

### 13. ЭЛЕМЕНТЫ V-A ГРУППЫ. ПОДГРУППА АЗОТА

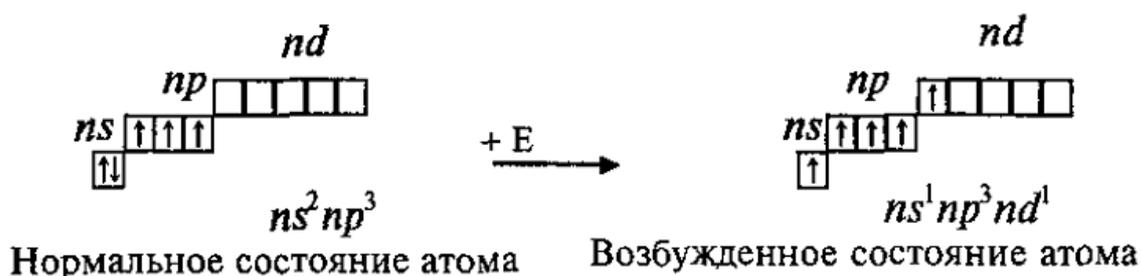
#### 13.1. Общая характеристика подгруппы

В главную подгруппу пятой группы входят *пниктогены* («безжизненные»): азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Все эти элементы имеют электронные конфигурации внешнего валентного слоя типа  $ns^2np^3$ , где  $n$  – номер периода. Таким образом, число валентных электронов совпадает с номером группы и равно 5.

Азот N	} неметаллы	↓ Неметаллические свойства ослабевают, металлические – усиливаются, так как радиус атома растет, а, следовательно, увеличивается способность отдавать электроны
Фосфор P		
Мышьяк As		
Сурьма Sb	} металлы с амфотерными свойствами	
Висмут Bi		

<i>Свойства</i>	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>
Порядковый номер	7	15	33	51	83
Энергия ионизации атома, эВ	14,5	10,5	9,8	8,6	7,3
Относительная электроотрицательность	3,07	2,1	2,2	1,82	1,67
Степень окисления в основном состоянии	-3, +3 +1, +2 -2, -1	-3, +3 +1, -2	-3	-3	-3
Степень окисления в возбужденном состоянии	+4, +5	+4, +5	+5, +3,	+5, +3,	+5, +3,
Радиус атома, нм	0,071	0,130	0,148	0,161	0,182

Строение внешнего электронного слоя в виде квантовых ячеек можно представить следующим образом:



Атомы элементов подгруппы азота в основном состоянии имеют три неспаренных электрона, поэтому их характерная валентность равна трем.

В атомах фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута в возбужденном состоянии число неспаренных электронов может увеличиваться до пяти вследствие распаривания *s*-электронов, и поэтому они могут проявлять максимальную валентность, равную номеру группы, то есть пяти. Атом азота не может переходить в возбужденное состояние, так как на втором энергетическом уровне нет *d*-подуровня. Поэтому азот никогда не проявляет валентность, равную пяти. В соединениях элементы подгруппы азота способны проявлять степени окисления в интервале от -3 до +5, хотя для сурьмы и висмута отрицательные степени окисления малохарактерны.

Водородные соединения элементов подгруппы кислорода отвечают формуле  $RH_3$  ( $R$  – символ элемента). В этих соединениях связи элементов с водородом более прочные, чем в соответствующих соединениях элементов подгруппы кислорода и особенно подгруппы галогенов. Поэтому водородные соединения элементов подгруппы азота в водных растворах не образуют ионов водорода, арсин  $AsH_3$ , стибин  $SbH_3$  и особенно висмутин  $BiH_3$  являются очень малоустойчивыми соединениями, которые уже при комнатной температуре разлагаются на простые вещества.

Аммиак  $NH_3$

Фосфин  $PH_3$

Стибин  $SbH_3$

Арсин  $AsH_3$

Висмутин  $BiH_3$

↓

В группе сверху вниз энергия связи  $H-R$  уменьшается, поскольку радиус атома  $R$  увеличивается.

Кислородные соединения отвечают формулам  $R_2O_3$  и  $R_2O_5$ .

$N_2O_3$  – кислотный оксид

$P_2O_3$  – слабокислотный оксид

$As_2O_3$  – амфотерный оксид  
с преобладанием кислотных свойств

$Sb_2O_3$  – амфотерный оксид  
с преобладанием основных свойств

$Bi_2O_3$  – основной оксид

↓

В группе сверху вниз кислотный характер оксидов уменьшается, а основной увеличивается, так как растет радиус атома элемента  $R$ .

Оксидам  $R_2O_3$  и  $R_2O_5$  соответствуют гидроксиды – кислоты типа  $HRO_2$  и  $HRO_3$  и ортокислоты  $H_3RO_4$  (кроме  $N$ ).

HNO<sub>3</sub> сильная кислота

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> средней силы

H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> слабая кислота

Sb(OH)<sub>3</sub> амфотерный гидроксид

Bi(OH)<sub>3</sub> основание

↓  
В группе сверху вниз с ростом порядкового номера элемента сила кислот уменьшается, так как увеличивается радиус центрального атома, следовательно, ослабевает связь R—O и увеличивается способность к диссоциации по типу основания с отдачей OH<sup>-</sup> групп.

Все гидроксиды пниктогенов проявляют окислительные свойства, а кислоты типа H<sub>2</sub>RO<sub>3</sub> – также и восстановительные.

### *Характеристика простых веществ*

- N<sub>2</sub> – бесцветный газ.
- P – твердое кристаллическое вещество, чаще всего белого или красного цвета.
- As – твердое вещество серого или желтого цвета.
- Sb – кристаллическое вещество с металлическим блеском.
- Bi – мягкий серый металл.

### **13.2. Азот, его строение и свойства**

Азот N – неметалл главной подгруппы пятой группы. Атомный (порядковый) номер 7. Относительная атомная масса 14. Электронная конфигурация:  $1s^2 2s^2 \underline{2p^3}$

Простое вещество азот состоит из двухатомных молекул N<sub>2</sub> – это неполярное вещество с ковалентной неполярной связью и молекулярной кристаллической решеткой. Тройная связь N≡N очень прочная (E<sub>связи</sub> = 948 кДж/моль).

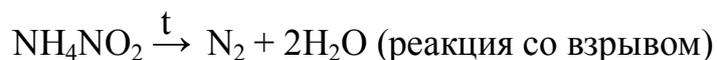
### *Распространенность азота в природе*

В воздухе содержится около 78,09% азота по объему и 75,6% по массе. Соединения азота в небольших количествах находятся в почве. Азот входит в состав органических и неорганических соединений: аминокислот, белков, нитратов и др. Природный азот состоит из двух изотопов: <sup>14</sup>N и <sup>15</sup>N.

