



## СЛОЖНЫЕ ВОПРОСЫ ШКОЛЬНОГО КУРСА ХИМИИ: ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Василий А. Красницкий

*Белорусский государственный университет, Минск*

**Абстракт.** Тема «Взаимодействие азотной кислоты с металлами» относится к наиболее сложным темам школьного курса химии. Основная проблема, с которой сталкиваются ученики, заключается в выборе наиболее вероятных продуктов реакций. В школьных учебниках этот сложный вопрос излагается поверхностно, на уровне запоминания лишь некоторых простейших закономерностей. В данной статье приведено подробное и систематизированное изложение фактического материала по данной теме и рассмотрены механизмы реакций. На основе этого сформулированы важнейшие закономерности восстановления азотной кислоты металлами и составлена таблица для определения наиболее вероятных продуктов указанных процессов. Данная статья будет полезной не только для учеников и студентов, но и для преподавателей и может быть использована для систематизации знаний по данной теме при углубленном изучении химии и при подготовке к экзаменам.

**Ключевые слова.** Азотная кислота, окислительные свойства, продукты восстановления, механизмы реакций.

### Введение

Стехиометрические уравнения реакций, отражающие лишь химический состав реагентов и продуктов и количественные соотношения между ними, лишены информации о механизмах реакций, т.е. о том, взаимодействие каких реальных частиц и в какой последовательности приводит к образованию конечных веществ.

В школьном курсе химии механизмы химических реакций изучают лишь в общих чертах. Перед учителем стоит задача не только доходчиво объяснить их суть, но и показать практическую значимость их изучения – знание механизмов позволяет грамотно управлять сложными химическими реакциями. При этом целесообразно показать ученикам, как конкретно изменяются направления протекания некоторых реакций при изменении условий их проведения.

Наглядным примером таких сложных реакций являются окислительно-восстановительные процессы взаимодействия азотной кислоты с металлами, тем более, что они часто фигурируют в заданиях по определению наиболее вероятных продуктов и расстановке коэффициентов в уравнениях соответствующих реакций.

Азотная кислота, полученная впервые в чистом виде более 300 лет назад, и сегодня продолжает оставаться предметом изучения, споров и дискуссий. Она по праву относится к интереснейшим веществам, тая в себе еще много интересного и удивляя разнообразием своих свойств. Круг веществ, с которыми она взаимодействует, необычайно широк – это большинство простых и множество сложных веществ самой различной природы. В реакциях с ними азотная кислота очень часто проявляет двойственную реакционную способность, выступая одновременно и в роли сильной кислоты, и в роли типичного окислителя. Наиболее ярко эта ее химическая особенность проявляется при взаимодействии с металлами.

### Общая характеристика окислительных свойств $\text{HNO}_3$ в реакциях с металлами

Возможность взаимодействия азотной кислоты с металлами определяется совокупным влиянием трех факторов: химической активности металлов, концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворах и их температуры. Так, например, химически инертные металлы – золото, платина, родий, иридий, тантал и ниобий ни при каких условиях не взаимодействуют с азотной кислотой любой концентрации. Малоактивные металлы – медь, серебро, ртуть, палладий, легко растворяющиеся на холоду в безводной  $\text{HNO}_3$  и в

ее концентрированных растворах, лишь при нагревании взаимодействуют с разбавленной кислотой и не растворяются даже при нагревании в очень разбавленных ее растворах. В то же время химически более активные металлы, например, кальций, магний, цинк, бериллий, алюминий, марганец, железо, кобальт и др. реагируют с азотной в широком диапазоне ее концентраций независимо от температуры растворов<sup>1</sup>.

Азотная кислота, содержащая атомы азота в степени окисления, равной +5, в реакциях с металлами восстанавливается до различных соединений азота с более низкой степенью его окисления – оксидов  $N^{+4}O_2$ ,  $N^{+2}O$ ,  $N^+O$ , азота  $N^0$  нитрата аммония  $N^{-3}H_4NO_3$ . Состав продуктов восстановления азотной кислоты зависит, прежде всего, от ее концентрации в растворе. Только в очень 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.

При этом чем меньше концентрация кислоты в растворе, тем ниже степень окисления азота в продуктах ее восстановления.

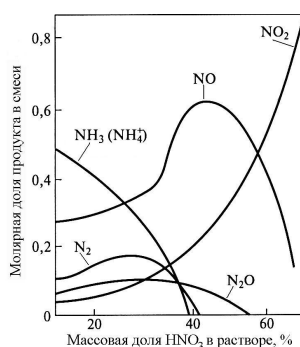
Химическая активность металлов также оказывает влияние на состав продуктов восстановления  $HNO_3$ : чем выше активность металла, тем ниже степень окисления азота в продукте восстановления кислоты.

