

Химия элементов VA группы.

Азот.

Лекция 10

Основные вопросы лекции:

- 1. Общая характеристика элементов VA группы.**
- 2. Азот. Общая характеристика.**
- 3. Соединения азота с отрицательными степенями окисления.**
- 4. Соединения азота с положительными степенями окисления.**
- 5. Применение в медицине и в фармации соединений азота.**

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

PERIOD	GROUP	1	2	13	14	15	16	17	18										
		IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA										
1		1 1.0079 H HYDROGEN							2 4.0026 He HELIUM										
2		3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BERYLLIUM																
3		11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNESIUM																
4		19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANIUM	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROMIUM	25 54.938 Mn MANGANESE	26 55.845 Fe IRON	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu COPPER	30 65.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SELENIUM	35 79.904 Br BROMINE	36 83.80 Kr KRYPTON
5		37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDENUM	43 (98) Tc TECHNETIUM	44 101.07 Ru RUTHENIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag SILVER	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.7 Sn TIN	51 121.76 Sb ANTIMONY	52 127.60 Te TELLURIUM	53 126.90 I IODINE	54 131.29 Xe XENON
6		55 132.91 Cs CAESIUM	56 137.33 Ba BARIUM	57-71 La-Lu Lanthanide	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALUM	74 183.84 W TUNGSTEN	75 186.21 Re RHENIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINUM	79 196.97 Au GOLD	80 200.59 Hg MERCURY	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb LEAD	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATINE	86 (222) Rn RADON
7		87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinide	104 (261) Rf RUTHERFORDIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNNIUM	111 (272) Uuu UNUNUNIUM	112 (285) Uub UNUNBIUM		114 (289) Uuq UNUNQUADIUM				

RELATIVE ATOMIC MASS (A)

GROUP IUPAC

GROUP CAS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

Legend:

- Metal
- Semimetal
- Nonmetal
- Alkali metal
- Alkaline earth metal
- Transition metals
- Lanthanide
- Actinide
- Chalcogens element
- Halogens element
- Noble gas

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)

- Ne - gas
- Fe - solid
- Ga - liquid
- Tc - synthetic

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYMIUM	60 144.24 Nd NEODYMIUM	61 (145) Pm PROMETHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTETIUM
-------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMERICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (259) No NOBELIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.
However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

Свойства элементов подгруппы азота

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Содержание в земной коре, %	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Молярная масса, г/моль	14,0	31,0	74,9	121,8	209,0
Атомный радиус, нм	0,070	0,110	0,121	0,141	0,146
Относительная электроотрицательность	3	2,1	2,0	1,9	1,8
Характерные степени окисления	-3,-2,-1 +1,+2,+3, +4,+5	-3 +3,+5	-3 +3,+5	-3 +3,+5	+3,+5
Температура кипения °С	-195,8	429	615	1634	1552
Плотность, г/см ³	0,808(ж)	2	5,72	6,7	9,8
Стандартный электродный потенциал (Э ⁺³ р-р/Э), В	-	-	0,3	0,24	0,2

Кислотно-основной характер некоторых оксидов и гидроксидов элементов подгруппы азота

Оксиды	Свойства	Формула гидроксида и его характеристика	Оксиды	Свойства	Формула гидроксида и его характеристика
$\text{Э}_2\text{O}_3$			$\text{Э}_2\text{O}_5$		
N_2O_3	кислотный	HNO_2 , кислота слабая	N_2O_5	кислотный	HNO_3 , сильная кислота
P_2O_3	кислотный	H_3PO_3 , слабая кислота	P_2O_5	кислотный	H_3PO_4 , кислота слабая
As_2O_3	амфотер. преобладают кислотные свойства	H_3AsO_3	As_2O_5	кислотный	H_3AsO_4 , Кд ниже, чем у ортофосфорной
Sb_2O_3	амфотер. преобладают основные свойства	Неопределенный состав $x\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Sb_2O_5	кислотный	Неопределенный состав $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
Bi_2O_3	основной	$\text{Bi}(\text{OH})_3$, слабое основание	Bi_2O_5	кислотный	Гидроксид не выделен в свободном состоянии

Природные ресурсы

Объемная доля азота в воздухе составляет **~78%**

Животные получают азот в виде аминокислот.

Растения могут использовать в качестве источника азота растворимые нитраты.

