ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

•	7	•	`	Г
А	. 3	l	,	ı

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Для студентов, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники»

Нижний Новгород 2012 УДК 546 ББК 24

АЗОТ: Составитель: Сибиркин А.А. Конспект лекций по курсу неорганической химии. – Нижний Новгород, 2012. – с.

Рецензент:

В методической разработке представлен программный материал, относящийся к химии азота и его соединений.

Конспект лекций предназначен для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 "Химия" и специальностям 020101 "Химия", 240306 "Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники".

Азот

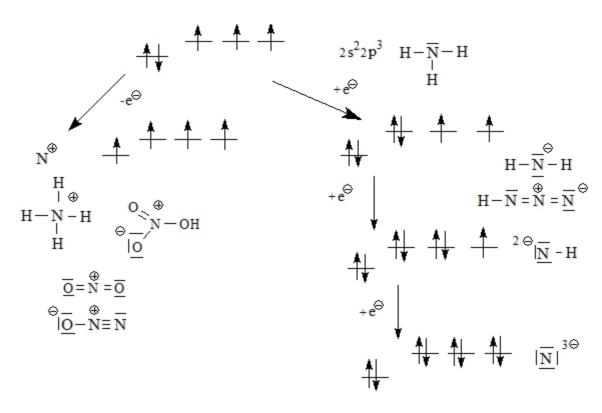
Нахождение в природе

- 1. Атмосфера в виде N₂, 78 % об.
- 2. Природные нитраты селитры.

KNO₃ NaNO₃ Ca(NO₃)₂ индийская селитра чилийская селитра

норвежская селитра, нитрокальцит

Строение атома и валентные возможности



Изотопный состав

Содержит два стабильных изотопа 14 N (99.635 %) и 15 N (0.365 %). Известны два короткоживущих изотопа 13 N и 16 N.

Простое вещество азот N_2

Получение.

- 1. Выделение из сжиженного воздуха ректификацией.
- 2. Взаимодействие соединений азота N^{+3} и N^{-3} .

$$\begin{array}{c} NH_4NO_2 \\ NH_4Cl + KNO_2 \end{array} \rightarrow N_2 + \begin{array}{c} H_2O \\ KCl + H_2O \end{array}$$

$$(NH_2)_2CO \\ NH_2SO_2OH \end{array} + HNO_2 \rightarrow N_2 + \begin{array}{c} CO_2 + H_2O \\ H_2SO_4 \end{array}$$

3.Окисление аммиака, гидразина, гидроксиламина и их производных:

$$\frac{NH_3}{N_2H_4} + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$
 (без катализатора)

$$\begin{array}{ccc} & H_2O_2 & H_2O \\ N_2H_4 + & KMnO_4 + H_2SO_4 & \rightarrow N_2 + & K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O \\ & H_6TeO_6 & Te + H_2O \end{array}$$

$$NH_2OH + FeOOH \atop Cu(OH)_2 \rightarrow N_2 + Fe(OH)_2 \atop Cu_2O + H_2O$$

4. Восстановление оксидов азота:

$$\begin{array}{ccc} N_2O & H_2 & H_2O \\ NO & + & P_4 \\ NO_2 & C & CO_2 \end{array}$$

Строение.

Двухатомная молекула. За счет тройной связи обладает исключительной прочностью и весьма малой химической активностью.

Физические свойства.

Бесцветный газ, кип. -196 °C.

Химические свойства.

1. Окислительные свойства. Проявляются в жестких условиях. Продуктом восстановления являются производные N^{-3} .

$$H_2$$
 NH_3 (кат. Pt, 400 °C)
 С графит C_2N_2 (электрич. разряд)
 N_2 + M_3 N_3 (100 °C, давление)
 N_2 + M_3 N_2 800 °C
 A_1 A_1 A_1 A_2 A_3 A_4 A_4 A_4 A_4 A_5 A_5

2. Мягкое восстановление растворами солей Cr^{2+} и V^{2+} до производных гидразина.

$$N_2+$$
 $CrCl_2 \atop VCl_2 + HCl \rightarrow N_2H_5Cl + $CrCl_3 \atop VOCl_2$$

3. Восстановительные свойства (с более электроотрицательными элементами).

Применение.

- 1. Создание инертной среды (газ-носитель в хроматографии, разбавление фтора F_2 и других активных веществ, изоляция от окисления кислородом воздуха).
 - 2. Жидкий азот хладоагент.

Cоединения N^{-3}

$$NH_3$$
 NH_4^+ $NH_2^ NH^{2-}$ N^{3-} ковалентные аммиак аммония амиды имиды имиды нитриды, например, Cl_3N

Получение.

1. Восстановление N_2 и его соединений:

2. Замещение водорода в аммиаке на металлы приводит к амидам, имидам и нитридам:

$$2\text{Li} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{Li}\text{NH}_2 + \text{H}_2,$$

 $2\text{Li}\text{NH}_2 + 2\text{Li} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2,$
 $2\text{Li}_2\text{NH} + 2\text{Li} \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N} + \text{H}_2.$

- 3. Обменные реакции.
- 3а. Действие кислот превращает вещество, расположенное в ряду

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 \leftrightarrow NH_2^- \leftrightarrow NH^{2-} \leftrightarrow N^{3-}$$

в сторону стоящего слева, действие оснований – в сторону расположенного правее.

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl,$$
 $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O,$
 $3NH_3 + FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow 3NH_4Cl + Fe(OH)_3 \downarrow.$
© 2008 – 2012 А.А.Сибиркин

ПО

3б. Взаимное превращение производных аммиака обменным реакциям. Вещества, расположенные слева в ряду

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 \leftrightarrow NH_2^- \leftrightarrow NH^{2-} \leftrightarrow N^{3-}$$

передают ионы водорода стоящим правее несоседним веществам, причем в результате образуются вещества, расположенные между ними.

$$NH_4Cl + LiNH_2 \rightarrow 2NH_3 + LiCl,$$

 $6NH_4Cl + Mg_3N_2 \rightarrow 3MgCl_2 + 8NH_3.$

Строение.

См. структурные формулы в разделе «Строение атома азота и его валентные возможности». Молекула аммиака имеет форму искаженного тетраэдра. Ион аммония представляет собой правильный тетраэдр.

Все рассматриваемые соединения азота N^{-3} можно представить как продукты присоединения одного (имид-ион), двух (амид-ион), трех (аммиак) или четырех (ион аммония) атомов водорода к нитрид-иону N^{3-} . Структурными аналогами этих соединений можно считать производные кислорода O^{-2} (оксиды, гидроксиды, воду, ион гидроксония).

Физические свойства.

Аммиак NH_3 – бесцветный газ с резким запахом. Пл. –78 °C, кип. –33 °C. Обладает высокой растворимостью в воде за счет образования водородных связей.

Соли аммония – твердые вещества, хорошо растворимые в воде, разлагающиеся при нагревании.

Амиды, имиды и нитриды – твердые вещества, реагируют с водой.

Химические свойства.

- 1. Обменные реакции весьма характерны.
- 1а. Взаимное кислотно-основное превращение соединений азота N^{-3} . Аналогично превращаются производные кислорода O^{-2} . Примеры см. получение соединений N^{-3} , раздел 3. К этому классу процессов относится гидролиз ионных амидов и нитридов.

$$NaNH_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NH_3$$
,
 $Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$.

1б. Аммиак является лигандом в аммиачных комплексах. Образование аммиачных комплексов объясняет растворимость осадков гидроксидов ряда элементов в растворе аммиака.

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$
.

1в. Замещение атомов водорода в аммиаке на другие электроположительные по отношению к азоту атомы, например, атомы углерода.

$$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O$$
 (циановодород) $CO_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$ (карбамид) $CICN + 2NH_3 \rightarrow NH_2CN + NH_4Cl$ (цианамид) $CS_2 + NH_3 \rightarrow HNCS + H_2S$ (роданистый водород) $RCH=O + NH_3 \rightarrow RCH=NH + H_2O$ (альдимин) $R_2C=O + NH_3 \rightarrow R_2C=NH + H_2O$ (кетимин)

1г. Образование амидных соединений ртути. К этим процессам относится качественная реакция на аммиак и соли аммония с реактивом Несслера — раствором тетраиодомеркурата калия $K_2[HgI_4]$ и щелочи. Образуется коричневый осадок иодида ангидрооснования Миллона:

$$\begin{array}{c} NH_3 \\ NH_4Cl \end{array} + KOH + K_2[HgI_4] \rightarrow [OHg_2NH_2]I + KI + \begin{array}{c} H_2O \\ KCl + H_2O \end{array}$$

1д. Термическое разложение солей аммония. Является обменной реакцией, если анион соли не проявляет окислительного действия.

