

Неорганические соединения азота

ассистент кафедры химии ВятГГУ

Селезнев Р. В.

Нитриды. Классификация

□ солеобразные

- нитриды щелочных и щелочноземельных металлов
- легко гидролизуются водой

□ ковалентные

- нитриды Si, C, P и др.

□ алмазоподобные

- нитриды элементов IIIa (13) группы
- изоэлектронны алмазу

□ металлоподобные (нитриды внедрения)

- нитриды переходных металлов
- высокие температуры плавления, твердые, химически инертные, часто – проводники и полупроводники, имеют переменный состав



Нитриды. Получение

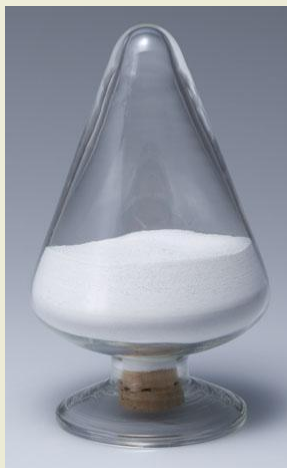
□ Нитриды металлов

- Прямая реакция металла с азотом
- Реакция металла с аммиаком
- Разложение амидов
- Взаимодействие аммиака с оксидами и галогенидами
- Восстановление оксидов и галогенидов в присутствии азота
- Термическая диссоциация соединений, содержащих металл и азот

□ Нитриды неметаллов

- Мягкое окисление цианид-ионов ионами Cu^{2+}
- Окисление цианидов кислородом или хлором
- Взаимодействие с жидким аммиаком

Нитриды



AlN



TiN



BN



I₃N

Нитриды. Физические свойства

□ Ионные нитриды

Нитрид	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\Delta_f H^\circ, \text{кДж/моль}$
Li_3N	845	1,28	-49,5
Na_3N	-	1,84	-3,6
K_3N	-	-	20
Be_3N_2	2200	2,72	134,7
Mg_3N_2	2230	2,74	110,2

Нитриды. Физические свойства

□ Металлоподобные нитриды

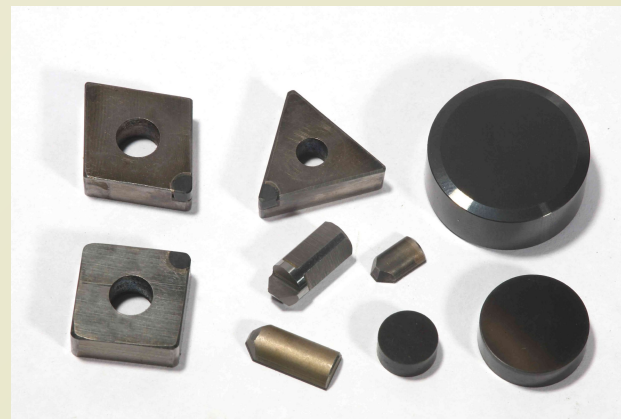
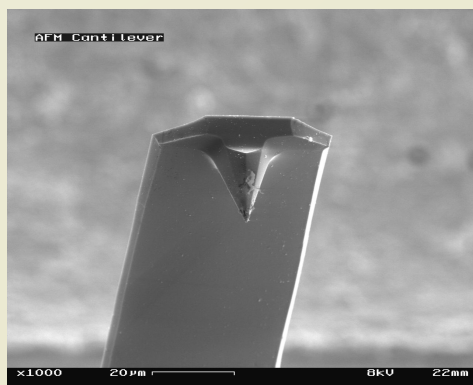
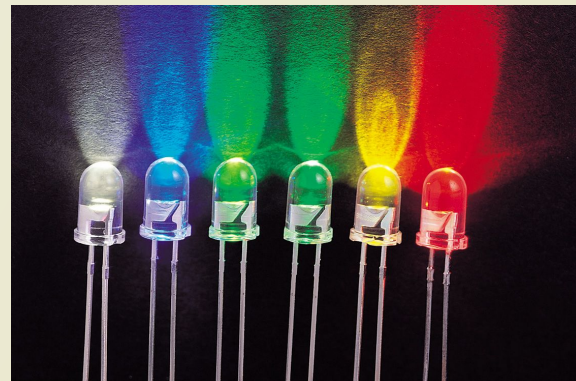
Нитрид	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\Delta_f H^\circ, \text{кДж/моль}$
TiN	2945	5,44	-323,0
ZrN	2955	7,30	-371,5
HfN	3330	13,38	-373,6
NbN	2320	8,30	-237,8
TaN	3360	14,34	-252,3
CrN	1720	6,14	-118,1
Mo ₂ N	2000	9,44	-69,5
WN	-	15,93	-
UN	2850	14,40	-290,8



