Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет

имени Ярослава Мудрого»

Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**АЗОТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ**

***Методические указания к лабораторной работе***

Великий Новгород

2013

Азот и его соединения. Методические указания к лабораторной работе / Составители: В.П. Кузьмичёва, Е.А. Пчёлина, В.А. Исаков – НовГУ, Великий Новгород, 2013 г. – 24 с.

Методические указания предназначены для изучения дисциплины «Неорганическая химия»

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ВВЕДЕНИЕ | | 4 |
| 1 | ЦЕЛЬ РАБОТЫ | 4 |
| 2 | ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ | 4 |
|  | 2.1 Азот, аммиак и соли аммония | 4 |
|  | 2.2 Гидразин, гидроксиламин, азотистоводородная кислота | 7 |
|  | 2.3 Оксиды азота и их свойства | 10 |
|  | 2.4 Азотистая кислота, нитриты и их свойства | 13 |
|  | 2.5 Азотная кислота, нитраты и их свойства | 15 |
| 3 | ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ | 17 |
| 4 | ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 18 |
|  | 4.1 Аммиак: получение и свойства | 18 |
|  | 4.2 Соли аммония | 19 |
|  | 4.3 Свойства гидразина и гидроксиламина | 19 |
|  | 4.4 Азотистая кислота, нитриты и их свойства | 20 |
|  | 4.5 Азотная кислота, нитраты и их свойства | 21 |
| 5 | ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА | 22 |
| 6 | ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ | 22 |
| ЛИТЕРАТУРА | | 23 |
|  | |  |

**ВВЕДЕНИЕ**

В периодической системе Д.И.Менделеева азот находится в V группе второго периода, порядковый номер 7, атомная масса 14.008. Электронная формула атома азота в невозбужденном состоянии имеет вид: 1s2 2s2 2p3

В таблице 1 приведены примеры различных степеней окисления атомов азота.

Таблица 1

Степени окисления азота в различных соединениях

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединения  азота | NH3 | N2H4 | NH2OH | N2 | N2O | NO | N2O3 | NO2 | N2O5 |
| Степень  окисления | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 | +3 | +4 | +5 |

NH3 – аммиак; N2H4 – гидразин; NH2OH – гидроксиламин; N2O – оксид азота (I); NO – оксид азота (II); N2O3 – оксид азота (III); NO2 – оксид азота (IV); N2O5 – оксид азота (V).

**1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Ознакомиться с химическими свойствами азота и его соединений.

**2 ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

**2.1 Азот, аммиак и соли аммония**

Атом азота содержит неподеленную электронную пару 2s2 и три одиночных электрона: ρх, ρy, ρz. При образовании молекулы N2 электронные облака ρ – электронов перекрываются, образуя тройную связь (одну σ – и две π – связи), обладающую большой прочностью. Энергия связи составляет 945 кДж/моль.

*Азот* – бесцветный газ, без запаха и вкуса, немного легче воздуха, очень мало растворим в воде. Свободный азот химически весьма инертен. Повышение температуры увеличивает его активность. При нагревании азот соединяется с некоторыми металлами с образованием нитридов.

6Li + N2 → 2Li3N

Для образования нитрида магния Mg3N2 из простых веществ требуется на­гревание до 300 °С. Нитриды активных металлов представляют собой ионные соединения, гидролизующиеся водой с образованием аммиака.

В возбужден­ном состоянии азот обладает высокой реакционной способностью. Действи­тельно, в электрическом разряде он реагирует с кислородом:

Разряд

N2 + 02 ↔ 2NO

Реакция с водородом протекает при повышенных значениях температуры (400 °С) и давления (200 атм) в присутствии катализатора (Fe):

N2 + 3H2 ↔ 2NH3

Азот не взаимодействует непосредственно с серой и галогенами.

*Аммиак* – бесцветный газ с характерным резким запахом, в 1,7 раза легче воздуха. Для химической характеристики аммиака основное значение имеют реакции трёх типов: присоединения, замещения водорода и окисления.

Так, при растворении аммиака в воде, часть его молекул соединяется с водой с образованием неустойчивого гидрата аммиака NH3·H2О. Поэтому реакция взаимодействия аммиака с водой является обратимой и равновесие смещено в сторону разложения NH3·H2О:

NH3 + H2O  NH3·H2О

В водном растворе аммиака имеют место следующие равновесия:

NH3 + H2O  NH3·H2О NH4+ + OH-

Гидрат аммиака является слабым основанием Kb = 1.8·10-5. Аммиак взаимодействует также с кислотами с образованием солей аммония, например,

NH3 + HNO3→NH4NO3

2 NH3 + H2SO4 →(NH4)2SO4

Неподеленная пара электронов азота в молекуле аммиака обуславливает её донорные свойства и склонность к образованию комплексных частиц с осуществлением при этом функции лиганда. Образование солей аммония при взаимодействии аммиака с кислотами может быть представлено следующей схемой:

Н Н +

.. ..

Н : N: + Н+→ Н : N : Н

.. ..

Н Н

При добавлении аммиака к раствору нитрата серебра AgNO3 или малорастворимому хлориду серебра AgCl образуется комплексный ион [Ag(NH3)2]+.

Реакции замещения водорода менее характерны для аммиака, чем реакции присоединения. Однако, при высоких температурах аммиак способен замещать атомы водорода на металл, образую нитрид:

2Al + 2NH3 → 2AlN + 3H2

Щелочные металлы в присутствии платины реагируют с аммиаком с образованием амида:

NH3 + Na → NaNH2 + 1/2H2↑

Кроме того, аммиак вступает в реакции, связанные с повышением степени окисления азота, то есть обладает восстановительными свойствами. Например, аммиак горит в кислороде с образованием азота и воды:

4NH3 + 3O2 → 2N2 + 6H2O,

а в присутствии катализаторов окисление аммиака идет до целевого продукта NO:

4NH3 + 5O2 → 4NO + 6H2O

*Соли аммония* хорошо растворимы в воде и характеризуются своей малой термической прочностью. Аммойные соли уже при сравнительно небольшом нагревании претерпевают разложение, характер которого определяется природой анионов, входящих в их состав, а также устойчивостью продукта (кислоты или кислой соли), получаемого после первичного отщепления аммиака.

