

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. БАЛЕЗИН и Г. С. ПАРФЕНОВ

**О ТОРМОЖЕНИИ РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 10 V 1952)

В 1744 г. М. В. Ломоносов <sup>(1)</sup> в диссертации «О действии химических растворителей вообще» впервые описал опыты по растворению меди в азотной кислоте. Миллон <sup>(2)</sup>, а затем Диверс <sup>(3)</sup> и Велей <sup>(4)</sup> все металлы по действию их на азотную кислоту разбили на две группы: металлы первой группы (медь, серебро, висмут и ртуть), растворяясь в азотной кислоте, образуют азотистую кислоту, нитрит и воду, тогда как металлы второй группы (цинк, кадмий, магний, свинец, олово, железо и щелочные металлы) вместо азотистой кислоты образуют аммиак или гидроксилламин, или то и другое вместе. При этом они показали, что азотистая кислота, образованная в результате взаимодействия азотной кислоты с металлами первой группы, является автокатализатором.

Хеджес <sup>(5)</sup>, исследуя растворение меди в азотной кислоте, пришел к аналогичному выводу. Он утверждает, что часть образовавшейся азотной кислоты взаимодействует с окисью меди и образует зеленый нитрат меди; другая часть ее разлагается на окислы азота, выделяющиеся в виде газов.

Для торможения растворения металлов в азотной кислоте Миллон, Диверс, Велей и Хеджес вводили в последнюю такие замедлители, как мочеви́на, бертолетова соль и перекись водорода. Кешанс <sup>(6)</sup> нашел, что агрессивная деятельность азотной кислоты сильно тормозится гидрази́ном. Работы этих исследователей носили качественный и часто случайный характер.

Нами была исследована скорость растворения меди в азотной кислоте в присутствии ингибиторов и механизм их действия.

**Экспериментальная часть**

Экспериментальная часть работы была выполнена двумя методами: 1) весовым, который заключался в определении изменения веса образцов за период испытаний; 2) электрохимическим, сводившимся к снятию кривых катодной и анодной поляризации меди в исследуемых растворах.

Применявшаяся в работе азотная кислота была химически чистая, медь — электrolитическая. В качестве замедлителей испытывались: сульфид, сульфит и тиосульфат натрия, мочеви́на и тиомочеви́на, перманганат калия, бертолетова соль и перекись водорода.

Полученные результаты опытов по изучению скорости растворения меди в азотной кислоте различной концентрации при температуре  $20 \pm 1^\circ$  приведены на рис. 1 А. Из данных опытов следует, что до 3 N концентрации раствора  $\text{HNO}_3$  скорость растворения меди возрастает на незначительную величину, а с 3 N и выше скорость растворения увеличивается очень быстро.

Растворение меди в 3 N HNO<sub>3</sub> начинает сильно увеличиваться уже при температуре 30° (см. рис. 1 Б).

Для выяснения влияния перемешивания на скорость растворения меди в азотной кислоте проведена серия опытов, результаты которых

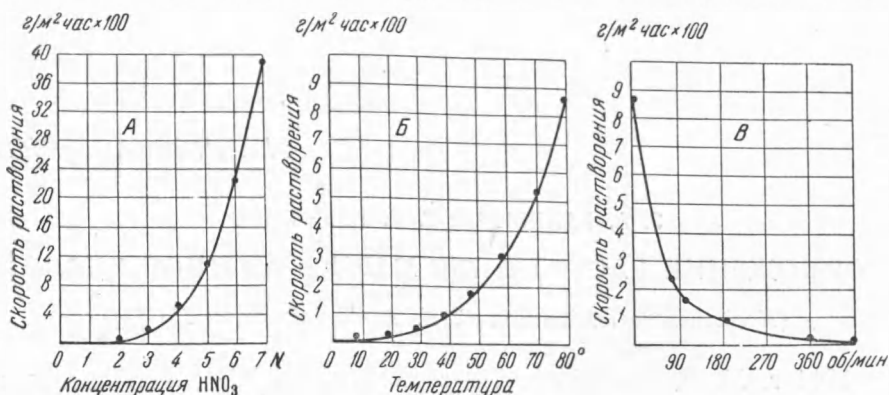


Рис. 1. Скорость растворения меди в азотной кислоте: А — при различной концентрации; Б — при различной температуре; В — при перемешивании

показаны на рис. 1 В. Из рис. 1 В следует, что скорость растворения меди с перемешиванием кислоты сильно падает.