Нитриды. Химические свойства

- **Гидролиз**
- **Взаимодействие с кислотами**
- **Окисление при нагревании на воздухе**
- **Металлоподобные нитриды разлагаются с образованием низших нитридов**

Нитриды. Применение





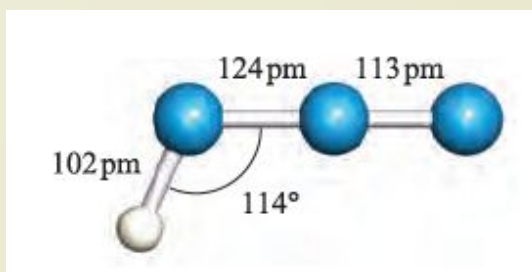
Литература

- *Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Том 1, М.: Бином, 2008*
- *Самсонов Г. В. Нитриды, Киев: Наукова думка, 1969*

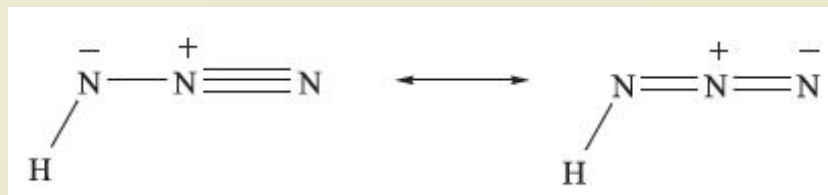
Азидоводород

Азотистоводородная кислота

- Молекула HN_3 имеет угловатое строение:



- Резонансные структуры:




- Т. кип. = -80°C ; т. пл. = 36°C
- Взрывоопасна: $\Delta_f H^\circ = 264 \text{ кДж/моль}$



Азидоводород. Получение

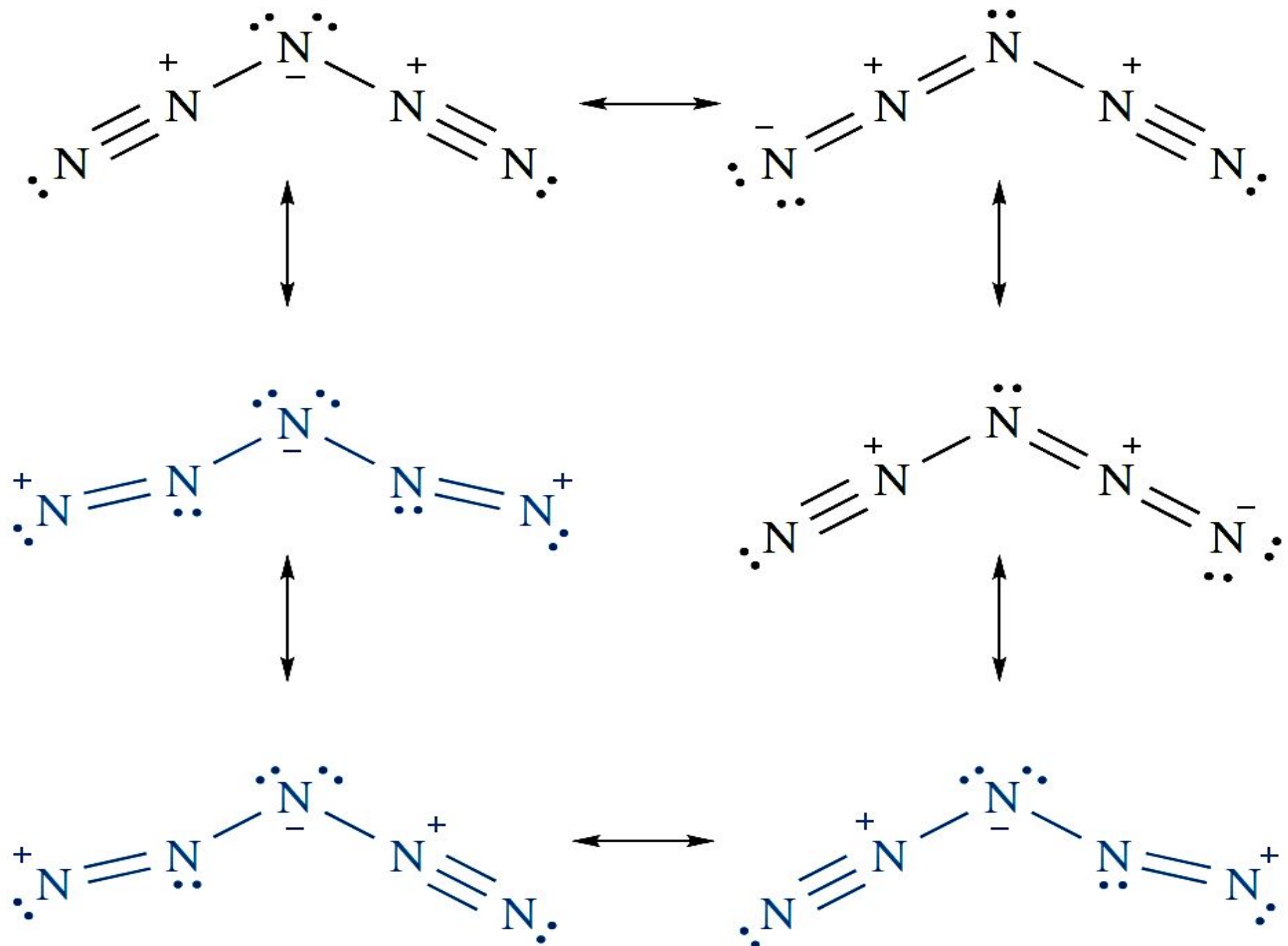
- Из азидов щелочных металлов
- Взаимодействие гидразина с азотистой кислотой
- Нагревание амидов ЩМ в токе оксида азота (I)