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl,$$

 $(HN_4)_2SO_4 \rightarrow NH_3 + NH_4HSO_4,$
 $NH_4H_2PO_4 \rightarrow NH_3 + H_3PO_4.$

2. Окислительные свойства нехарактерны. За счет атома азота N^{-3} они неосуществимы, так как N^{-3} – низшая степень окисления. Окислительные свойства могут проявляться за счет атомов водорода H^{+1} преимущественно аммиаком и солями аммония. Примеры см. также получение соединений N^{-3} , раздел 2.

$$NH_3 + \frac{Li}{LiH} \rightarrow LiNH_2 + H_2$$

 $2NH_4Cl + Mg \rightarrow MgCl_2 + 2NH_3 + H_2,$
 $NaNH_2 + C \rightarrow NaCN + H_2.$

- 3. Восстановительные свойства весьма характерны.
- За. Окисление галогенами и гипогалогенитами.

$$NH_3 + {F_2 \over NaOCl}
ightarrow {NH_3 \over N_2H_4} + {NH_4F \over NaCl} (Bo3горается) \ NH_3 + {Cl_2 \over NaOCl}
ightarrow {NH_4Cl} / {NaCl} (20 °C) \ N_2H_4 + {NaCl} (100 °C) \ N_2H_4 + H_2O$$

 $NH_4Cl + 3Cl_2 \rightarrow NCl_3 + 4HCl$ (конц. раствор NH_4Cl).

Взаимодействие йода с аммиаком протекает иначе – йод диспропорционирует, азот сохраняет низшую степень окисления:

$$5NH_3 + 3I_2 \rightarrow I_3N \cdot NH_3 + 3NH_4I$$
.

Нитриды галогенов Cl_3N , $Br_3N \cdot 6NH_3$, $I_3N \cdot NH_3$ содержат атом галогена в положительной степени окисления X^{+1} . Продуктами их гидролиза являются гипогалогенит-ионы XO^- .

$$Cl_3N + H_2O \longrightarrow NH_3 + HOCl NaOCl$$

Нитриды хлора, брома и йода взрываются, образуя N_2 .

$$Cl_3N$$
 Cl_2
 $Br_3N \cdot 6NH_3 \rightarrow N_2 + HBr + NH_3$
 $I_3N \cdot NH_3$ HI

3б. Окисление до N_2 действием большинства окислителей, особенно при нагревании:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$
 (горение, без катализатора)

3в. Каталитическое окисление до NO – первая стадия в производстве азотной кислоты из аммиака:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O (800 \, ^{\circ}\text{C}, кат. - сплав Pt и Rh)$$

3г. Разложение солей аммония, если анион соли проявляет окислительные свойства, сопровождается, как правило, образованием азота.

$$\begin{array}{c} (NH_4)_2Cr_2O_7 \\ NH_4NO_2 \end{array} \rightarrow N_2 + \begin{array}{c} Cr_2O_3 + H_2O \\ H_2O \end{array}$$

Нитрат аммония при разложении образует N_2O .

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$
.

3д. Окисление ионных и металлоподобных нитридов сопровождается образованием N_2 .

$$6ZrN + 8HNO_3 + 36HF \rightarrow 6H_2ZrF_6 + 3N_2 + 8NO + 16H_2O$$
.

Применение.

Аммиак NH_3 используется в производстве минеральных удобрений, в производстве азотной кислоты и солей аммония, является хладоагентом, используется как основание в лабораторной практике.

Хлорид аммония NH_4Cl используется как флюс при пайке металлов, пригоден как удобрение.

Нитрат аммония NH_4NO_3 используется как минеральное удобрение. Его смеси с металлами, например, алюминием, являются бризантными взрывчатыми веществами.

Амид натрия NaNH₂ используется в органическом синтезе, например, как конденсирующий агент в реакциях сложноэфирной конденсации.

Фосфаты аммония $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$ являются смешанными удобрениями (содержат два питательных элемента — азот и фосфор). Их смесь (аммофос) применяется как компонент огнетушащих порошковых составов.

Cоединения N^{-2}

Гидразин и его производные

$$N_2H_4$$
 $N_2H_5^+$ $N_2H_3^-$ гидразин ион гидразиния (1+) гидразид-ион $N_2H_4\cdot H_2O$ $N_2H_6^{2+}$ гидразингидрат ион гидразиния (2+)

Получение.

1. Окисление NH₃ или мочевины гипохлоритом натрия в растворе щелочи.

$$2NH_3 + NaOCl \rightarrow NaCl + H_2O + N_2H_4$$

 $(NH_2)_2C=O + NaOCl + NaOH \rightarrow N_2H_4 + NaCl + NaHCO_3$ (kat. Mn^{2+})

Процесс окисления аммиака включает стадию образования хлорамина:

$$NH_3 + NaOCl \rightarrow NaCl + NH_2Cl + H_2O$$
, далее $NH_2Cl + NH_3 \rightarrow N_2H_4 + HCl$.

Хлороводород связывается раствором NaOH.

2. Восстановление N_2 солями Cr^{2+} или V^{2+} . Выход солей гидразиния относительно низкий.

$$N_2 + {CrCl_2 \over VCl_2} + HCl \rightarrow (N_2H_5)Cl + {CrCl_3 \over VOCl_2}$$

3. Обменные реакции.

$$\begin{array}{c} HCl \ (\text{разб.}) & N_2H_5Cl \\ N_2H_4 + & H_2SO_4 \ (\text{конц.}) \ \rightarrow & (N_2H_6)SO_4 \\ & H_2O & N_2H_4 \cdot H_2O \\ \\ (N_2H_5)_2SO_4 \\ (N_2H_6)SO_4 + & NaOH + H_2O \rightarrow N_2H_4 \cdot H_2O + Na_2SO_4 \\ \\ N_2H_4 \cdot H_2O + & \begin{matrix} NaOH \\ BaO \end{matrix} \rightarrow & N_2H_4 + & \begin{matrix} NaOH \cdot H_2O \\ Ba(OH)_2 \end{matrix} \end{array}$$

Строение.

Структурный аналог пероксида водорода и этана. Атомы азота (аналогично атомам кислорода в пероксиде водорода и углерода в этане) находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Фрагменты NH_2 в молекуле повернуты друг относительно друга.

Неподеленные электронные пары атомов азота в молекуле N_2H_4 обусловливают основные свойства этого вещества (аналогия с аммиаком NH_3).

Физические свойства.

 N_2H_4 — бесцветная жидкость, пл. 1 °C, кип. 113 °C. $N_2H_4 \cdot H_2O$ бесцветная жидкость, пл. —52 °C, кип. 120 °C. Соли гидразиния — твердые вещества, растворимые в воде.

Химические свойства.

- 1. Кислотно-основные свойства.
- 1а. Основные свойства. Подобен NH_3 . Проявляются в реакциях с кислотами. Основание более слабое, чем NH_3 . Продуктами взаимодействия гидразина с разбавленными сильными кислотами являются ионы $N_2H_5^+$, с концентрированными сильными кислотами образуется $N_2H_6^{2+}$.

$$egin{array}{lll} H_2O & N_2H_4 \cdot H_2O, \, \hbox{или} \, N_2H_5OH \\ N_2H_4 + & HCl \, (\hbox{разб.}) &
ightarrow & N_2H_5Cl \\ & H_2SO_4 \, (\hbox{конц.}) & (N_2H_6)SO_4 \end{array}$$

1б. Гидразин N_2H_4 подобно воде и аммиаку проявляет кислотные свойства по отношению к щелочным металлам.

$$2Na + 2N_2H_4 \rightarrow 2NaN_2H_3 + H_2$$
 гидразид натрия

Соли гидразиния превращаются в гидразин N_2H_4 при действии оснований, в том числе NH₃ как основания, более сильного, чем гидразин.

$$N_2H_5Cl + \begin{array}{c} NaOH \\ NH_3 \end{array} \rightarrow N_2H_4 + \begin{array}{c} NaCl \\ NH_4Cl \end{array}$$

- 2. Окислительно-восстановительные свойства.
- Восстановительные свойства. При превращается в N_2 . В молекуле N_2H_4 к этому есть предпосылки. Эта молекула содержит связь N-N, и эта одинарная связь в результате реакции станет тройной. Процесс, по-видимому, идет через стадию диимида HN=NH.