Если анионы не являются окислителями, например, в случае NH4Cl и NH4Br, или если их окислительные свойства проявляются в незначительной степени, как в случае (NH4)2SO4, (NH4)3PO4, нагревание солей сопровождается отщеплением аммиака, которое может иногда иметь обратимый характер.

Так, при нагревании хлорида аммония происходит его термическая диссоциация:

NH4 ClNH3 + HCl,

а образующиеся продукты, покинув зону высокой температуры, вновь реагируют друг с другом.

Сульфат аммония при нагревании частично отщепляет аммиак и образует гидросульфат аммония:

(NH4)2SO4 = NH3 + NH4HSO4

Следует отметить, что, как исключение, гидросульфат аммония весьма устойчив.

Фосфат аммония (NH4)3PO4 при хранении на воздухе частично теряет аммиак, переходя в гидрофосфат (NH4)2HPO4. Для превращения его в дигидрофосфат NH4Н2РО4 уже требуется нагревание.

Карбонат аммония уже при комнатной температуре постепенно теряет аммиак, переходя при этом в гидрокарбонат

(NH4)2CO3 = NH3 + NH4HCO3

При нагревании до 600С карбонат и гидрокарбонат полностью разлагаются на аммиак, воду и оксид углерода (IV).

(NH4)2CO3 = 2NH3 + CO2 + H2O

Аммонийные соли с анионом – окислителем претерпевают при нагревании реакции внутримолекулярного окисления – восстановления, образуя в качестве продукта окисления иона NH4+ азот или оксид азота (I).

Так, нитрит и дихромат аммония образуют азот

NH4NO2 = N2 + 2H2O

(NH4)2Cr2O7 = N2 + Cr2O3 + 4H2O

а нитрат аммония – оксид азота (I)

NH4NO3 = N2O + 2H2O

**2.2 Гидразин N2H4, гидроксиламин NH2OH и азидоводород HN3**

***Гидразин* N2H4** можно получить окислением аммиака гипохлоритом натрия:

2NH3+NaOCl→H2O+N2H4+NaCl.

Гидразин – бесцветная, дымящаяся жидкость, легко смешивающаяся с водой, с высокой диэлектрической проницаемостью (ε=52). Степень окисления азотав гидразине равна -2, а валентность – трем. Молекула гидрзина полярна (μ=1,85D).

Неподеленные электронные пары на атомах азота в молекуле гидразина объясняют донорные свойства гидразина, его способность к взаимодействию с водой, кислотами, а также склонность к комплексообразованию.

Подобно аммиаку гидразин проявляет основные свойства. Однако из-за вза­имного отталкивания свободных электронных пар соседних атомов азота гид­разин является более слабым основанием, чем аммиак:

N2H4 + Н20 ↔ N2H5+ + ОН-, *Кb1* = 8,5·10-7

N2H5++ Н20 ↔ N2H62+ + ОН-, *Кb2* = 8,9·10-16

Как основание гидразин образует два ряда солей гидразония, например, N2H6C12 (дихлорид) и N2H5C1 (хлорид), последний может быть получен также и нагреванием дихлорида:

N2H6C12 → N2H5C1 + НС1↑

Соли гидразония с анионами-окислителями неустойчивы.

Соли гидразина в водных растворах подвергаются гидролизу:

N2H5Cl+H2O↔N2H5OH+HCl;

N2H5++H2O↔N2H5OH+H+

Гидразин является сильным восстановителем, особенно в щелочной среде. Его стандартный окислительно-восстановительный потенциал для кислой среды – Е0N2/N2H5+=-0,23 В, для щелочной – Е0N2/N2H5OH=-1,16 В.

Гидразин используется в качестве восстановителя для получения чистых металлов, стоящих в ряду напряжений правее водорода, из растворов их солей:

N2H4+4AgNO3=4Ag+N2+4HNO3.

Реакция окисления гидразина кислородом сопровождается выделением большого количества тепла:

N2H4+O2=2H2O+N2, ΔH0=-622 кДж/моль.

На этом основано его применение в качестве горючего в ракетной технике.

Для гидразина характерна окислительно-восстановительная двойственность, но окислительные свойства его выражены очень слабо и проявляются только при взаимодействии с сильными восстановителями:

N2H4+SnCl2+4NaOH+2H2O=2NH3+2NaCl+Na2[Sn(OH)6].

***Гидроксиламин* NH2OH** можно получить восстановлением HNO3 на свинцовом катоде атомами «Н» в момент их выделения:

HNO3+6H=2H2O+NH2OH

или восстановлением оксида азота (II) водородом в сернокислом растворе в присутствии палладиевого катализатора.

Гидроксиламин – бесцветное кристаллическое вещество, с tпл=330С, хорошо растворяющееся в воде. Степень окисления азота в NH2OH равна -1, а валентность – трем.

Благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме азота гидроксиламин обладает донорными свойствами.

С водой он образует гидрат гидроксиламина, который является слабым основанием:

NH2OH+H2O↔[NH3OH]OH↔NH3OH++OH-

Kb=2∙10-8.

С кислотами гидроксиамин образует соли гидроксиламмония:

NH2OH+HCl↔[NH3OH]Cl;

NH2OH+H+↔NH3OH+.

В водных растворах соли гидроксиламина вступают в обменное взаимодействие с водой:

[NH3OH]Cl+H2O+H2O↔[NH3OH]OH+HCl;

NH3OH++H2O↔[NH3OH]OH+H+.

Следует предвидеть, что гидроксиламин, в котором азот имеет степень окисления, равную -1, может проявлять окислительно-восстановительную двойственность:

в кислой среде

в щелочной среде

Однако обычно гидроксиламин используется в качестве восстановителя:

2NH2OH+I2+2KOH=N2+2KI+4H2O.