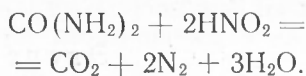
Добавление сравнительно небольших количеств неорганических соединений значительно тормозит процесс растворения. Данные опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Скорость растворения меди в HNO<sub>3</sub> с добавками неорганических соединений серы (продолжительность травления 1 час, температура 20 ± 1°)

Замедлители	Колич. замедлителя в ммол/л	Концентрация кислоты		
		3 N	4 N	5 N
		Скорость растворения в г/м в час		
Без замедлителя	0	58	420	877
Na <sub>2</sub> S	5	9,5	175	401
	10	12	150	484
	50	36	287	650
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5	38	197	584,5
	10	17	151	344
	50	2	110	282
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	3	42	782
	10	2	2	2
	50	5	8	8

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что из неорганических соединений серы наибольшее тормозящее действие оказывает гипосульфит натрия. Из азотистых соединений хорошо тормозит процесс растворения меди мочевины (см. рис. 2). Действие мочевины как замедлителя связано с разрушением HNO<sub>2</sub> в момент ее образования. Механизм разрушения мочевиной можно представить уравнением:



Поляризационные кривые (см. рис. 3) показывают, что добавка мочевины почти не смещает стационарный потенциал при анодной поляризации, но сильно увеличивает его при катодной поляризации. Таким образом мочевины действует главным образом на катодный процесс.

Тиомочевина, аналогично мочеvine, также значительно тормозит процесс растворения. Ее действие связано, так же как и действие мочевины, с разрушением появляющейся в азотной кислоте азотистой кислоты. Механизм разрушения HNO<sub>2</sub> тиомочевинной можно представить уравнением:



Результаты исследованных нами окислителей: перекиси водорода, перманганата калия и бертолетовой соли на скорость растворения меди приведены в табл. 2.

Опыты показали, что действие бертолетовой соли более эффективно и более стойко, чем действие перекиси водорода и перманганата калия.

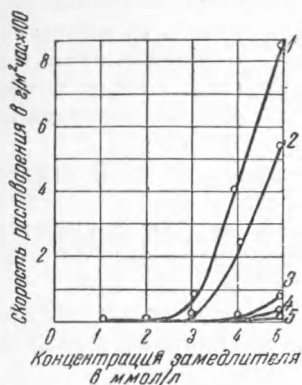


Рис. 2. Скорость растворения меди в азотной кислоте с добавкой мочевины. 1 — 3N HNO<sub>3</sub> без замедлителя; 2 — то же с 5 ммол/л мочевины; 3 — то же с 10 ммол/л; 4 — то же с 25 ммол/л; 5 — то же с 50 ммол/л

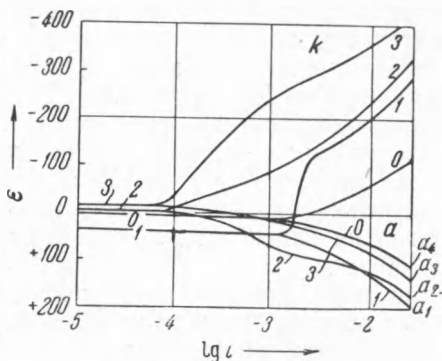


Рис. 3. Поляризационные кривые растворения меди в 3N азотной кислоте с добавлением мочевины. 0 — без замедлителя, 1 — с 1 ммол/л мочевины; 2 — с 5 ммол/л; 3 — с 10 ммол/л; *к* — катодная поляризация, *а* — анодная

