

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

АЗОТ

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:

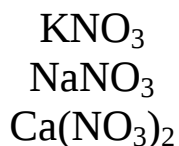
В методической разработке представлен программный материал, относящийся к химии азота и его соединений.

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

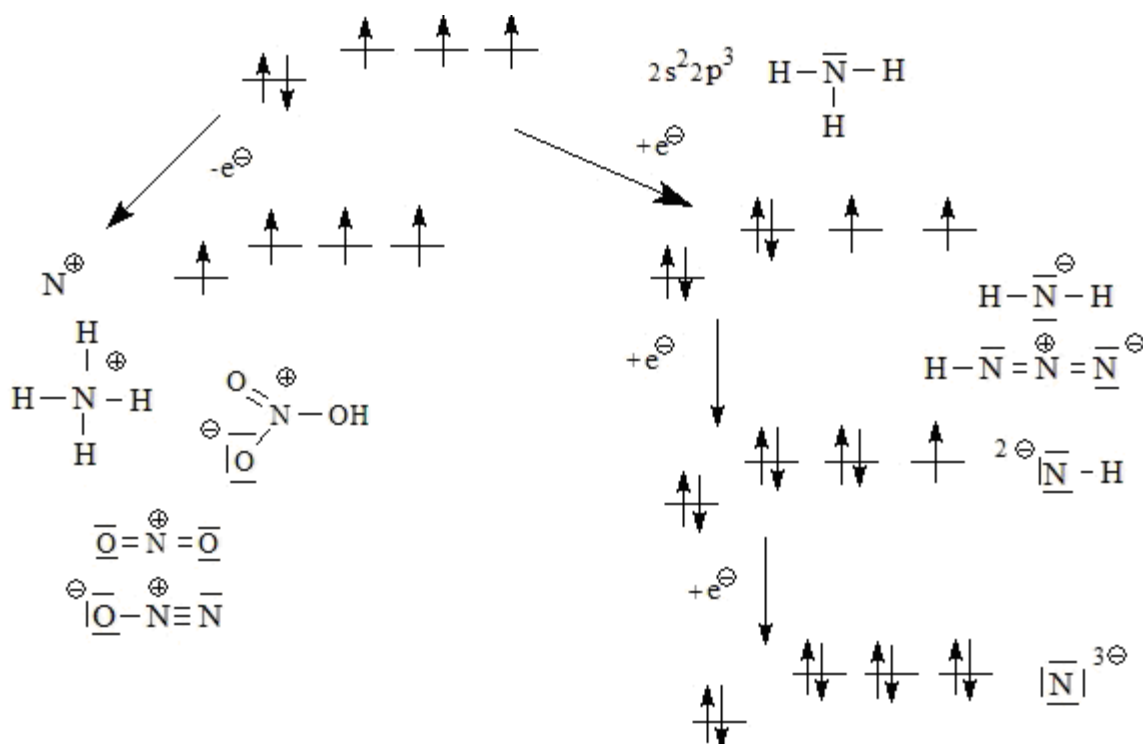
Нахождение в природе

1. Атмосфера – в виде N_2 , 78 % об.
2. Природные нитраты – селитры.



индийская селитра
чилийская селитра
норвежская селитра, нитрокальцит

Строение атома и валентные возможности



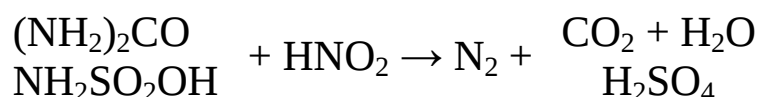
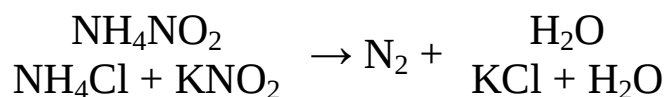
Изотопный состав

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

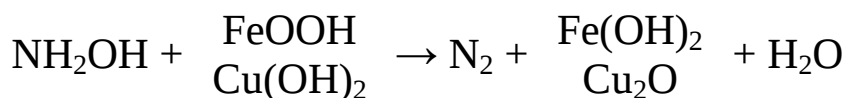
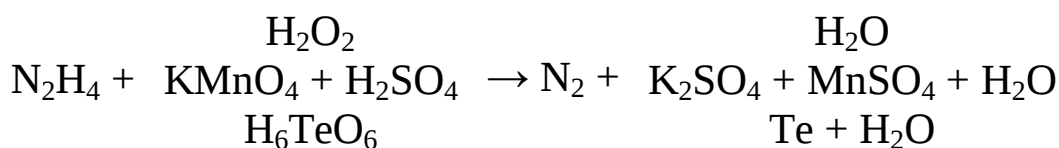
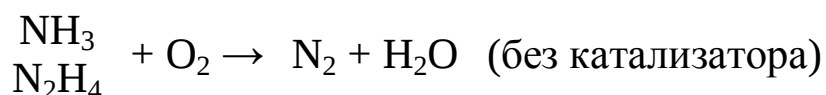
Простое вещество азот N₂

Получение.

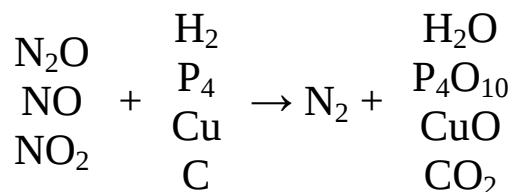
1. Выделение из сжиженного воздуха ректификацией.
2. Взаимодействие соединений азота N⁺³ и N⁻³.



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



4. Восстановление оксидов азота:



Строение.

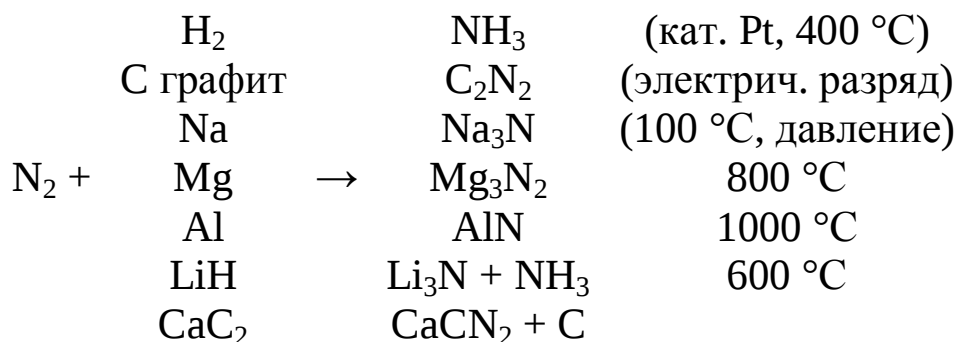
Двухатомная молекула. За счет тройной связи обладает исключительной прочностью и весьма малой химической активностью.

Физические свойства.

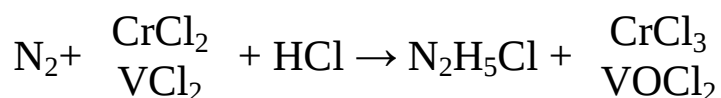
Бесцветный газ, кип. $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Химические свойства.

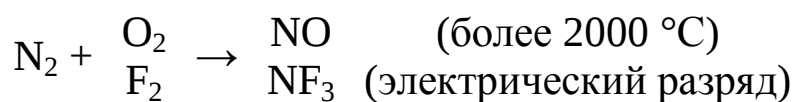
1. Окислительные свойства. Проявляются в жестких условиях. Продуктом восстановления являются производные N^{-3} .



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



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).

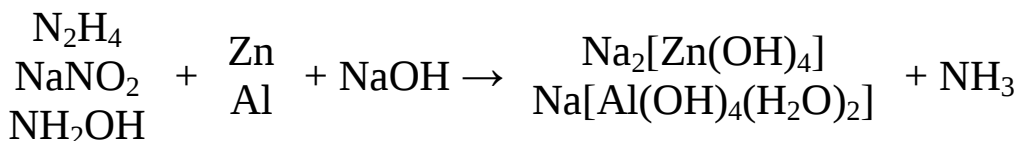
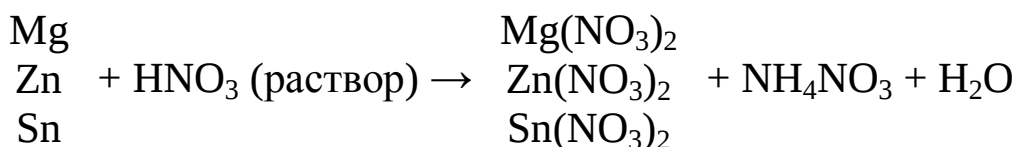
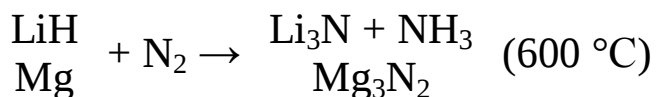
2. Жидкий азот – хладагент.

Соединения N^{-3}

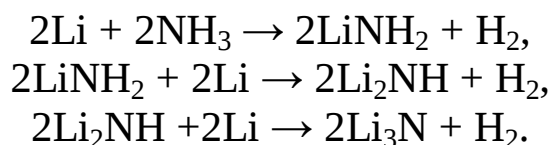
NH_3	NH_4^+	NH_2^-	NH^{2-}	N^{3-}	
аммиак	соли аммония	амиды	имидаы	ионные нитриды	ковалентные нитриды, например, Cl_3N

Получение.

1. Восстановление N_2 и его соединений:



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

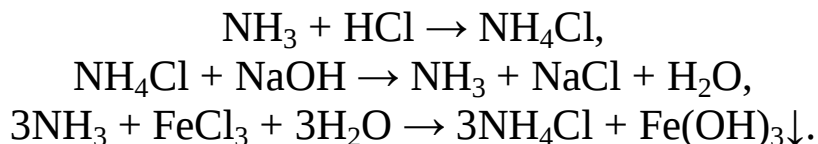


3. Обменные реакции.

За. Действие кислот превращает вещество, расположенное в ряду



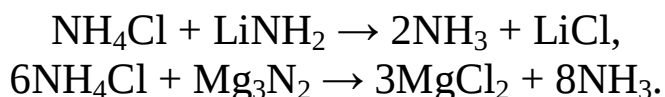
в сторону стоящего слева, действие оснований – в сторону расположенного правее.



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



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



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.

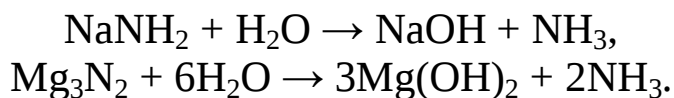
Соли аммония – твердые вещества, хорошо растворимые в воде, разлагающиеся при нагревании.

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

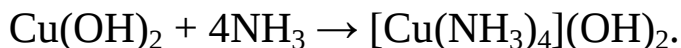
Химические свойства.

1. Обменные реакции весьма характерны.

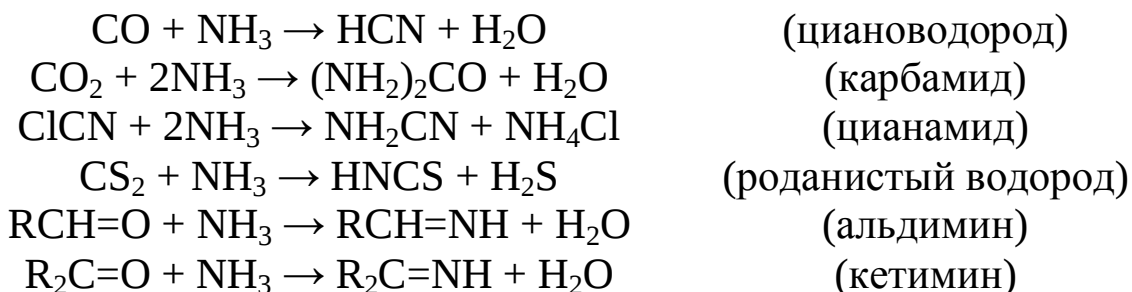
1а. Взаимное кислотно-основное превращение соединений азота N^{-3} . Аналогично превращаются производные кислорода O^{-2} . Примеры – см. получение соединений N^{-3} , раздел 3. К этому классу процессов относится гидролиз ионных амидов и нитридов.