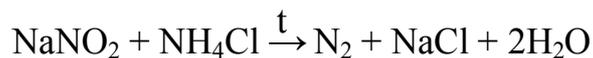
### *Получение азота*

#### **I. В лаборатории:**

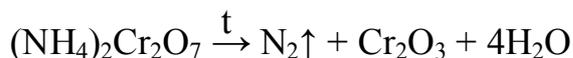
1. Разложение нитрита аммония NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> при нагревании:



2. Азот образуется при слабом нагревании твердых солей – нитрита натрия и хлорида или сульфата аммония:



3. Разложение бихромата аммония:



II. В промышленности азот получают из жидкого воздуха. Для этого воздух переводят в жидкое состояние, и при температуре  $-196^\circ\text{C}$  азот испаряется.

### *Физические свойства азота*

При обычных условиях азот  $\text{N}_2$  – газ без цвета, запаха и вкуса, немного легче воздуха, плохо растворяется в воде. При сильном охлаждении под высоким давлением превращается в жидкость.  $T_{\text{кип}} = -196^\circ\text{C}$ .

### *Химические свойства азота*

В химических реакциях азот  $\text{N}_2$  может быть и окислителем, и восстановителем.

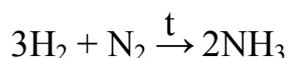
При обычных условиях азот – химически малоактивное вещество. Это объясняется тем, что связь между атомами в молекуле азота очень прочная, так как она образована тремя парами электронов. Поэтому азот вступает в реакции только при высоких температурах. При комнатной температуре азот реагирует только с наиболее активным металлом – литием.

1. Взаимодействие с металлами с образованием бинарных соединений – нитридов:

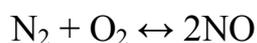


2. Взаимодействие с неметаллами.

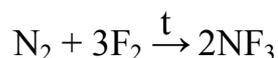
а) Взаимодействие с водородом:



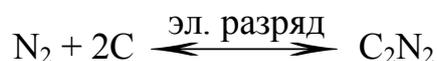
б) Взаимодействие с кислородом протекает обратимо только при электрическом разряде или температуре выше  $3000^\circ\text{C}$ :



в) Взаимодействие с фтором приводит к образованию фторида азота:



г) Взаимодействие с графитом протекает только в электрическом разряде и обратимо:



## Применение азота

- Азот является исходным сырьем для получения аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений
- Для наполнения ламп накаливания и свободного пространства в ртутных термометрах, при перекачке горючих жидкостей
- Для создания инертной среды при различных синтезах
- Для азотирования поверхности стальных изделий, то есть насыщения их поверхности азотом при высокой температуре. В результате в поверхностном слое образуются нитриды железа, которые придают стали большую твердость. Такая сталь выдерживает нагревание до 500 °С без потери своей твердости.
- Важное значение азот имеет для жизни растений и животных, поскольку он входит в состав белковых веществ.

### 11. 3. Водородные соединения азота: аммиак, соли аммония, гидразин, гидроксилламин

#### Аммиак

Аммиак  $\text{NH}_3$  (нитрид водорода) – полярное соединение с ковалентной полярной связью.

#### Физические свойства аммиака

Аммиак – бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворяется в воде из-за образования водородных связей между молекулами (рис.1). В одном литре воды при температуре 20 °С растворяется 700 л аммиака. Этот раствор называется *аммиачной водой* или *нашатырным спиртом*.

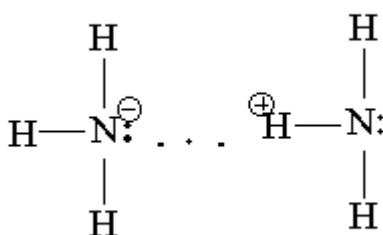
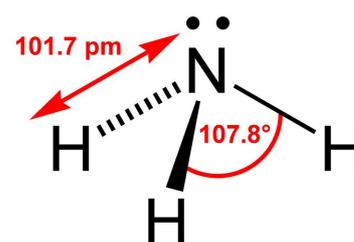
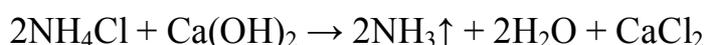


Рис. 1. Образование водородных связей между молекулами аммиака

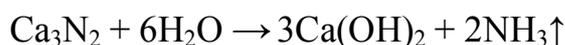
#### Получение аммиака

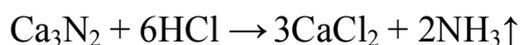
##### I. В лаборатории.

1. Взаимодействие хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с гидроксидом кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



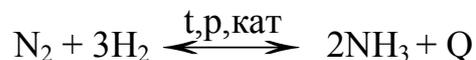
2. Гидролиз нитридов:





## II. В промышленности.

Прямой синтез из азота и водорода при повышенном давлении в присутствии катализаторов – губчатое железо с добавлением  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или Pt сетки (*синтез Габера-Боша*):



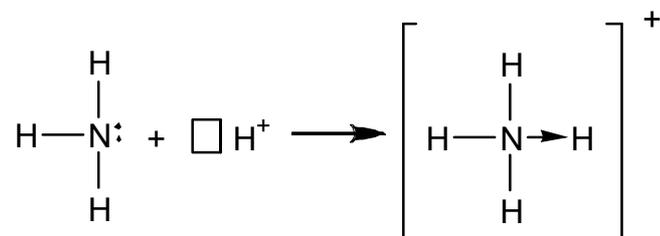
Реакция является обратимой, экзотермической, идущей с уменьшением объёма. Поскольку эта реакция экзотермическая, то понижение температуры будет смещать равновесие в сторону образования аммиака, но при этом существенно снижается скорость химической реакции. Поэтому синтез проводят при температуре 500–550 °С и в присутствии катализатора. А так как катализатор ускоряет прямую и обратную реакцию одинаково, а повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных веществ, эти условия не выгодны для промышленного производства. В соответствии с принципами смещения равновесия для противодействия влиянию повышенной температуры используют давление. Для синтеза аммиака применяют давления 15–100 МПа. Отрицательно на скорость образования аммиака влияют вредные примеси: вода, сероводород, оксид углерода (II). Они отравляют катализатор, снижая его активность. Поэтому азотводородную смесь тщательно очищают. Однако и при этих условиях только часть смеси превращается в аммиак. Для полного использования исходных веществ непрореагировавшую часть смеси вновь направляют в реактор.

### *Химические свойства аммиака*

#### I. Отношение к неорганическим веществам.

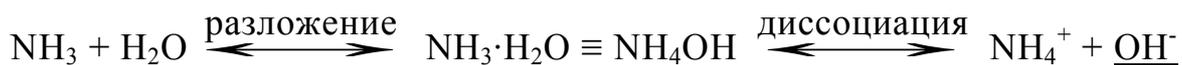
##### 1. Кислотно-основные свойства.

Атом азота в молекуле аммиака имеет неподеленную электронную пару, которая может участвовать в образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. В частности, атом азота в  $\text{NH}_3$  способен присоединять ион водорода  $\text{H}^+$ , выступая в качестве основания Бренстеда. Следовательно, аммиак  $\text{NH}_3$  обладает основными свойствами:



а) Взаимодействие с водой. Гидроксид аммония является слабым основанием и сразу распадается на аммиак и воду, поэтому его часто записывают как водный аммиак  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (молекула аммиака, окруженная молекулами воды). Незначительная часть гидроксида аммония подвергается диссоциации с образованием катиона аммония и гидроксил-иона. Наличие

гидроксил-иона указывает на щелочной характер среды –  $\text{pH} > 7$ .



