрофотометрически с реактивом Грисса [14]. Концентрацию  $\text{HNO}_2$  в реакционном растворе после растворения меди определяли титрованием перманганатом [15]. Общую концентрацию  $\text{H}^+$  определяли титриметрически после предварительного окисления  $\text{HNO}_2$  пероксидом водорода. Остаточную концентрацию  $\text{HNO}_3$  определяли по разности между концентрациями  $\text{H}^+$  и  $\text{HNO}_2$ .

Количественное определение продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$  показало, что наблюдаемый расход  $\text{HNO}_3$  и количество выделяющихся оксидов азота не соответствует стехиометрии реакций:

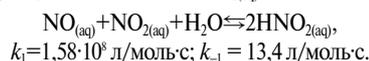


В ходе взаимодействия основная доля продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$  в условиях эксперимента приходится на  $\text{HNO}_2$ . Согласно нашим данным, наибольшее количество  $\text{HNO}_2$  (до 0,5 М) накапливается в растворах при проведении реакции при относительно низких (20...30 °С) температурах. В этих условиях в газовую фазу выделяется наименьшее количество оксидов азота ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{NO}$  и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{NO}_2$ , что составляет соответственно 30 и 4 % от стехиометрических количеств). Увеличение высоты слоя 12,5 М раствора  $\text{HNO}_3$  над образцом меди с 3 до 5 см, а следовательно, времени контакта выделяющихся оксидов азота с реакционным раствором, способствует увеличению содержания  $\text{HNO}_2$  в растворе на 45 % (мас.). С этим связано уменьшение содержания  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в газовой фазе на 5 % (мас.). Найдено, что при проведении реакции в 12,5 М  $\text{HNO}_3$  мольное соотношение  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в газовой фазе при 30 °С в среднем составляет 7:1. Соотношение количеств  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , образующихся в результате восстановления  $\text{HNO}_3$  в 14,8 М растворе в сходных условиях, изменяется в сторону увеличения доли  $\text{NO}_2$  и составляет в среднем 2:1. Установлено, что повышение концентрации  $\text{HNO}_3$  до 14,8 М также приводит к увеличению содержания  $\text{HNO}_2$  в реакционном растворе по окончании реакции. Повышение температуры 14,8 М раствора от 30 до 50 °С способствует уменьшению содержания в нем  $\text{HNO}_2$  на 18 % и одновременно увеличению оксидов азота в газе более чем в 2 раза. Таким образом, нагревание раствора способствует уменьшению содержания в нем  $\text{HNO}_2$  и одновременному увеличению доли  $\text{NO}_2$  в газе.

Обнаруженные зависимости позволяют предположить, что соотношение между количеством  $\text{HNO}_2$  в реакционном растворе и оксидами азота в газовой фазе определяется системой обратимых реакций:



О вкладе этих реакций в изучаемый процесс можно судить по их кинетическим характеристикам. Согласно данным [16], кинетика реакций с участием  $\text{HNO}_2$  и оксидов азота в водных растворах (20 °С) описывается уравнениями:



Величины констант скоростей этих реакций свидетельствуют о большой скорости образования  $\text{HNO}_2$  в водных растворах при данной температуре. Вместе с тем, наряду с образованием  $\text{HNO}_2$  может протекать и реакция ее разложения по уравнению [17]:



Эмпирическое кинетическое уравнение этой реакции [17]:

$$-\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = k \cdot \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2},$$

согласно которому скорость разложения  $\text{HNO}_2$  пропорциональна 4-й степени ее концентрации в растворе. Анализ вышеприведенных данных свидетельствует о кинетической устойчивости  $\text{HNO}_2$ , образующейся в ходе восстановления  $\text{HNO}_3$  в разбавленных растворах. Таким образом,  $\text{HNO}_2$  является обязательным компонентом окислительно-восстановительных систем  $\text{HNO}_3$ - $\text{NO}_x$ - $\text{H}_2\text{O}$ , имеющих место при взаимодействии металлов с  $\text{HNO}_3$ .