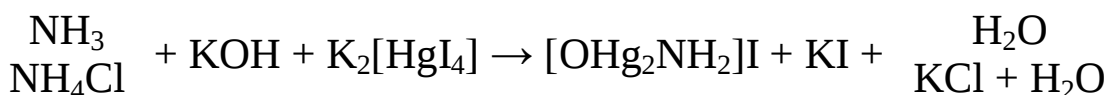
1б. Аммиак является лигандом в аммиачных комплексах. Образование аммиачных комплексов объясняет растворимость осадков гидроксидов ряда элементов в растворе аммиака.



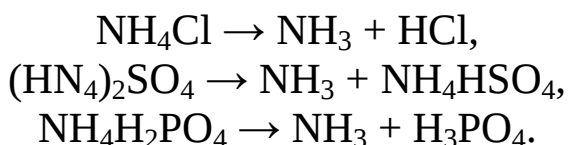
1в. Замещение атомов водорода в аммиаке на другие электроположительные по отношению к азоту атомы, например, атомы углерода.



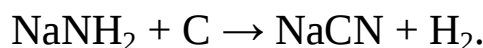
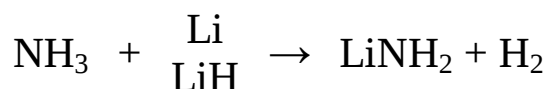
1г. Образование амидных соединений ртути. К этим процессам относится качественная реакция на аммиак и соли аммония с реактивом Несслера – раствором тетраиодомеркурата калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и щелочи. Образуется коричневый осадок иодида ангидрооснования Миллона:



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

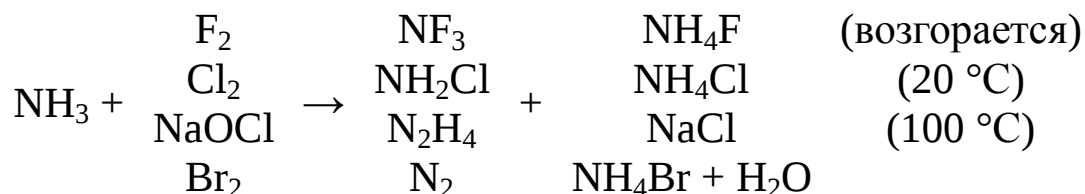


2. Окислительные свойства нехарактерны. За счет атома азота N^{-3} они неосуществимы, так как N^{-3} – низшая степень окисления. Окислительные свойства могут проявляться за счет атомов водорода H^{+1} преимущественно аммиаком и солями аммония. Примеры см. также получение соединений N^{-3} , раздел 2.

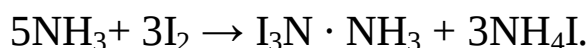


3. Восстановительные свойства весьма характерны.

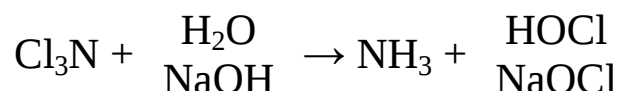
3а. Окисление галогенами и гипогалогенитами.



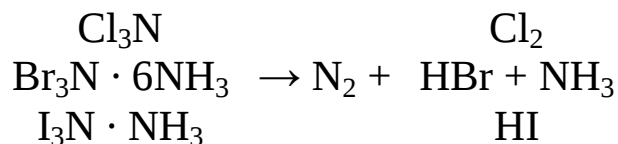
Взаимодействие йода с аммиаком протекает иначе – йод диспропорционирует, азот сохраняет низшую степень окисления:



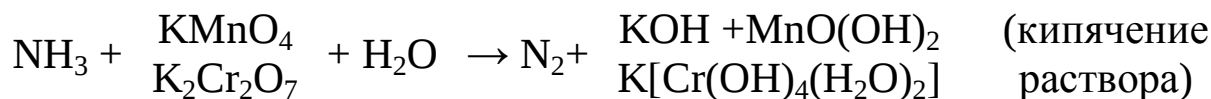
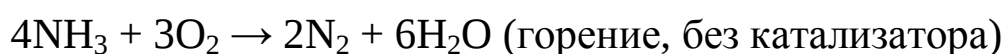
Нитриды галогенов Cl_3N , $\text{Br}_3\text{N} \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{I}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3$ содержат атом галогена в положительной степени окисления X^{+1} . Продуктами их гидролиза являются гипогалогенит-ионы XO^- .



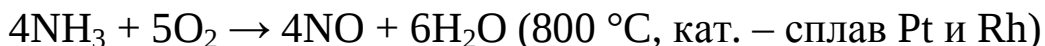
Нитриды хлора, брома и йода взрываются, образуя N_2 .



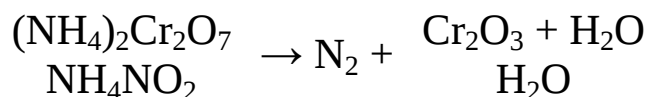
3б. Окисление до N_2 действием большинства окислителей, особенно при нагревании:



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



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



Нитрат аммония при разложении образует N_2O .



Зд. Окисление ионных и металлоподобных нитридов сопровождается образованием N_2 .



Применение.

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

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

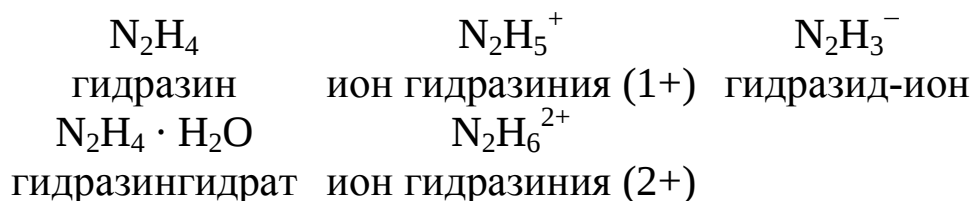
Нитрат аммония NH_4NO_3 используется как минеральное удобрение. Его смеси с металлами, например, алюминием, являются бризантными взрывчатыми веществами.

Амид натрия NaNH_2 используется в органическом синтезе, например, как конденсирующий агент в реакциях сложноэфирной конденсации.

Фосфаты аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ являются смешанными удобрениями (содержат два питательных элемента – азот и фосфор). Их смесь (аммофос) применяется как компонент огнетушащих порошковых составов.

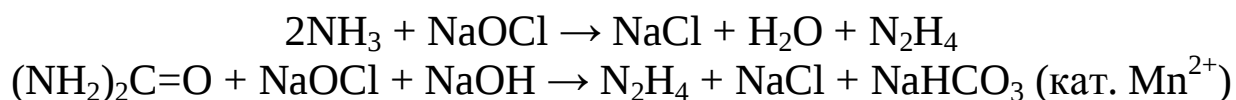
Соединения N^{-2}

Гидразин и его производные

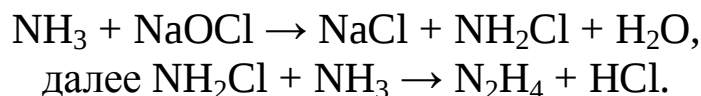


Получение.

1. Окисление NH_3 или мочевины гипохлоритом натрия в растворе щелочи.

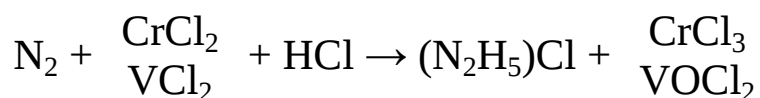


Процесс окисления аммиака включает стадию образования хлорамина:

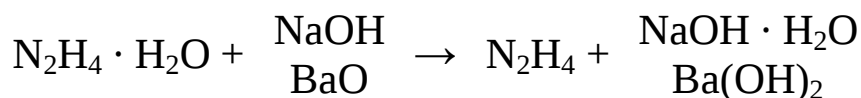
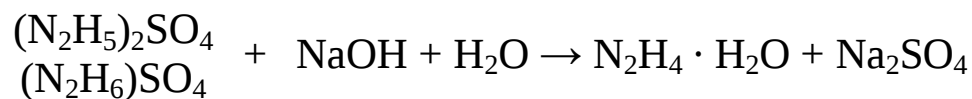
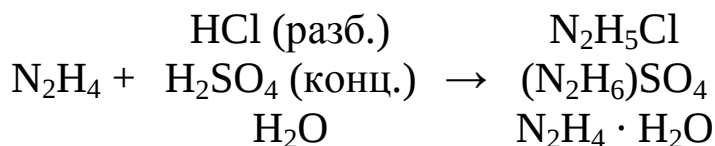


Хлороводород связывается раствором $NaOH$.

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

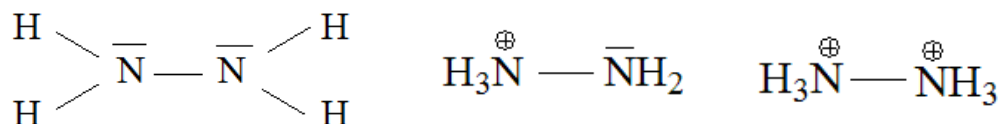


3. Обменные реакции.



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 обуславливают основные свойства этого вещества (аналогия с аммиаком NH_3).

Физические свойства.

N_2H_4 – бесцветная жидкость, пл. $1^\circ C$, кип. $113^\circ C$.

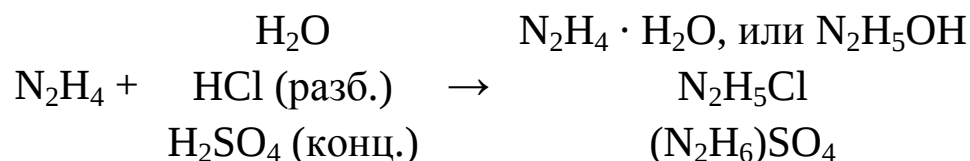
$N_2H_4 \cdot H_2O$ бесцветная жидкость, пл. $-52^\circ C$, кип. $120^\circ C$.

Соли гидразиния – твердые вещества, растворимые в воде.

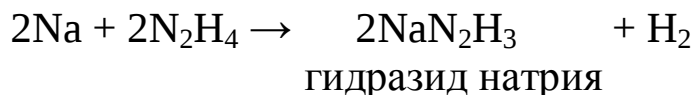
Химические свойства.

1. Кислотно-основные свойства.

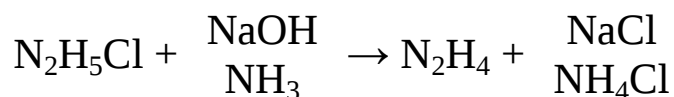
1а. Основные свойства. Подобен NH_3 . Проявляются в реакциях с кислотами. Основание более слабое, чем NH_3 . Продуктами взаимодействия гидразина с разбавленными сильными кислотами являются ионы $N_2H_5^+$, с концентрированными сильными кислотами образуется $N_2H_6^{2+}$.



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



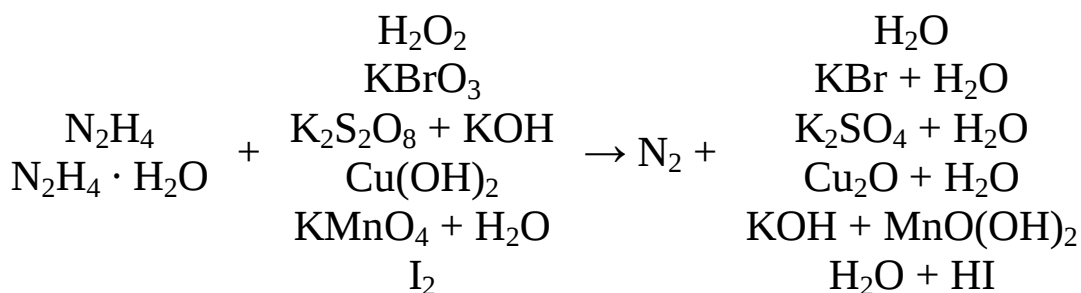
1в. Соли гидразиния превращаются в гидразин N_2H_4 при действии оснований, в том числе NH_3 как основания, более сильного, чем гидразин.



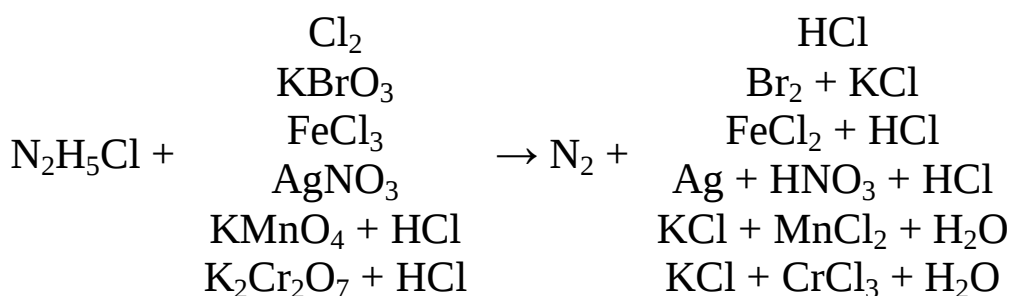
2. Окислительно-восстановительные свойства.