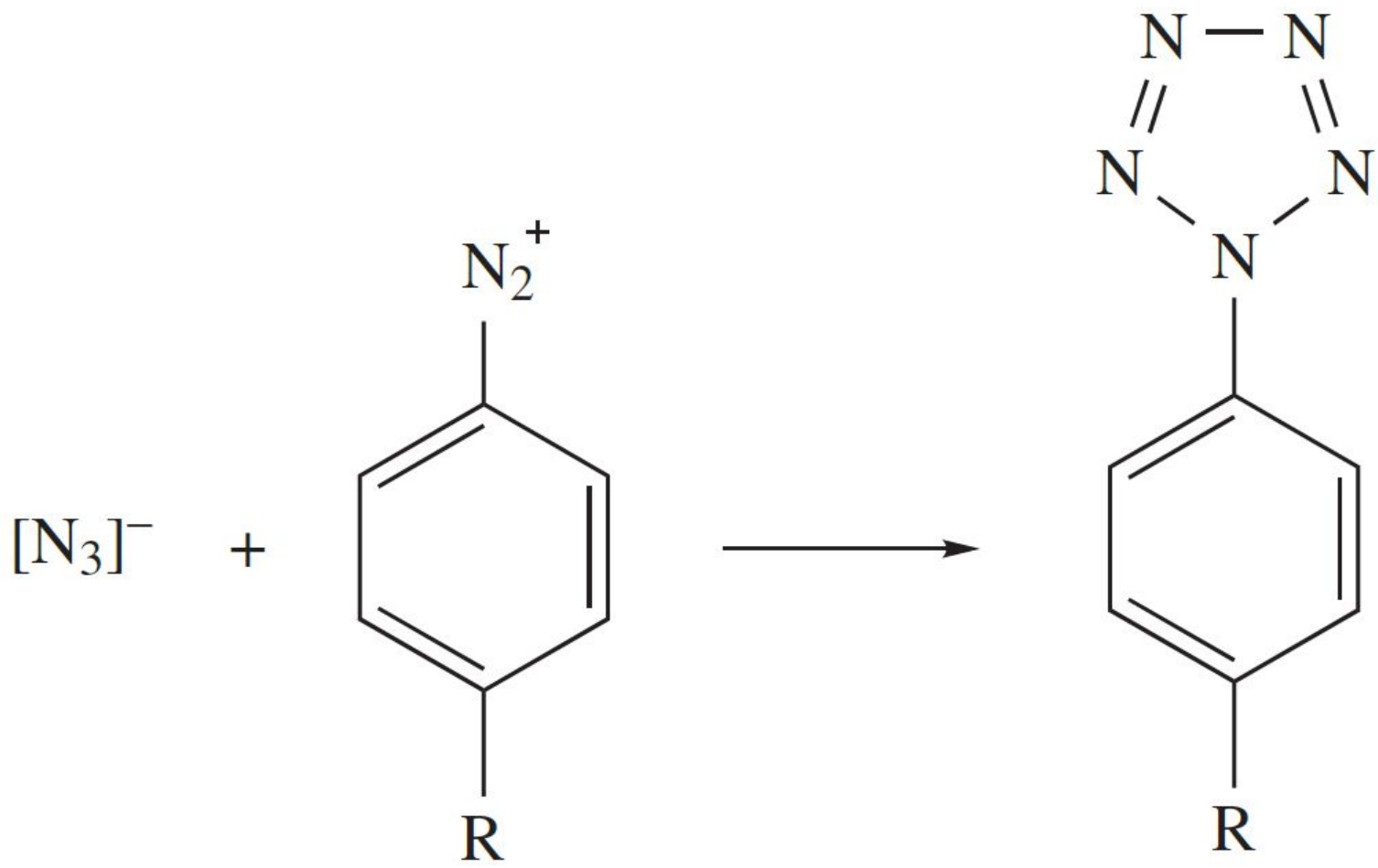


Азидоводород.

Химические свойства

- В растворе медленно разлагается
- Взрывается при нагревании
- Окислительные свойства, связанные с ионом $[\text{N}_3]^-$
- Взаимодействие с металлами и их соединениями
- Реакции комплексообразования





Азидоводород. Применение





Литература

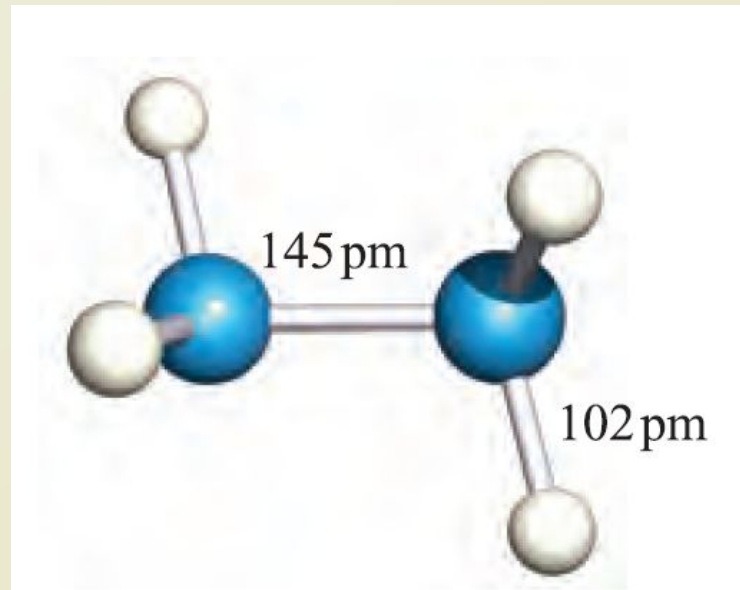
- ▣ Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Том 1, М.: Бином, 2008
- ▣ Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Inorganic Chemistry*, 2-nd ed, Edinburg: Pearson Education Limited, 2005
- ▣ Patnaik P. *Handbook of inorganic chemicals*, NY: McGraw-Hill, 2002

Гидразин и его гомологи

- **Гидразин** – N_2H_4 – дымящая бесцветная жидкость с резким запахом аммиака
- **Триазан** – N_3H_5 – нестабильно, существует в виде солей
- **Тетразан** – N_4H_6 – ярко-желтое твердое вещество