Примеры окисления гидразина в щелочной среде И нейтральной средах:

$$\begin{array}{c} & H_2O_2 & H_2O \\ KBrO_3 & KBr + H_2O \\ N_2H_4 \cdot H_2O & \\ K_2S_2O_8 + KOH \\ N_2H_4 \cdot H_2O & \\ KMnO_4 + H_2O & \\ I_2 & \\ KOH + MnO(OH)_2 \\ & \\ KOH + HI \end{array}$$

Окисление в кислой среде:

$$N_2H_5Cl + \begin{array}{c} Cl_2 \\ KBrO_3 \\ FeCl_3 \\ AgNO_3 \\ KMnO_4 + HCl \\ K_2Cr_2O_7 + HCl \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} HCl \\ Br_2 + KCl \\ FeCl_2 + HCl \\ Ag + HNO_3 + HCl \\ KCl + MnCl_2 + H_2O \\ KCl + CrCl_3 + H_2O \end{array}$$

2б. Окислительные свойства нехарактерны. Проявляются в восстановителей. присутствии сильных Продуктами восстановления являются аммиак NH₃ в щелочной среде или соли аммония NH_4^+ в кислой среде.

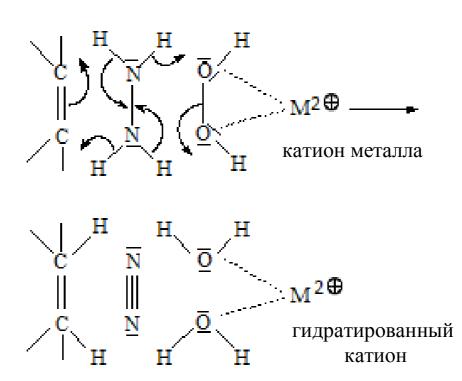
$$N_2H_4 \ N_2H_4 \cdot H_2O$$
 + $N_2H_4 \cdot H_2O$ + $N_2H_4 \cdot H_2O$ + $N_3H_3 \cdot H_3$ + $N_3H_3 \cdot$

$$N_2H_5Cl + \frac{Zn}{SnCl_2} + HCl \rightarrow NH_4Cl + \frac{ZnCl_2}{H_2[SnCl_6]}$$

2в. Внутримолекулярное окисление-восстановление и диспропорционирование протекает при термическом разложении:

$$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$$
 (400 °C, без катализатора) $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$ (200 °C, кат. Pt)

2г. Превращение алкенов >C=C< в насыщенные углеводороды.



3. Реакции конденсации с соединениями, содержащими группы –N=O или >C=O:

$$H_2\overline{N} - \overline{N} {\stackrel{H}{<}} + \overline{\underline{O}} = \overline{N} - \overline{\underline{O}}H \longrightarrow H_2\overline{N} - \overline{N} = \overline{N} - \overline{\underline{O}}H + H_2O$$

и далее

$$H_2\overline{N} - \overline{N} = \overline{N} - \overline{O}H \longrightarrow H - \overline{N} = \overline{N} = \overline{N} \xrightarrow{\Theta} + H_2O$$

азидоводородная кислота

$$H_2\overline{N} - \overline{N} \Big\langle_H^H + \overline{\underline{O}} = C \Big\langle_{R'}^R \longrightarrow H_2\overline{N} - \overline{N} = C \Big\langle_{R'}^R$$

гидразон кетона

$$H_2\overline{N} - \overline{N} = C \left\langle \begin{array}{c} R \\ R' \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} NaOH, \triangle \\ R' \end{array} + N_2$$
 алкан

Применение.

- 1. Восстановитель в лабораторной практике.
- 2. Ракетное топливо.

Соединения N⁻¹

NH₂OH гидроксиламин ион гидроксиламмония

NH₃OH⁺

Получение.

1. Метод Тафеля. Электролиз раствора HNO₃ со свинцовым катодом.

$$2HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 2NH_2OH + 3O_2.$$
 на катоде на аноде

Получающийся гидроксиламин тотчас связывается в соль – нитрат гидроксиламмония.

$$NH_2OH + HNO_3 \rightarrow (NH_3OH)NO_3$$

2. Метод Рашига. Восстановление NaNO2 сернистым газом. Для достижения необходимого соотношения числа атомов натрия и азота в продукте реакции в реакционную смесь вводят NaHSO₃.

$$NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 \rightarrow HO - N \setminus SO_2 - ONa$$
 $SO_2 - ONa$

Гидроксиламиндисульфонат натрия хорошо растворим в воде. Для отделения синтезированного производного гидроксиламина от избытка нитрита натрия и гидросульфита натрия в раствор ионы добиваются калия И осаждения гидроксиламидисульфоната калия, который далее разлагают горячей водой.

$$HON(SO_2ONa)_2 + KCl \rightarrow HON(SO_2OK)_2 \downarrow + NaCl$$

 $HON(SO_2OK)_2 + H_2O \rightarrow (HONH_3)_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$

3. Обменные реакции.

$$NH2OH+ HCl \rightarrow (NH3OH)Cl$$

$$(NH3OH)2SO4 + NaOH \rightarrow NH2OH + H2SO4$$

$$(NH3OH)NO3 + NaOH \rightarrow NH2OH + HNO3$$

4. Восстановление NO водородом в водном растворе HCl (катализатор – высокодисперсная платина).

$$2NO + 3H_2 \rightarrow 2NH_2OH$$
.

Строение.

Структурные формулы:

$$H > \overline{N} - \overline{O}H$$
 $H = \overline{N} - \overline{O}H$

Гидроксиламин подобно NH_3 проявляет основные свойства за счет электронной пары на атоме азота.

Гидроксиламин обладает электронными парами на двух атомах. Согласно преставлениям о «жестких» и молекула «МЯГКИХ» кислотах И основаниях, эта способна образовывать ковалентную СВЯЗЬ \mathbf{c} «ИЯГКИМИ» кислотамикомплексообразователями через атом азота и с «жесткими» кислотами-комплексообразователями через атомом кислорода.

Физические свойства.

Гидроксиламин NH_2OH — бесцветные кристаллы, пл. 32 °C, кип. 58 °C.

Соли NH_3OH^+ – белые растворимые в воде твердые вещества.

Химические свойства.

- 1.Обменные реакции.
- 1а. Гидроксиламин NH_2OH обладает основными свойствами за счет неподеленной электронной пары на атоме азота. Является более слабым основанием, чем NH_3 и N_2H_4 . В реакциях с кислотами образует соли гидроксиламмония.

$$NH_2OH + HCl \rightarrow (NH_3OH)Cl.$$

1б. Соли гидроксиламмония NH_3OH^+ разлагаются основаниями, в том числе аммиаком.

$$(NH_3OH)Cl + NaOH \rightarrow NH_2OH + NaCl + H_2O \rightarrow NH_4Cl$$

1в. Образование комплексов.

$$NH_2OH + PtCl_2 \rightarrow [Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$$

 $LiClO_4 \rightarrow [Li(ONH_3)_3]ClO_4$

Ион ${\rm Li}^+$ присоединяется к атому кислорода, ион ${\rm Pt}^{2+}$ – к атому азота. См. Строение ${\rm NH_2OH}$.

- 2. Окислительно-восстановительные реакции.
- 2а. Окислительные свойства. Проявляются по отношению к сильным восстановителям и приводят к получению NH_3 в щелочной среде или солей аммония NH_4^+ в кислой.

$$\begin{array}{ccc} & H_2S & NH_3 + H_2O + S \\ NH_2OH + & Na[Sn(OH)_3] + NaOH & \rightarrow & Na_2[Sn(OH)_6] \\ & Zn + NaOH & NH_3 + Na_2[Zn(OH)_4] \\ & & HI & I_2 \\ & (NH_3OH)Cl + & SO_2 & \rightarrow NH_4Cl + H_2O + & H_2SO_4 \\ & Zn + HCl & ZnCl_2 \\ \end{array}$$

2б. Восстановительные свойства. Проявляются, как правило, в щелочной среде. Продуктом окисления является преимущественно азот N_2 .

$$I_2 + KOH$$
 KI
 $NH_2OH + Cu(OH)_2 \rightarrow N_2 + H_2O + Cu_2O$
 $Fe(OH)_3$ Fe(OH)₂

2в. Сильные окислители переводят NH_2OH в N_2O :

$$NH_2OH + {NaOCl (конц.) \over Ag_2O} \longrightarrow N_2O + {NaCl \over Ag} + H_2O$$
 $(NH_3OH)Cl + NaNO_2 \longrightarrow N_2O + NaCl + 2H_2O.$

3. Реакции конденсации с соединениями, содержащими группы -N=O или >C=O.