2а. Восстановительные свойства. При окислении 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 $HN=NH$.

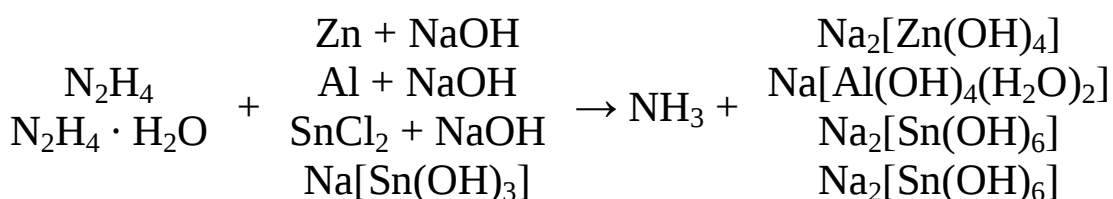
Примеры окисления гидразина в щелочной среде и нейтральной средах:

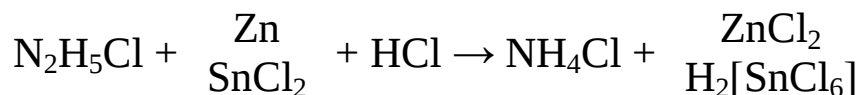


Окисление в кислой среде:

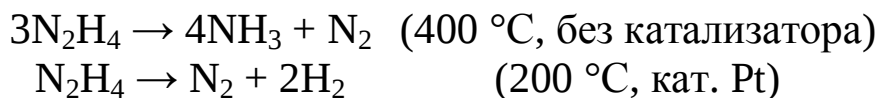


2б. Окислительные свойства нехарактерны. Проявляются в присутствии сильных восстановителей. Продуктами восстановления являются аммиак NH_3 в щелочной среде или соли аммония NH_4^+ в кислой среде.

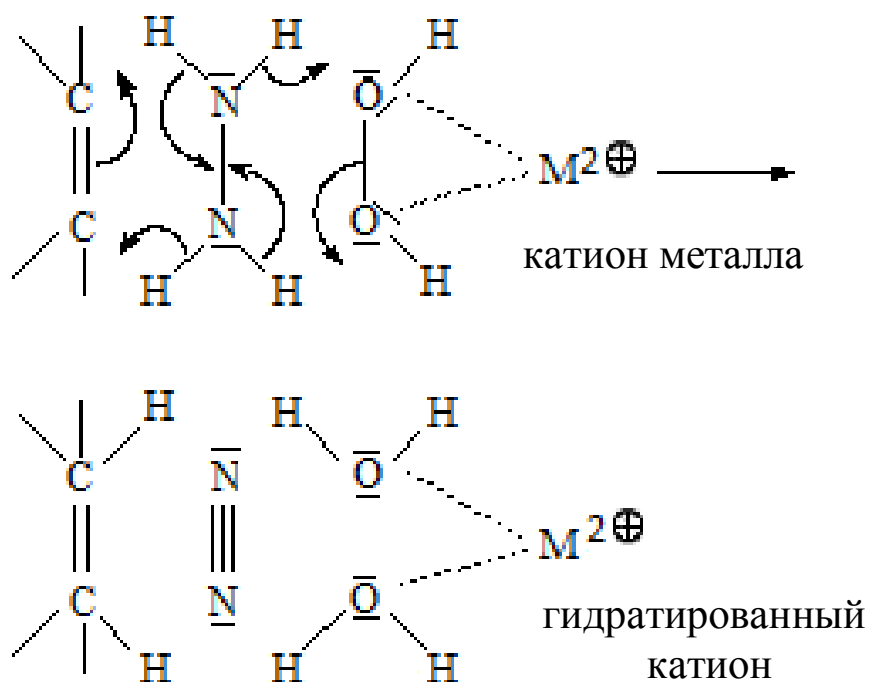




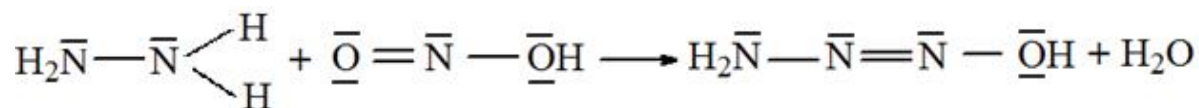
2в. Внутримолекулярное окисление-восстановление и диспропорционирование протекает при термическом разложении:



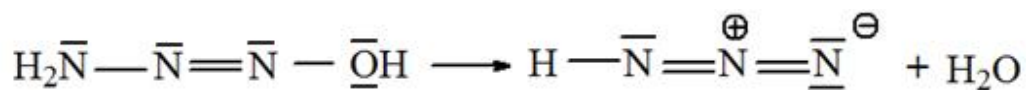
2г. Превращение алкенов $>C=C<$ в насыщенные углеводороды.



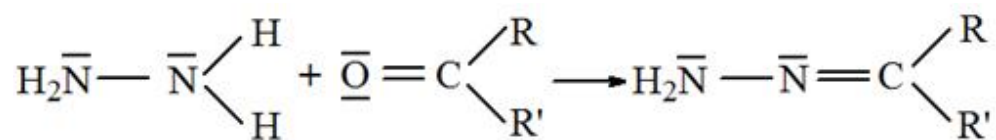
3. Реакции конденсации с соединениями, содержащими группы $-N=O$ или $>C=O$:



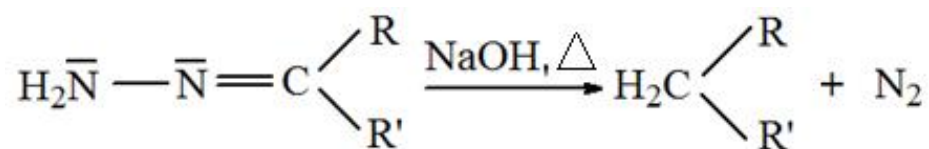
и далее



азидоводородная кислота



гидразон кетона



алкан

Применение.

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

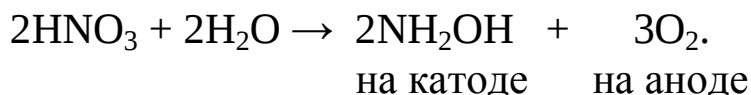
Соединения N⁻¹

NH₂OH
гидроксиламин

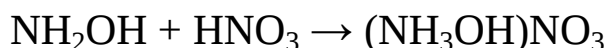
NH₃OH⁺
ион гидроксиламмония

Получение.

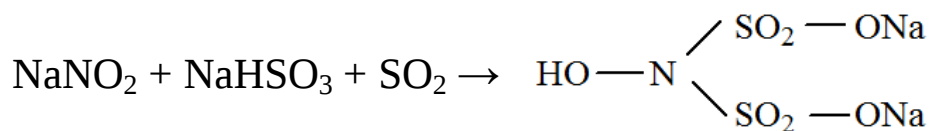
1. Метод Тафеля. Электролиз раствора HNO₃ со свинцовым катодом.



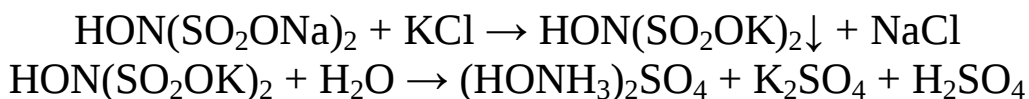
Получающийся гидроксиламин тотчас связывается в соль – нитрат гидроксиламмония.



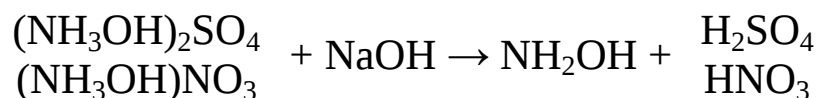
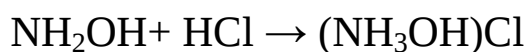
2. Метод Рашига. Восстановление NaNO₂ сернистым газом. Для достижения необходимого соотношения числа атомов натрия и азота в продукте реакции в реакционную смесь вводят NaHSO₃.



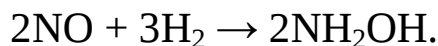
Гидроксиламиндисульфонат натрия хорошо растворим в воде. Для отделения синтезированного производного гидроксиламина от избытка нитрита натрия и гидросульфита натрия в раствор добавляют ионы калия и добиваются осаждения гидроксиламидисульфоната калия, который далее разлагают горячей водой.



3. Обменные реакции.

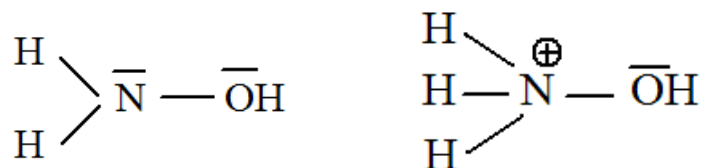


4. Восстановление NO водородом в водном растворе HCl (катализатор – высокодисперсная платина).



Строение.

Структурные формулы:



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

Гидроксиламин обладает электронными парами на двух различных атомах. Согласно представлениям о «жестких» и «мягких» кислотах и основаниях, эта молекула способна образовывать ковалентную связь с «мягкими» кислотами-комплексообразователями через атом азота и с «жесткими» кислотами-комплексообразователями через атомом кислорода.

Физические свойства.

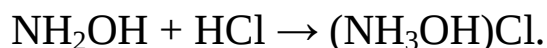
Гидроксиламин NH_2OH – бесцветные кристаллы, пл. 32°C , кип. 58°C .

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

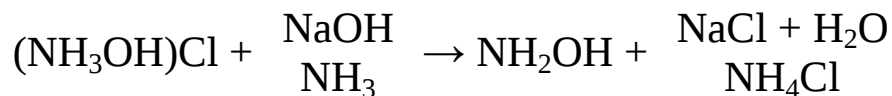
Химические свойства.

1.Обменные реакции.

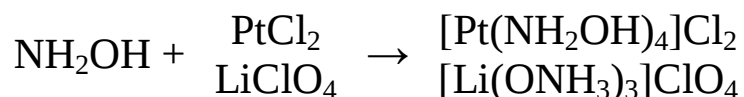
1а. Гидроксиламин NH_2OH обладает основными свойствами за счет неподеленной электронной пары на атоме азота. Является более слабым основанием, чем NH_3 и N_2H_4 . В реакциях с кислотами образует соли гидроксиламмония.



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



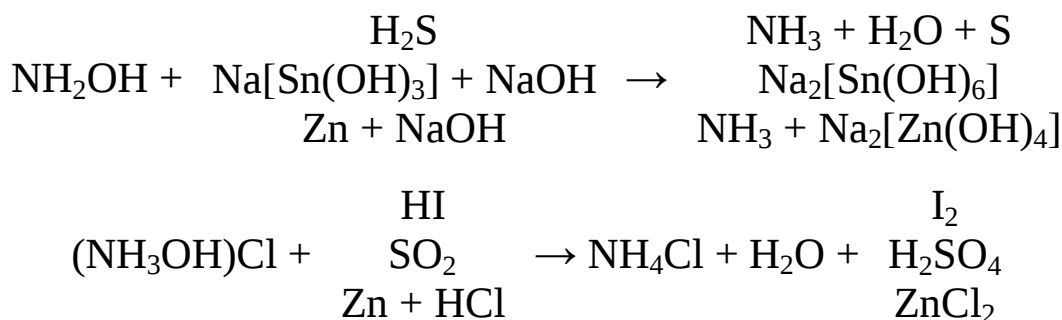
1в. Образование комплексов.



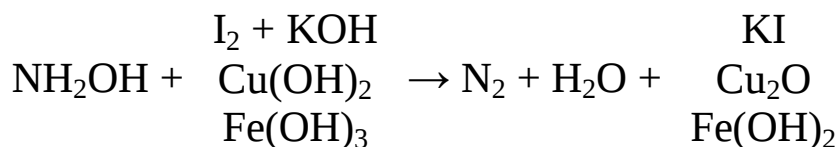
Ион Li^+ присоединяется к атому кислорода, ион Pt^{2+} – к атому азота. См. Строение NH_2OH .

2. Окислительно-восстановительные реакции.