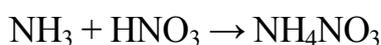
**б)** Взаимодействие с галогеноводородами:



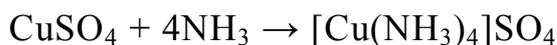
**в)** Взаимодействие с кислотами с образованием средних и кислых солей аммония:

- $1\text{NH}_3 + 1\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$       дигидрофосфат аммония
- $2\text{NH}_3 + 1\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$       гидрофосфат аммония
- $3\text{NH}_3(\text{избыток}) + 1\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$       фосфат аммония

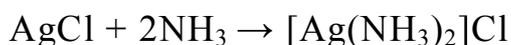
Будучи типичным восстановителем, аммиак, однако, не изменяя степени окисления азота, образует соли даже с кислотами-окислителями:



**г)** Взаимодействие с солями некоторых металлов с образованием комплексных соединений – аммиакатов:



сульфат тетраамминмеди (II)



хлорид диамминсеребра (I)

## 2. Окислительно-восстановительные свойства.

В молекуле аммиака  $\text{NH}_3$  азот имеет минимальную степень окисления - 3, поэтому в окислительно-восстановительных реакциях он может только отдавать электроны, поэтому аммиак является почти всегда восстановителем.

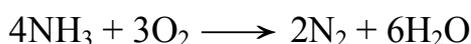
$\text{NH}_3$  – восстановитель

**а)** Восстановление некоторых малоактивных металлов из их оксидов:



**б)** Окисление кислородом дает различные продукты в зависимости от наличия или отсутствия катализатора.

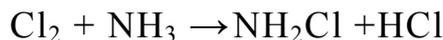
- В отсутствие катализатора образуется молекулярный азот:



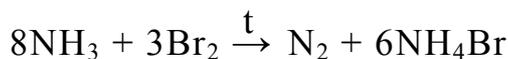
- В присутствии платиновых и родиевых катализаторов протекает более глубокое окисление аммиака до оксида азота (II):



в) Взаимодействие с хлором с образованием хлорамина:



г) При взаимодействии с бромом из-за низкой устойчивости бромаминов происходит окисление аммиака:



д) Взаимодействие с углекислым газом при нагревании приводит к образованию мочевины:

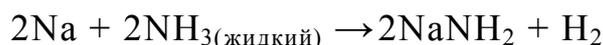


карбамид (мочевина)

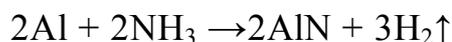
NH<sub>3</sub> – окислитель

е) Аммиак способен выступать в роли окислителя, но не за счет азота, а за счет водорода ( $2\text{H}^{+1} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}^0$ ) в реакциях с металлами. Эти реакции можно рассматривать как реакции замещения водорода в молекуле NH<sub>3</sub> на металл.

- При взаимодействии с щелочными металлами образуются амиды:



- При взаимодействии с другими металлами образуются нитриды:



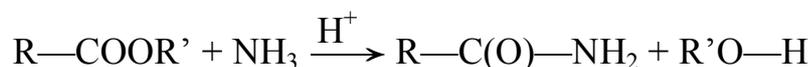
### III. Отношение к органическим веществам:

Аммиак вступает в реакции нуклеофильного замещения с различными классами органических веществ, а также проявляет основные свойства:

1. Взаимодействие с карбоновыми кислотами с образованием солей аммония, а затем с образованием амидов кислот:



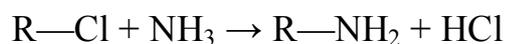
2. Аммонолиз сложных эфиров с образованием амидов кислот:



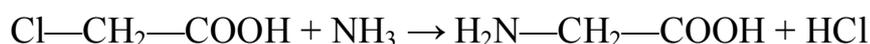
3. Взаимодействие со спиртами с образованием аминов:



4. Взаимодействие с галогеналканами с образованием аминов:



5. Взаимодействие с галогенпроизводными карбоновых кислот – метод синтеза аминокислот:



## *Применение аммиака*

- В основном используется для производства азотных удобрений (нитрат и сульфат аммония, мочевины), взрывчатых веществ, азотной кислоты, соды (по аммиачному методу) и других продуктов химической промышленности.
- Жидкий аммиак используют в качестве растворителя.
- В холодильной технике используется в качестве холодильного агента.
- 10 % раствор аммиака –  $\text{NH}_4\text{OH}$ , чаще называемый нашатырным спиртом, применяется в медицине.

## **Соли аммония**

Соли аммония ( $\text{NH}_4\text{A}$ ) – продукты взаимодействия аммиака с кислотами – это электролиты, при диссоциации которых образуются катион аммония  $\text{NH}_4^+$  и анион кислотного остатка  $\text{A}^-$ . По строению аналогичны соответствующим солям щелочных металлов. Все соли аммония являются ионными соединениями с ионной кристаллической решеткой. Это твердые кристаллические вещества с хорошей растворимостью в воде, сильные электролиты.

## *Получение солей аммония*

Соли аммония получают взаимодействием аммиака с кислотами:

- $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$

## *Химические свойства солей аммония*

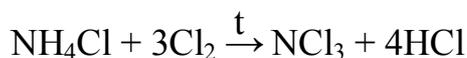
1. Кислотно-основные свойства. Соли аммония имеют общие свойства солей (взаимодействуют со щелочами, с некоторыми солями, гидролизуются).

Реакция взаимодействия солей аммония со щелочью является качественной реакцией на катион аммония  $\text{NH}_4^+$ :



Выделяющийся аммиак определяют по запаху или по посинению влажной лакмусовой бумаги.

2. При действии хлора на крепкий раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуется продукт замещения водорода аммиака – хлористый азот  $\text{NCl}_3$  (взрывчатое вещество):



3. При нагревании растворов солей аммония с щелочными металлами и их оксидами выделяется аммиак. При взаимодействии с оксидами протекает неокислительно-восстановительная реакция:



Металлы же восстанавливают из солей аммония газообразный водород:



4. К особым свойствам солей аммония относятся реакции их термического разложения.

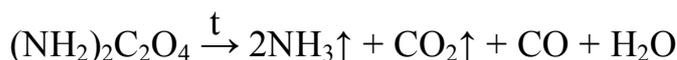
• Если соль аммония содержит анион-неокислитель, то разложение протекает без изменения степени окисления азота до веществ, которыми эта соль была образована.



• Если соль аммония содержит анион-окислитель, то разложение сопровождается изменением степени окисления атома азота.



• Оксалат аммония при нагревании диспропорционирует:



### ***Применение солей аммония***

• Нитрат аммония (аммиачная селитра)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  применяют как азотное удобрение и для изготовления взрывчатых веществ – аммонитов.