Необходимо помнить, что при взаимодействии металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений (ЭРН) левее H, с азотной кислотой в зависимости от ее концентрации могут образоваться соединения азота, в которых степень его окисления изменяется от -3 до +4, т. е. аммиак, азот или его оксиды. В то же время металлы, расположенные в ЭРН правее H, 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 образованию нескольких продуктов ее восстановления. Например, в результате растворения железа в азотной кислоте образуется смесь соединений азота, начиная от нитрата аммония и заканчивая оксидом азота (IV) (рис. 1).

---

<sup>1</sup> Металлы Ca, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Bi и некоторые другие в очень концентрированных растворах  $HNO_3$  пассивируются.



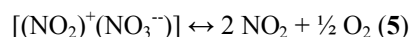
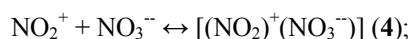
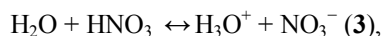
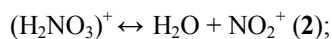
**кислоты железом от ее массовой доли в растворе.**

С учетом вышесказанного процесс взаимодействия металла с азотной кислотой почти никогда нельзя выразить в виде одного химического уравнения. Его можно представить только в виде совокупности нескольких уравнений, каждому из которых соответствует один продукт восстановления кислоты.

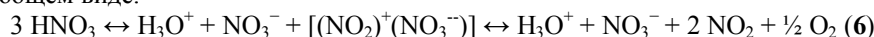
**Рис. 1. Зависимость состава смесей продуктов восстановления азотной Концентрационная классификация растворов HNO<sub>3</sub> и природа содержащихся в них частиц**

В зависимости от значений массовой доли HNO<sub>3</sub> в растворах их принято подразделять на *очень концентрированные* (80 % и выше), *концентрированные* (45–75 %), *разбавленные* (10–40 %) и *очень разбавленные* (5 % и ниже). Эта классификация основана на результатах изучения характера взаимодействия HNO<sub>3</sub> с металлами и состава образующихся продуктов ее восстановления.

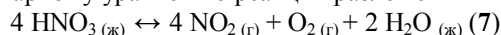
В чистой 100%-й азотной кислоте при комнатной температуре устанавливаются следующие динамические равновесия:



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<sub>2</sub>, что соответствует суммарному уравнению реакции разложения HNO<sub>3</sub>:



Эти же равновесные процессы протекают в *очень концентрированных* и *концентрированных* растворах, но по мере их разбавления содержание молекул HNO<sub>3</sub> уменьшается, вследствие чего равновесие **3** смещаются вправо, а все остальные равновесные процессы постепенно угасают. Поэтому содержание молекул NO<sub>2</sub> в растворах азотной кислоты (при комнатной температуре) постепенно уменьшается и при массовой доле HNO<sub>3</sub>, составляющей 43 %, оно оказывается равным 0.

В *разбавленных* растворах HNO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

**Окислительные свойства азотной кислоты в очень концентрированных и концентрированных растворах**

Азотная кислота является термодинамически не очень устойчивым соединением: стандартное изменение энергии Гиббса реакции **7** составляет –54,7 кДж. Небольшое

значение  $\Delta_r G_{298}^{\circ}$  свидетельствует о сильной зависимости положения равновесия в данной системе от внешних условий.

Разложение азотной кислоты по уравнению 7 усиливается при увеличении ее концентрации в растворе, при нагревании и облучении. Некоторое количество образующегося при этом оксида азота(IV) вследствие полярности его молекул 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 выделяется из раствора. Именно с образованием кислорода часто ошибочно связывают сильную окисляющую способность безводной азотной кислоты и ее концентрированных растворов. Не вызывает сомнений, что выделяющийся кислород участвует в процессах окисления. Однако уже давно доказано, что главным, истинным окислителем в реакциях с участием  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$  проявляет окислительные свойства за счет катионов нитрония  $\text{NO}_2^+$ , 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  $\text{NO}_2^+$ , но *полностью очищенные* от оксида азота(IV)<sup>2</sup>, 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  $\text{NO}_2$ , моментально и бурно (иногда со взрывом и воспламенением) окисляет эти восстановители. Реакции с участием азотной кислоты, очищенной от  $\text{NO}_2$ , начинаются лишь по прошествии определенного интервала времени – так называемого *индукционного периода*, на протяжении которого в системе накапливается необходимое для начала реакции количество оксида азота(IV) за счет разложения  $\text{HNO}_3$ . Индукционный период можно сократить введением извне в очищенную кислоту небольших количеств готового  $\text{NO}_2$  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.



<sup>2</sup> Для удаления  $\text{NO}_2$  из растворов  $\text{HNO}_3$  используют карбамид  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  или сульфаминовую кислоту  $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{OH}$ .

**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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{NO}_2$  и кислорода  $\text{O}_2$ :

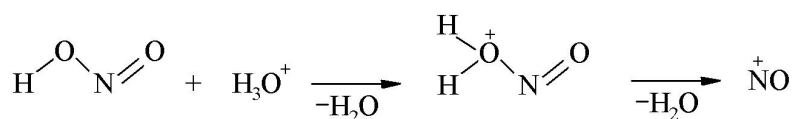


3. Молекулы  $\text{NO}_2$  в момент контакта с металлом присоединяют по одному электрону и превращаются в нитрит-анионы:  $\text{NO}_2 + 1e^- = \text{NO}_2^-$ .