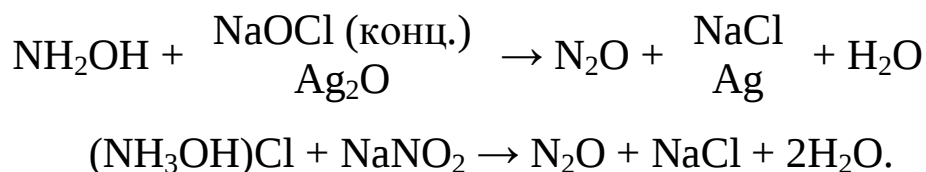
2а. Окислительные свойства. Проявляются по отношению к сильным восстановителям и приводят к получению NH_3 в щелочной среде или солей аммония NH_4^+ в кислой.



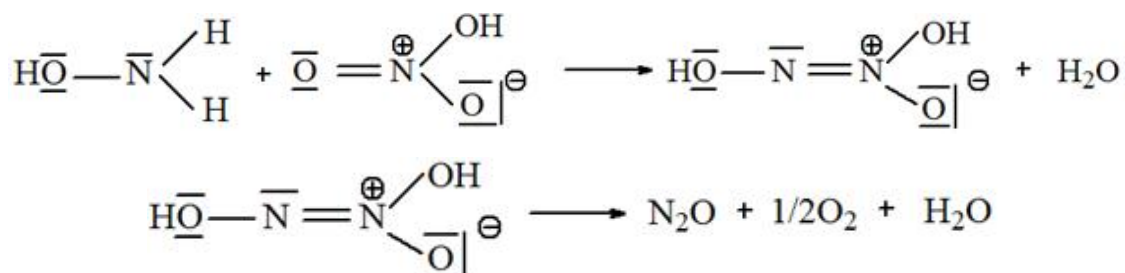
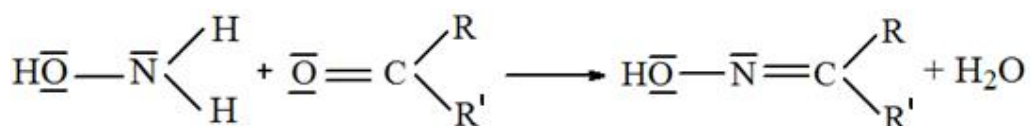
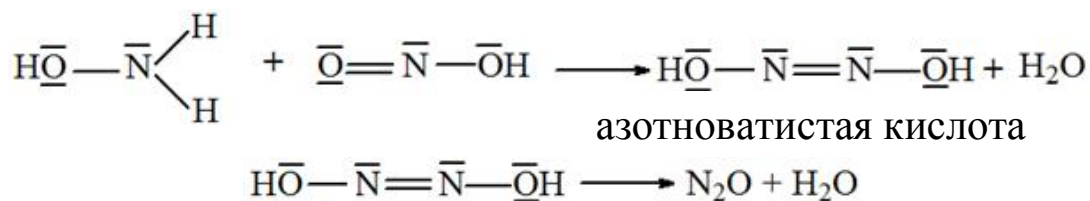
2б. Восстановительные свойства. Проявляются, как правило, в щелочной среде. Продуктом окисления является преимущественно азот N_2 .



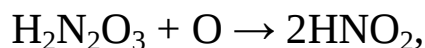
2в. Сильные окислители переводят NH_2OH в N_2O :



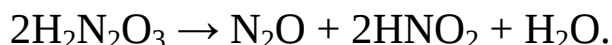
3. Реакции конденсации с соединениями, содержащими группы $-\text{N}=\text{O}$ или $>\text{C}=\text{O}$.



В последней реакции выделяется атомарный кислород, который превращает азотноватую кислоту $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ в азотистую:



так что в окончательном виде уравнение реакции можно записать в виде



Применение.

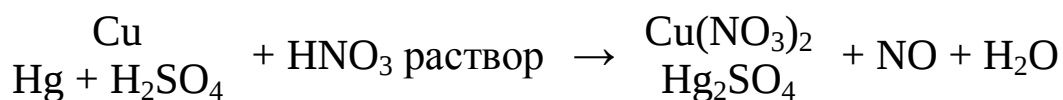
NH_2OH – восстановитель в лабораторной практике и фотографии.

Соединения азота N⁺²

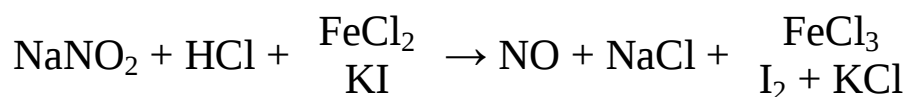
Оксид азота NO

Получение.

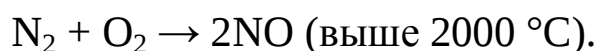
1. Восстановление HNO₃ восстановителями средней силы в растворе:



2. Восстановление соединений N⁺³ в водном растворе.



3. Взаимодействие простых веществ в электрической дуге.

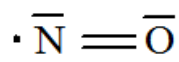


4. Каталитическое окисление NH₃. Промышленный способ получения. Первая стадия производства азотной кислоты из аммиака.

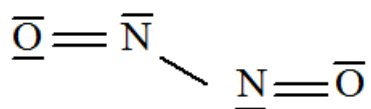


Строение.

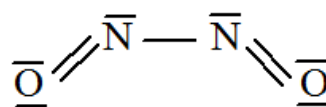
Структурная формула



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



транс- конформация



цис- конформация

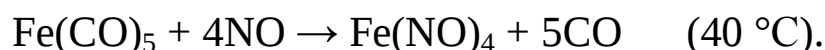
Димер представляет собой плоскую нелинейную молекулу, цисоидная и трансидная конформации которой подобны цис- и транс-изомерам бутадиена-1,3.

Физические свойства.

Бесцветный газ, пл. $-163\text{ }^{\circ}\text{C}$, кип. $-152\text{ }^{\circ}\text{C}$.

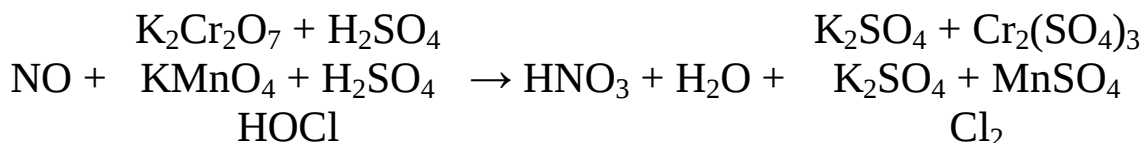
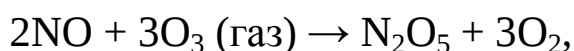
Химические свойства.

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

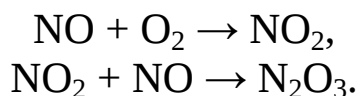


2. Окислительно-восстановительные превращения

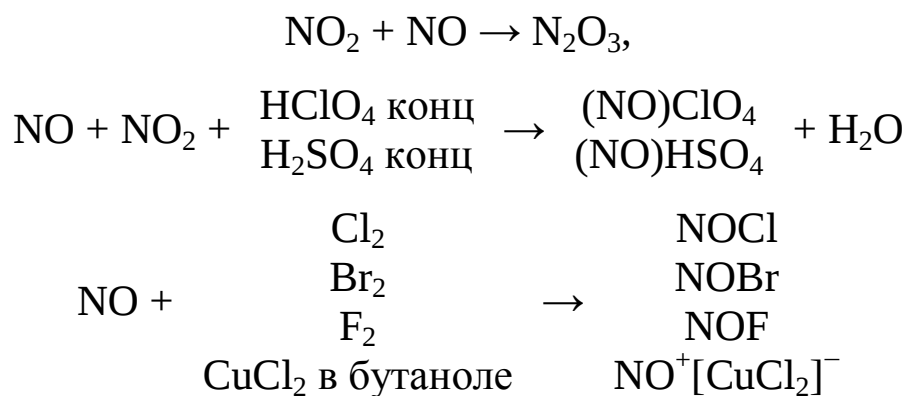
2а. Действие сильных окислителей приводит к соединениям азота N^{+5} (в газовой фазе или растворе).



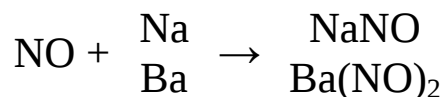
2б. Окисление кислородом или концентрированной HNO_3 вначале приводит к соединениям N^{+4} , которые в избытке NO превращаются в производные N^{+3} .



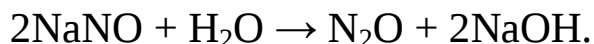
2в. Окисление до соединений N^{+3} происходит при действии окислителей средней силы.



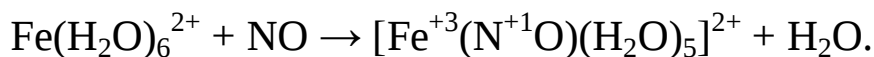
2г. Восстановление до нитрозидов (производных N^{+1} , содержащих ион NO^-) протекает при действии активных металлов в жидком аммиаке.



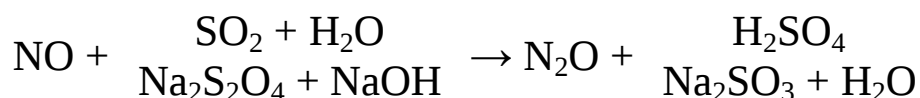
При действии воды нитриды образуют N_2O и щелочь:



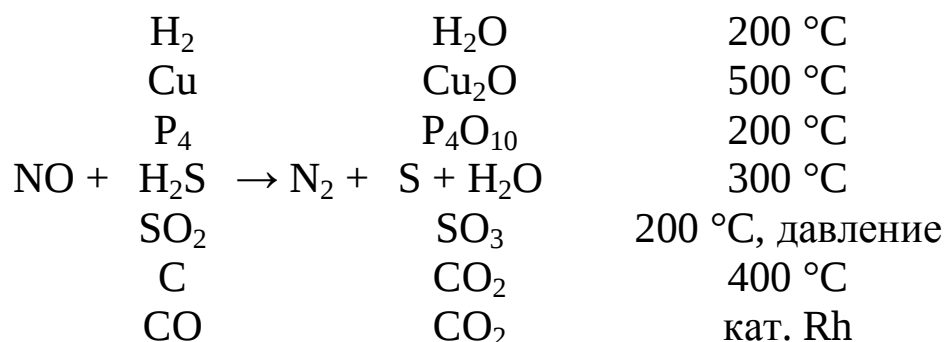
Нитрозид-ионы могут быть лигандами в комплексных соединениях. Они координируются, например, ионами железа. Нитрозидный смешаннолигандный комплекс получается по реакции ионов Fe^{2+} в растворе с газообразным NO .



2д. Восстановление до N_2O происходит в растворе действием сернистого ангидрида или дитионитов:

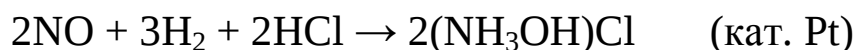
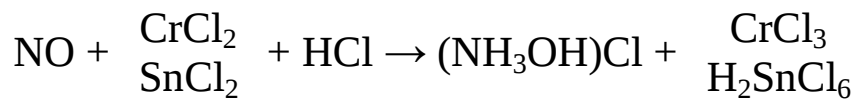


2е. Восстановление до азота N_2 протекает преимущественно в газовой фазе при действии простых веществ и ряда других восстановителей:

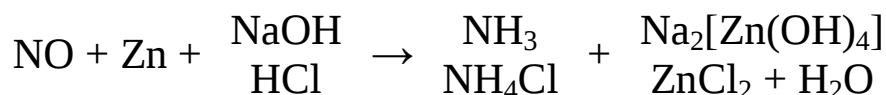


2ж. Восстановление до NH_3OH^+ в кислых растворах солями металлов в низшей степени окисления. Структурный мотив в виде химической связи $N-O$ сохраняется. Молекула NO дополняется атомами водорода. Аналогом этого процесса является превращение

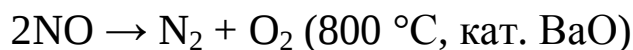
молекулярного азота N_2 в гидразин N_2H_4 . См. химические свойства N_2 .