С целью выяснения причин несоответствия между опытными данными и стехиометрическими количествами расходуемых и образующихся веществ (реакции 1, 2) нами проведен расчет материального баланса по азоту. Суммарное количество азота в растворе и газовой фазе по окончании реакции вычисляется с учетом реакций (3, 4) по следующей схеме:

$$n(\text{N})=n(\text{HNO}_3)+n(\text{NO}_2)+n(\text{HNO}_2)+n(\text{NO}_2)+n(\text{NO}).$$

Расчеты по этой схеме дают 95...98 % от количества азота в исходном объеме раствора  $\text{HNO}_3$ . Этот факт позволяет утверждать, что положенные в основу расчета материального баланса схемы превращений с участием  $\text{HNO}_2$  и оксидов азота в реакционном растворе отражают реальный химизм восстановления  $\text{HNO}_3$  при взаимодействии ее с медью.

С учетом найденных закономерностей механизм реакции взаимодействия меди с азотной кислотой можно представить в виде кинетической схемы, включающей стадии на поверхности металла и в объеме реакционного раствора:

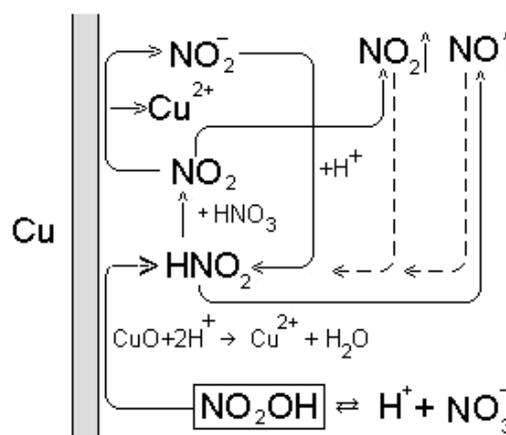
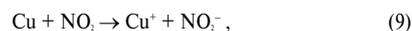
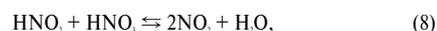
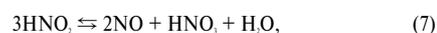
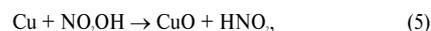


Рис. 2. Схема процесса растворения меди в азотной кислоте

Последовательность протекания этих стадий вблизи от поверхности и на поверхности металла можно представить наглядно в виде схемы (рис. 2). В качестве общих закономерностей можно сформулировать следующие. В разбавленных растворах

$\text{HNO}_3$  (менее 6 М), в которых концентрация недиссоциированных молекул  $\text{NO}_2\text{OH}$  мала, растворение меди происходит с низкой скоростью. В этих условиях процесс характеризуется значительным индукционным периодом, которому соответствуют реакции (5, 6). При этом в растворе накапливается определенное количество  $\text{HNO}_2$ , часть ее разлагается по реакции (7). Оксид азота  $\text{NO}$  частично выделяется в газовую фазу, а частично окисляется азотной кислотой в объеме реакционного раствора до  $\text{HNO}_2$ . За счет последнего процесса в объеме раствора поддерживается определенная для данных условий концентрация  $\text{HNO}_2$ . Таким образом, в разбавленных растворах (менее 6 М) при температурах 20...50 °С основными стадиями механизма являются реакции (5–7).