Гидразин. Получение

- Синтез Ф. Рашига (1907)
- Модификация синтеза Рашига с мочевиной




Гидразин. Физические свойства

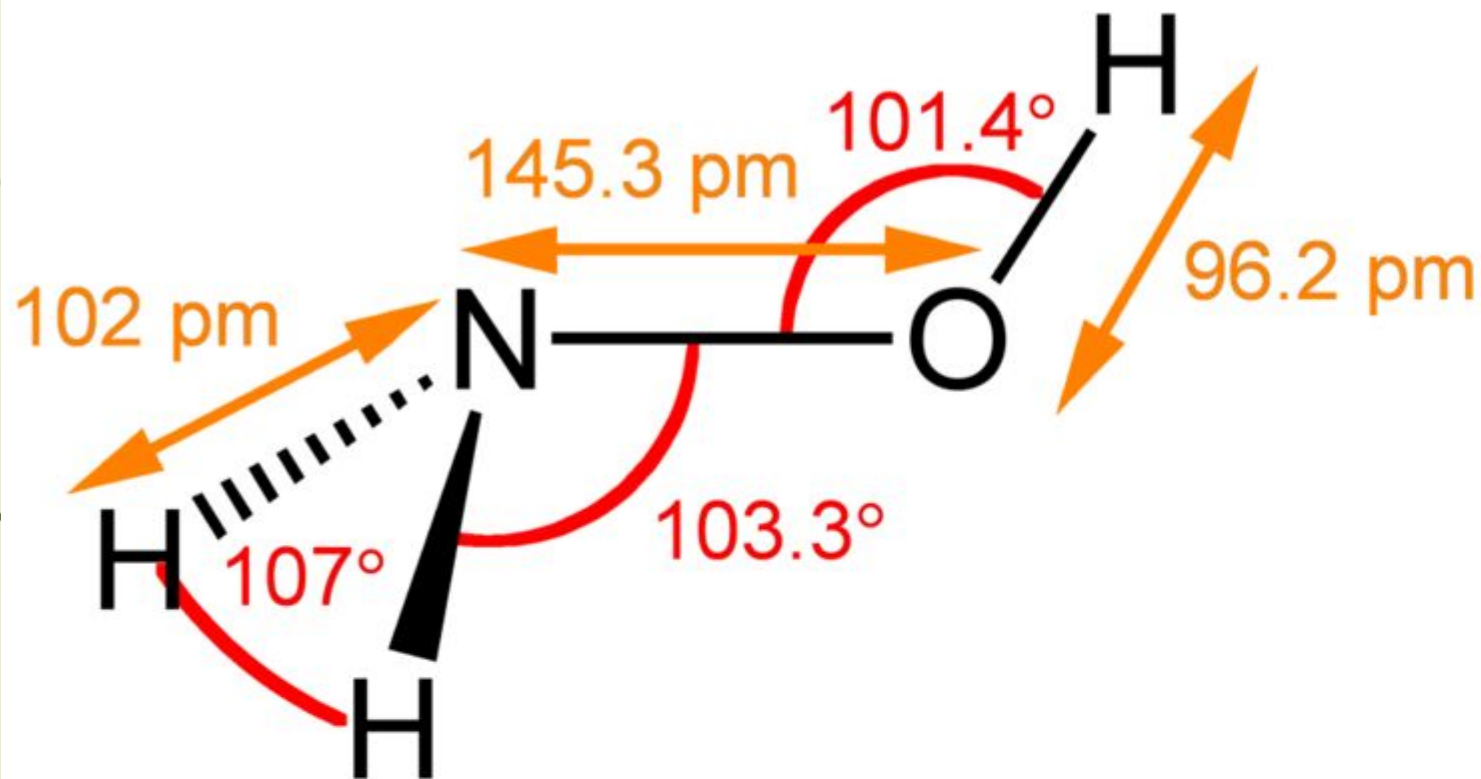
Т. пл., °С	2,0	0
Т. кип, °С	113,5	100
Плотность (тв, 5 °С), г·см ⁻³	1,146	
Плотность (ж, 25 °С), г·см ⁻³	1,00	0,99701
η (25 °С), сантипуаз ^а)	0,9	0,8903
Показатель преломления n_D^{25}	1,470	1,3330
Диэлектрическая проницаемость ε (25 °С)	51,7	78,39
κ (25 °С), Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$\sim 2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
ΔH _{сгор} , кДж·моль ⁻¹	621,5	
ΔH ^о _{обр} (25 °С), кДж·моль ⁻¹	50,6	-285,85
ΔG ^о _{обр} (25 °С), кДж·моль ⁻¹	149,2	-237,19
S ^о (25 °С), Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	121,2	70,1