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

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

Катионы нитрозония, соединяясь с нитрит-анионами, образуют неустойчивые



молекулы оксида азота(III)  $\text{N}_2\text{O}_3$ , находящиеся в равновесии с ионными парами  $[(\text{NO})^+(\text{NO}_2)^-]$ .

6. Ионные пары  $[(\text{NO})^+(\text{NO}_2)^-]$  в результате одноэлектронного переноса от аниона к катиону превращаются в молекулы  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ .

7. Молекулы  $\text{NO}$ , соединяясь с кислородом, образовавшимся при разложении ионных пар  $[(\text{NO}_2)^+(\text{NO}_3)^-]$ , превращаются в молекулы  $\text{NO}_2$ .

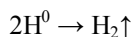
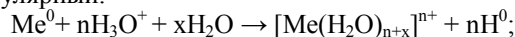
Таким образом, оксид азота (IV) образуется в результате протекания трех последовательных процессов – разложения ионных пар  $[(\text{NO}_2)^+(\text{NO}_3)^-]$ ,  $[(\text{NO})^+(\text{NO}_2)^-]$  и окисления оксида азота (II). В начальный момент реакции образующийся в малых количествах  $\text{NO}_2$  не успевает выделиться из раствора, так как полностью восстанавливается до  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NO}$ . Они образуют новые количества  $\text{NO}_2$ , который снова восстанавливается. Такая циклическая последовательность превращений с участием оксида азота(IV) в ходе взаимодействия многократно повторяется и сам процесс поэтому является *циклическим*. При этом, как видно из рис. 1, окисление  $\text{NO}$  кислородом, образующимся из азотной кислоты, способствует ее дальнейшему распаду. Поскольку оба эти связанные друг с другом процесса сопровождаются образованием  $\text{NO}_2$ , его содержание в системе быстро увеличивается. Часть образующегося оксида азота(IV) вследствие ограниченной его растворимости в азотнокислых растворах выделяется из них в виде «бурого газа», а остающееся в растворе количество участвует в циклических процессах, скорость которых резко возрастает вследствие увеличения концентрации  $\text{NO}_2$ . Поэтому реакции с участием концентрированных растворов азотной кислоты являются самоускоряющимися или *автокаталитическими*. Это часто проявляется при взаимодействии  $\text{HNO}_3$  с сильными восстановителями – мелкодисперсными металлами, фосфором, иодидами, сульфидами и т.д. В результате автокатализа реакция ускоряется настолько, что происходит взрыв или воспламенение.

**Окислительные свойства азотной кислоты в очень разбавленных растворах**

По мере уменьшения концентрации азотной кислоты содержание ее недиссоциированных молекул в растворах резко уменьшается и возрастает доля ионов

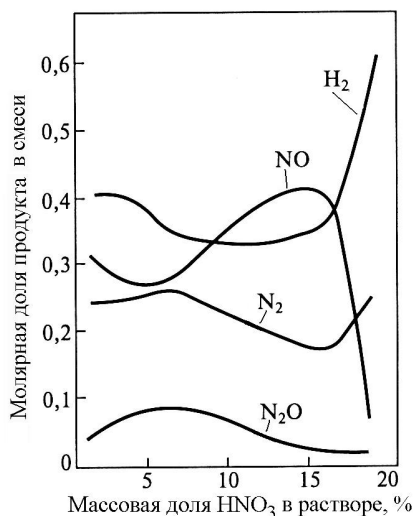
$\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  в растворах с концентрацией 2,1 моль/дм<sup>3</sup> и ниже азотная кислота находится исключительно в виде ионов, поэтому ее окислительные свойства в таких растворах определяются совокупностью окислительных свойств катионов гидроксония и нитрат-анионов.

Общеизвестно, что в водных растворах ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 (ЭРН) левее водорода, способны вытеснять  $\text{H}_2$  из разбавленных и очень разбавленных растворов азотной кислоты, содержащих катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Однако в большинстве учебников неорганической химии утверждается, что при взаимодействии азотной кислоты с металлами водород, как правило, не выделяется. Следует уточнить, что это утверждение справедливо только в случаях взаимодействия металлов с *очень концентрированными и концентрированными* растворами  $\text{HNO}_3$ . Если же металлы растворяются в *разбавленных и очень разбавленных* растворах азотной кислоты, то при этом всегда в смеси газообразных продуктов реакции содержится водород. Это было неоднократно подтверждено исследованиями А. Сент-Клер Девиля (1870 г) К. Монтемартини (1892 г) и А. Кемпбелла (1923 г.).