Экспериментальные данные по растворению меди в чистой азотной кислоте различной концентрации показали, что при концентрациях ниже 4 N коррозия меди идет сравнительно медленно, а с 4 N раствора и выше скорость сильно возрастает. Это обуславливается тем, что с повышением концентрации увеличиваются не только кислотные, но и окислительные свойства. Явление пассивирования, характерное для железа, для меди не наблюдается. Это объясняется тем, что на меди не образуется прочной пассивирующей пленки. Образовавшаяся же при этом окись меди хорошо растворяется в HNO<sub>3</sub>.

Таблица 2

Скорость растворения меди в HNO<sub>3</sub> с добавками H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> и KClO<sub>3</sub> (продолжительность травления 1 час, температура 20 ± 1°)

Замедлители	Колич. присадки в ммол/л	Концентрация кислоты				
		1 N	2 N	3 N	4 N	5 N
		Скорость растворения в г/м <sup>2</sup> в час				
Без замедлителя	0	3	12	58	420	877
KMnO <sub>4</sub>	5	0	0	23	280	815
	10	0	0	5	170	734
	25	0	0	5	8	572
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	0	0	15	180
10		0	0	3	44	230
25		0	0	2	3	5
KClO <sub>3</sub>	5	0	0	3	50	375
	10	0	0	2	3	42
	25	0	0	2	2	3

Скорость растворения меди сильно зависит от температуры. Особенно быстрое увеличение этой скорости при температуре 30—40° связано, повидимому, с активированием азотистой кислоты при этой температуре. Наши данные вполне согласуются с выводами А. В. Сапожникова и Абея (8, 9), которые ими сделаны при изучении тех же явлений другими методами.

Понижение скорости растворения меди в азотной кислоте с увеличением скорости перемешивания последней можно объяснить следующим образом. Когда раствор находится в покое, то молекулы азотной кислоты, находящиеся в длительном контакте с поверхностью металла, начинают восстанавливаться с образованием следов азотистой кислоты; последняя, обладая автокаталитическими свойствами, ускоряет реакцию растворения меди. Когда же раствор перемешивается, то образующиеся незначительные количества азотистой кислоты уводятся в глубь раствора и, следовательно, не могут длительное время находиться в контакте с одними и теми же участками меди; поэтому они не могут проявлять свои автокаталитические свойства.

Исследования показали, что потенциал меди в азотной кислоте изменяется, главным образом, от количества содержащейся в ней азотистой кислоты: небольшое количество азотистой кислоты снижает потенциал меди на значительную и почти постоянную величину, равную примерно 700 мв.

Тормозящее действие всех исследованных нами замедлителей на скорость растворения меди в  $\text{HNO}_3$  обусловлено, главным образом, разрушением азотистой кислоты.

Поляризационные кривые растворения меди в азотной кислоте в присутствии замедлителей показывают, что понижение скорости растворения в основном связано с торможением катодного процесса.

Московский государственный педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
2 II 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Н. Меншуткин, Труды М. В. Ломоносова по физике и химии, 1936, стр. 262—275. <sup>2</sup> M. E. Millon, Ann. Chim. Phys., 6, 95, (1842). <sup>3</sup> Divers, J. Chem. Soc., 43, 465 (1883). <sup>4</sup> V. H. Velej, J. Soc. Chem. Industr., 10, 106 (1891). <sup>5</sup> E. S. Hedges, J. Chem. Soc., 531 (1930). <sup>6</sup> A. Kesans, Latvias Universitātes' Ravste kimijas fakultātes Serij, 3, 145 (1931). <sup>7</sup> F. Sommer, Ber., 48, 1915 (1926). <sup>8</sup> А. В. Сапожников, ЖРФХО, 32, 375 (1900); 33, 506 (1901). <sup>9</sup> E. A bel, H S ch m i d, Zs. phys. Chem., 132, 55 (1928); 134, 279 (1928).