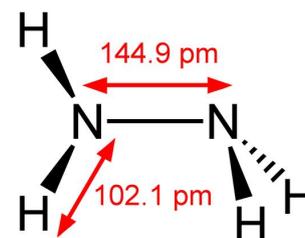
• Сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – как дешёвое азотное удобрение.

• Гидрокарбонат аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – в пищевой промышленности при производстве мучных кондитерских изделий в качестве химического разрыхлителя, при крашении тканей, в производстве витаминов, в медицине.

• Хлорид аммония (нашатырь)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – в гальванических элементах (сухих батареях), при пайке и лужении, в текстильной промышленности, как удобрение, в ветеринарии.

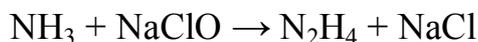
## Гидразин

Гидразин (диамид)  $\text{H}_2\text{N—NH}_2$  – бесцветная, сильно гигроскопическая жидкость с неприятным запахом. Молекула  $\text{N}_2\text{H}_4$  состоит из двух групп  $\text{NH}_2$ , повернутых друг относительно друга, что обуславливает полярность молекулы гидразина. Смешивается в любых соотношениях с водой, жидким аммиаком, этанолом, в неполярных растворителях растворяется плохо. Гидразин и все его производные сильно ядовиты. По устойчивости гидразин значительно уступает аммиаку, так как связь  $\text{N—N}$  не очень прочная.



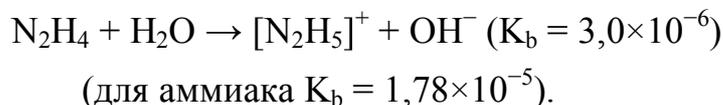
### Получение гидразина

Гидразин получают окислением аммиака  $\text{NH}_3$  гипохлоритом натрия  $\text{NaClO}$ . Реакция проводится при повышенных температуре и давлении.

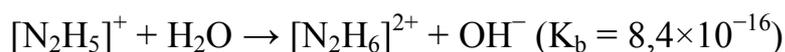


### Химические свойства гидразина

Благодаря наличию двух неподелённых пар электронов у атомов азота, гидразин способен к присоединению одного или двух ионов водорода. При присоединении одного протона получают соединения гидразиния с зарядом  $1+$ , двух протонов – гидразиния  $2+$ , содержащие соответственно ионы  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  и  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ . Водные растворы гидразина обладают основными свойствами, но его основность значительно меньше, чем у аммиака:



Протонирование второй неподелённой пары электронов протекает ещё труднее:

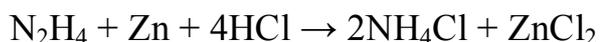


Соли гидразина бесцветны, почти все хорошо растворимы в воде. К числу важнейших относится сульфат гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

- Гидразин – энергичный восстановитель. В растворах гидразин обычно также окисляется до азота:



- Восстановить гидразин до аммиака можно только сильными восстановителями, такими, как  $\text{Zn}$  в  $\text{HCl}$ :



### Применение гидразина

- Гидразин применяют в органическом синтезе для восстановления карбонильной группы альдегидов и кетонов до метиленовой по Кижнеру-Вольфу.

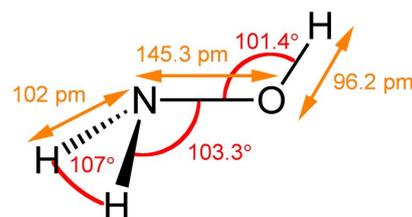
- Производство пластмасс, резины, инсектицидов, взрывчатых веществ.

- В качестве компонента ракетного топлива используется производное гидразина – 1,1-диметилгидразин (гептил).

- Гидразин, а также гидразин-гидрат, гидразин-сульфат, гидразин-хлорид, широко применяются в качестве восстановителей золота, серебра, платиновых металлов из разбавленных растворов их солей.

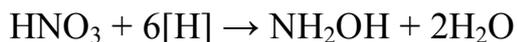
### Гидроксиламин

Гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$  – бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде с образованием гидрата  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



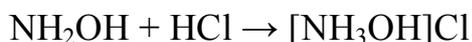
### Получение гидроксиламина

В промышленности соли гидроксиламина получают восстановлением  $\text{NO}$  водородом в присутствии платинового катализатора или гидрированием азотной кислоты, а также действием на азотную кислоту атомарным водородом:

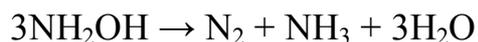


### Химические свойства гидроксидамина

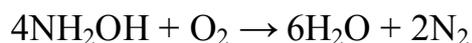
1. Подобно  $\text{NH}_3$ , гидроксиламин реагирует с кислотами, образуя соли гидроксиламиния, например:



2. На воздухе соединение является нестабильным:



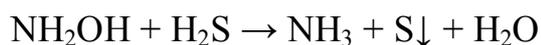
3. Горение в кислороде:



4. Проявляет свойства восстановителя, при действии на него окислителей выделяются  $\text{N}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}$ :



5. В некоторых реакциях проявляет окислительные свойства, при этом он восстанавливается до  $\text{NH}_3$  или  $\text{NH}_4^+$ :



### Применение гидроксиламина

Важнейшей солью гидроксиламина является солянокислый  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ .

- Он применяется как восстановитель в неорганическом анализе.

- Для количественного определения формальдегида, камфоры, глюкозы.

- В фотографии и медицине.

- В органическом синтезе. Гидроксиламин, взаимодействуя с альдегидами и кетонами, образует оксимы:  $R-CH=NOH$  и  $R_2-C=NOH$ .

### 13. 4. Оксиды азота

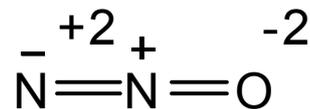
Азот образует оксиды во всех своих положительных степенях окисления. Все оксиды азота (кроме  $N_2O_5$ ) – соединения с ковалентной полярной связью и молекулярной кристаллической решеткой. Оксид азота (V) – ионное соединение.

Несолеобразующие оксиды:  $N_2O$  – оксид азота (I),  $NO$  – оксид азота (II).

Солеобразующие оксиды:  $N_2O_3$  – оксид азота (III),  $NO_2$  – оксид азота (IV),  $N_2O_4$  – димер оксида азота (IV),  $N_2O_5$  – оксид азота (V).

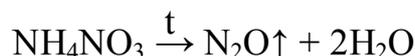
#### Оксид азота (I)

Оксид азота (I)  $N_2O$  (закись азота, «веселящий газ») – это бесцветный газ со слабым запахом и сладковатым вкусом, хорошо растворим в воде, но не взаимодействует с ней. В молекуле  $N_2O$  степень окисления распределяется на два атома азота и равна для обоих +2, а для одного +1.