В растворах  $\text{HNO}_3$  с концентрацией более 6 М содержание молекул  $\text{NO}_2\text{OH}$  быстро возрастает. При проведении реакции в концентрированной кислоте  $\text{HNO}_2$  переходит в  $\text{NO}_2$  (реакция 8), который приводит к резкому росту скорости растворения меди (реакции 9, 10). Образование ионов  $\text{NO}_2^-$  в этих реакциях приводит к увеличению концентрации  $\text{HNO}_2$  в растворе (реакция 11), и, соответственно, к дальнейшему увеличению скорости растворения меди (автокатализ). Поскольку в растворах  $\text{HNO}_3$  с концентрацией более 15 М значительно уменьшается концентрация ионов  $\text{H}^+$ , растворение поверхностного слоя  $\text{CuO}$  (реакция 6) затруднено. Это, вероятно, является причиной наблюдаемого в концентрированной  $\text{HNO}_3$  (более 65 % мас.) эффекта пассивации меди [5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев В.П., Ковалева С.В., Коршунов А.В. Оксиды азота в окружающей среде и проблемы экологии. — Томск: Изд-во ТГПУ, 1998. — 117 с.
2. Бейли К. Торможение химических реакций. — М.-Л.: Госхимиздат, 1940. — 462 с.
3. Гринберг А.А., Вьюгина А.Ф. О взаимодействии азотной кислоты с магнием // Журнал неорганической химии. — 1960. — Т. 5. — № 6. — С. 1389–1390.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. Изд. 4-е. — СПб.: Лань, 2003. — 656 с.
5. Репа А.Г., Гужавина Л.М. Растворение меди в азотной кислоте // Журнал прикладной химии. — 1952. — Т. 25. — № 12. — С. 1277–1282.
6. Маллик С., Гумницкий Я.М. Механизм взаимодействия меди с азотной кислотой // Вестник Львовского политехн. ин-та. — 1987. — № 211. — С. 74–75.
7. Балезин С.А., Парфенов Г.С. О механизме растворения меди в азотной кислоте в присутствии некоторых замедлителей // Журнал прикладной химии. — 1953. — Т. 26. — № 8. — С. 795–801.
8. Гумницкий Я.М., Маллик С. О роли газообразной фазы в кинетике взаимодействия меди с азотной кислотой // Украинский химический журнал. — 1989. — Т. 55. — № 5. — С. 473–476.
9. Маттсон Э. Электрохимическая коррозия / Пер. со шведск. — М.: Металлургия, 1991. — 158 с.
10. Окнин И. Исследование катодного процесса в растворах азотной кислоты и в системе  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  // Журнал прикладной химии. — 1951. — Т. 24. — № 2. — С. 167–178.
11. Гладышев В.П., Ковалева С.В., Коршунов А.В. Реакции репропорционирования соединений азота в водных растворах // Журнал общей химии. — 2000. — Т. 70. — Вып. 9. — С. 1342–1345.
12. Сидоркин В.Т., Ракитина Н.И., Книга А.А., Кулев В.Н. Применение нитратселективных электродов для измерения концентрации оксидов азота в дымовых газах // Теплоэнергетика. — 1992. — № 2. — С. 75–77.
13. Клещев Н.Ф., Костыркина Т.Д., Бескова Г.С., Моргунова Е.Т. Определение  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в нитрозных газах производства аммиачной селитры // Аналитический контроль в основной химической промышленности. — М.: Химия, 1992. — 272 с.
14. Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха. — Л.: Химия, 1976. — 328 с.
15. Кольгтоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Д. Объемный анализ. Т. 3. Методы окисления-восстановления. — М.: Госхимиздат, 1961. — 840 с.
16. Park J.Y., Leen Y.N. Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution // J. Phys. Chem. — 1988. — V. 92. — № 12. — P. 6264–6302.
17. Abel E., Schmid H., Babad S. Kinetik der Salpeterminerzsaure. 5. Kinetik der Salpeterminerzsaure — Stickoxyd — Reaktion // J. Phys. Chem. — 1928. — В. 136. — S. 419–436.

#### Выводы

1. Установлены кинетические порядки реакции взаимодействия  $\text{HNO}_3$  с медью по общей концентрации кислоты и концентрации ее недиссоциированной формы  $\text{NO}_2\text{OH}$ , равные двум и единице соответственно. Найдено, что перемешивание раствора  $\text{HNO}_3$  и введение в него мочевины и сульфаминовой кислоты замедляет процесс растворения меди. По зависимости эффективной энергии активации процесса от температуры сделан вывод о смене лимитирующей стадии механизма реакции в разных температурных интервалах.
2. По результатам количественного определения продуктов восстановления азотной кислоты в ходе ее взаимодействия с медью установлено, что при температурах 20...30 °С продукты восстановления в основном накапливаются в реакционном растворе в виде  $\text{HNO}_2$ . Повышение температуры и концентрации  $\text{HNO}_3$  приводит к разложению  $\text{HNO}_2$  и увеличению доли  $\text{NO}_2$  в газе. Предложены схемы взаимного превращения продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$  в реакционном растворе, подтвержденные расчетом материального баланса по азоту.
3. Предложена схема механизма реакции взаимодействия меди с  $\text{HNO}_3$ , согласующаяся с кинетическими порядками реакции по кислоте и результатами количественного определения продуктов ее восстановления.