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  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ , относительное содержание которых изменяется в зависимости от массовой доли кислоты и мольного соотношения реагентов (рис.3). Образование водорода при взаимодействии магния с растворами  $\text{HNO}_3$  А. А. Гринберг даже демонстрировал на лекциях по неорганической химии.

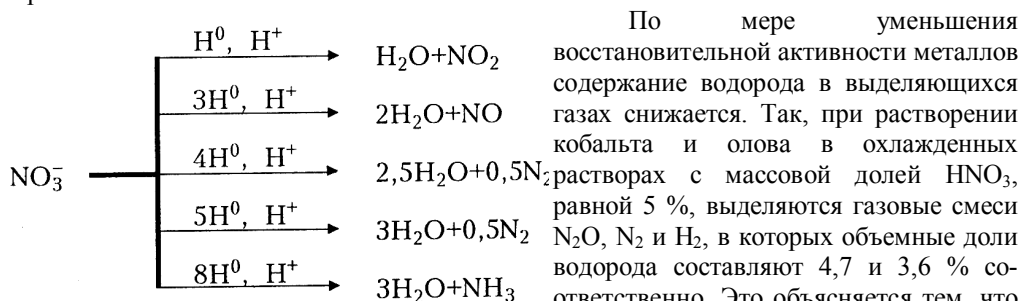


**Рис. 3. Зависимость состава смесей газообразных продуктов восстановления азотной кислоты магнием от ее массовой доли в растворе**

Таким образом, уже давно известно, что при взаимодействии металлов, расположенных в ЭРН левее  $\text{H}$ , с разбавленными растворами азотной кислоты наряду с другими газами всегда выделяется и свободный водород. Его содержание в образующихся газовых смесях определяется одновременно концентрацией кислоты и

химической активностью металла. При увеличении концентрации кислоты объем выделяющегося водорода уменьшается, но при этом увеличивается выход газообразных азотсодержащих продуктов. Этот факт свидетельствует об одновременном участии образующегося атомарного водорода в процессах рекомбинации атомов (образования молекул  $\text{H}_2$ ) и восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$  в соответствии со схемой на рис. 4.

Поскольку азотная кислота является сильным электролитом, то при увеличении ее массовой доли в растворе (до некоторого предела) увеличиваются концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Вследствие этого возрастает скорость образования атомарного водорода, а следовательно, и скорости процессов рекомбинации атомов  $\text{H}^0$  и восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$ . Однако вследствие кинетических причин скорость восстановления нитрат-анионов атомарным водородом оказывается больше скорости образования молекул  $\text{H}_2$ . Поэтому при увеличении концентрации кислоты относительное 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  $\text{HNO}_3$ , равной 5 %, выделяются газовые смеси  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ , 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  $\text{NO}_3^-$ .

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

Как правило, в результате растворения металлов, находящихся в ЭРН левее водорода, в очень разбавленных растворах азотной кислоты кроме водорода и газообразных азотсодержащих соединений образуется и нитрат аммония. Сам факт его образования свидетельствует об участии атомарного водорода в процессе восстановления. Превращение ионов  $\text{NO}_3^-$  в ионы  $\text{NH}_4^+$ , в результате которого атом азота оказывается связанным с четырьмя атомами водорода, возможно только при наличии атомарного водорода, образующегося на первой стадии взаимодействия. Если такая стадия в процессе восстановления кислоты отсутствует, то в результате его никогда не образуется соль аммония даже при использовании таких сильных восстановителей, как, например, иодоводород, сероводород и их соли, белый фосфор, углерод и другие.

Как и следовало ожидать, металлы, расположенные в ЭРН правее водорода, с очень разбавленными растворами  $\text{HNO}_3$  не реагируют, т.к. их атомы не окисляются ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Одновременное образование наряду с водородом нескольких азотсодержащих продуктов при восстановлении азотной кислоты в разбавленных растворах свидетельствует о многостадийности процесса восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$ . В целом его всегда можно представить в виде совокупности нескольких промежуточных процессов и соответствующих им уравнений. При этом, однако, следует четко представлять, что вышеприведенные схемы восстановления нитрат-анионов атомарным водородом являются всего лишь суммарными уравнениями материального баланса. Они не отражают механизма процесса, т.е. совокупности всех промежуточных его стадий.

Восстановление ионов  $\text{NO}_3^-$  атомами  $\text{H}^0$  в кислой среде протекает в несколько таких последовательных стадий с образованием целого ряда промежуточных неустойчивых соединений в соответствии со схемой на рис. 5.