Но гидроксиламин способен окислять Fe (II) до Fe(III):

2NH2OH+4FeSO4+3H2SO4=2Fe2(SO4)3+(NH4)2SO4+2H2O.

В ряду NH3-N2H4-NH2OH основные свойства уменьшаются, что связано с понижением электронной плотности на атоме азота за счет электроноакцепторных свойств соседней амино –NH2 или гидроксильной ОН группы. Восстановительные свойства в этом ряду уменьшаются, однако на практике самым сильным восстановителем оказывается гидразин.

***Азидоводород HN3 азиды***. Азотистоводородная кислота HN3 может быть отнесена к числу водородных соединений азота, хотя она не является производной от аммиака. Азотистоводородная кислота получается осторожным окислением гидразина азотистой кислотой:

N2H4+HNO2=2H2O+HN3,

HN3 – бесцветная летучая жидкость с резким запахом. В водных растворах HN3 – слабая кислота Ка=1,9∙10-5.

Соли азотистоводородной кислоты называются азидами. Азиды щелочных металлов устойчивы и по свойствам напоминают галогениды. Азиды тяжелых металлов не устойчивы, при нагревании или ударе разлагаются со взрывом.

Азиды получают взаимодействием оксида N20 или нитрата с амидом щелочного металла:

N20 + NaNH2 = NaN3 + Н20

NaN03 + 3NaNH2 = NaN3 + 3NaOH + NH3

Окислительно-восстановительные свойства азотистоводородной кислоты можно объяснить, предположив, что она содержит азот в различных степенях окисления -3 и +5 (+5 – состояние азота, аналогичное состоянию его в азотной кислоте):



Молекула HN3 нелинейна, в то время как азид-ион линеен, что объясняется sp-гибридизацией центрального атома азота.

При повышенной температуре галогены окисляют азид-ион до азота:

2NaN3 + I2 = 2NaI + 3N2↑

Это используется в качественном анализе при определении азидов.

Растворы азидоводорода являются сильными окислителями. Они взаимодействуют со многими металлами, а в смеси с соляной кислотой растворяют даже платину:

Mg + 3HN3 = Mg(N3)2+ N2↑ + NH3↑

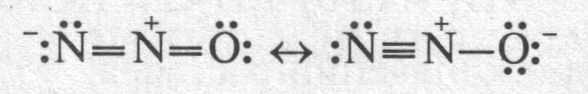
Pt + 2HN3 + 8HC1 = H2[PtCl6] + 2N2↑ + 2NH4Cl

**2.3 Оксиды азота и их свойства**

Важнейшие оксиды азота представлены в таблице 1.

Оксид азота (V) представляет собой твёрдое вещество, остальные оксиды при обычных условиях газообразны. Наибольшее практическое значение из них имеют оксид азота (II) и оксид азота (IV). Все оксиды азота ядовиты, за исключением оксида азота (I).

**Оксид азота(I) N2O.** При комнатной температуре N20 — бесцветный газ (tпл= \_91 °С, tкип = -89 °С) без запаха, сладковатый на вкус, малорастворимый в воде. При вдыхании в небольших количествах N20 вызывает судорожный смех, поэтому его называ­ют «веселящим газом». Молекула N20 линейная, малополярная. Методом валент­ных связей ее строение описывается с помощью двух резонансных структур:



Связь между атомами азота (0,113 нм) лишь немного длиннее, чем тройная связь в молекуле N2 (0,110 нм).

Оксид азота(1) получают термическим разложением нитрата аммония при температуре немного выше температуры его плавления (170 °С):

200 °С

NH4NO3 → N20 + 2Н20

Более чистый N20 образуется при сопропорционировании нитрита и соли гидразина или гидроксиламина:

NH3OHCI + NaN02 = N2O↑ + 2Н20 + NaCl

**Оксид азота (II) NO** – бесцветный газ, мало растворимый в воде и химически с ней не взаимодействующий. Он легко соединяется с кислородом, образуя оксид азота (IV):

2NO + O2 → 2NO2 + 113 кДж

Оксид азота (II) получают в лаборатории при действии разбавленной азотной кислоты (ρ = 1,2 г/см3, ω=33%) на медь. Уравнение реакции имеет вид:

3Cu + 8HNO3 = 3Cu(NO3)2 + 2NO + 4H2O

Молекула NO обладает нечётным числом внешних электронов, следовательно, у неё есть один избыточный электрон. Ненасыщенный характер молекулы NO проявляется в её способности к комплексообразованию с ионами некоторых металлов. Так, при пропускании NO в раствор FeSO4 последний окрашивается в бурый цвет вследствие образования соединения состава [Fe(NO)]SO4. При нагревании это непрочное соединение разлагается.

Оксид азота(II) — типичный восстановитель. Он обесцвечивает подкислен­ный раствор перманганата калия:

5NO + 3KMn04 + 2H2S04 = 2MnS04 + 3KN03 + Mn(N03)2 + 2H20

легко окисляется кислородом:

2NO + 02 = 2N02

Процесс протекает с очень высокой скоростью, так как обе реагирующие частицы являются радикалами.