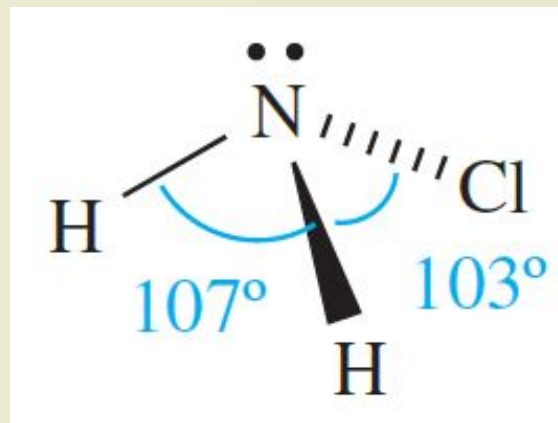
Гидразин. Химические свойства

- Горение на воздухе
 - Окисление галогенами, кислородом и пероксидом водорода
 - Окисление иодатами (количественное определение)
 - Основные свойства
- 

Гидроксиламин

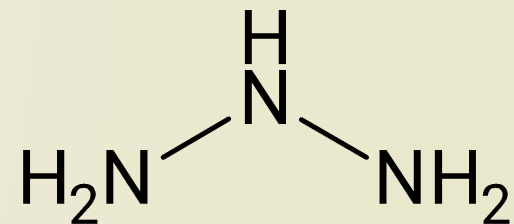


Хлорамин



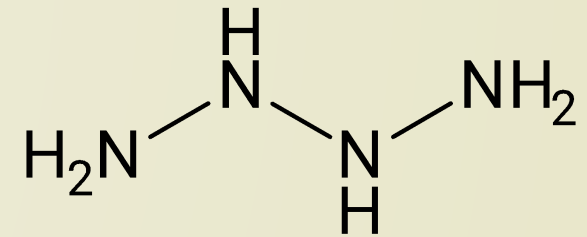
- NH₂Cl – бесцветная нестабильная жидкость
- Получается
 - синтезом Рашига
 - в газовой фазе
- Быстро гидролизуется в водных растворах
- Применяется для синтеза
1,1-диметилгидразина (ракетное топливо)

Триазан



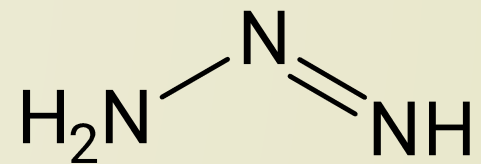
- N_3H_5 получают реакцией хлорамина с гидразином
- Гидрохлорид триазана нестабилен
- Более стабильный гидросульфат получают реакцией гидразина с гидроксиламин О-сульфоновой кислотой в водном растворе

Тетразан



- N₄H₆ получают окислением гидразина через образование гидразильного радикала
- В свободном виде не выделен. Распадается с периодами полураспада от 1 мс (в слабощелочных растворах) до 100 мс (в сильнощелочных растворах)

Триазен

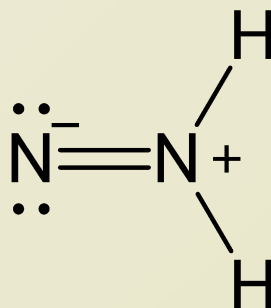
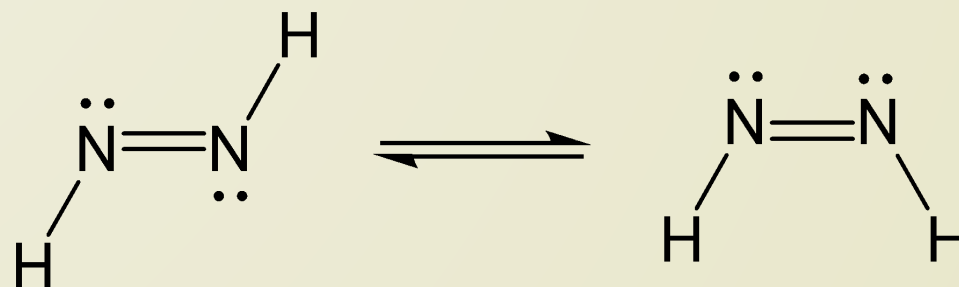


- N_3H_3 получается как интермедиат при распаде тетразана
- В свободном виде не выделен. Распадается с периодами полураспада от 10 мс (в кислых растворах) до 100 с (в слабощелочных растворах)

Диазен (диимин)

- N_2H_2 – нестабильное твердое вещество светло-желтого цвета
- Получают дегидрированием гидразина
- Лабораторный синтез - из производных гидразина
- Хранится в жидком аммиаке при температуре жидкого азота ($-196^{\circ}C$)
- Разлагается с образованием азота и гидразина

Диазен (диимин)