$$H\overline{\underline{O}} - \overline{\overline{N}} \stackrel{H}{=} \overline{N} = \overline{\overline{N}} - \overline{\overline{O}}H \longrightarrow H\overline{\underline{O}} - \overline{\overline{N}} = \overline{\overline{N}} - \overline{\underline{O}}H + H_2O$$
 азотноватистая кислота $H\overline{\underline{O}} - \overline{\overline{N}} = \overline{\overline{N}} - \overline{\underline{O}}H \longrightarrow N_2O + H_2O$

$$H\overline{\underline{O}} \longrightarrow \overline{N} \stackrel{\Theta}{\Big|} \longrightarrow \overline{N} = \overline{N} \longrightarrow \overline{\underline{O}} \stackrel{\Theta}{\Big|} Na^{\oplus} + NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Na^{\oplus} \stackrel{\Theta}{\Big|} \overline{\underline{O}} \longrightarrow \overline{N} = \overline{N} \longrightarrow \overline{\underline{O}} \stackrel{\Theta}{\Big|} Na^{\oplus} + 2H_2O$$
гипонитрит натрия

$$H\overline{\underline{O}} - \overline{N} \Big\backslash_{H}^{H} + \overline{\underline{O}} = C \Big\backslash_{R'}^{R} \longrightarrow H\overline{\underline{O}} - \overline{N} = C \Big\backslash_{R'}^{R} + H_{2}O$$

$$H\overline{\underline{O}} - \overline{N} \Big\backslash_{H}^{H} + \overline{\underline{O}} = \mathbb{N} \Big\backslash_{\underline{\underline{O}}|\Theta}^{OH} \longrightarrow H\overline{\underline{O}} - \overline{N} = \mathbb{N} \Big\backslash_{\underline{\underline{O}}|\Theta}^{OH} + H_{2}O$$

$$H\overline{\underline{O}} - \overline{N} = \mathbb{N} \Big\backslash_{\underline{\underline{O}}|\Theta}^{OH} \longrightarrow N_{2}O + 1/2O_{2} + H_{2}O$$

В последней реакции выделяется атомарный кислород, который превращает азотноватую кислоту $H_2N_2O_3$ в азотистую:

$$H_2N_2O_3 + O \rightarrow 2HNO_2$$
,

так что в окончательном виде уравнение реакции можно записать в виде

$$2H_2N_2O_3 \rightarrow N_2O + 2HNO_2 + H_2O.$$

Применение.

 NH_2OH — восстановитель в лабораторной практике и фотографии.

Соединения азота N^{+2}

Оксид азота NO

Получение.

1. Восстановление HNO_3 восстановителями средней силы в растворе:

$$rac{Cu}{Hg + H_2SO_4} + HNO_3$$
 раствор $ightarrow rac{Cu(NO_3)_2}{Hg_2SO_4} + NO + H_2O$

2. Восстановление соединений N^{+3} в водном растворе.

$$NaNO_2 + HCl + \begin{array}{c} FeCl_2 \\ KI \end{array} \rightarrow NO + NaCl + \begin{array}{c} FeCl_3 \\ I_2 + KCl \end{array}$$

3. Взаимодействие простых веществ в электрической дуге.

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$
 (выше 2000 °C).

4. Каталитическое окисление NH₃. Промышленный способ получения. Первая стадия производства азотной кислоты из аммиака.

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$
 (кат. Pt + Rh, 750 °C)

Строение.

Структурная формула

$$\cdot \overline{N} = \overline{O}$$

Парамагнитная полярная молекула. Способна образовывать димер в конденсированной фазе за счет обобществления неспаренных электронов.

$$\overline{\underline{O}} = \overline{N}$$
 $\underline{\underline{O}}$ $\underline{\underline{O}}$ $\underline{\underline{O}}$ $\underline{\underline{N}} - \overline{N} \searrow \underline{\underline{O}}$ транс- конформация

Димер представляет собой плоскую нелинейную молекулу, цисоидная и трансоидная конформации которой подобны цис- и транс-изомерам бутадиена-1,3.

Физические свойства.

Бесцветный газ, пл. -163 °C, кип. -152 °C.

Химические свойства.

1. Обменные реакции нехарактерны. К ним можно отнести процесс димеризации в жидкой фазе и замещение СО в карбонилах.

$$Fe(CO)_5 + 4NO \rightarrow Fe(NO)_4 + 5CO$$
 (40 °C).

- 2. Окислительно-восстановительные превращения
- 2а. Действие сильных окислителей приводит к соединениям азота N^{+5} (в газовой фазе или растворе).

$$\begin{split} 2NO+3O_3 \ (\text{ra3}) &\rightarrow N_2O_5 + 3O_2, \\ K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 & K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 \\ NO+ & KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + H_2O + K_2SO_4 + MnSO_4 \\ & HOCl & Cl_2 \end{split}$$

2б. Окисление кислородом или концентрированной HNO_3 вначале приводит к соединениям N^{+4} , которые в избытке NO превращаются в производные N^{+3} .

$$NO + O_2 \rightarrow NO_2$$
,
 $NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3$.

2в. Окисление до соединений N^{+3} происходит при действии окислителей средней силы.

$$NO_2 + NO oup N_2O_3,$$
 $NO + NO_2 + HClO_4$ конц $Oldsymbol{H} oup H_2SO_4$ конц $Oldsymbol{H}$

2г. Восстановление до нитрозидов (производных N^{+1} , содержащих ион NO^-) протекает при действии активных металлов в жидком аммиаке.

$$NO + \frac{Na}{Ba} \rightarrow \frac{NaNO}{Ba(NO)_2}$$

При действии воды нитрозиды образуют N_2O и щелочь:

$$2NaNO + H_2O \rightarrow N_2O + 2NaOH$$
.

Нитрозид-ионы могут быть лигандами в комплексных соединениях. Они координируются, например, ионами железа. Нитрозидный смешаннолигандный комплекс получается по реакции ионов Fe^{2+} в растворе с газообразным NO .

$$Fe(H_2O)_6^{2+} + NO \rightarrow [Fe^{+3}(N^{+1}O)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O.$$

2д. Восстановление до N_2 О происходит в растворе действием сернистого ангидрида или дитионитов:

$$NO + {SO_2 + H_2O \over Na_2S_2O_4 + NaOH} \rightarrow N_2O + {H_2SO_4 \over Na_2SO_3 + H_2O}$$

2е. Восстановление до азота N_2 протекает преимущественно в газовой фазе при действии простых веществ и ряда других восстановителей:

2ж. Восстановление до NH_3OH^+ в кислых растворах солями металлов в низшей степени окисления. Структурный мотив в виде химической связи N-O сохраняется. Молекула NO дополняется атомами водорода. Аналогом этого процесса является превращение

молекулярного азота N_2 в гидразин N_2H_4 . См. химические свойства N_2 .

NO +
$$\frac{CrCl_2}{SnCl_2}$$
 + HCl \rightarrow (NH₃OH)Cl + $\frac{CrCl_3}{H_2SnCl_6}$
2NO + 3H₂ + 2HCl \rightarrow 2(NH₃OH)Cl (kat. Pt)

23. Восстановление до NH_3 и NH_4^+ происходит при действии металлов в растворах щелочей или кислот соответственно:

$$NO + Zn + \begin{array}{c} NaOH \\ HCl \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} NH_3 \\ NH_4Cl \end{array} + \begin{array}{c} Na_2[Zn(OH)_4] \\ ZnCl_2 + H_2O \end{array}$$

2и. Внутримолекулярное окисление-восстановление. По этому пути протекает термический распад на простые вещества.

2NO →
$$N_2 + O_2$$
 (800 °C, кат. BaO)

2к. Диспропорционирование в растворах концентрированных щелочей дает N_2 или N_2 O в зависимости от условий проведения реакции.

$$NO + NaOH \rightarrow \frac{N_2}{N_2O} + NaNO_2 + H_2O$$
 (расплав NaOH) (твердый NaOH, 20 °C)

2л. Диспропорционирование в газовой фазе при повышенном давлении. Движущей силой реакции согласно принципу Ле Шателье является уменьшение числа частиц в газовой фазе.

$$3NO \rightarrow N_2O + NO_2$$
.

Применение.

Промежуточный продукт в производстве HNO₃.

Соединения азота N^{+3}

Оксид азота $N_2O_3 \leftrightarrow NO + NO_2$ Азотистая кислота HNO_2 и нитриты NO_2^- Производные нитрозила NO^+

Получение.

1. Оксид N_2O_3 получается охлаждением смеси $NO + NO_2$ эквивимолярного состава. Такая смесь получается по реакциям:

$$\begin{array}{c} \text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{ средней конц.} & \text{Cu(NO}_3)_2 \\ \text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \text{ (50 \%)} & \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \begin{array}{c} \text{HAsO}_3 \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \\ (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \text{ крахмал} + \text{HNO}_3 \end{array} \qquad \qquad \begin{array}{c} \text{CO}_2 \end{array}$$

2. Азотистая кислота и нитриты получаются по обменным реакциям:

$$NaOH NaNO2 + H2O NO2 + NO + Na2CO3 \rightarrow NaNO2 + H2O + CO2 H2O HNO2 NOCl + H2O \rightarrow HCl + HNO2.$$

3. Нитриты образуются термическим разложением нитратов или их восстановлением малоактивными металлами в расплаве.

$$2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2$$

 $NaNO_3 + Pb \rightarrow NaNO_2 + PbO$

4. Производные нитрозила получают окислением NO, диспропорционированием жидкого N_2O_4 . Они образуются в смеси концентрированных азотной и соляной кислот.

$$Cl_2$$
 NOCl NO + $Br_2 \rightarrow NOBr$ O2 + H_2SO_4 NOHSO4 NOHSO4 + N_2O_4 (жидкий) + $KBr \rightarrow KNO_3 + NOBr$, HNO3 + $3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$.