Из-за наличия одного неспаренного электрона на разрыхляющей 2π-орбитали для оксида азота (II) характерны процессы одноэлектронного окисления с образованием катиона ***нитрозила* (*нитрозония*)** ***N0+***: N0 *– е- =* N0+. При этом кратность связи N—О повышается до трех, а ее энергия возрастает от 627 (NО) до 1046 (NO+) кДж/моль. Производными нитрозила являются ковалентные оксигалогениды азота NOX (X — галоген), а также ионные соли, например, перхлорат нитрозония [N0+][C104], селенат нитрозония (N0)2Se04. Гидросульфат нитрозония [N0+][HS04-] получают, пропуская сернистый газ через дымящую азотную кислоту:

HN03 + S02 = [N0+][HS04-]

Другие соли нитрозония также мо­гут быть получены взаимодействием ок­сидов азота с концентрированными кислотами, например:

N203 + H2Se04 = (N0)2Se04 + Н20

Соли нитрозония термически неустойчивы, а в присутствии воды необратимо гидроли­зуются:

2[NO+][HSO4-] + Н20 = NO + N02 + 2H2S04

Ковалентный хлорид нитрозила N0C1 — оранжево-красный газ *(tпл* = -65 °С, *tкип =* -6 °С), образующийся при хлорировании N0 в присутствии активированного угля:

NO + С12 = 2N0C1

при взаимодействии нитрита с хлороводородом:

NaN02 + 2НС1 = N0C1 + NaCl + Н20

или при замещении аниона в солях нитрозония:

[NO+][HSO4-] + NaCl = N0C1 + NaHS04

Менее характерны для N0 окислительные свойства. Например, при взаи­модействии с сильными восстановителями образуется азот:

2N0 + 2H2S = N2↑ + 2S↓ *+* 2Н20

На родиевом катализаторе N0 окисляет угарный газ в углекислый:

2N0 + 2СО = N2 + 2С02

Такие катализаторы устанавливают в выхлопных трубах автомобилей во избе­жание загрязнения атмосферы ядовитыми газами NOx.

При взаимодействии с расплавленной щелочью NO диспропорционирует:

6N0 + 4КОН = N2 + 4KN02 + 2Н20

***Оксид азота(III) N203.*** Это соединение очень неустойчиво и существует только при низких температурах. В твердом и жидком состоянии (tпл = -100 °С) это вещество окрашено в ярко-синий цвет; выше О °С оно разлагается:

N203=N0 + N02

В отличие от N20 и N0 оксид азота (II) — типичный кислотный оксид, в ледяной воде он растворяется с образованием голубого раствора азотистой кислоты;

N203 + Н20 = 2HNO2

При взаимодействии с щелочными растворами N203 количественно превра­щается в нитриты:

N203 + 2NaOH = 2NaN02 + Н20

В сильнокислой среде происходит гетеролитический распад связи NO-N02, в результате этого образуются соли нитрозония:

N203+ 3H2S04 = 2NO+ + Н30+ + 3HSO4

При охлаждении до -36 °С эквимолярной смеси оксидов N0 и N02, образую­щейся при восстановлении 50%-ной HN03 оксидом мышьяка (III) или крахма­лом, конденсируется N203:

2HN03 + As203 + 2Н20 = 2H3As04 + N203

1/n(C6H10O5)n +12HN03 = 6C02 + 11H20 + 6N203

***Оксиды азота(IV): NO2 и N204.*** Оксид азота(IV) в широком интервале тем­пературы существует в виде равновесной смеси мономера N02 и димера N204.

Равновесие

2N02 ↔ N204, *ΔН =* -57,2 кДж/моль

Бурый газ Бесцветный газ

парамагнитен диамагнитен

сильно зависит от температуры. Твердый оксид азота(IV) бесцветный, так как состоит исключительно из молекул N204. При его нагревании до *t,w* = -12,8 °С появляется коричневая окраска, которая усиливается с повышением темпера­туры по мере увеличения доли мономера в смеси.

Оксид азота(IV) (как мономер, так и димер) хорошо растворим в воде и взаимодействует с ней. Поскольку в водных растворах соединения азота в чет­ных степенях окисления не существуют, происходит диспропорционирование на азотную и азотистую кислоты:

N204 + Н20 = HN03 + HN02

Последняя устойчива лишь на холоде, а при комнатной температуре и выше диспропорционирует на N0 и HN03, поэтому при комнатной и более высо­ких температурах реакция протекает по уравнению

3N02 + Н20 = 2HN03 + NO↑

Однако если через воду пропускать смесь N02 и воздуха, то образуется только HN03:

2N02 + Н20 + 1/202 = 2HN03

Подобно N0 оксид N204 подвержен одноэлектронному окислению с обра­зованием катиона ***нитроила (нитрония) N02***, имеющего линейное строение и изоэлектронного (16 е- на три атома) С02. Нитроил-ион образуется также при самоионизации азотной кислоты:

2HN03 ↔ N02+ + NO3- + Н20

Диоксид N02 — сильный окислитель, в атмосфере которого горят углерод, сера, многие металлы:

С + 2N02 = С02↑ + 2NO↑

В газовой фазе диоксид азота окисляет хлороводород до хлора:

2N02 + 4НС1 = 2NOC1 + 2Н20 + С12

Получают N02 взаимодействием меди с горячей концентрированной азот­ной кислотой:

Сu + 4HN03= Cu(N03)2+ 2N02↑ + 2Н20

либо термическим разложением (350-500 °С) тщательно высушенных нитра­тов тяжелых металлов:

2Pb(N03)2 → 2РbО + 4N02↑ + 02↑

Реакцию проводят в присутствии диоксида кремния, связывающего образую­щийся оксид свинца в силикат PbSi03, тем самым смещая равновесие вправо.

Оксид азота(IV) образуется также при окислении N0 кислородом:

2NO + 02 = 2N02, *ΔН°* = -114 кДж/моль

Интересно, что эта реакция является обратимой, и при 200°С равновесие существенно смещено влево.

**Оксид азота(V) N205.** Азотный ангидрид N205 образуется в виде летучих (tсубл = 32,3 °С) бесцветных гигроскопичных кристаллов при пропускании па­ров азотной кислоты через колонку с оксидом фосфора(V):

-10°С

4HN03+ Р4010 → 2N205 + 4НР03

Твердый N205 построен из ионов N02+ и N03-, а в газовой фазе и в растворах состоит из молекул 02N—О—N02. Это вещество очень неустойчиво и в течение нескольких часов распадается (период полураспада 10ч), при нагревании — со взрывом:

2N205 = 4N02 + 02

При растворении N205 в воде образуется азотная кислота.