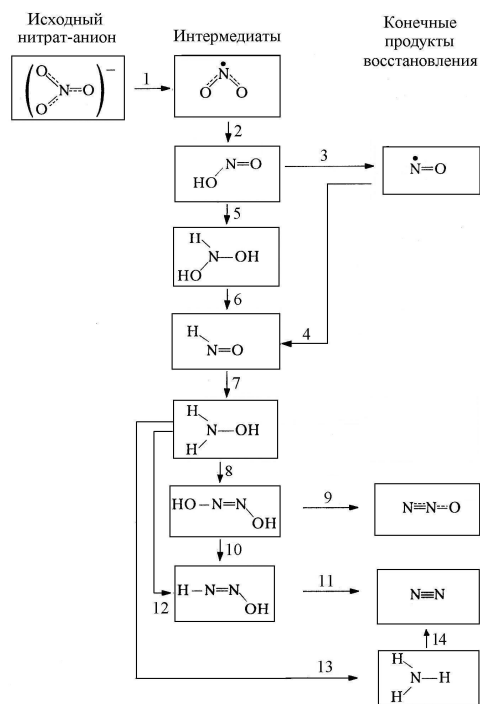
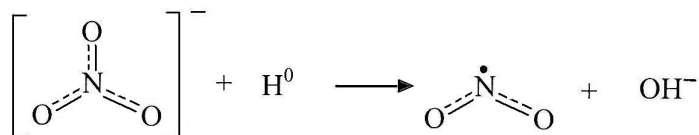
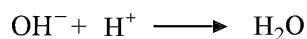


Рис. 5. Схема последовательного восстановления нитрат-анионов атомарным водородом (Механизм 2)

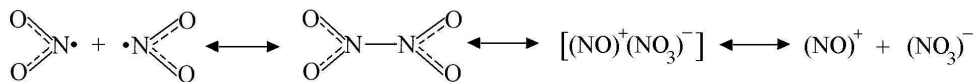
1. а) Нитрат-анионы восстанавливаются атомарным водородом с образованием молекул радикалов оксида азота(IV) и гидроксид-анионов:



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

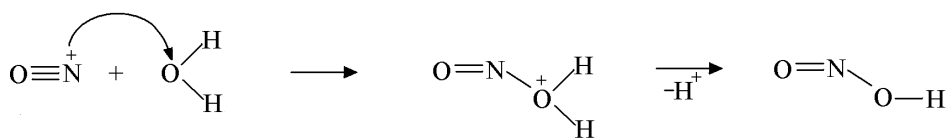


2. а) Молекулы  $\text{NO}_2$  образуют димеры  $\text{N}_2\text{O}_4$ , находящиеся в равновесии с ионными парами  $[(\text{NO})^+(\text{NO}_3)^-]$ , при диссоциации которых образуются катионы нитрозония  $\text{NO}^+$ :

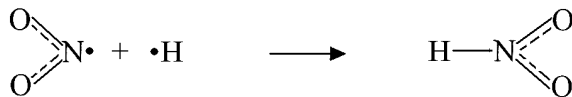


- б) Катионы нитрозония реагируют с молекулами воды, образуя молекулы азотистой кислоты:

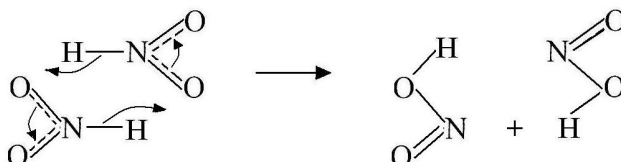




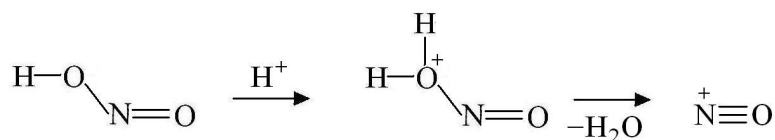
в) Молекулы  $\text{NO}_2$ , соединяясь с атомами водорода, образуют неустойчивые молекулы  $\text{H}-\text{NO}_2$ :



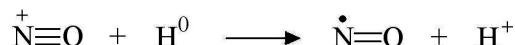
г) Молекулы  $\text{H}-\text{NO}_2$  превращающиеся в более устойчивые молекулы азотистой кислоты:



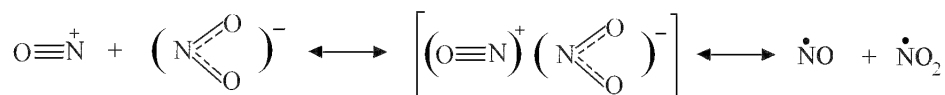
3. а) Молекулы азотистой кислоты протонируются, образуя катионы, которые отщепляют молекулы воды и превращаются в катионы нитрозония  $\text{NO}^+$ :



б) Катионы нитрозония, образовавшиеся на стадиях 2а и 3а, восстанавливаются атомарным водородом, образуя молекулы  $\text{NO}$  и катионы  $\text{H}^+$ :



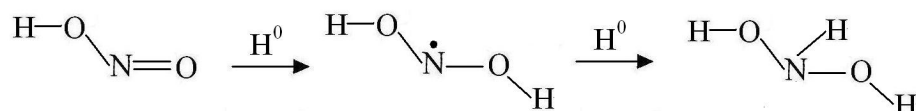
в) Катионы нитрозония также образуют с нитрит-анионами ионные пары  $[(\text{NO})^+(\text{NO}_2)^-]$ , которые в результате одноэлектронного переноса превращаются в молекулы  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ :



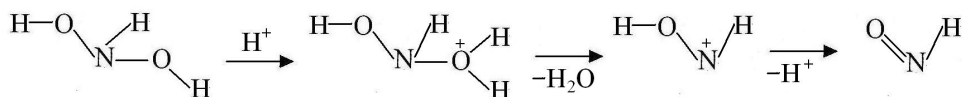
4. Молекулы  $\text{NO}$  соединяются с атомами водорода, образуя неустойчивые молекулы  $\text{HNO}$ :



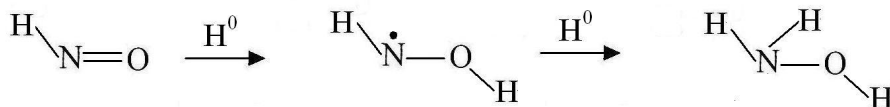
5. Молекулы азотистой кислоты восстанавливаются атомарным водородом с образованием неустойчивых молекул дигидроксиламина:



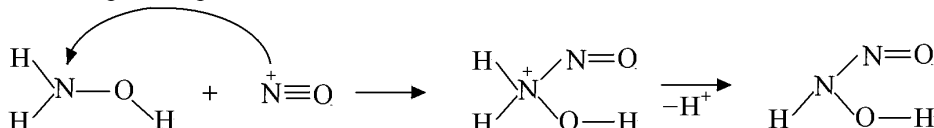
6. Молекулы дигидроксиламина протонируются; образующиеся катионы отщепляют молекулы воды и катионы водорода, образуя неустойчивые молекулы  $\text{HNO}$ :



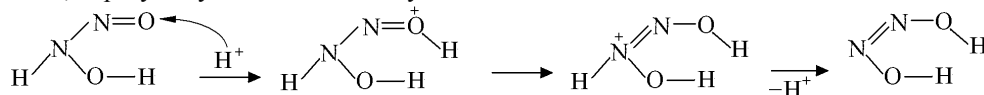
7. Молекулы HNO восстанавливаются атомарным водородом, превращаясь в молекулы гидросиламина:



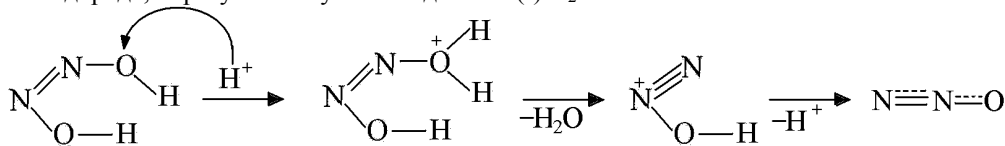
8. а) Молекулы гидросиламина реагируют с катионами нитрозония; образующиеся катионы отщепляют ионы водорода, превращаясь в неустойчивые молекулы нитрозогидросиламина:



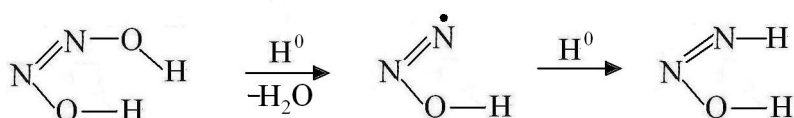
б) Молекулы нитрозогидросиламина протонируются по атому кислорода нитрозогруппы; образующиеся сложные катионы отщепляют протоны от атомов азота, образуя неустойчивые молекулы азотноватистой кислоты  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ :



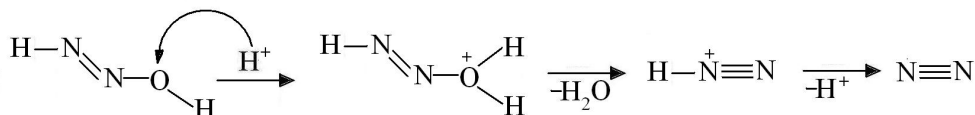
9. Молекулы азотноватистой кислоты протонируются по атомам кислорода одной из гидроксигрупп; образующиеся катионы отщепляют молекулы воды и катионы водорода, образуя молекулы оксида азота(I)  $\text{N}_2\text{O}$ :

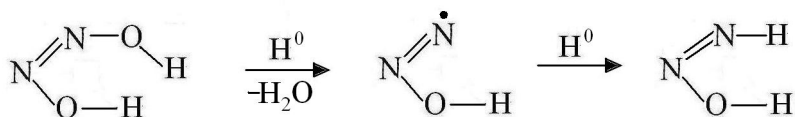


10. Молекулы азотноватистой кислоты восстанавливаются атомарным водородом, образуя неустойчивые молекулы  $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ :

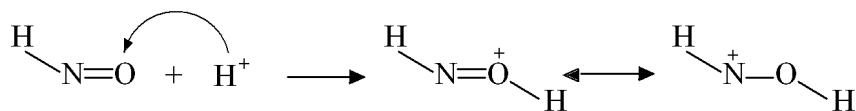


10. Молекулы  $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$  протонируются по атомам кислорода; образующиеся катионы отщепляют молекулы воды и катионы водорода, образуя молекулы азота:

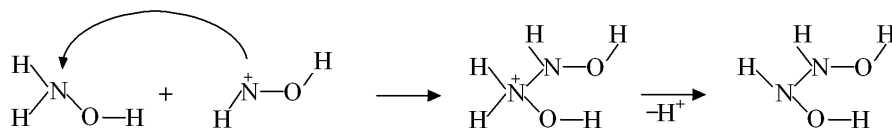




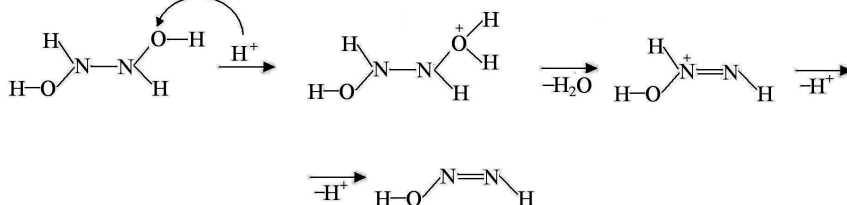
12. а) Молекулы HNO протонируются по атомам кислорода, образуя катионы:



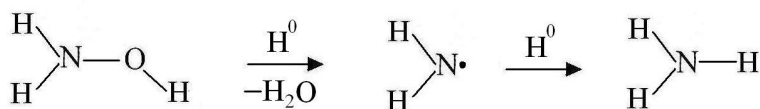
б) Образующиеся катионы реагируют с молекулами гидросиламина, образуя неустойчивые молекулы H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



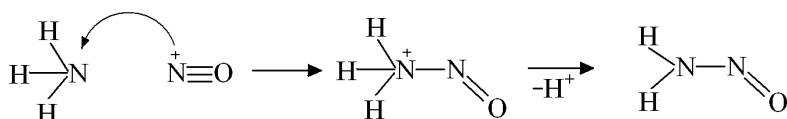
в) Молекулы H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> протонируются; образующиеся сложные катионы отщепляют молекулы воды и катионы водорода, образуя молекулы H-N=N-OH:



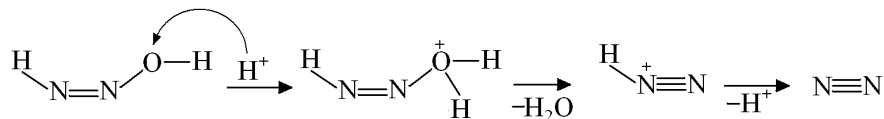
13. Молекулы гидросиламина восстанавливаются атомарным водородом с образованием молекул аммиака:



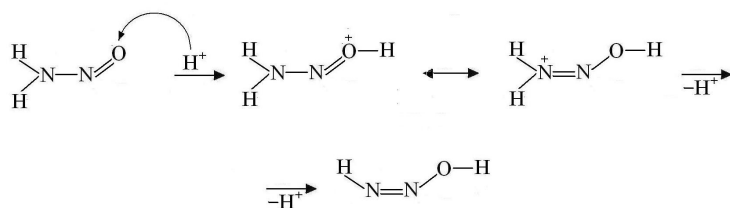
14. а) Молекулы аммиака реагируют с катионами нитрозония; образовавшиеся новые сложные катионы отщепляют катионы водорода и превращаются в молекулы нитрозамина:



б) Молекулы нитрозамина протонируются по атому кислорода; образующийся новый сложный катион отщепляет катион водорода, превращаясь в неустойчивую молекулу H-N=N-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 ее растворах определяются совокупностью окислительных свойств ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и молекул  $\text{NO}_2$ . Поэтому процессы окисления с участием таких растворов могут осуществляться в зависимости от природы металла или только по одному механизму (1 или 2), или по обоим механизмам одновременно. Металлы, расположенные в ЭРН правее водорода, взаимодействуют с такими растворами по механизму 1, а остальные металлы могут реагировать по двум механизмам.

Часто продуктом восстановления азотной кислоты в разбавленных растворах (в отличие от концентрированных и очень концентрированных) является оксид азота(II). Он образуется, в зависимости от условий, по разным механизмам. При протекании процесса по механизму 1 оксид  $\text{NO}$  не успевает полностью окислиться в растворе кислородом, образующимся в недостаточном для этого количестве из азотной кислоты вследствие невысокой ее концентрации. Поэтому 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 образующийся оксид  $\text{NO}$  лишь частично восстанавливается в растворе атомарным водородом, который образуется в небольшом количестве вследствие невысокой концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Часть оксида азота(II), не успевшая восстановиться в растворе, выделяется из него и, как в предыдущем случае, полностью окисляется на воздухе до оксида азота(IV).