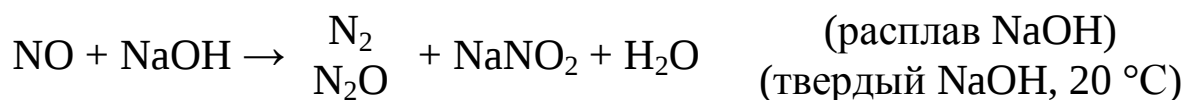
2з. Восстановление до NH_3 и NH_4^+ происходит при действии металлов в растворах щелочей или кислот соответственно:



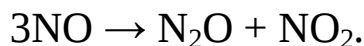
2и. Внутримолекулярное окисление-восстановление. По этому пути протекает термический распад на простые вещества.



2к. Диспропорционирование в растворах концентрированных щелочей дает N_2 или N_2O в зависимости от условий проведения реакции.



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



Применение.

Промежуточный продукт в производстве HNO_3 .

Соединения азота N^{+3}

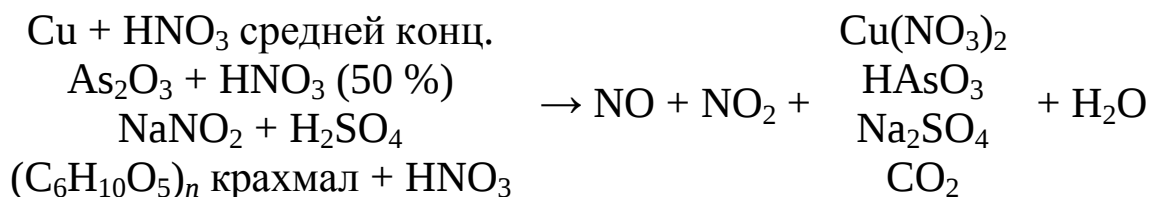
Оксид азота $N_2O_3 \leftrightarrow NO + NO_2$

Азотистая кислота HNO_2 и нитриты NO_2^-

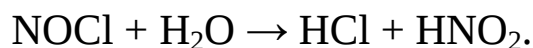
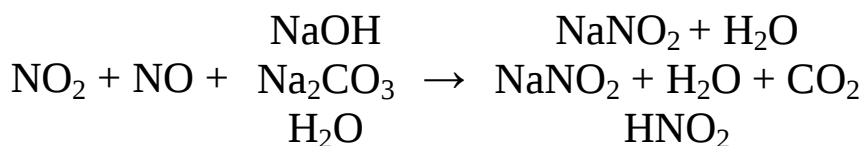
Производные нитрозила NO^+

Получение.

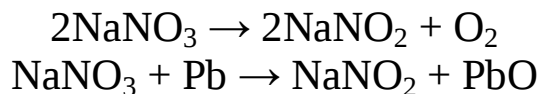
1. Оксид N_2O_3 получается охлаждением смеси $NO + NO_2$ эквивимольного состава. Такая смесь получается по реакциям:



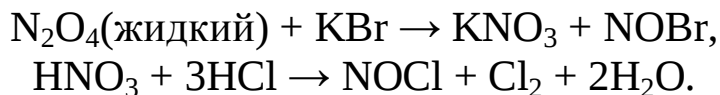
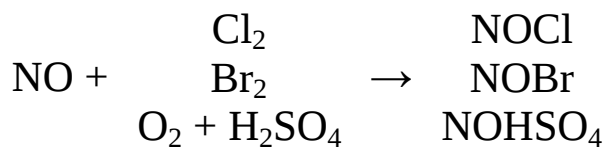
2. Азотистая кислота и нитриты получают по обменным реакциям:



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

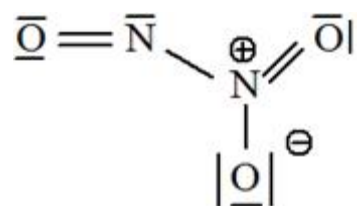


4. Производные нитрозила получают окислением NO , диспропорционированием жидкого N_2O_4 . Они образуются в смеси концентрированных азотной и соляной кислот.



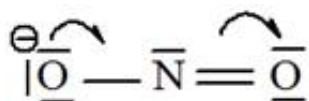
Строение.

Структурная формула N_2O_3



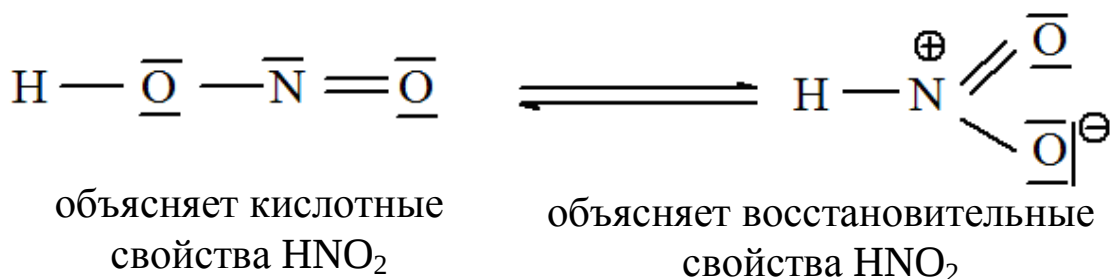
Обладает длинной связью N–N, по которой идет распад на NO^+ и NO_2^- , так что N_2O_3 реагирует подобно нитриту нитрозила.

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

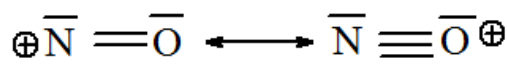


Существует две возможности присоединения нитрит-иона к катионам. К «мягким» по Пирсону кислотам (например, Ag^+) он присоединяется через атом азота, а к «жестким» кислотам (например, Na^+) – через атом кислорода.

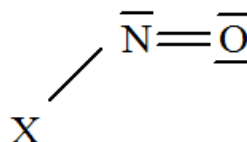
Катион H^+ присоединяется двумя способами, присоединение к атому кислорода преобладает (проявляется «жесткая» природа катиона водорода). Два изомера азотистой кислоты находятся в равновесии друг с другом (таутомерия азотистой кислоты).



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



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



Физические свойства.

N_2O_3 – синяя жидкость, разлагается при 5 °С с отщеплением NO.

HNO_2 – слабая кислота, существует только в растворе.

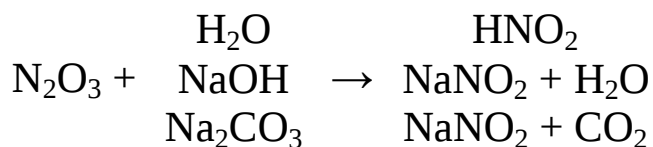
NaNO_2 , KNO_2 – твердые, хорошо растворимые в воде вещества.

NOX – летучие вещества молекулярной природы.

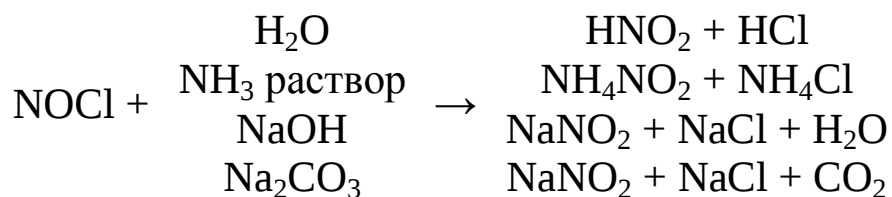
Химические свойства.

1. Обменные реакции.

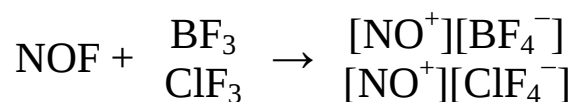
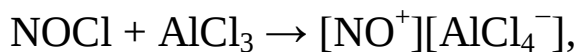
1а. N_2O_3 проявляет свойства кислотного оксида.



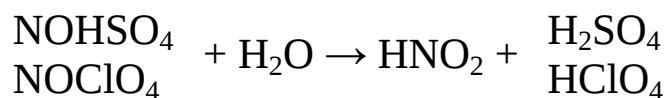
1б. Ковалентные производные нитрозила проявляют свойства галогенангидридов или смешанных ангидридов кислот:



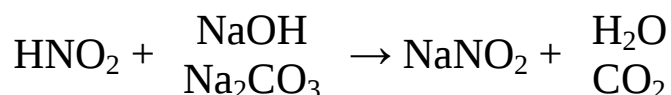
Взаимодействие с безводными ковалентными галогенидами приводит к комплексным галогенидам.



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



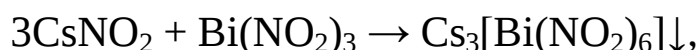
1в. Азотистая кислота проявляет все свойства кислот:



1г. Нитриты проявляют все свойства солей.



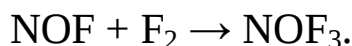
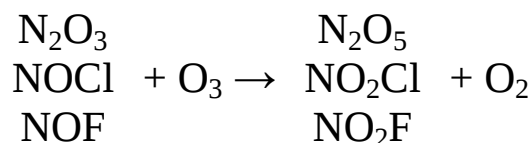
1д. Образование нитритных комплексов. Осадки смешанных (комплексных) нитритов выпадают при смешивании концентрированных водных растворов солей.



2. Окислительно-восстановительные реакции.

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

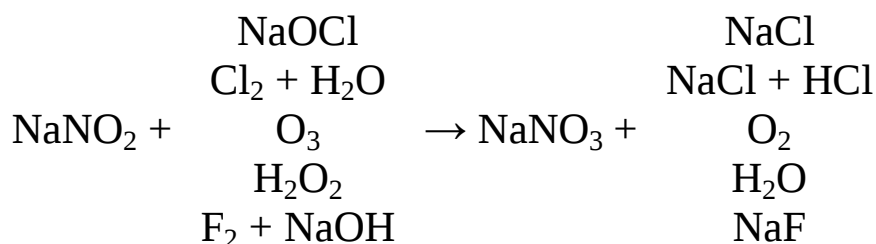
Окисление в газовой фазе:



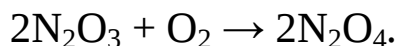
Продукт этой реакции представляет собой фторангидрид ортоазотной кислоты. Это вещество медленно растворяется в воде и обладает низкой реакционной способностью.

Окисление в водном растворе.

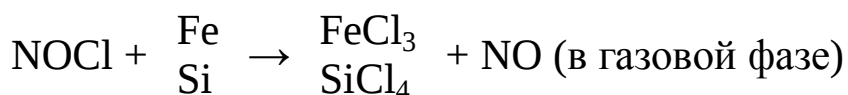
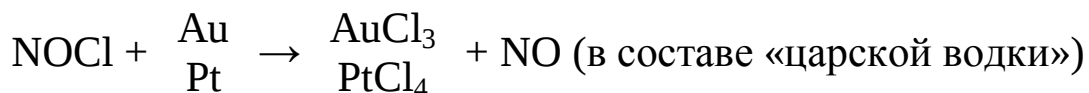
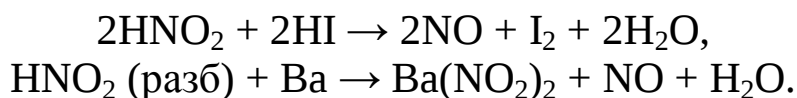
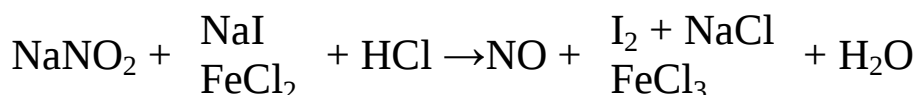




2б. Окисление N_2O_3 кислородом заканчивается образованием NO_2 и его димера N_2O_4 :



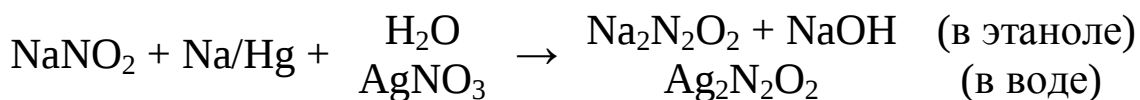
2в. Восстановление до NO протекает обычно в кислой среде. Ковалентные производные нитрозила восстанавливаются до NO в газовой фазе.



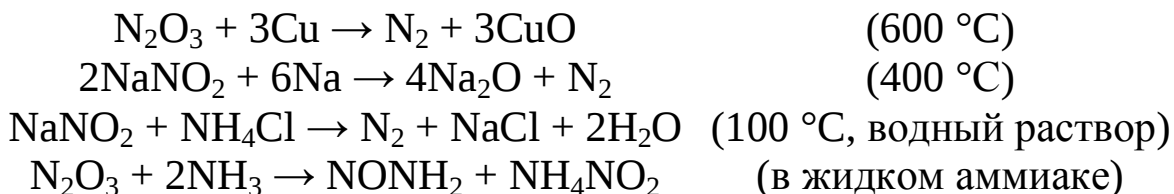
2г. Восстановление до $\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$ (натриевая соль гидроазотистой кислоты – продукта замещения атомов водорода в гидразине на гидроксильные группы) протекает при действии металлического натрия на нитрит натрия в жидком аммиаке.