Высший оксид азота является сильным окислителем, например:

N205 + I2 = I205 + N2

В безводных кислотах (серной, азотной, ортофосфорной, хлорной) N205 рас­падается, образуя катион нитрония N02:

N205 + НСlO4= N02 +C104- + HN03

Соли нитрония являются сильными окислителями. При попадании в воду они гид­ролизуются:

N02 +C104- + Н20 = HN03 + НС104

Хлористый нитроил N02C1 (tпл = -145 °С, tкип = -16 °С) — бесцветный газ, образую­щийся при пропускании хлора над твердым нитратом серебра или при взаимодействии дымящей азотной и хлорсульфоновой кислот:

HN03 + ClSO3H = N02C1 + H2S04

В щелочной среде он распадается на гипохлорит и нитрит.

**2.4 Азотистая кислота, нитриты и их свойства**

*Азотистая кислота* – слабая кислота Ka = 3.2·10-4 (0°C). Известна только в разбавленных водных растворах. В свободном состоянии неустойчива и легко разлагается:

2HNO2 = NO2 + NO + H2O

Непрочностью азотистой кислоты объясняется разложение нитритов при действии на них сильных кислот, усиливающееся при нагревании:

2KNO2 + H2SO4 = K2SO4 + NO + NO2 + H2O

Выделение NO и NO2 идет через промежуточное образование оксида азота (III), крайне непрочного соединения, представляющего собой при низких температурах сине-голубую жидкость.

Вследствие непрочности азотистой кислоты и её ангидрида нитриты разлагаются и при действии уксусной кислоты.

Атом азота в HNO2 находится в промежуточной степени окисления, поэтому для азотистой кислоты и ее солей характерны не только окислительные, но и восстановительные свойства. Так, нитриты обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия:

5KNO2 + 2KMnO4 + 3H2SO4 → 2MnSO4 + 5KNO3 + K2SO4 + 3H2O

Окисляются крепким раствором пероксида водорода:

H2O2 + NO2- → NO3- + H2O

Нитриты в кислой среде при действии анионов – окислителей, таких как ClO-3, MnO-4, Cr2O2-7 и некоторых других, окисляются по схеме

NO−2 + H2O = NO−3 + 2H+ + 2e

Перманганат – ион и манганат – ион окисляют нитрит – ион в кислой среде по уравнениям:

2MnO−4 + 5NO−2 + 6H+ = 2Mn2+ + 5NO−3 + 3H2O

и

MnO2-4 + 2NO−2 + 4H+ = Mn2+ + 2NO−3 + 2H2O

Эти же ионы способны окислить нитрит – ион и в нейтральной среде по схемам

2MnO-4 + 3NO-2 + H2O = 2MnO2 + 3NO-3 + 2OH-

MnO2−4 + NO−2 + H2O = MnO2 + NO-3 + 2OH-

Реакция нитрита с подкисленным раствором бромита серебра находит применение в химическом анализе:

Ag+ + BrO2- + 2NO2- →AgBr↓ + 2NO3-

При действии восстановителей, таких как I-, S2-, Fe2+, нитриты в кислой среде проявляют окислительную функцию, восстанавливаясь при этом в NO:

NO-2 + 2H+ + e = NO + H2O

Нитриты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония — бесцвет­ные или желтоватые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и плавящиеся без разложения. Их получают, пропуская через щелочь или соду эквимолярную смесь N0 и N02:

NO + N02 + 2NaOH = 2NaN02 + H20

а также при восстановлении твердых нитратов углем или металлами (Pb, Fe).

Нитриты переходных металлов в воде малорастворимы, а при нагревании легко разлагаются. Например, нитрит серебра диспропорционирует уже при слабом нагревании:

40 °С

2AgN02 → AgN03 + Ag + NO↑

Благодаря наличию неподеленной электронной пары как на азоте, так и на кисло­роде, нитрит-ион может координироваться металлом как по азоту, так и по кислороду. Комплексы со связью М—N02 называют нитрокомплексами, а со связью М—ONO — нитритокомплексами. Тип координации определяется природой металла, в первую оче­редь его жесткостью. Поскольку жесткость атома кислорода превосходит жесткость азо­та, то согласно принципу Пирсона нитрокомплексы образуются преимущественно с мягкими катионами (K3[Cu(N02)5], Na3[Co(N02)6]).

**2.5 Азотная кислота, нитраты и их свойства**

*Азотная кислота* – бесцветная жидкость, уд. веса 1,53 г/см3 , кипящая при 860С, а при -410С застывающая в прозрачную кристаллическую массу.

При переливании азотной кислоты на воздухе образуется туман, состоящий из мельчайших капелек азотной кислоты, поэтому чистую (100%-ную) HN03 называют дымящей. В лабораториях обычно используют не дымящую, а более дешевую 68 %-ную HN03, эта концентрация отвечает составу азеотропа, образующегося в системе HN03—Н20. Такую кис­лоту называют концентрированной. В промышленности ее получают каталити­ческим окислением аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе:

4NH3 + 502 = 6Н20 + 4NO

с последующим окислением N0:

2NO + 02 = 2N02

и поглощением образующегося N02 водой при избытке воздуха:

4N02 + 02 + 2Н20 = 4HN03

Для получения дымящей кислоты в лабораторных условиях на твердый нит­рат натрия или калия действуют концентрированной H2S04:

NaN03(кр) + H2S04(конц) = HN03↑ + NaHSO4

Образующуюся HN03 отгоняют из реакционной смеси при небольшом нагре­вании.

Безводную HN03 можно получить дистилляцией ее концентрированных рас­творов в присутствии водоотнимающих средств: оксида фосфора Р4О10 или концентрированной серной кислоты.

Дымящая или концентрированная HN03 при хранении на свету вскоре приоб­ретает бурую окраску за счет растворения оксида азота(IV), образующегося при ее разложении:

2HN03 = 2N02↑ + Н20 + 1/202↑

Такую кислоту хранят в темных склянках.