#### Получение $N_2O$

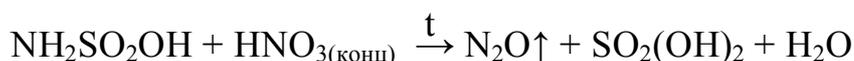
1. Термическое разложение нитрата аммония при 250 °C:



2. Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с активными металлами:



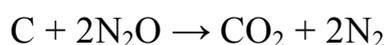
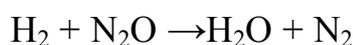
3. Более удобным способом является нагревание *сульфаминовой кислоты*  $NH_2SO_2OH$  с 73%-ной азотной кислотой:



#### Химические свойства $N_2O$

$N_2O$  – несолеобразующий оксид, то есть не проявляет ни основных, ни кислотных свойств, однако является сильным окислителем, окисляя простые и сложные вещества с выделением  $N_2$ :

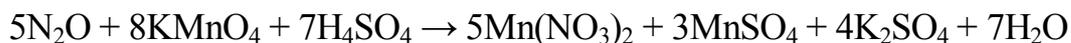
1. Окисление простых веществ.



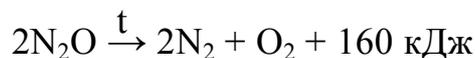
2. Окисление сложных веществ.



3. При взаимодействии с сильными окислителями  $\text{N}_2\text{O}$  может проявлять свойства восстановителя.



4. При нагревании разлагается с выделением теплоты.



### *Применение $\text{N}_2\text{O}$*

Используется в основном как средство для ингаляционного наркоза («веселящий газ»). Также иногда используется для улучшения технических характеристик двигателей внутреннего сгорания.

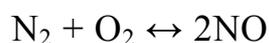


### *Оксид азота (II)*

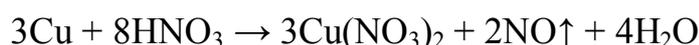
Оксид азота (II)  $\text{N}=\text{O}$  (монооксид азота) – бесцветный газ, не имеет запаха. В воде малорастворим, относится, как и  $\text{N}_2\text{O}$ , к несолеобразующим оксидам. Молекула  $\text{NO}$  линейна, имеет неспаренный электрон, поэтому является радикалом.

### *Получение $\text{NO}$*

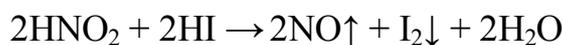
- В природе оксид азота (II)  $\text{NO}$  образуется из азота и кислорода при сильных электрических разрядах (например, во время грозы в воздухе) или при высокой температуре:



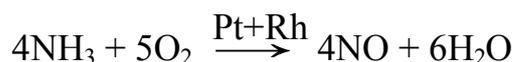
- В лаборатории оксид азота (II) получают при взаимодействии малоактивных металлов с разбавленной азотной кислотой:



Более чистый (не загрязненный примесями)  $\text{NO}$  можно получить по реакциям:



- В промышленности оксид азота (II) получают каталитическим окислением аммиака и используют для получения азотной кислоты:



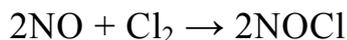
### *Химические свойства $\text{NO}$*

$\text{NO}$  – несолеобразующий оксид, обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

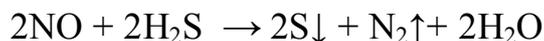
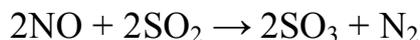
1. Оксид азота (II) на воздухе легко окисляется до оксида азота (IV).



## 2. Окисление галогенами.

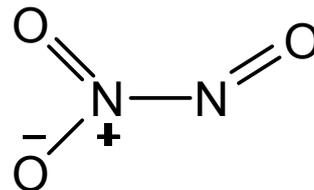


3. Окислительные свойства NO проявляет в присутствии более сильных восстановителей, восстанавливаясь до  $\text{N}_2$ :



### Оксид азота (III)

Оксид азота (III)  $\text{N}_2\text{O}_3$  – в расплавленном состоянии это темно-синяя маслянистая жидкость, является кислотным оксидом. Вещество неустойчиво и существует только при низких температурах. При температуре выше  $0^\circ\text{C}$  разлагается.



### Получение $\text{N}_2\text{O}$

Оксид азота (I) образуется при взаимодействии NO с  $\text{NO}_2$ .



Для этого 50%-ю азотную кислоту наносят по каплям на твердый оксид мышьяка (III).



$\text{N}_2\text{O}_3$  образуется при охлаждении получающейся смеси газов.

### Химические свойства $\text{N}_2\text{O}_3$

$\text{N}_2\text{O}_3$  – кислотный оксид, ангидрид азотистой кислоты.

1. При взаимодействии с водой образуется азотистая кислота.



2. Взаимодействие со щелочами с образованием нитритов.

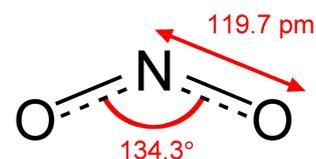


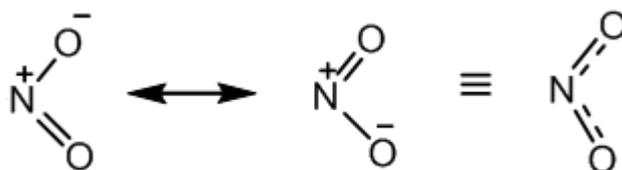
3. Неустойчив при нагревании.



### Оксид азота (IV)

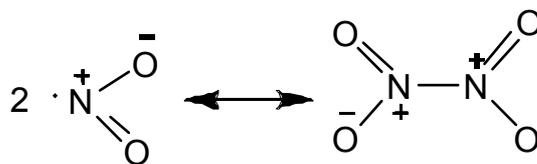
Оксид азота (IV)  $\text{NO}_2$  – ядовитый газ бурого цвета (отсюда его тривиальное название «лисий хвост»), имеет характерный запах, хорошо растворяется в воде. Строение диоксида азота можно выразить с помощью резонансных формул:





Видно, что атом азота образует три ковалентные связи с атомами кислорода, однако считается, что валентность азота в оксиде азота (IV) равняется IV, а степень окисления равна +4.

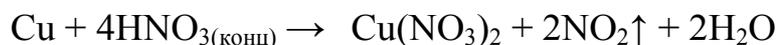
В обычном состоянии  $\text{NO}_2$  существует в равновесии с димером  $\text{N}_2\text{O}_4$ , склонность к образованию которого объясняется наличием в молекуле  $\text{NO}_2$  неспаренного электрона:



Именно поэтому  $\text{NO}_2$  – парамагнетик, а  $\text{N}_2\text{O}_4$  – диамагнетик. При температуре ниже  $-12\text{ }^\circ\text{C}$  белые кристаллы состоят только из молекул  $\text{N}_2\text{O}_4$ , при температуре  $140\text{ }^\circ\text{C}$  диоксид азота бурого цвета состоит только из молекул  $\text{NO}_2$ .

### **Получение $\text{NO}_2$**

1. Действие концентрированной  $\text{HNO}_3$  на медь.



2. Термическое разложением нитратов.



3. Окисление  $\text{NO}$ .