Литература

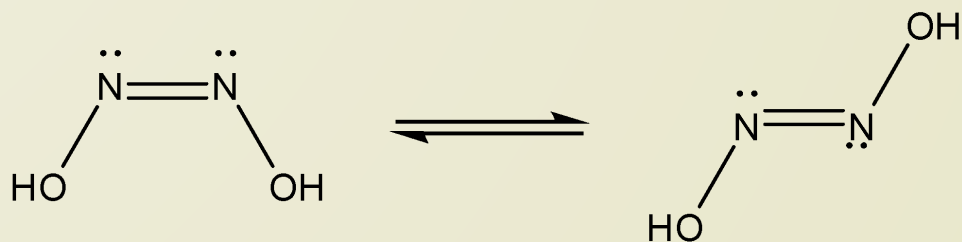
- Гринвуд Н., Эрншо А. *Химия элементов. Том 1*, М.: Бином, 2008
- Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Inorganic Chemistry, 2-nd ed, Edinburg: Pearson Education Limited, 2005*
- Wiberg E., Wiberg N. *Inorganic Chemistry, Academic Press, 2001*

Кислоты

- ▣ Азотистая
- ▣ Азотная
- ▣ Азотноватистая $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$
- ▣ Азотноватая $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$
- ▣ Пероксоазотная кислота HNO_4
- ▣ Ортоазотная кислота $\{\text{H}_3\text{NO}_4\}$

Азотноватистая кислота


- Структура и изомерия



- Получают из солей – гипонитритов
- Представляет собой белые узкие кристаллы хорошо растворимое в воде
- В сухом виде взрывоопасна
- В водных растворах медленно разлагается (период полураспада 16 дней)




Азотноватая кислота

- Получают из соли Анджели
 - Относится к кислотам средней силы
 - Образует нерастворимые соли (оксогипонитриты) со ЩЗМ и тяжелыми металлами
 - Легко окисляется кислородом воздуха
 - Разлагается при хранении (катализатор – нитриты)
- 



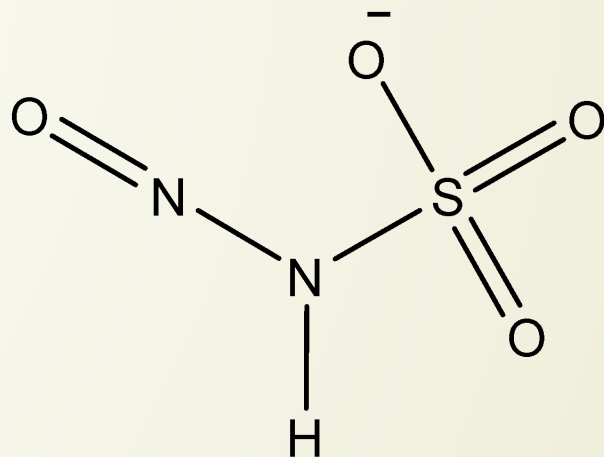
Ортоазотная кислота

- Не получена ни в каком виде
 - Известны ее соли – ортонитраты
 - Ортонитраты синтезируют из нитратов
 - Во влажном воздухе быстро гидролизуются
- 

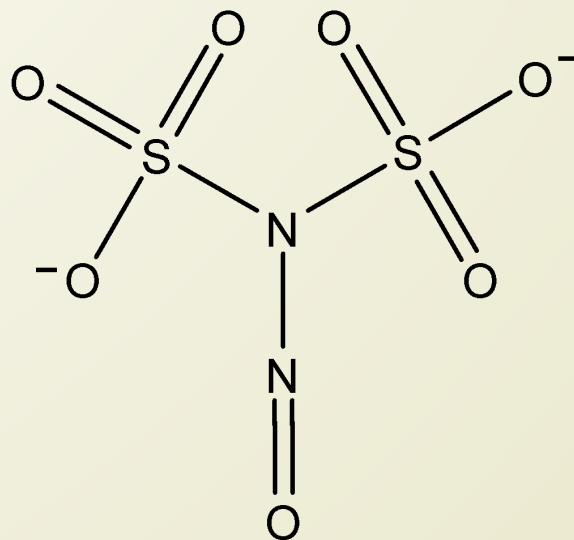


Литература

- ▣ Гринвуд Н., Эрншо А. *Химия элементов. Том 1*, М.: Бином, 2008
- ▣ Wiberg E., Wiberg N. *Inorganic Chemistry*, Academic Press, 2001



нитрозосульфамат



нитрозосульфонатосульфамат