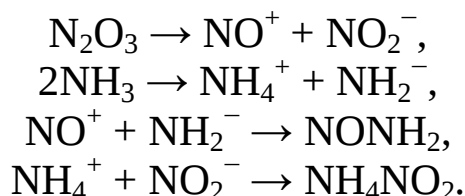
2д. Восстановление до $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ амальгамой натрия:



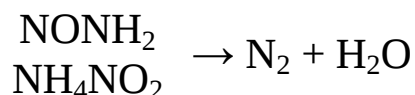
2е. Восстановление до N_2 характерно для нитратов и N_2O_3 . Это – характерное направление восстановления при повышенной температуре. В водном растворе этот продукт восстановления образуется при действии аммиака, амидов неорганических кислот и солей аммония.



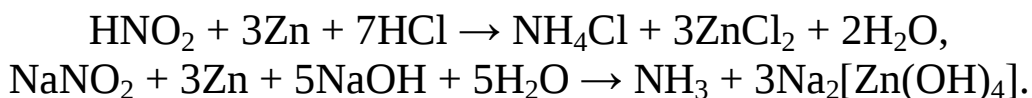
Образование нитрозоамида $NONH_2$ по последней из приведенных реакций объясняется с позиций теории сольвосистем. Диссоциация реагентов приводит к получению катионов и анионов, между которыми протекает реакция ионного обмена.



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

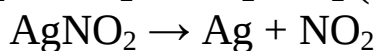
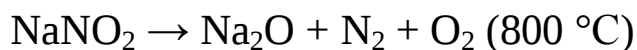


2ж. Восстановление до NH_3 и NH_4^+ происходит под действием металлов в растворах кислот или щелочей:

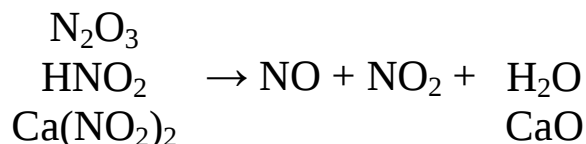


2з. Внутримолекулярное окисление-восстановление проявляется при термическом разложении солей и проходит по двум направлениям. Первое из них, характерное для нитритов щелочных металлов, сопровождается образованием простых веществ азота и кислорода, а также оксида металла. Второе направление относится к процессам термического распада

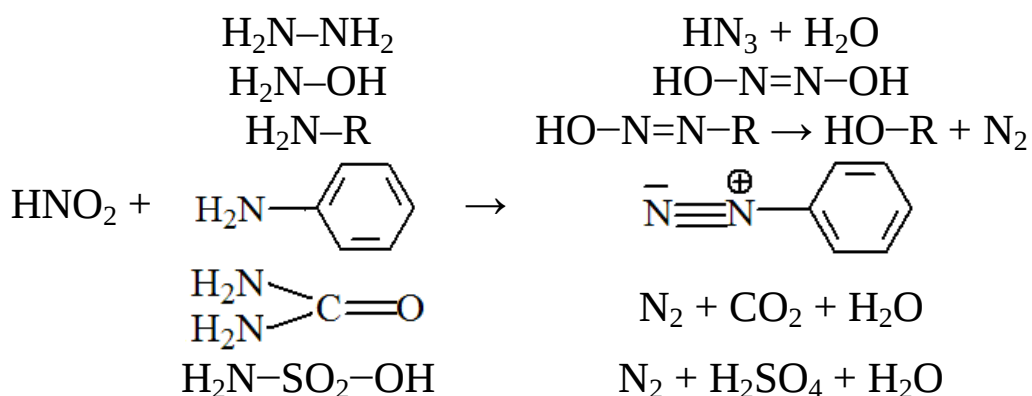
нитритов малоактивных металлов, оксиды которых неустойчивы. В этих реакциях образуется диоксид азота.



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



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



Применение.

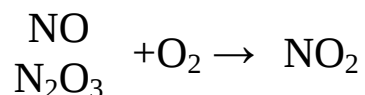
NaNO_2 – диазотирование в органическом синтезе, в том числе в синтезе органических красителей, производство вареной колбасы.

Соединения азота (+4)

Диоксид азота NO_2 и его димер N_2O_4

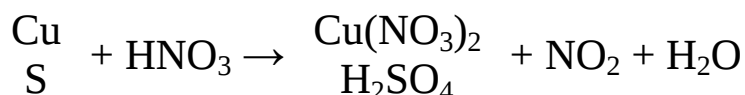
Получение.

1. Окисление оксидов азота NO и N_2O_3 кислородом.

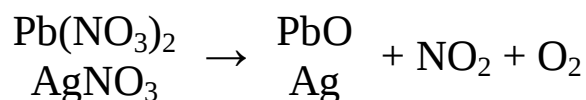


2. Восстановление соединений N^{+5} .

2а. Восстановление азотной кислоты слабым восстановителем.



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



Строение.

Структурная формула диоксида азота:



Молекула NO_2 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 К).



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

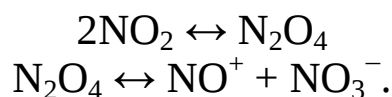


Физические свойства.

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 .

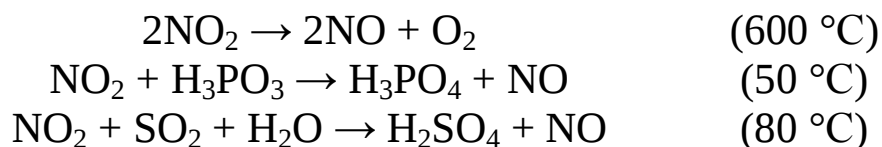
Химические свойства.

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

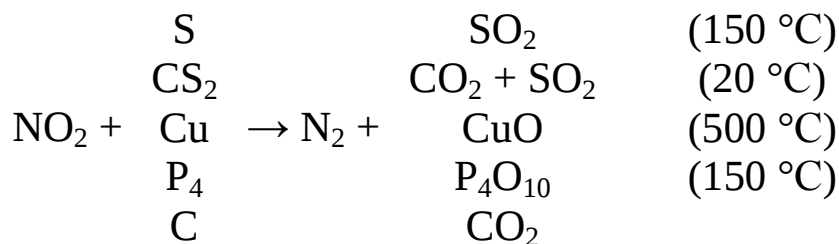


2. Окислительно-восстановительные превращения. Характерный класс реакций.

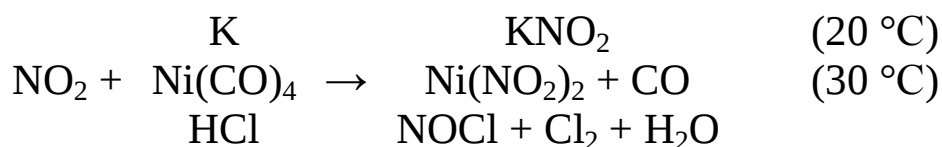
2а. Восстановление до NO при термическом распаде и действии мягких восстановителей.



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



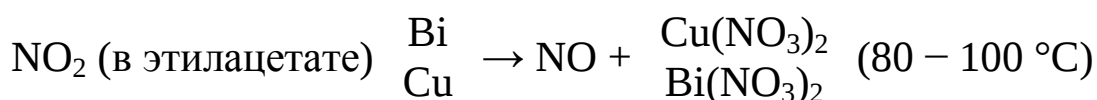
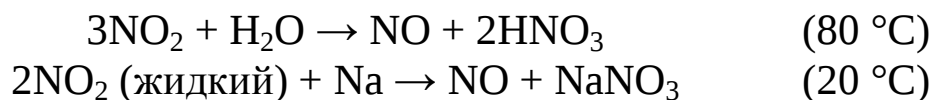
2в. Восстановление до N^{+3} на холоду щелочными металлами, карбонилами, газообразным HCl :



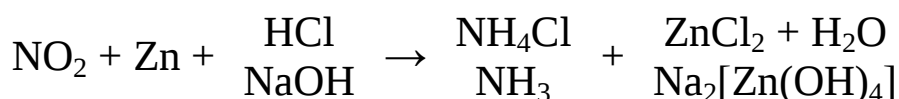
2г. Диспропорционирование на соединения азота N^{+3} и N^{+5} .
Протекает в водном растворе на холоду.



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 .



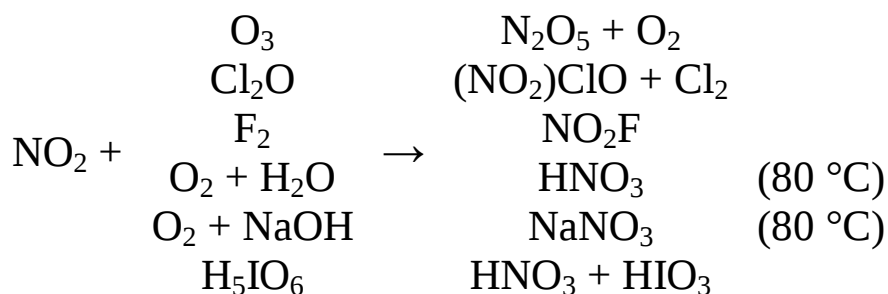
2е. Восстановление до N^{-3} сильными восстановителями.



Побочным продуктом восстановления цинком в кислой среде является соль гидроксиламмония.



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



Применение.

1. Окислитель ракетного топлива CH_3NHNH_2 и $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$.
2. Неводный ионизирующий растворитель.

Соединения азота N^{+5}

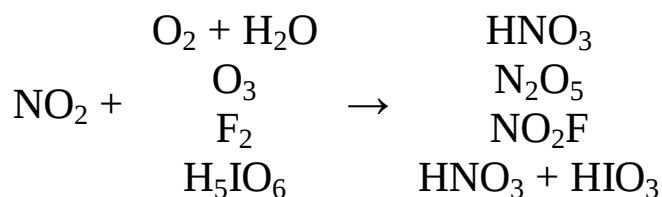
Оксид азота N_2O_5

Азотная кислота HNO_3 и нитраты NO_3^-

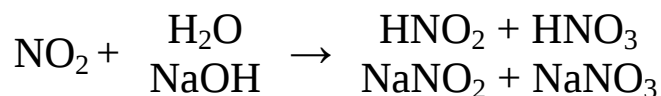
Производные катиона нитрония NO_2^+

Получение.

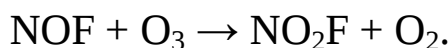
1. Окисление соединений азота N^{+4} . См. также Химические свойства соединений N^{+4} .



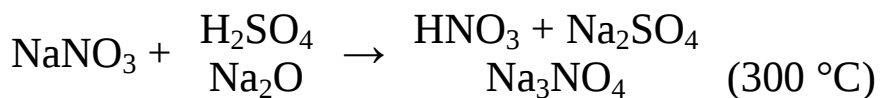
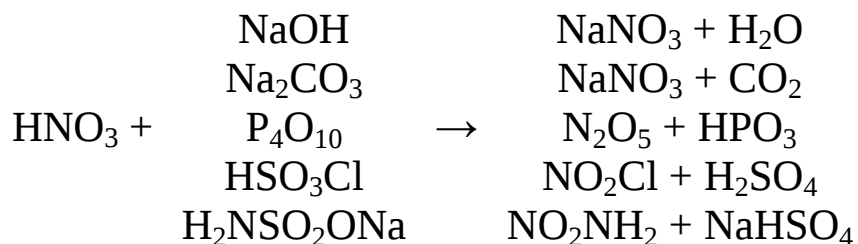
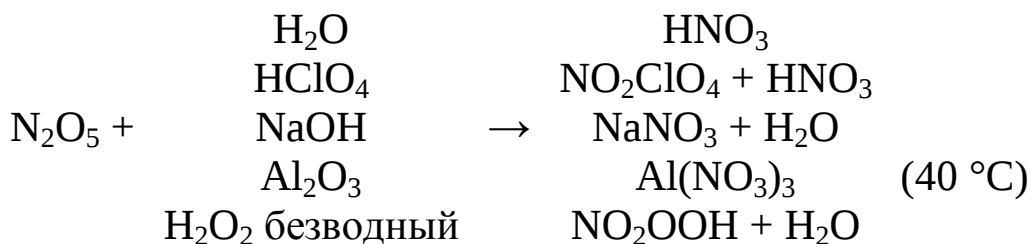
2. Диспропорционирование соединений азота N^{+4} . См. также Химические свойства соединений N^{+4} .