Строение.

Структурная формула N₂O₃

$$\overline{Q} = \overline{N} \setminus \underset{|Q|}{\oplus N} \overline{Q}$$

Обладает длинной связью N-N, по которой идет распад на NO^+ и NO_2^- , так что N_2O_3 реагирует подобно нитриту нитрозила.

Нитрит-ион NO_2^- имеет угловую форму из-за неподеленной электронной пары на атоме азота.

$$\overline{0} - \overline{N} = \overline{0}$$

Существует две возможности присоединения нитрит-иона к катионам. К «мягким» по Пирсону кислотам (например, Ag^+) он присоединяется через атом азота, а к «жестким» кислотам (например, Na^+) — через атом кислорода.

Катион Н⁺ присоединяется двумя способами, присоединение к атому кислорода преобладает (проявляется «жесткая» природа катиона водорода). Два изомера азотистой кислоты находятся в равновесии друг с другом (таутомерия азотистой кислоты).

$$H - \overline{Q} - \overline{N} = \overline{Q}$$
 — $H - N = \overline{Q}$ Объясняет кислотные свойства HNO_2 объясняет восстановительные свойства HNO_2

Катион нитрозила NO⁺ достаточно устойчив. Его строение передают две структурные формулы.

$$\oplus \overline{N} = \overline{O} \longleftrightarrow \overline{N} \equiv \overline{O} \oplus$$

Ковалентные производные нитрозила (нитрозилгалогениды, нитрозилсерная и азотистая кислоты) содержат в своей структуре нелинейный (угловой) фрагмент:

$$\sqrt{N} = \overline{0}$$

Физические свойства.

 N_2O_3 – синяя жидкость, разлается при 5 $^{\circ}C$ с отщеплением NO.

 HNO_2 – слабая кислота, существует только в растворе.

 $NaNO_2$, KNO_2 – твердые, хорошо растворимые в воде вещества.

NOX – летучие вещества молекулярной природы.

Химические свойства.

- 1. Обменные реакции.
- 1а. N_2O_3 проявляет свойства кислотного оксида.

$$\begin{array}{ccc} & H_2O & HNO_2 \\ N_2O_3 + NaOH & \rightarrow & NaNO_2 + H_2O \\ Na_2CO_3 & NaNO_2 + CO_2 \end{array}$$

1б. Ковалентные производные нитрозила проявляют свойства галогенангидридов или смешанных ангидридов кислот:

$$NOCl + \begin{array}{c} H_2O & HNO_2 + HCl \\ NH_3 \ pactbop & NH_4NO_2 + NH_4Cl \\ NaOH & NaNO_2 + NaCl + H_2O \\ Na_2CO_3 & NaNO_2 + NaCl + CO_2 \end{array}$$

Взаимодействие с безводными ковалентными галогенидами приводит к комплексным галогенидам.

NOCl + AlCl₃
$$\rightarrow$$
 [NO⁺][AlCl₄⁻],
NOF + BF_3 \rightarrow [NO⁺][BF₄⁻]
[NO⁺][ClF₄⁻]

Гидролиз производных нитрозила приводит к смеси кислот, включающей азотистую кислоту:

$$\begin{array}{c} NOHSO_4 \\ NOClO_4 \end{array} + H_2O \rightarrow HNO_2 + \begin{array}{c} H_2SO_4 \\ HClO_4 \end{array}$$

1в. Азотистая кислота проявляет все свойства кислот:

$$HNO_2 + \frac{NaOH}{Na_2CO_3} \rightarrow NaNO_2 + \frac{H_2O}{CO_2}$$

1г. Нитриты проявляют все свойства солей.

$$2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$$
 (в растворе).

1д. Образование нитритных комплексов. Осадки смешанных (комплексных) нитритов выпадают при смешивании концентрированных водных растворов солей.

$$3CsNO_2 + Bi(NO_2)_3 \rightarrow Cs_3[Bi(NO_2)_6] \downarrow$$
,

- 2. Окислительно-восстановительные реакции.
- 2а. Окисление до N^{+5} характерно для всех представителей соединений азота N^{+3} .

Окисление в газовой фазе:

$$\begin{array}{ccc} N_2O_3 & & N_2O_5 \\ NOCl & +O_3 \rightarrow & NO_2Cl & +O_2 \\ NOF & & NO_2F \end{array}$$

$$NOF + F_2 \rightarrow NOF_3$$
.

Продукт этой реакции представляет собой фторангидрид ортоазотной кислоты. Это вещество медленно растворяется в воде и обладает низкой реакционной способностью.

Окисление в водном растворе.

$$HNO_2 + \frac{KMnO_4}{K_2Cr_2O_7} + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + \frac{MnSO_4}{Cr_2(SO_4)_3} + K_2SO_4 + H_2O_4 + H_2O_$$

$$\begin{array}{cccc} & NaOCl & NaCl \\ & Cl_2 + H_2O & NaCl + HCl \\ NaNO_2 + & O_3 & \rightarrow NaNO_3 + & O_2 \\ & H_2O_2 & H_2O \\ & F_2 + NaOH & NaF \end{array}$$

б. Окисление N_2O_3 кислородом заканчивается образованием NO_2 и его димера N_2O_4 :

$$2N_2O_3 + O_2 \rightarrow 2N_2O_4.$$

2в. Восстановление до NO протекает обычно в кислой среде. Ковалентные производные нитрозила восстанавливаются до NO в газовой фазе.

$$NaNO_2 + rac{NaI}{FeCl_2} + HCl o NO + rac{I_2 + NaCl}{FeCl_3} + H_2O$$
 $2HNO_2 + 2HI o 2NO + I_2 + 2H_2O$, HNO_2 (разб) $+ Ba o Ba(NO_2)_2 + NO + H_2O$. $NOCl + rac{Au}{Pt} o rac{AuCl_3}{PtCl_4} + NO$ (в составе «царской водки») $NOCl + rac{Fe}{Si} o rac{FeCl_3}{SiCl_4} + NO$ (в газовой фазе)

г. Восстановление до $Na_4N_2O_4$ (натриевая соль гидроазотистой кислоты – продукта замещения атомов водорода в гидразине на гидроксильные группы) протекает при действии металлического натрия на нитрит натрия в жидком аммиаке.

$$2NaNO_2 + 2Na \rightarrow Na_4N_2O_4$$

д. Восстановление до $H_2N_2O_2$ амальгамой натрия:

$$NaNO_2 + Na/Hg + {H_2O \over AgNO_3}
ightarrow {Na_2N_2O_2 + NaOH \over Ag_2N_2O_2}$$
 (в этаноле)

© 2008 – 2012 А.А.Сибиркин

2е. Восстановление до N_2 характерно для нитратов и N_2O_3 . Это — характерное направление восстановления при повышенной температуре. В водном растворе этот продукт восстановления образуется при действии аммиака, амидов неорганических кислот и солей аммония.

$$N_2O_3 + 3Cu \rightarrow N_2 + 3CuO$$
 (600 °C)
 $2NaNO_2 + 6Na \rightarrow 4Na_2O + N_2$ (400 °C)
 $NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow N_2 + NaCl + 2H_2O$ (100 °C, водный раствор)
 $N_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow NONH_2 + NH_4NO_2$ (в жидком аммиаке)

Образование нитрозоамида $NONH_2$ по последней из приведенных реакций объясняется с позиций теории сольвосистем. Диссоциация реагентов приводит к получению катионов и анионов, между которыми протекает реакция ионного обмена.

$$\begin{split} &N_{2}O_{3} \rightarrow NO^{^{+}} + NO_{2}^{^{-}}, \\ &2NH_{3} \rightarrow NH_{4}^{^{+}} + NH_{2}^{^{-}}, \\ &NO^{^{+}} + NH_{2}^{^{-}} \rightarrow NONH_{2}, \\ &NH_{4}^{^{+}} + NO_{2}^{^{-}} \rightarrow NH_{4}NO_{2}. \end{split}$$

При испарении аммиака и нитрозоамид, и нитрит аммония разлагаются с образованием азота и воды.

$$\frac{NONH_2}{NH_4NO_2} \rightarrow N_2 + H_2O$$

2ж. Восстановление до NH_3 и NH_4^+ происходит под действием металлов в растворах кислот или щелочей:

$$HNO_2 + 3Zn + 7HCl \rightarrow NH_4Cl + 3ZnCl_2 + 2H_2O,$$

 $NaNO_2 + 3Zn + 5NaOH + 5H_2O \rightarrow NH_3 + 3Na_2[Zn(OH)_4].$

23. Внутримолекулярное окисление-восстановление проявляется при термическом разложении солей и проходит по двум направлениям. Первое из них, характерное для нитритов щелочных металлов, сопровождается образованием простых веществ азота и кислорода, а также оксида металла. Второе направление относится к процессам термического распада

нитритов малоактивных металлов, оксиды которых неустойчивы. В этих реакциях образуется диоксид азота.

$$NaNO_2 \rightarrow Na_2O + N_2 + O_2 (800 \text{ }^{\circ}C)$$

 $AgNO_2 \rightarrow Ag + NO_2$

2и. Диспропорционирование. Протекает при термическом разложении N_2O_3 , HNO_2 и нитритов большинства металлов средней активности. Образуется эквимолярная смесь оксидов азота.

$$N_2O_3$$

 $HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$
 $Ca(NO_2)_2$ CaO

3. Реакции конденсации HNO_2 с соединениями, содержащими NH_2 -группу.