HNO3 принадлежит к числу наиболее сильных кислот. Смешивается с водой во всех отношениях. Характерной особенностью азотной кислоты является её неустойчивость. На свету и при нагревании разлагается по схеме

4HNO3 = 2H2O + O2 + 4NO2

Чем выше температура и чем концентрированнее кислота, тем быстрее идёт её разложение.

В концентрированном состоянии азотная кислота обладает сильными окислительными свойствами и при работе с ней следует соблюдать крайнюю осторожность.

Выступая в качестве окислителя HNO3  может восстанавливаться до различных продуктов:

+IV +III +II +I 0 -III

NO2 N2O3 NO N2O N2 NH4NO3

Какое из этих веществ образуется, то есть насколько глубоко восстанавливается азотная кислота в том или ином случае, зависит от концентрации кислоты. Чем выше концентрация HNO3, тем менее глубоко она восстанавливается. При реакциях с концентрированной кислотой чаще всего выделяется NO2 . При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивными металлами, например, с медью, выделяется NO. В случае более активных металлов – железа, цинка - образуется N2O. Сильно разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами – цинком, магнием, алюминием – с образованием иона аммония, дающего с кислотой нитрат аммония. Обычно одновременно образуются несколько продуктов.

Для иллюстрации приведены схемы нескольких реакций восстановления азотной кислоты:

NO-3 + 2H+ + e = NO2 + H2O

NO-3 + 4H+ +3e = NO + H2O

2NO-3 + 10H+ +8e = N2O + 5H2O

NO-3 + 10H+ + 8e = NH+4 + 3H2O

Следует отметить, что при действии разбавленной азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется.

Большинство солей азотной кислоты представляет собой хорошо растворимые в воде соли. При нагревании в сухом виде они разлагаются, характер продуктов разложения зависит от природы металла, образующего нитрат. Так, нитраты щелочных и щелочноземельных металлов (Са, Sr,Ba) образуют более устойчивые нитриты и кислород:

2KNO3 = 2KNO2 + O2

Ba(NO3)2 = Ba(NO2)2 + O2

Нитриты металлов в ряду напряжений от Mg до Cu мало устойчивы, поэтому при нагревании нитраты этих металлов разлагаются с образованием более устойчивых оксидов.

2Cu(NO3)2 = 2CuO + 4NO2 + O2

2Pb(NO3)2 = 2PbO + 4NO2 + O2

Оксиды ещё менее активных металлов (HgО, Ag2O) легко разлагаются при нагревании на металлы и кислород. Нагревание нитратов этих металлов идет по уравнениям:

2AgNO3 = 2Ag + 2NO2 + O2

Hg(NO3)2 = Hg + 2NO2 + O2

Если нагреванию подвергается нитрат металла в низшей степени окисле­ния, то выделяющийся кислород окисляет его:

Sn(N03)2 = Sn02 + N02

В твердом виде все нитраты — сильные окислители, входящие в состав многих пи­ротехнических смесей. Самая распространенная из них — черный порох — состоит из нитрата калия, серы и угля. Горение пороха может быть представлено уравнением

2KN03 + ЗС + S = N2 + 3С02 + K2S

В водных растворах нитраты практически не проявляют окислительных свойств и могут быть восстановлены лишь под действием очень сильных вос­становителей, таких как водород в момент выделения:

8А1 + 3KN03 + 5КОН + 18Н20 = 8К[А1(ОН)4] + 3NH3

Нитраты аммония, натрия, калия и кальция (их называют селитры) использу­ются в качестве азотсодержащих удобрений. Из них наиболее распространен нитрат аммония.

**3 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. Строго соблюдать рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить только в вытяжном шкафу. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

Аммиак и оксиды азота (кроме закиси азота) раздражающе действуют на дыхательные пути. Вдыхание паров оксидов азота может вызвать отек легких. Работу с этими веществами необходимо вести только в вытяжном шкафу.

Азотная кислота является сильным окислителем. Органические вещества при взаимодействии с концентрированной кислотой могут воспламеняться. Пары азотной кислоты раздражающе действуют на дыхательные пути, могут вызвать отёк лёгких. Концентрированная, а тем более дымящая безводная азотная кислота вызывает тяжелые ожоги кожи. Опыты с концентрированной азотной кислотой следует проводить только вытяжном шкафу, в перчатках и очках (маске)!

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы её отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**4.1 Аммиак: получение и свойства**

**Опыт 1**

*Получение аммиака, его взаимодействие с водой и хлороводородом.* Поместить в фарфоровый тигелёк по 3-4 микрошпателя соли аммония (NH4Cl или (NH4)2SO4) и гидроксида кальция Са (ОН)2. Стеклянной палочкой тщательно перемешать смесь и небольшое её количество поместить в пробирку (около 1/3 объема). Пробирку закрыть пробкой с прямой газоотводной трубкой и, укрепив пробирку в штативе, нагреть. Над отверстием газоотводной трубки подержать смоченную водой красную лакмусовую бумажку и по её посинению убедиться в выделении аммиака.

Стеклянную палочку смочить концентрированной соляной кислотой и поднести к отверстию газоотводной трубки. Что наблюдается?

*Вопросы:*

1. Описать наблюдаемые явления и объяснить их.

2. Написать уравнения реакций: получения аммиака; взаимодействия аммиака с водой; взаимодействия аммиака с хлороводородом.

**Опыт 2**

*Восстановительные свойства аммиака*

*а) Восстановление брома.*  В пробирку внести 2-3 капли бромной воды и 1-2 капли 25% раствора аммиака. Наблюдать изменение окраски раствора.

*Вопрос:*  Описать наблюдаемые явления и объяснить их. Написать уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется бромом до свободного азота.