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

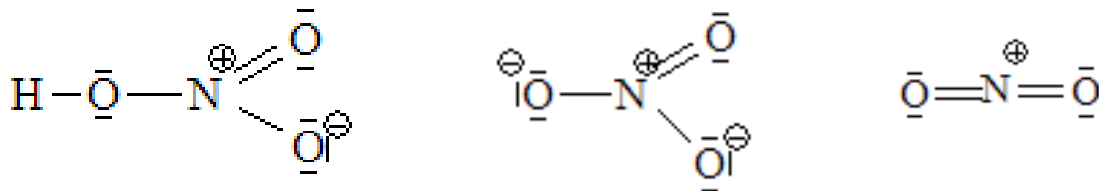


4. Обменные реакции.



Строение.

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



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. $41\text{ }^\circ\text{C}$ с разложением.

Азотная кислота HNO_3 – жидкость, кип. $87\text{ }^\circ\text{C}$. Образует азеотроп, содержащий 68 % HNO_3 (кип. $120\text{ }^\circ\text{C}$), называемый концентрированной азотной кислотой.

Нитраты – твердые вещества, растворяются в воде.

Диоксофторид азота NO_2F – газ, кип. $-72\text{ }^\circ\text{C}$.

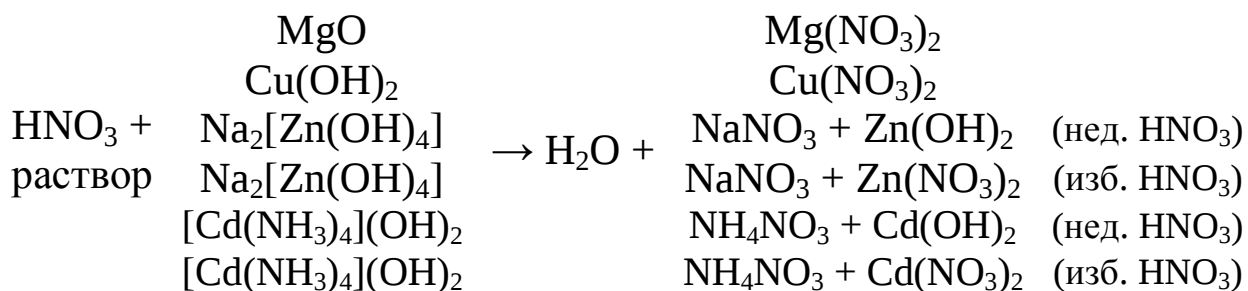
Диоксохлорид азота NO_2Cl – газ, кип. $-14\text{ }^\circ\text{C}$.

Оксотрифторид азота NOF_3 – газ, кип. $-85\text{ }^\circ\text{C}$.

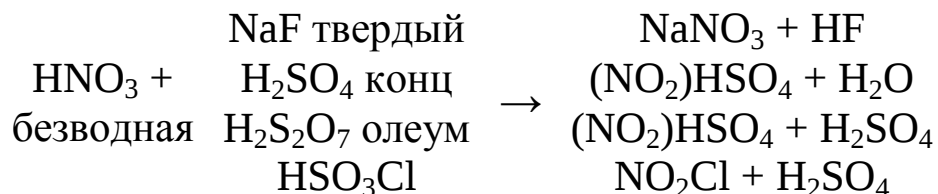
Химические свойства.

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

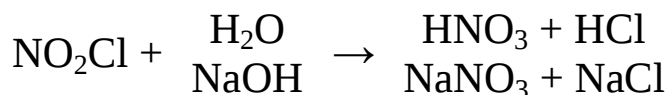
Азотная кислота в растворе проявляет все свойства кислот.



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.

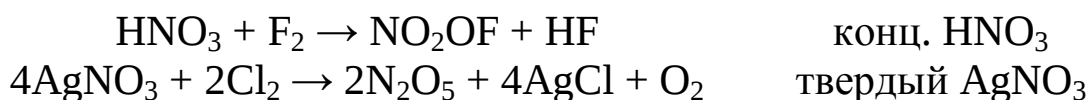


Соединения нитроила (нитрония) проявляют кислотную природу и разлагаются водой с образованием смеси кислот. Растворы щелочей переводят смесь кислот в смесь солей этих кислот.

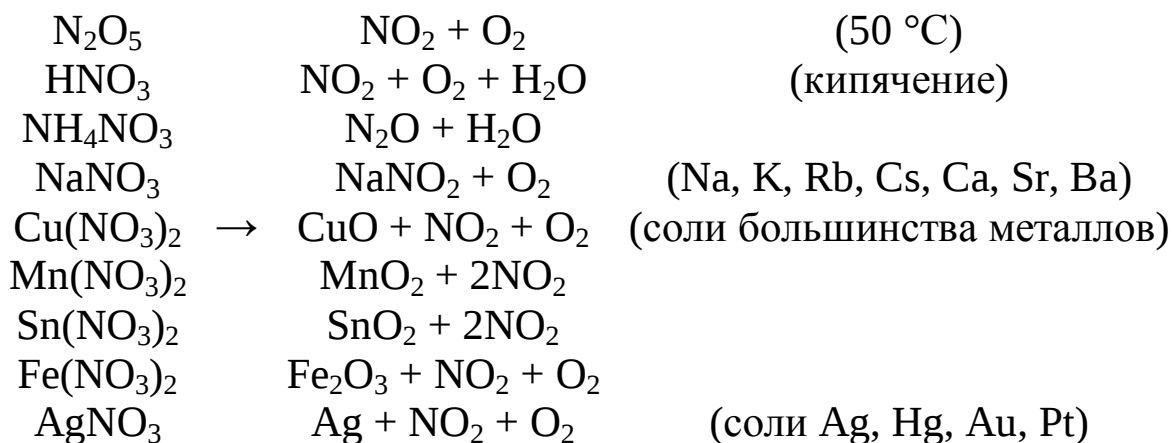


2. Окислительно-восстановительные реакции. Характерная группа свойств.

2а. Восстановительные свойства невозможны за счет азота N^{+5} , но возможны за счет O^{-2} .



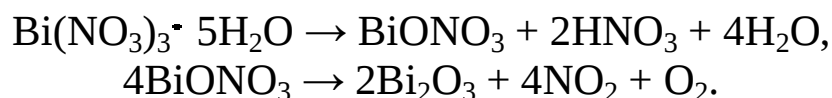
2б. Внутримолекулярное окисление восстановление протекает при термическом разложении соединений N^{+5} .



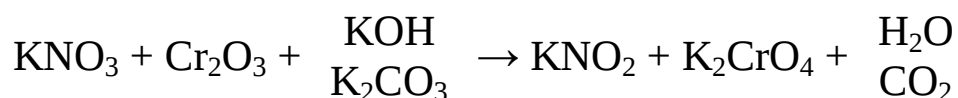
Замечание 1. Разложение нитрата аммония часто некритично относят к процессам внутримолекулярного окисления-восстановления, видимо, полагая, что NH_4NO_3 – это молекула, а не формульная единица. Это положение некорректно. Атом окислителя N^{+5} находится в составе нитрат-иона, а атом восстановителя N^{-3}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

Замечание 2. В процессе разложения нитратов ряда металлов (например, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) внутримолекулярное окислительно-восстановительное превращение нитрат-иона дополняется межмолекулярным процессом окисления ионов металлов, в результате чего степень окисления металлов увеличивается.

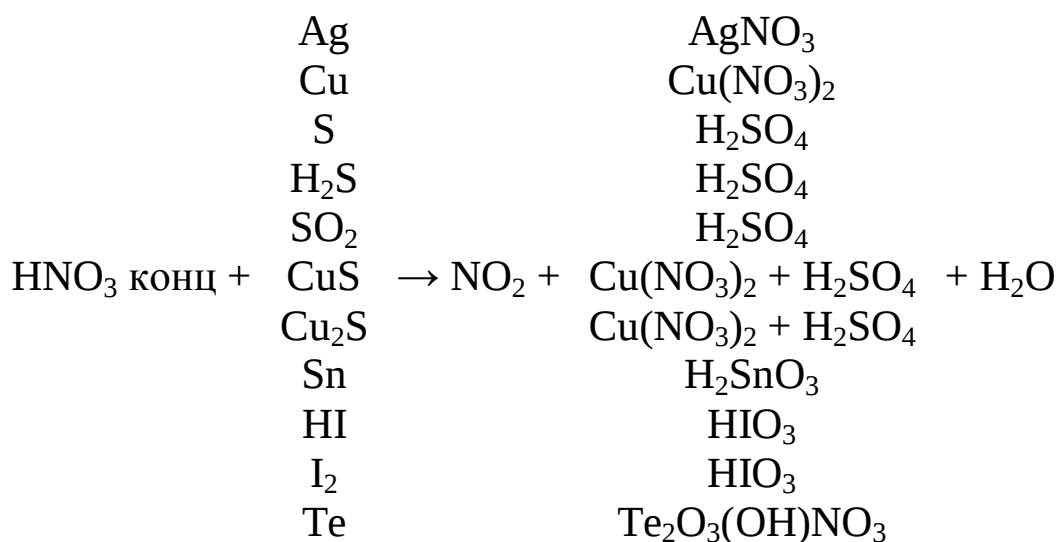
Замечание 3. Кристаллогидраты нитратов обычно вначале теряют HNO_3 вследствие гидролиза, превращаясь в основные соли. При дальнейшем нагревании основные соли образуют продукты термического распада, характерные для разложения безводных средних солей (оксиды металлов, диоксид азота, кислород).



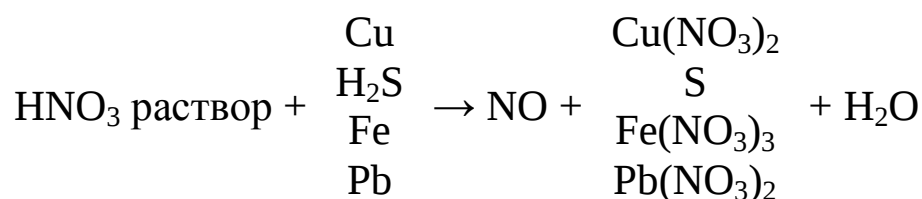
2в. Восстановление нитратов до нитритов. Протекает в условиях термического разложения нитратов активных металлов (внутримолекулярный процесс, см. 2б.) и их восстановлении в щелочных расплавах.



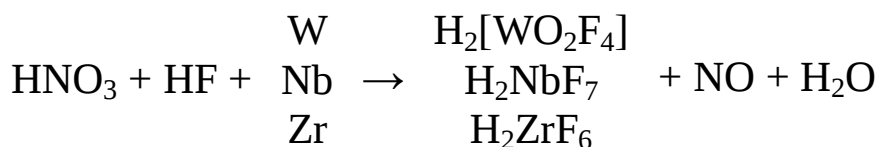
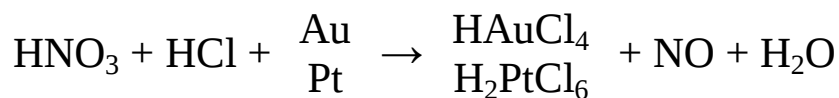
2г. Восстановление HNO_3 до NO_2 протекает при действии слабых восстановителей на концентрированную HNO_3 .



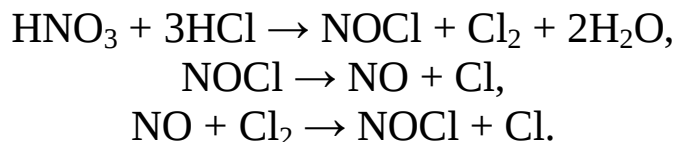
2д. Восстановление HNO_3 до NO происходит при действии восстановителей средней силы на раствор HNO_3 (концентрация HNO_3 в растворе от 3 – 5 % до 20 – 30 %). Примесью к NO в реакциях с активными металлами часто бывает N_2 .