Следует обратить внимание, что в рассмотренных случаях оксид азота(IV) является продуктом окисления оксида азота(II) вне растворов, вследствие чего не может считаться прямым продуктом восстановления азотной кислоты. При проведении реакций в инертной атмосфере, исключающей возможность окисления кислородом воздуха, оксид азота(II) выделяется из растворов в виде бесцветного газа.

### Заключение

Таким образом, важнейшее свойство азотной кислоты – ее окисляющее действие – проявляется в большом количестве реакций взаимодействия с простыми и сложными веществами. Процессы восстановления  $\text{HNO}_3$  протекают, в зависимости от условий, по разным механизмам, но при этом никогда не происходит непосредственный переход электронов от атомов восстановителей к атомам азота в молекулах кислоты или в ее анионах. Восстановление осуществляется посредством большого количества последовательных и параллельных реакций, в результате которых образуется множество неустойчивых промежуточных соединений.

Изучение механизмов химических реакций имеет не только научное, но и большое прикладное значение. Знание промежуточных стадий процесса и свойств интермедиатов

дает возможность управлять его протеканием, регулировать характер взаимодействия. Это особенно важно в технологическом плане. Например, можно ослабить или вовсе свести к минимуму окислительное действие азотной кислоты в концентрированных и очень концентрированных ее растворах добавлением небольших количеств карбамида или сульфаминовой кислоты и играющих роль ингибиторов окисления. Они нейтрализуют окисляющий агент – оксид азота(IV), образующийся на одной из промежуточных стадий восстановления  $\text{HNO}_3$ , и процесс окисления становится вообще невозможным. Поэтому в присутствии вышеуказанных веществ азотная кислота оказывает не окисляющее, а нитрующее действие.

Зная механизмы взаимодействия металлов с азотной кислотой можно управлять этим процессом с целью получения определенных продуктов. Если металлы, проявляющие в своих соединениях разные степени окисления, находятся в ЭРН левее Н (Fe, Mn, Sn, Ti, Tl), то при растворении их в охлажденных очень разбавленных растворах  $\text{HNO}_3$  образуются нитраты, в которых эти металлы находятся в своих низших степенях окисления ( $\text{Fe}^{+2}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}^{+2}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sn}^{+2}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ti}^{+3}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Tl}^+(\text{NO}_3)$ ). В данном случае взаимодействие сопровождается образованием на первой стадии атомарного водорода, в присутствии которого более глубокое окисление ионов металлов невозможно. В реакциях с участием высококонцентрированных растворов  $\text{HNO}_3$  стадия образования атомарного водорода отсутствует и вследствие этого образуются соединения металлов с более высокими степенями их окисления ( $\text{Fe}^{+3}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sn}^{+4}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ ).

Обобщенные сведения о составе наиболее вероятных азотсодержащих продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$  в ее растворах представлены в таблице 1.

Материал данной статьи может быть использован учителями средних школ, лицеев, гимназий при подготовке к занятиям. Он окажется полезным также для старшеклассников и студентов, углубленно изучающих неорганическую химию.

**Таблица 1. Состав продуктов восстановления азотной кислоты металлами**

Me и( $\text{HNO}_3$ ), %	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.
	Активные	Средней активности	Малоактивные	Благородные
Больше 80 % (Очень конц. р-ры)	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2$	—
40 % – 75 % (Конц. р-ры)	$\text{N}_2\text{O}$	NO	$\text{NO}_2$	—
10 % -- 35 % (Разбавл. р-ры)	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	NO	—
Меньше 5 % (Оч. разбавл. р-ры)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{N}_2$	—	—

\* Металлы, пассивирующиеся в очень концентрированных растворах азотной кислоты.

## Литература

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.

## Summary

### COMPLEX PROBLEMS OF THE SCHOOL CHEMISTRY COURSE: OXIDATIVE QUALITIES OF HYDROGEN NITRATE

V.A. Krasitski

The theme "Hydrogen nitrate interaction with metals" is one of the most difficult due to the school Chemistry course. The schoolboy main problem concerns the selection of the most probable reaction products. This complex problem is described in the pupil-books superficially, due to the level of the simple law learning. The detailed and systematized material in fact on this theme and the reaction mechanism are considered in this article. The general law of the hydrogen nitrate reduction by metals is formulated on this base, and the tables to determinate the most probable products of these processes are represented. This article is very useful for pupils and students, and for lectures and young people, it may be used to systematize knowledge due to this theme during the deep Chemistry studying process and to prepare for the examinations.

**Key words:** Hydrogen nitrate, oxidative qualities, reduction products, reaction mechanism.



#### V.A. Krasitski

Старший преподаватель кафедры общей химии Белорусского государственного университета.

Домашний адрес: ул. Кропоткина 51-97, г. Минск-2, 220002, Беларусь.

Рабочий адрес: ул. Ленинградская, 14, г. Минск-50, 220050, Беларусь.

Тел. моб.: +375296513142; Тел. дом.:+375172377095; Тел. раб.: +375172008108.

E-mail: [vkras64@mail.ru](mailto:vkras64@mail.ru)