*Б) Восстановление перманганата калия в слабощелочной среде.* Выполнение работы. Внести в пробирку 1-2 капли раствора перманганата калия и 3-5 капель 25% раствора аммиака. Полученную смесь слегка подогреть на маленьком пламени горелки. Наблюдать изменение окраски раствора перманганата калия.

*Вопрос:* Описать наблюдаемое. Написать уравнение соответствующей реакции, считая, что аммиак окисляется до свободного азота, а марганец восстанавливается до четырехвалентного состояния.

**Опыт 3**

*Получение аммиакатов*

*а) Аммиакат меди.* К нескольким каплям раствора сульфата меди прибавить столько же разбавленного раствора щелочи. К полученному осадку добавьте некоторый избыток аммиака. Какое свойство проявляет аммиак по отношению к иону Cu2+ в описанном опыте, и чем оно обусловлено? Каким ионом обусловлен цвет полученного раствора?

*б) Аммиакаты кобальта и никеля.* В две пробирки налейте по 3 капли растворов солей кобальта и никеля и по 6-8 капель раствора аммиака. Наблюдайте образование окрашенных комплексных соединений. Отметьте цвета комплексных ионов.

**Опыт 4**

*Смещение равновесия в водном растворе аммиака.* В пробирку внесите 5-6 капель 2н раствора аммиака и добавьте несколько капель раствора сульфата алюминия (до исчезновения запаха аммиака).

Напишите: 1) схему равновесия, имеющего место в водном растворе аммиака; 2) молекулярное и ионное уравнение реакции между сульфатом алюминия и гидратом аммиака.

Указажите, в каком направлении смещается равновесие в водном растворе аммиака при добавлении к нему избытка сульфата алюминия. Как при этом изменяется концентрация компонентов данной равновесной системы: ОН-, NH+4 ? В каком направлении сместится равновесие в данной системе при добавлении соляной кислоты? При добавлении хлорида аммония?

**4.2 Соли аммония**

**Опыт 1**

*Обнаружение солей аммония в растворах.* В пробирку внести 2-3 капли хлорида аммония и добавить столько же 2н раствора едкого натра или калия. Слегка нагреть пробирку и над её отверстием подержать влажную красную лакмусовую бумажку. По запаху и по изменению цвета лакмусовой бумажки убедиться в выделении аммиака.

Опишите наблюдаемые явления. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакции. Чем можно заменить хлорид аммония в этом опыте?

**4.3 Свойства гидразина и гидроксиламина**

**Опыт 1**

*Окислительно-восстановительные свойства гидразина.* В две пробирки налейте по пять мл воды и внесите в них по 2 – 3 капли гидразина. В одну пробирку прибавьте несколько капель йодной воды. Что наблюдаете? В другую пробирку добавьте растворы хлорида меди (II) и 20%-ной щелочи. Осторожно нагрейте содержимое пробирки. Что происходит?

**Опыт 2**

*Окислительно-восстановительные свойства гидроксиламина.* Растворите несколько кристаллов хлорида гидроксиламина в 4 – 5 мл воды и разлейте в две пробирки. Испытайте раствор индикаторной бумагой. В одну пробирку прилейте несколько капель йодной воды, а в другую – несколько капель перманганата или дихромата калия. Что происходит?

**4.4 Азотистая кислота, нитриты и их свойства**

**Опыт 1**

*Взаимодействие нитрита калия с серной кислотой.*  Внести в пробирку 3-4 капли насыщенного раствора нитрита калия и добавить каплю 75% раствора серной кислоты. Отметить появление в растворе голубой окраски оксида азота (III). Объяснить образование над раствором бурого газа.

Написать уравнения реакций: 1) взаимодействия нитрита калия с серной кислотой; 2) разложения получившейся азотистой кислоты; 3) распада азотистого ангидрида.

**Опыт 2**

*Взаимодействие нитрита калия с иодидом калия.* В пробирку внести по 2-3 капли растворов иодида калия и 2н серной кислоты. Добавить 2-3 капли раствора нитрита калия. Отметить изменение окраски раствора и указать причину.

Написать соответствующее уравнение реакции, учитывая, что получается оксид азота (II). Какие свойства проявляет при этом нитрит калия (окислительные или восстановительные)?

**Опыт 3**

*Взаимодействие нитрита калия с перманганатом.* В пробирку внести 2-3 капли разбавленного раствора перманганата калия, добавить 1-2 капли 2н раствора серной кислоты и 2-3 капли 2н раствора нитрита калия. Отметить изменение окраски раствора и указать причину этого изменения. В какое соединение при этом переходит нитрит калия?

Написать уравнение реакции, учитывая, что марганец (VII) переходит в двухвалентное состояние. Окислителем или восстановителем является нитрит калия в этой реакции?

**Опыт 4**

*Взаимодействие нитрита калия с дихроматом калия.* Внести в пробирку 1-2 капли раствора дихромата калия и 2-4 капли концентрированной серной кислоты (уд. Вес 1,84 г/см3). В подкисленный раствор добавить 4-6 капель нитрита калия. Отметить изменение окраски раствора.

Указать, окислительные или восстановительные свойства проявляет в данном случае нитрит калия. Написать соответствующее уравнение реакции, учитывая, что дихромат-ион переходит в Cr3+. Почему соли азотистой кислоты могут проявлять и окислительные и восстановительные свойства?

**4.5 Азотная кислота, нитраты и их свойства**

**Опыт 1**

*Действие азотной кислоты на медь.* Внесите в пробирку 3-4 капли концентрированной азотной кислоты (уд. вес 1,4 г/см3) и маленький кусочек медной стружки. В другую пробирку внесите 2 капли 2н раствора азотной кислоты и столько же воды. Полученный 1н раствор размешать стеклянной палочкой, после чего внести в него кусочек медной стружки. Пробирку с разбавленной азотной кислотой слегка подогреть. Обе пробирки держать на фоне белого листа бумаги. Отметить различие в протекании реакций в обоих случаях.

Какой газ выделяется в первой пробирке, какой – во второй? Написать уравнения соответствующих реакций. Чем объяснить легкое пожелтение выделяющегося газа во второй пробирке в начале реакции?