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



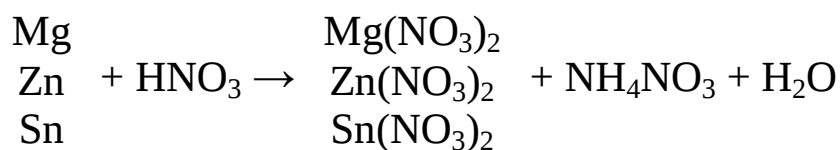
Процесс протекает через стадию образования нитрозилхлорида, который распадается с отщеплением атомарного хлора, обладающего более высокой окислительной активностью, чем молекулярный хлор. Освобождающийся монооксид азота способствует превращению молекул хлора в атомы.



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 эквимольная 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. См. получение NH_2OH и NH_3OH^+ .

2з. 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 .



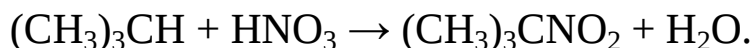
2и. Восстановление HNO_3 до N_2O происходит при действии активных металлов на HNO_3 средних и высоких концентраций:



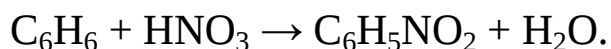
Процесс идет через стадию образования NH_4NO_3 , который разлагается в кипящем растворе. Процесс протекает бурно, иногда в ходе реакции происходит взрыв. Побочным продуктом восстановления азотной кислоты является N_2 . Образование азота объясняется восстановлением N_2O металлом, который превращается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

3. Реакции азотной кислоты с органическими соединениями.

За. Нитрование алканов (15 % раствор азотной кислоты, 110 °C).



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



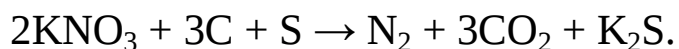
Зв. Образование эфиров азотной кислоты и спиртов (действие смеси концентрированных азотной и серной кислот).



Применение.

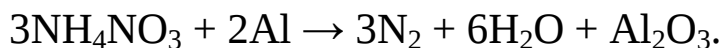
Азотная кислота HNO_3 – в производстве минеральных удобрений (нитрат аммония), взрывчатых веществ, кислота-окислитель в лабораторной практике.

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



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).



Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – для окрашивания пламени в фейерверках, реагент в аналитической практике (осадитель сульфатов, карбонатов, фосфатов, хроматов).

Соединения азота в нескольких различных валентных состояниях

Азидоводород HN_3

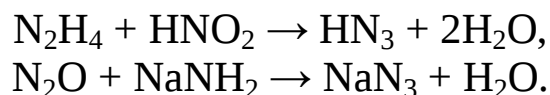
Азиды N_3^-

Галогеназиды XN_3

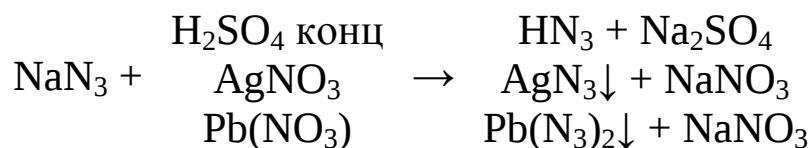
Оксонитрид азота N_2O

Получение.

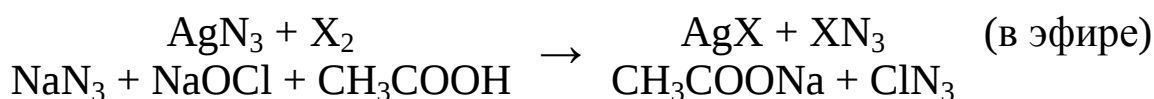
1. Реакции конденсации с участием соединений, содержащих NH_2 -группу.



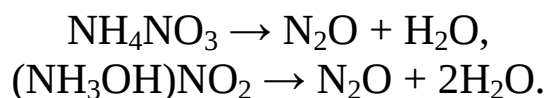
2. Обменные реакции.



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



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

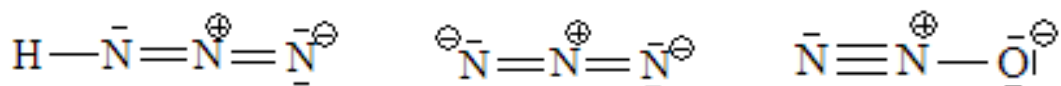


5. Оксонитрид азота N_2O образуется в смеси с другими веществами при восстановлении азотной кислоты активными металлами.



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.



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 нитрат-иона объясняет их окислительные свойства. Продуктом восстановления HN_3 и азидов обычно является азот.

Физические свойства.

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

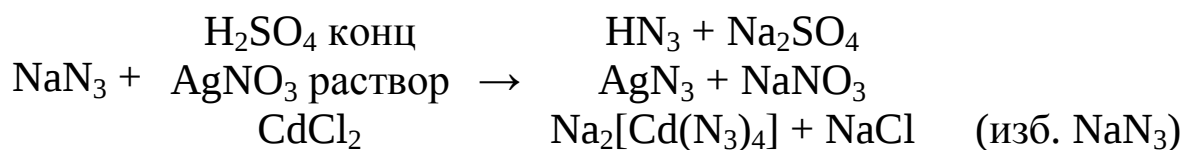
Азиды – твердые вещества. Растворяются в воде азиды щелочных металлов и аммония. Нерастворимы AgN_3 , $Pb(N_3)_2$, $Hg_2(N_3)_2$, TlN_3 .

N_2O – бесцветный газ.

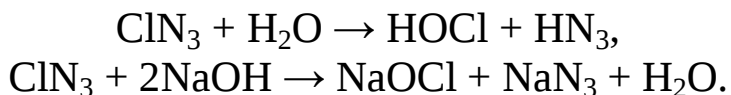
Химические свойства.

1. Обменные реакции. Характерны для HN_3 , азидов.

1а. HN_3 проявляет все свойства кислот. Кислота слабая.



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

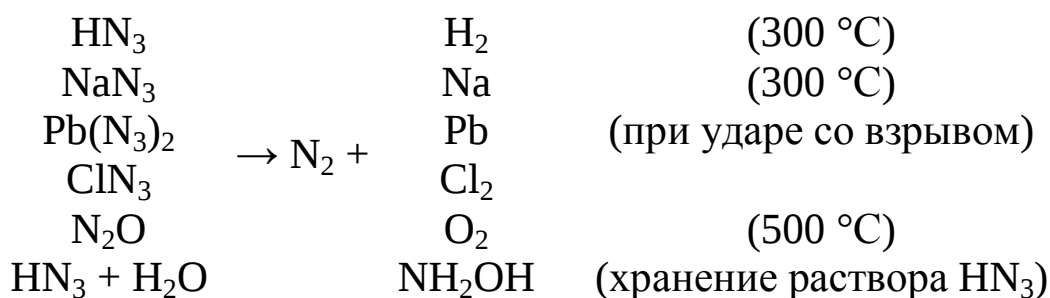


Эти реакции напоминают взаимодействие галогенов с водой и щелочью с той разницей, что на месте галогенид-иона в реакции находится азид-ион.

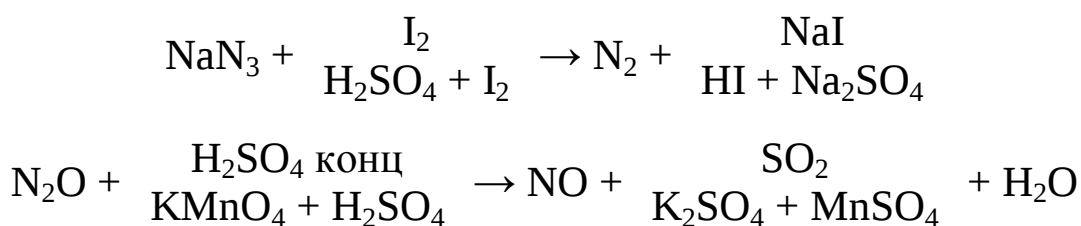
Это обстоятельство, а также низкая растворимость азидов и галогенидов в воде для одних и тех же катионов металлов в совокупности с рядом других химических свойств азидов позволяют рассматривать азиды как псевдогалогениды. Сходство с галогенидами обнаруживают также некоторые углеродсодержащие анионы,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

2. Окислительно-восстановительные реакции:

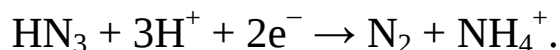
2а. Внутримолекулярное окисление-восстановление. По этому пути протекает термическое разложение. Одним из продуктов реакции является азот N_2 .



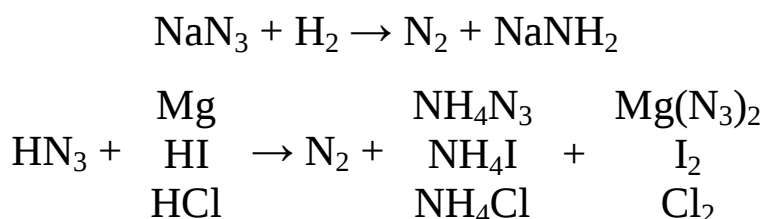
2б. Восстановительные свойства. Выражены слабо. Азиды окисляются до N_2 . Оксонитрид азота N_2O трудно окисляется до NO . Процесс может продолжаться дальнейшим окислением NO (см. химические свойства NO).



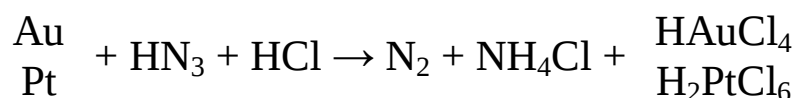
2в. Окислительные свойства HN_3 и азидов. Основной принцип превращения – два атома азота образуют N_2 , а третий переходит в N^{-3} в соответствующей форме (аммиак, амид-ион или ион аммония), например,



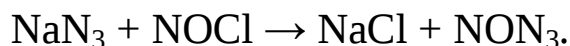
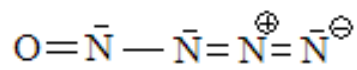
Таким образом, коэффициенты при N_2 и ионе аммония среди продуктов реакции будут одинаковыми. Этот процесс протекает в водных растворах при окислении большинства веществ, кроме соединений N^{+3} .



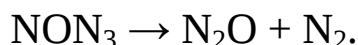
Смесь азидоводорода и концентрированной соляной кислоты окисляет подобно «царской водке».



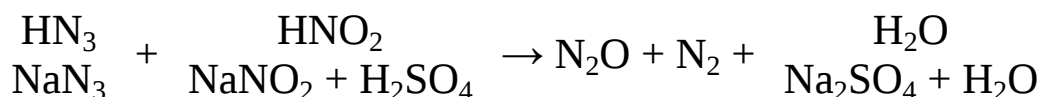
2г. Азидоводород и азиды в кислых средах окисляют соединения N^{+3} до N_2O . Процесс идет через стадию нитрозилазида NON_3 , имеющего строение:



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



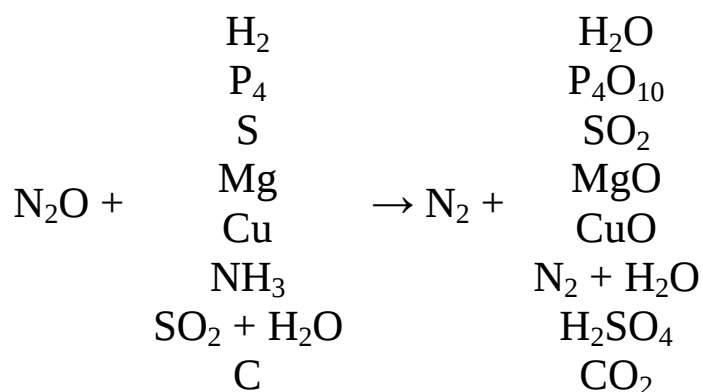
Примеры превращений:



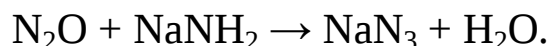
Можно отметить аналогию обсуждаемых процессов с рассмотренными ранее в химии соединений азота. Если считать, что азид-ион происходит от азотной кислоты, то в азид-ионе один из атомов азота, находящийся в центре, можно считать «нитратным», а два периферических – «нитридными». «Нитратный» атом азота логически 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_2O означает, что в азид-ионе остались неизменными 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_2O 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_2O при нагревании.



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



2ж. Диспропорционирование. Сопровождает термическое разложение N_2O .



При контакте N_2O с расплавом щелочи процесс дополняется побочной реакцией диспропорционирования NO (см. химические свойства NO), так что в конечном счете получаются нитриты и азот.



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 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, AgN_3 – инициирующие взрывчатые вещества.

Азид натрия NaN_3 – источник высокочистого азота в лаборатории.

АЗОТ

Составитель:
Алексей Алексеевич Сибиркин

Конспект лекций по курсу неорганической химии