Применение.

 $NaNO_2$ — диазотирование в органическом синтезе, в том числе в синтезе органических красителей, производство вареной колбасы.

Соединения азота (+4)

Диоксид азота NO_2 и его димер N_2O_4

Получение.

1. Окисление оксидов азота NO и N_2O_3 кислородом.

$$\frac{\text{NO}}{\text{N}_2\text{O}_3} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$$

- 2. Восстановление соединений N^{+5} .
- 2а. Восстановление азотной кислоты слабым восстановителем.

$$\frac{Cu}{S} + HNO_3 \rightarrow \frac{Cu(NO_3)_2}{H_2SO_4} + NO_2 + H_2O$$

2б. Восстановление нитратов металлов средней и малой активности при термическом разложении:

$$\frac{Pb(NO_3)_2}{AgNO_3} \rightarrow \frac{PbO}{Ag} + NO_2 + O_2$$

Строение.

Структурная формула диоксида азота:

$$\Theta \bigcap_{|\underline{O}|} \overset{\dot{N}}{\Theta} \underbrace{\overline{O}} \longrightarrow \underline{\overline{O}} / \overset{\dot{N}}{\Theta} \underbrace{\overline{O}} \Theta$$

Молекула NO₂ представляет собой парамагнитную частицу угловой формы. Атомы кислорода равноценны из-за сопряжения.

Строение димера диоксида азота отражается приведенными ниже формулами. Превращение, указанное на схеме, происходит при сверхнизких температурах (4 K).

Вторая формула объясняет происхождение продуктов диссоциации N_2O_4 в виде жидкости или раствора в неводных растворителях:

$$N_2O_4 \leftrightarrow NO^+ + NO_3^-$$
.

Физические свойства.

Диоксид азота NO_2 — бурая жидкость, пл. —11 °C, кип. 21 °C. В жидкой и твердой фазах образует димер. Димер сохраняется в газовой фазе при нагревании до 140 °C.

Химические свойства.

1. Обменные реакции нехарактерны. К ним относятся процессы образования и распада димера и самоионизация.

$$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4 \\ N_2O_4 \leftrightarrow NO^+ + NO_3^-.$$

- 2. Окислительно-восстановительные превращения. Характерный класс реакций.
- 2a. Восстановление до NO при термическом распаде и действии мягких восстановителей.

$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$$
 (600 °C)
 $NO_2 + H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO$ (50 °C)
 $NO_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO$ (80 °C)

2б. Восстановление до N_2 в газовой фазе при повышенной температуре.

2в. Восстановление до N^{+3} на холоду щелочными металлами, карбонилами, газообразным HCl:

$$\begin{array}{cccc} & K & KNO_2 & (20\ ^{\circ}C) \\ NO_2 + & Ni(CO)_4 & \rightarrow & Ni(NO_2)_2 + CO & (30\ ^{\circ}C) \\ & HCl & NOCl + Cl_2 + H_2O & \end{array} \label{eq:KNO2}$$

2г. Диспропорционирование на соединения азота N^{+3} и N^{+5} . Протекает в водном растворе на холоду.

$$NO_2 + H_2O \rightarrow NaOH \rightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$
 $2NO_2$ жидкий $N_2O_4 + KBr \rightarrow NOBr + KNO_3$

2д. Диспропорционирование на N^{+2} и N^{+5} протекает в горячих водных растворах или действием веществ, способных восстанавливать NO^+ (продукт самоионизации N_2O_4) до NO.

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow NO + 2HNO_3$$
 (80 °C) $2NO_2$ (жидкий) + Na \rightarrow NO + NaNO₃ (20 °C) NO_2 (в этилацетате) $\frac{Bi}{Cu} \rightarrow NO + \frac{Cu(NO_3)_2}{Bi(NO_3)_2}$ (80 – 100 °C)

2е. Восстановление до N^{-3} сильными восстановителями.

$$2NO_2 + 7H_2 \rightarrow 2NH_3 + 4H_2O$$
 (кат. Pt)
 $NO_2 + Zn + \frac{HCl}{NaOH} \rightarrow \frac{NH_4Cl}{NH_3} + \frac{ZnCl_2 + H_2O}{Na_2[Zn(OH)_4]}$

Побочным продуктом восстановления цинком в кислой среде является соль гидроксиламмония.

$$2NO_2 + 5Zn + 12HCl \rightarrow 2(NH_3OH)Cl + 5ZnCl_2 + 2H_2O.$$

2ж. Окисление до N^{+5} . Эти соединения являются единственно возможными продуктами окисления.

$$NO_{2} + \begin{array}{c} O_{3} & N_{2}O_{5} + O_{2} \\ Cl_{2}O & (NO_{2})ClO + Cl_{2} \\ F_{2} & NO_{2}F \\ O_{2} + H_{2}O & HNO_{3} & (80 \ ^{\circ}C) \\ O_{2} + NaOH & NaNO_{3} & (80 \ ^{\circ}C) \\ H_{5}IO_{6} & HNO_{3} + HIO_{3} \end{array}$$

Применение.

- 1. Окислитель ракетного топлива CH_3NHNH_2 и $(CH_3)_2NNH_2$.
- 2. Неводный ионизирующий растворитель.

Соединения азота N⁺⁵

Оксид азота N_2O_5 Азотная кислота HNO_3 и нитраты NO_3^- Производные катиона нитрония NO_2^+

Получение.

1. Окисление соединений азота N^{+4} . См. также Химические свойства соединений N^{+4} .

$$NO_2 + \begin{array}{c} O_2 + H_2O & HNO_3 \\ O_3 & \rightarrow & N_2O_5 \\ F_2 & NO_2F \\ H_5IO_6 & HNO_3 + HIO_3 \end{array}$$

2. Диспропорционирование соединений азота N^{+4} . См. также Химические свойства соединений N^{+4} .

$$NO_2 + H_2O \rightarrow NaOO_2 + NaNO_3 + NaNO_3$$

3. Окисление соединений азота N^{+3} .

$$NOF + O_3 \rightarrow NO_2F + O_2$$
.

4. Обменные реакции.

Строение.

Структурные формулы азотной кислоты, нитрат-иона и катиона нитрония:

$$H-\bar{Q}-N = \bar{Q} \qquad \qquad \qquad \qquad \bar{Q} \qquad \qquad \bar{Q} = \bar{Q} \qquad \qquad \bar{Q} = \bar{Q}$$

В нитрат-ионе все атомы кислорода равноценны. Атом азота находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Нитрат-ион плоский. Ион нитрония имеет линейную форму.

Физические свойства.

Оксид азота N_2O_5 – твердое вещество, пл. 41 °C с разложением.

Азотная кислота HNO_3 — жидкость, кип. 87 °C. Образует азеотроп, содержащий 68 % HNO_3 (кип. 120 °C), называемый концентрированной азотной кислотой.

Нитраты – твердые вещества, растворяются в воде.

Диоксофторид азота NO_2F – газ, кип. –72 °C.

Диоксохлорид азота NO_2Cl – газ, кип. –14 °C.

Оксотрифторид азота NOF_3 – газ, кип. –85 °C.

Химические свойства.

1. Обменные реакции. Являются веществами выраженной кислотной природы. Примеры – см. получение соединений N^{+5} , п. 4.

Азотная кислота в растворе проявляет все свойства кислот.