### **Химические свойства $\text{NO}_2$**

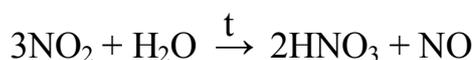
Оксид азота (IV) является смешанным оксидом, которому соответствуют две кислоты: азотистая  $\text{HNO}_2$  и азотная  $\text{HNO}_3$

1. Взаимодействие с водой.

- При взаимодействии с водой на холоду протекает реакция диспропорционирования.

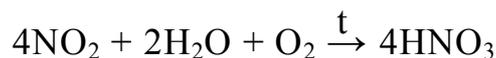


- Поскольку азотистая кислота неустойчива, то при растворении  $\text{NO}_2$  в теплой воде образуются  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NO}$ .



- Если растворение  $\text{NO}_2$  в воде проводить в избытке кислорода,

выполняющего роль окислительной среды то, образующийся монооксид азота окисляется до азотной кислоты.



## 2. Взаимодействие со щелочами.

- При растворении в щелочах образуются нитраты и нитриты.

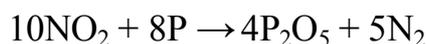
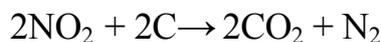


- В присутствии кислорода образуется только нитрат металла.

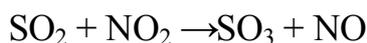


При этом  $\text{NO}_2$  проявляет свойства восстановителя.

3. Для  $\text{NO}_2$  характерна высокая окислительная активность. В его атмосфере горят неметаллы (фосфор, уголь и сера). При этом  $\text{NO}_2$  восстанавливается до  $\text{N}_2$ .

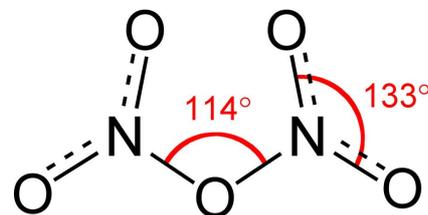


## 4. При окислении оксида серы (IV) выделяется NO.



### Оксид азота (V)

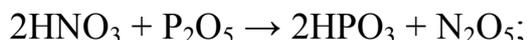
Оксид азота (V)  $\text{N}_2\text{O}_5$  (пентаоксид азота) представляет собой бесцветные, очень летучие кристаллы, образованные ионами  $\text{NO}_2^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Поэтому кристаллический пентаоксид азота иногда записывают как *нитрат нитрония*  $\text{NO}_2\text{NO}_3$ . Газообразный азотный ангидрид состоит из отдельных молекул, строение которых отвечает формуле  $\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$  и имеет неплоскую структуру.



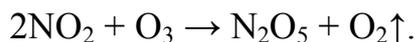
отвечает формуле

### Получение $\text{N}_2\text{O}_5$

#### 1. Путём дегидратации азотной кислоты $\text{HNO}_3$ посредством $\text{P}_2\text{O}_5$ :



#### 2. Путём взаимодействия оксида азота(IV) с озоном:



### Химические свойства $\text{N}_2\text{O}_5$

$\text{N}_2\text{O}_5$  – типичный кислотный оксид, ангидрид азотной кислоты, легко летуч и крайне неустойчив.

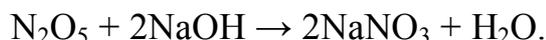
#### 1. Самопроизвольно взрывается.



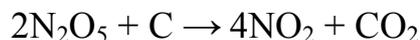
2. Растворяется в воде с образованием азотной кислоты.



3. Растворяется в щелочах с образованием нитратов.



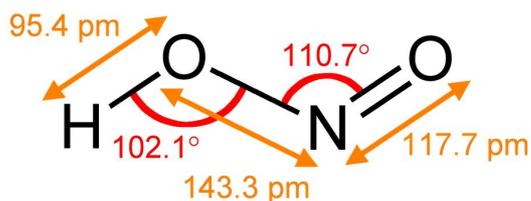
4. Проявляет сильные окислительные свойства.



### 13. 5. Азотистая кислота. Нитриты

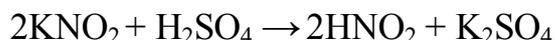
#### Азотистая кислота

Азотистая кислота  $\text{HNO}_2$  – полярное соединение с ковалентной полярной связью и молекулярной кристаллической решеткой. Это слабая одноосновная кислота, существующая только в разбавленных водных растворах, окрашенных в слабый голубой цвет, и в газовой фазе.



#### Получение азотистой кислоты

Как кислота  $\text{HNO}_2$  немного сильнее уксусной, она легко вытесняется более сильными кислотами из солей и является признаком реакции.



#### Химические свойства азотистой кислоты

1.  $\text{HNO}_2$  проявляет свойства слабой кислоты и вступает в кислотно-основные реакции, характерные для кислот (см. Глава 9. «Классификация неорганических соединений»).

2. Азотистая кислота весьма неустойчива. В ее растворах существует равновесие:



3. При нагревании разлагается:



4. Азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства.

В реакциях с типичными восстановителями выделяет  $\text{NO}$ .



При действии более сильных окислителей (галогены,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) окисляется в  $\text{HNO}_3$ .



## Нитриты

Соли азотистой кислоты называют азотисто-кислыми или нитритами, они гораздо устойчивее самой кислоты, и все они ядовиты. Проявляют все свойства солей. Из нитритов наиболее важны нитриты калия и натрия, их используют при производстве органических красителей.

### Получение нитритов

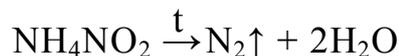
1.  $\text{KNO}_2$  и  $\text{NaNO}_2$  получают из оксидов азота.



2. Другим способом получения является термическое разложение нитратов щелочных металлов.



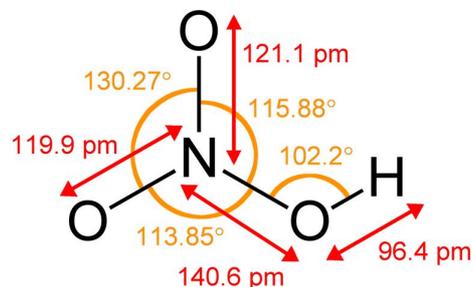
• Нитриты в основном термически устойчивы, за исключением нитрита аммония:



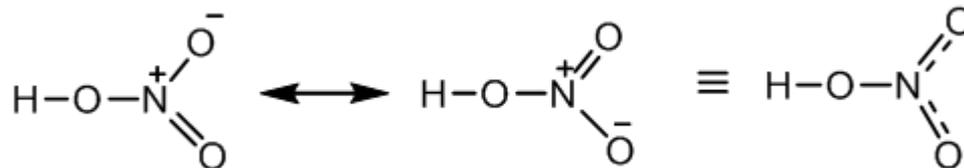
## 13.6. Азотная кислота. Нитраты

### Азотная кислота

Азотная кислота  $\text{HNO}_3$  – бесцветная жидкость с резким запахом, «дымящая» на воздухе из-за образования ее парами с влагой воздуха капелек тумана. С водой  $\text{HNO}_3$  смешивается в любых соотношениях. При кипении ( $85^\circ\text{C}$ ) и при длительном стоянии она частично разлагается, образующийся  $\text{NO}_2$  придает ей желтый оттенок (в зависимости от количества  $\text{NO}_2$  цвет  $\text{HNO}_3$  может быть даже желтым или красным):



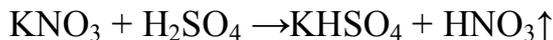
При температуре ниже  $-41,6^\circ\text{C}$   $\text{HNO}_3$  переходит в кристаллическое состояние. Строение азотной кислоты можно выразить с помощью резонансных формул:



Видно, что атом азота образует четыре ковалентные связи с атомами кислорода. Таким образом, валентность азота в азотной кислоте равняется IV, а степень окисления равна +5.