**Опыт 2**

*Действие азотной кислоты на цинк.* Внесите в пробирку немного концентрированной азотной кислоты и кусочек цинка. В другую пробирку прилейте немного разбавленной кислоты и внесите кусочек цинка. Если выделяется газ, то добавьте воды. Пробирку оставьте стоять на 8-10 минут.

Какой газ выделяется в первой пробирке? Написать уравнение реакции. Доказать, что одним из продуктов реакции во второй пробирке является соль аммония. Написать уравнения реакций.

**Опыт 3**

*Разложение нитрата калия.* В пробирку поместить несколько кристалликов нитрата калия. Пробирку укрепить вертикально в штативе и нагреть до расплавления соли и начала выделения пузырьков газа. Внести в пробирку тлеющую лучинку. Какой газ выделяется? Продолжить нагревание до прекращения выделения газа. Доказать образование нитрита калия при разложении нитрата. Для этого по охлаждении пробирки внести в неё 4-6 капель воды и, помешивая стеклянной палочкой растворить твердый осадок. По 2-3 капли полученного раствора внести в две пробирки, в одной из которых содержится 3-4 капли раствора иодида калия, подкисленного двумя каплями 2н серной кислоты, а в другую 3-4 капли также подкисленного раствора перманганата калия. Отметить, как изменилась окраска растворов в первом и во втором случае. Указать причину этого.

Описать наблюдаемые явления и объяснить их. Написать уравнения проведенных реакций.

**Опыт 4**

*Разложение нитрата свинца.*  В пробирку поместить 1-2 микрошпателя сухой соли нитрата свинца. Пробирку укрепить в штативе горизонтально и осторожно нагреть. Какой газ выделяется? Внести тлеющую лучинку в отверстие пробирки. Что наблюдается?

Сделать вывод о составе газообразных продуктов разложения нитрата свинца. Какое вещество осталось в пробирке? Указать его цвет и написать его формулу. Написать уравнение реакции разложения нитрата свинца. Указать окислитель и восстановитель.

**5 ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701-2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6 ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Хлорид аммония применяется при пайке для очистки поверхностей металлов от оксидов. Какие процессы происходят при этом на поверхности таких металлов, как медь, цинк? Учесть, что в одном из случаев протекает окислительно-восстановительная реакция.
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия азота: 1) с водородом; 2) с кислородом; Укажите, окислителем или восстановителем является азот в этих реакциях.
3. Действием каких веществ на: 1) азот; 2) соль аммония; 3) азотную кислоту; 4) нитрид алюминия – можно получить аммиак? Напишите соответствующие уравнения реакции.
4. Действием какого реактива можно отличить сульфат аммония от сульфата калия в растворе? Напишите соответствующее уравнение реакции.
5. Составьте уравнение реакции окисления аммиака кислородом без катализатора.
6. Какие соединения могут образовываться при пропускании через водный раствор аммиака следующих газов: CO2, NO2, SO2, Cl2, H2S. Составьте уравнения соответствующих реакций.
7. В чём состоит сходство и различие между химическими свойствами аммиака и гидразина?
8. Какие свойства – окислительные или восстановительные – проявляет гидразин в большей мере? Зависят ли соответствующие превращения от кислотности среды?
9. Константа диссоциации основания NH2OH∙H2O равна 2∙10-8. Вычислите степень гидролиза хлорида гидроксиламмония в децинормальном растворе соли и рассчитайте рН раствора.
10. Сопоставьте по силе кислоты HNO2 и HNO3. Чем можно объяснить различие в силе этих кислот?
11. Какую среду имеют разбавленные растворы нитрита (нитрата) аммония, нитрита (нитрата) калия? Ответ аргументируйте.
12. Чем можно объяснить то, что азотная и азотистая кислоты, а также соответствующие соли тяжелых металлов менее термически устойчивы, чем нитраты и нитриты щелочных металлов?
13. Что такое «царская водка»
14. Какими реакциями можно получить оксид азота (II)? Написать соответствующие уравнения реакций.
15. Какими реакциями можно перевести:

1) NO-2 → NO-3; 2) NO-2 → NO; 3) NO2 → NO; 4) NO2 → NO−3.

Напишите уравнения соответствующих реакций.

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия NO2 и N2O с водой. Как будут протекать эти реакции в присутствии избытка кислорода?
2. Как идёт реакция восстановления концентрированной и очень разбавленной азотной кислоты цинком? Напишите соответствующие уравнения реакций.
3. Дайте характеристику азотной и азотистой кислот по термической устойчивости, окислительно-восстановительной способности и силе. Чем можно объяснить различие в силе этих кислот?
4. Напишите уравнения следующих реакций взаимодействия: 1) концентрированной азотной кислоты с железом, оловом, серебром и йодом; 2) разбавленной азотной кислоты с цинком, медью, магнием.
5. Напишите уравнения реакций разложения нитратов натрия, меди и двухвалентной ртути при нагревании.
6. Пользуясь ионно – электронным методом, составить ионное и молекулярное уравнение реакции, протекающей по схеме:

As2O5 + NO-3 = AsO3-4 + SO2-4 + NO2

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ахметов, Н.С.  Общая и неорганическая химия: Учеб.для вузов / Н. С. Ахметов. - 7-е изд.,стер. - М.: Высшая школа, 2008. – 742 с.
2. Ахметов, Н.С.  Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб.пособие для студентов ун-тов,хим.-технол.и пед.вузов / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгин. - 5-е изд.,испр. - М.: Высшая школа, 2003(2002). – 366 с.
3. Гельфман, М.И. Неорганическая химия: Учеб.для вузов / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. - 2-е изд.,стер. - СПб.: Лань, 2009. – 527 с.
4. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студ. высш. уч. заведений / В.А. Алешин, К.М. Дунаев, А.И. Жиров и др; под ред. Ю.Д. Третьякова.- М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.