Безводная азотная кислота вытесняет слабые летучие кислоты из солей. В присутствии более сильных кислот реагирует по основному типу, отщепляя гидроксил и превращаясь в производные нитрония.

$$egin{array}{lll} \mbox{NaF твердый} & \mbox{NaNO}_3 + \mbox{HF} \\ \mbox{HNO}_3 + & \mbox{H}_2 \mbox{SO}_4 \mbox{ конц} \\ \mbox{безводная} & \mbox{H}_2 \mbox{S}_2 \mbox{O}_7 \mbox{ олеум} \\ \mbox{HSO}_3 \mbox{Cl} & \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{H}_2 \mbox{SO}_4 \\ \mbox{NO}_2 \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{H}_2 \mbox{SO}_4 \\ \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{H}_2 \mbox{SO}_4 \\ \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{H}_2 \mbox{SO}_4 \\ \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} \\ \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} \\ \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} + \mbox{NO}_2 \mbox{Cl} \\ \mbox{NO}_2 \$$

Соединения нитроила (нитрония) проявляют кислотную природу и разлагаются водой с образованием смеси кислот. Растворы щелочей переводят смесь кислот в смесь солей этих кислот.

$$NO_2Cl + H_2O \rightarrow NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaCl$$

- 2. Окислительно-восстановительные реакции. Характерная группа свойств.
- 2а. Восстановительные свойства невозможны за счет азота N^{+5} , но возможны за счет O^{-2} .

$$HNO_3+F_2 \rightarrow NO_2OF+HF$$
 конц. HNO_3 $4AgNO_3+2Cl_2 \rightarrow 2N_2O_5+4AgCl+O_2$ твердый $AgNO_3$

2б. Внутримолекулярное окисление восстановление протекает при термическом разложении соединений N^{+5} .

Замечание 1. Разложение нитрата аммония часто некритично относят к процессам внутримолекулярного окислениявосстановления, видимо, полагая, что NH_4NO_3 – это молекула, а не формульная единица. Это положение некорректно. окислителя N^{+5} находится в составе нитрат-иона, атом восстановителя N^{-3} – в составе иона аммония. Эти ионы следует рассматривать как отдельные различные молекулы в современном толковании понятия молекулы как частицы, состоящей нескольких атомных ядер и определенного числа электронов. Нитрат аммония в свете этого представляется как ионное соединение, состоящее из молекулярных ионов. Окислительновосстановительное взаимодействие между ионами аммония и нитрат-ионами, строго говоря, является межмолекулярным.

Замечание 2. В процессе разложения нитратов ряда металлов (например, $Mn(NO_3)_2$, $Sn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2$) внутримолекулярное окислительно-восстановительное превращение нитрат-иона процессом дополняется межмолекулярным окисления ионов результате чего металлов, степень В окисления металлов увеличивается.

3амечание 3. Кристаллогидраты нитратов обычно вначале теряют HNO_3 вследствие гидролиза, превращаясь в основные соли. При дальнейшем нагревании основные соли образуют продукты термического распада, характерные для разложения безводных средних солей (оксиды металлов, диоксид азота, кислород).

$$Bi(NO_3)_3$$
• $5H_2O \rightarrow BiONO_3 + 2HNO_3 + 4H_2O$,
 $4BiONO_3 \rightarrow 2Bi_2O_3 + 4NO_2 + O_2$.

2в. Восстановление нитратов до нитритов. Протекает в условиях термического разложения нитратов активных металлов (внутримолекулярный процесс, см. 2б.) и их восстановлении в щелочных расплавах.

$$KNO_3 + Cr_2O_3 + KOH \atop K_2CO_3 \rightarrow KNO_2 + K_2CrO_4 + CO_2$$

2г. Восстановление HNO_3 до NO_2 протекает при действии слабых восстановителей на концентрированную HNO_3 .

2д. Восстановление HNO_3 до NO происходит при действии восстановителей средней силы на раствор HNO_3 (концентрация HNO_3 в растворе от 3-5% до 20-30%). Примесью к NO в реакциях с активными металлами часто бывает N_2 .

Также до NO восстанавливаются смеси HNO_3 с HCl («царская водка») или HNO_3 с HF независимо от концентрации HNO_3 .

$$\begin{array}{ccc} HNO_3 + HCl + \begin{array}{c} Au \\ Pt \end{array} & \rightarrow \begin{array}{c} HAuCl_4 \\ H_2PtCl_6 \end{array} + NO + H_2O \\ \\ HNO_3 + HF + \begin{array}{c} W \\ Nb \end{array} & \rightarrow \begin{array}{c} H_2[WO_2F_4] \\ H_2NbF_7 \\ Zr \end{array} & + NO + H_2O \end{array}$$

Процесс протекает через стадию образования нитрозилхлорида, который распадается с отщеплением атомарного хлора, обладающего более высокой окислительной активностью, чем молекулярный хлор. Освобождающийся монооксид азота способствует превращению молекул хлора в атомы.

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O,$$

 $NOCl \rightarrow NO + Cl,$
 $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl.$

- 2е. Восстановление до N_2O_3 происходит в особых случаях, где подобрана концентрация HNO_3 и сила восстановителей(Cu, As_2O_3 , крахмал) таким образом, чтобы образовывалась эквимолярная смесь NO и NO_2 . См. получение N_2O_3 .
- 2ж. Восстановление HNO_3 до солей гидроксиламмония NH_3OH^+ при электролизе HNO_3 на ртутном или свинцовом катоде Cм. получение NH_2OH и NH_3OH^+ .
- 23. Восстановление HNO_3 до солей аммония NH_4^+ происходит при действии активных металлов на очень разбавленную азотную кислоту (менее 3-5 % HNO_3). Побочно выделяется H_2 , иногда с выходом, сравнимым с NH_4NO_3 .

$$\begin{array}{ccc} Mg & Mg(NO_3)_2 \\ Zn & + HNO_3 \rightarrow & Zn(NO_3)_2 & + NH_4NO_3 + H_2O \\ Sn & Sn(NO_3)_2 \end{array}$$

2и. Восстановление HNO_3 до N_2O происходит при действии активных металлов на HNO_3 средних и высоких концентраций:

$$4Mg + 10HNO_3 \rightarrow 4Mg(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$
.

Процесс идет через стадию образования NH_4NO_3 , который разлагается в кипящем растворе. Процесс протекает бурно, иногда в ходе реакции происходит взрыв. Побочным продуктом восстановления азотной кислоты является N_2 . Образование азота объясняется восстановлением N_2O металлом, который превращается в оксид и далее реагирует с HNO_3 , образуя нитрат.

3. Реакции азотной кислоты с органическими соединениями. 3а. Нитрование алканов (15 % раствор азотной кислоты, $110\ ^{\circ}\mathrm{C}$).

$$(CH_3)_3CH + HNO_3 \rightarrow (CH_3)_3CNO_2 + H_2O.$$
© 2008 – 2012 А.А.Сибиркин

3б. Нитрование ароматических соединений (обычно действием концентрированной азотной кислоты, как правило, в присутствии концентрированной серной кислоты).

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

3в. Образование эфиров азотной кислоты и спиртов (действие смеси концентрированных азотной и серной кислот).

$$C_3H_5(OH)_3 + 3HNO_3 \rightarrow C_3H_5(ONO_2)_3 + 3H_2O.$$
 глицерин тринитрат глицерина

Применение.

Азотная кислота HNO_3 – в производстве минеральных удобрений (нитрат аммония), взрывчатых веществ, кислота-окислитель в лабораторной практике.

Нитрат калия (калийная селитра) KNO_3 — минеральное удобрение (содержит два питательных элемента — азот и калий), компонент окислительных смесей, пиротехнических составов, черного пороха.

$$2KNO_3 + 3C + S \rightarrow N_2 + 3CO_2 + K_2S$$
.

Нитрат натрия (натриевая селитра) $NaNO_3$ — в цветной металлургии для выделения металлов в виде солей (хроматов, вольфраматов) из природных источников.

Нитрат аммония (аммиачная селитра) NH_4NO_3 — минеральное азотное удобрение, окислитель в бризантных взрывчатых веществах (аммонал).

$$3NH_4NO_3 + 2Al \rightarrow 3N_2 + 6H_2O + Al_2O_3$$
.

Нитрат бария $Ba(NO_3)_2$ — для окрашивания пламени в фейерверках, реагент в аналитической практике (осадитель сульфатов, карбонатов, фосфатов, хроматов).

Соединения азота в нескольких различных валентных состояниях

Азидоводород HN_3 Азиды N_3^- Галогеназиды XN_3 Оксонитрид азота N_2O

Получение.

1. Реакции конденсации с участием соединений, содержащих NH₂-группу.

$$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$$
,
 $N_2O + NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + H_2O$.