## *Получение азотной кислоты*

**I. В лаборатории** – действие концентрированной серной кислоты на твердые нитраты:

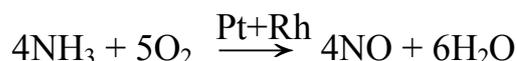


**II. В промышленности** ее получают в три стадии. Каждая стадия осуществляется в отдельном аппарате, поэтому процесс является непрерывным.

1. Синтез аммиака.

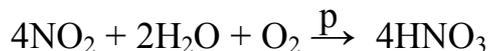


2. Каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха:



Процесс осуществляют в контактном аппарате при 750–800°C с использованием катализатора – платинородиевого сплава в виде сетки.

3. Окислительная абсорбция  $\text{NO}_2$  водой. Окисление  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  и растворение  $\text{NO}_2$  в воде происходит в поглотительных башнях в избытке кислорода и при повышенном давлении (0,3–0,8 МПа).



В результате образуется  $\text{HNO}_3$  с концентрацией 50-60% .

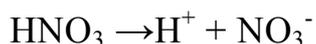
Для получения 98% -ной  $\text{HNO}_3$  взаимодействие жидкого  $\text{NO}_2$  с водой и кислородом проводят под давлением 5 МПа. Другой способ – перегонка разбавленной  $\text{HNO}_3$  в смеси с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – при этом испаряется только  $\text{HNO}_3$ .

## *Химические свойства азотной кислоты*

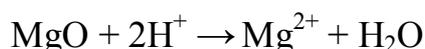
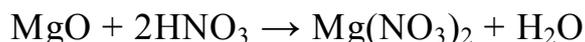
### Отношение к неорганическим веществам

#### I. Кислотно-основные свойства

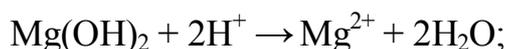
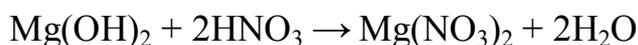
Азотная кислота – одна из наиболее сильных кислот. В водных растворах она полностью диссоциирована на ионы.



1. Взаимодействие с оксидами металлов.



2. Взаимодействие с основаниями.

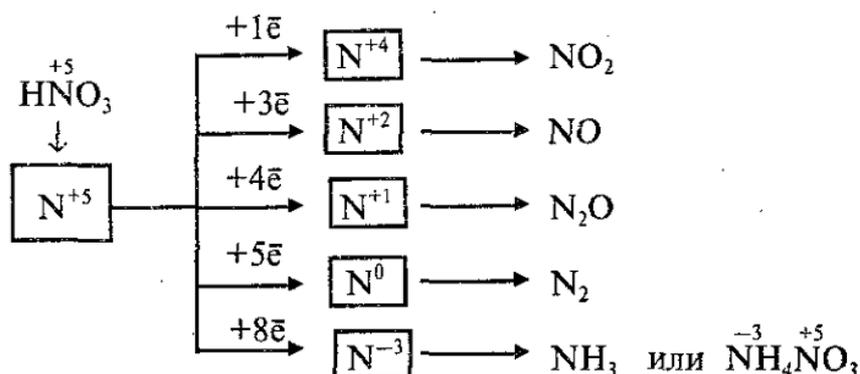


### 3. С солями более слабых кислот.



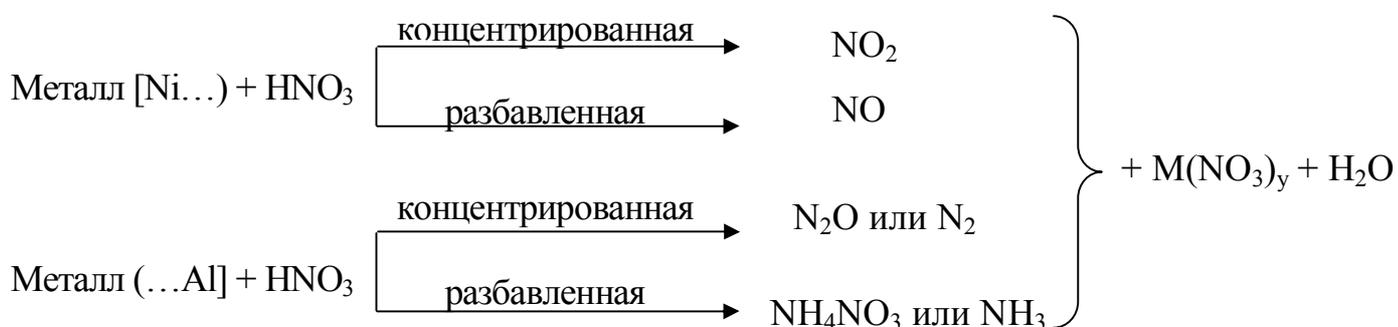
## II. Окислительно-восстановительные свойства.

Азотная кислота является одним из сильнейших окислителей. Ее окислительно-восстановительные свойства обусловлены присутствием в молекуле  $\text{HNO}_3$  атома азота в высшей степени окисления  $\text{N}^{+5}$  в составе кислотного остатка  $\text{NO}_3^-$ . В зависимости от условий (природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры) степень окисления азота в продуктах реакции может изменяться от +4 до -3.

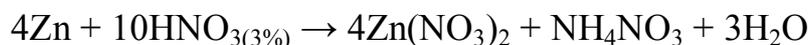
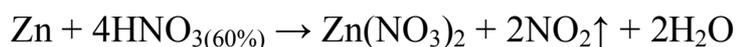


1. Взаимодействие с металлами. Так как окислителем в  $\text{HNO}_3$  являются ионы  $\text{NO}_3^-$ , а не ионы  $\text{H}^+$ , то при взаимодействии  $\text{HNO}_3$  с металлами никогда не выделяется водород. Нитрат-ионы  $\text{NO}_3^-$  при взаимодействии  $\text{HNO}_3$  с металлами восстанавливаются тем полнее, чем более разбавлена кислота и чем более активен металл. Al, Fe и Cr на холоду с концентрированной азотной кислотой не взаимодействуют из-за образования на их поверхности плотной оксидной пленки. Но при сильном нагревании эти металлы окисляются по типу малоактивных металлов с выделением  $\text{NO}_2$ . Pt, Au, In, Ta, W не реагируют с  $\text{HNO}_3$  даже при сильном нагревании.