2. Обменные реакции.

$$NaN_3 + egin{array}{cccc} H_2SO_4 \ KOHU & HN_3 + Na_2SO_4 \ AgNO_3 &
ightarrow & AgN_3 \downarrow + NaNO_3 \ Pb(NO_3) & Pb(N_3)_2 \downarrow + NaNO_3 \end{array}$$

3. Галогеназиды получаются действием галогенов X_2 или гипогалогенитов OX^- на азиды.

$$\begin{array}{c} AgN_3+X_2 \\ NaN_3+NaOCl+CH_3COOH \end{array}
ightarrow \begin{array}{c} AgX+XN_3 \\ CH_3COONa+ClN_3 \end{array}$$
 (в эфире)

4. Оксонитрид азота N_2O получают термическом разложением нитрата аммония или нитрита гидроксиламмония.

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O$$
,
 $(NH_3OH)NO_2 \rightarrow N_2O + 2H_2O$.

5. Оксонитрид азота N_2 О образуется в смеси с другими веществами при восстановлении азотной кислоты активными металлами.

$$4Mg + 10HNO_3 \rightarrow 4Mg(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O.$$

Строение.

Структурные формулы азидоводородной кислоты, азид-иона и оксонитрида азота показывают, что в этих частицах атомы азота связаны непосредственно друг с другом. Это объясняет тенденцию образования молекулы азота N_2 при химических превращениях. Азид-ион представляет собой симметричную линейную частицу.

$$\mathbf{H} - \bar{\mathbf{N}} = \bar{\mathbf{N}}^{\ominus} = \bar{\mathbf{N}}^{\ominus} \qquad {}^{\ominus}_{\bar{\mathbf{N}}} = \mathbf{N}^{\ominus} = \bar{\mathbf{N}}^{\ominus} \qquad \bar{\mathbf{N}} \equiv \mathbf{N}^{\ominus} - \bar{\mathbf{O}}^{\ominus}$$

Эти соединения можно рассматривать как производные азотной кислоты или нитратов (первоначально, до замещения, содержащих N^{+5}), в которых все атомы кислорода O^{-2} или их часть замещены азотом N^{-3} . В свете этого азидоводородная кислота представляет собой динитридоазотную кислоту, азид-ион – динитридонитрат-ион. Наличие мотива азотной кислоты и нитратиона объясняет их окислительные свойства. Продуктом восстановления HN_3 и азидов обычно является азот.

Физические свойства.

Азидоводородная кислота HN_3 – бесцветная жидкость, пл. $-80~^{\circ}C$, кип. $+36~^{\circ}C$.

Азиды — твердые вещества. Растворяются в воде азиды щелочных металлов и аммония. Нерастворимы AgN_3 , $Pb(N_3)_2$, $Hg_2(N_3)_2$, TlN_3 .

 N_2O – бесцветный газ.

Химические свойства.

- 1. Обменные реакции. Характерны для НN₃, азидов.
- 1a. HN₃ проявляет все свойства кислот. Кислота слабая.

1б. Галогеназиды подвергаются гидролизу. Природа продуктов гидролиза подчеркивает положительное состояние окисление галогена в галогеназидах, подобно нитридам хлора, брома, йода.

$$ClN_3 + H_2O \rightarrow HOCl + HN_3$$
,
 $ClN_3 + 2NaOH \rightarrow NaOCl + NaN_3 + H_2O$.

Эти реакции напоминают взаимодействие галогенов с водой и щелочью с той разницей, что на месте галогенид-иона в реакции находится азид-ион.

Это обстоятельство, а также низкая растворимость азидов и галогенидов в воде для одних и тех же катионов металлов в совокупности с рядом других химических свойств азидов позволяют рассматривать азиды как <u>псевдогалогениды</u>. Сходство с галогенидами обнаруживают также некоторые углеродсодержащие анионы, например, цианиды CN⁻, роданиды SCN⁻, цианаты OCN⁻. Они будут рассматриваться в разделе «Углерод».

- 2. Окислительно-восстановительные реакции:
- 2а. Внутримолекулярное окисление-восстановление. По этому пути протекает термическое разложение. Одним из продуктов реакции является азот N_2 .

2б. Восстановительные свойства. Выражены слабо. Азиды окисляются до N_2 . Оксонитрид азота N_2 О трудно окисляется до N_2 О. Процесс может продолжаться дальнейшим окислением N_2 О (см. химические свойства N_2 О).

$$NaN_3+rac{I_2}{H_2SO_4+I_2}
ightarrow N_2+rac{NaI}{HI+Na_2SO_4}$$
 $N_2O+rac{H_2SO_4}{KMnO_4+H_2SO_4}
ightarrow NO+rac{SO_2}{K_2SO_4+MnSO_4} + H_2O$ © 2008 – 2012 А.А.Сибиркин

2в. Окислительные свойства HN_3 и азидов. Основной принцип превращения — два атома азота образуют N_2 , а третий переходит в N^{-3} в соответствующей форме (аммиак, амид-ион или ион аммония), например,

$$HN_3 + 3H^+ + 2e^- \rightarrow N_2 + NH_4^+$$
.

Таким образом, коэффициенты при N_2 и ионе аммония среди продуктов реакции будут одинаковыми. Этот процесс протекает в водных растворах при окислении большинства веществ, кроме соединений N^{+3} .

Смесь азидоводорода и концентрированной соляной кислоты окисляет подобно «царской водке».

$$\begin{array}{c} Au \\ Pt \end{array} + HN_3 + HCl \rightarrow N_2 + NH_4Cl + \begin{array}{c} HAuCl_4 \\ H_2PtCl_6 \end{array}$$

2г. Азидоводород и азиды в кислых средах окисляют соединения N^{+3} до N_2O . Процесс идет через стадию нитрозилазида NON_3 , имеющего строение:

$$O = \bar{N} - \bar{N} = N = \bar{N}^{\ominus} = \bar{N}^{\ominus}$$

$$NaN_3 + NOCl \rightarrow NaCl + NON_3$$
.

Нитрозилазид в момент получения разлагается на эквимолярную смесь N_2O и N_2 . Коэффициенты при этих продуктах реакции должны быть одинаковыми.

$$NON_3 \rightarrow N_2O + N_2$$
.

Примеры превращений:

$$\begin{array}{ccc} HN_3 \\ NaN_3 \end{array} + \begin{array}{ccc} HNO_2 \\ NaNO_2 + H_2SO_4 \end{array} \\ \longrightarrow N_2O + N_2 + \begin{array}{ccc} H_2O \\ Na_2SO_4 + H_2O \end{array}$$

аналогию обсуждаемых процессов Можно отметить рассмотренными ранее в химии соединений азота. Если считать, что азид-ион происходит от азотной кислоты, то в азид-ионе один находящийся В ИЗ атомов азота, центре, ОНЖОМ периферических «нитратным», a два «нитридными». «Нитратный» атом азота логически соотносится с азотной кислотой и нитратами, а «нитридный» генетически связан с аммиаком, амидами, имидами и солями аммония.

Один из «нитридных» атомов азота претерпевает окисление действием N^{+3} (входящим в состав азотистой кислоты, нитритов, производных нитрозила), в результате чего образуется азот N_2 . Аналогичным процессом является, например, образование азота при окислении солей аммония нитритами. Образование N_2 О означает, что а азид-ионе остались неизмененными концевой «нитридный» атом азота и центральный «нитратный» атом азота. Второй «нитридный» атом азота покидает молекулу, и на его место входит «оксидный» кислород O^{-2} .

2д. Окислительные свойства N_2 О связаны с отдачей атома кислорода восстановителю. Движущей силой процесса является образование прочной молекулы N_2 , что способствует выделению большого количества теплоты и повышению температуры пламени. Приведенные ниже в качестве примеров реакции протекают с газообразным N_2 О при нагревании.

2е. Взаимодействие (конденсация) N_2O с амидами позволяет заместить «оксидный» кислород на «нитридный» азот. Так получаются азиды.

$$N_2O + NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + H_2O.$$
© 2008 – 2012 А.А.Сибиркин

2ж. Диспропорционирование. Сопровождает термическое разложение N_2O .

$$2N_2O \rightarrow 2NO + N_2$$
 (700 °C)

При контакте N_2 O с расплавом щелочи процесс дополняется побочной реакцией диспропорционирования NO (см. химические свойства NO), так что в конечном счете получаются нитриты и азот.

$$3N_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + 2N_2 + H_2O$$
.

Если условий для диспропорционирования N_2O не создано, то реакция оксонитрида азота со щелочью не протекает.

Применение.

Оксонитрид азота (закись азота, веселящий газ) N_2O – используется для газового наркоза в медицине, является окислителем в горелках атомно-абсорбционных спектрометров.

Азиды тяжелых металлов $Pb(N_3)_2$, $Hg_2(N_3)_2$, AgN_3 – инициирующие взрывчатые вещества.

Азид натрия NaN_3 — источник высокочистого азота в лаборатории.

A3OT

Составитель: Алексей Алексеевич Сибиркин

Конспект лекций по курсу неорганической химии