Взаимодействие азотной кислоты с остальными металлами зависит от их положение в электрохимическом ряду напряжения и описывается приближенной схемой:



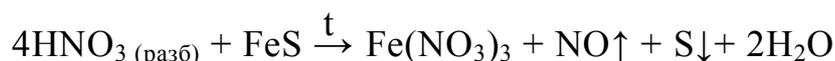
С восстановителем средней силы, например цинком, кислота, если она очень концентрированная, будет обязательно реагировать с выделением  $\text{NO}_2$  если  $\text{HNO}_3$  разбавленная, то она может взаимодействовать с тем же цинком по любой схеме, в зависимости от степени разбавления.



2. Взаимодействие с неметаллами. При взаимодействии концентрированной  $\text{HNO}_3$  с неметаллами обычно выделяется  $\text{NO}_2$ , а разбавленной –  $\text{NO}$ , неметаллы при этом окисляются до соответствующих кислот, проявляя высшую степень окисления.



3. Отношение к сложным веществам. Свойства окислителя  $\text{HNO}_3$  может проявлять и в реакциях со сложными веществами. При этом, как и в случае с неметаллами, концентрированная  $\text{HNO}_3$  восстанавливается до  $\text{NO}_2$ , а разбавленная – до  $\text{NO}$ .



Интересно, что, в отличие от  $\text{HNO}_2$ , разбавленная  $\text{HNO}_3$  не реагирует с  $\text{HI}$ , в то время как  $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$  окисляет ее до йодной кислоты.



Однако в реакции с соляной кислотой концентрированная  $\text{HNO}_3$  выделяет  $\text{NO}$ , при этом выделяется молекулярный хлор.

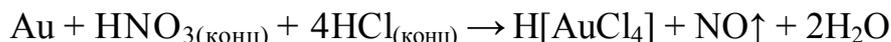


Смесь, состоящую из одного объема концентрированной  $\text{HNO}_3$  и трех объемов концентрированной соляной кислоты, называют «царской водкой». В действительности продуктом реакции окисления  $\text{HCl}$  концентрированной азотной кислотой является бинарное соединение хлора – *нитрозилхлорид*  $\text{NOCl}$ , который в процессе реакции быстро разлагается с выделением  $\text{NO}$  и образованием радикалов  $\text{Cl}\cdot$  («атомарный хлор»), рекомбинирующих с выделением  $\text{Cl}_2$ . Атомарный хлор – хлор в момент выделения – является очень сильным окислителем. Поэтому царская водка обладает особенно высокой окислительной способностью, и с помощью нее можно растворить практически все металлы, даже благородные. Царская водка не растворяет родий  $\text{Rh}$ , тантал  $\text{Ta}$ , и иридий  $\text{Ir}$ . При растворении других металлов в царской водке образуются не соли азотной кислоты, а соответствующие хлориды:



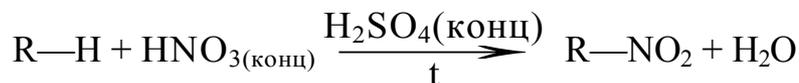
Если царская водка содержит избыток соляной кислоты, то

растворение золота происходит с образованием золотохлороводородной кислоты  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ , в которой степень окисления золота +3 (такая же, как и в хлориде золота (III)).

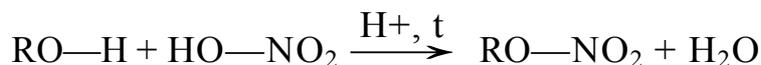


### Отношение к органическим веществам

1. Выступает как нитрующий агент.



2. Выступает как этерифицирующий реагент при взаимодействии со спиртами и сахарами.



### *Применение азотной кислоты*

• В производстве азотных минеральных удобрений:  $\text{NaNO}_3$  – чилийская селитра,  $\text{KNO}_3$  – калийная селитра,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – аммонийная селитра,  $\text{NH}_3$ , мочевины.

- В качестве растворителя применяют безводную азотную кислоту.
- В военной промышленности (дымящая – в производстве взрывчатых веществ, как окислитель ракетного топлива, разбавленная – в синтезе различных веществ, в том числе отравляющих).
- В станковой графике – для травления печатных форм.
- В производстве красителей и лекарств (нитроглицерин).
- В ювелирном деле – основной способ определения золота в золотом сплаве.

### **Нитраты**

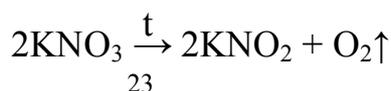
Соли азотной кислоты (нитраты), как правило, бесцветны и хорошо растворимы в воде. Их получают, действуя азотной кислотой на металлы, их оксиды и гидроксиды.

### *Химические свойства нитратов*

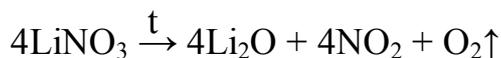
1. Нитраты вступают во все химические свойства солей (см. Глава 9. «Классификация неорганических соединений»).

2. Нитраты термически неустойчивы, причем все они разлагаются на кислород и соединение, характер которого зависит от положения металла (входящего в состав соли) в ряду стандартных электродных потенциалов:

• Соли щелочных металлов, кроме лития, разлагаются до нитрита и кислорода:



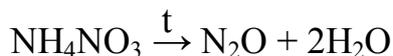
• Соли щелочноземельных металлов, лития и тяжелых металлов (до Cu включительно) – до оксида металла, NO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>.



• Соли малоактивных металлов (расположенных правее Cu) – до металла, NO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>.



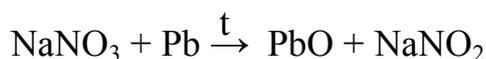
• Нитрат аммония.



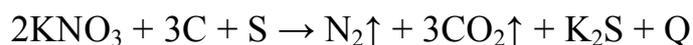
3. В щелочной среде нитраты окисляют активные металлы (магний, алюминий, цинк), причем металлы, образующие амфотерные соединения, переходят в состав анионной формы:



4. В твердом состоянии нитраты – сильные окислители, реагирующие при нагревании со многими восстановителями, например:



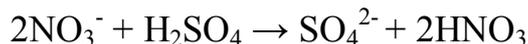
5. Смесь 75% KNO<sub>3</sub>, 15% C и 10% S называют «черным порохом», суммарное уравнение его горения.



Аммонал (взрывчатое вещество) получают на основе NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Al (порошок) и тринитротолуола.

#### Качественная реакция на нитрат-ион

1. Взаимодействие соли с концентрированной серной кислотой. Если в соли имеется нитрат-ион, то произойдет обменная реакция.



2. Затем в полученный раствор добавляют медь:



При этом образуется бурый газ и раствор приобретает голубую окраску, обусловленную наличием ионов Cu<sup>2+</sup>.

#### **Применение нитратов**

Соли азотной кислоты используют главным образом в качестве

минеральных удобрений (нитраты калия, натрия, аммония – их называют *селитрами*), а также в смеси с горючими веществами в качестве взрывчатых веществ.