Связанный азот образует нитраты:

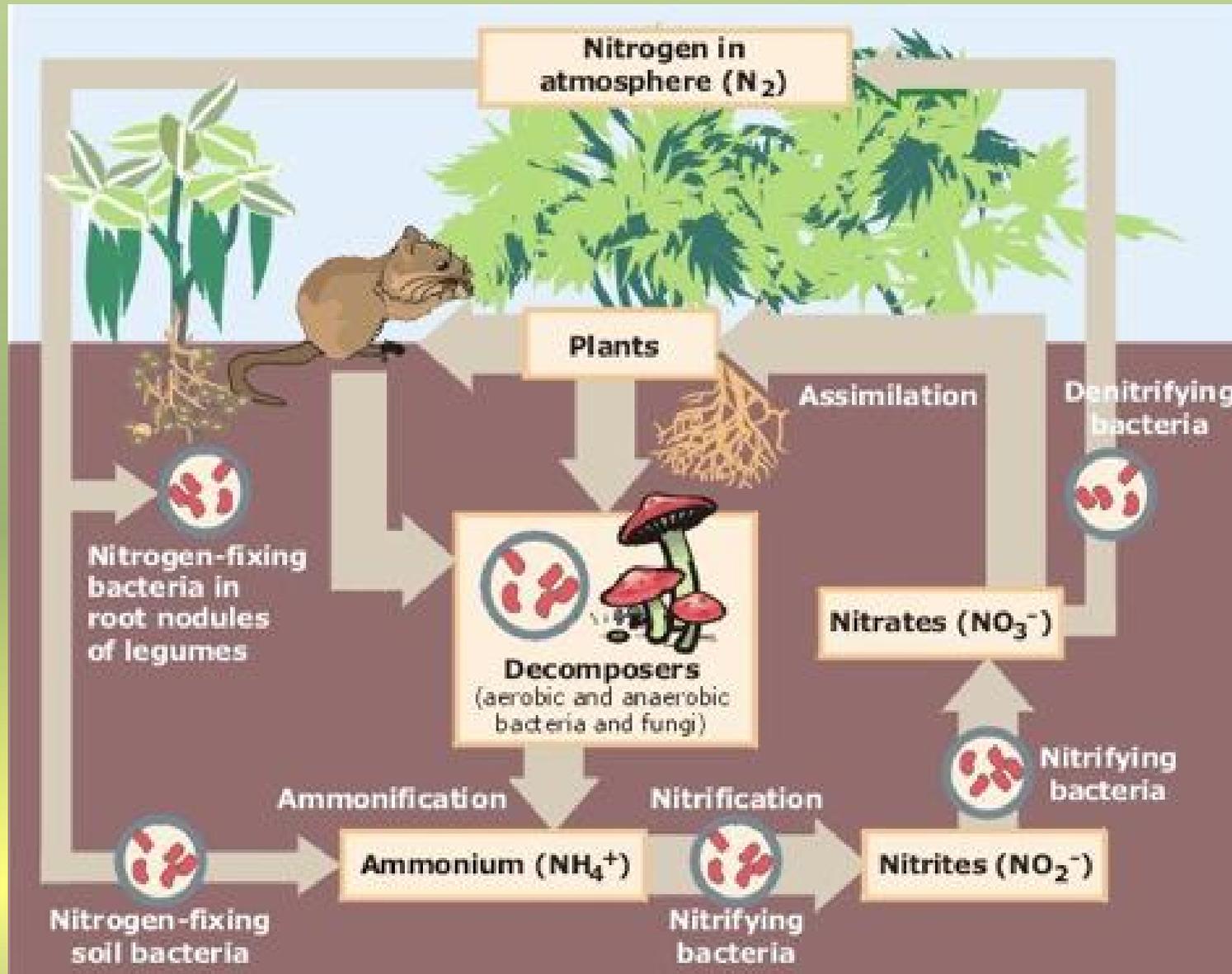
чилийская селитра NaNO_3 ,

индийская селитра KNO_3

норвежская селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



Только немногие организмы (азотфиксирующие бактерии и археи) способны усваивать газообразный азот.



Азот - бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха. Плохо растворим в воде и в органических растворителях.



Азот не горит и не поддерживает горения других веществ, не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами.

При комнатной температуре азот реагирует с литием:



При повышенных температурах он взаимодействует с другими активными металлами с образованием **нитридов**.

С фосфором в условиях электроразряда образуется нитрид фосфора:



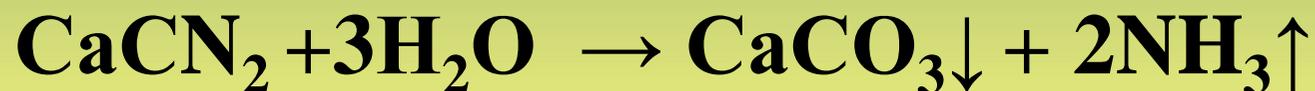
Над раскаленным углем – образуется дициан:



При взаимодействии азота с карбидом кальция CaC_2 получают цианамид кальция CaCN_2 :



Цианамид кальция разлагается водой с выделением NH_3 :



Из галогенов с заметным выходом азот реагирует только со фтором:

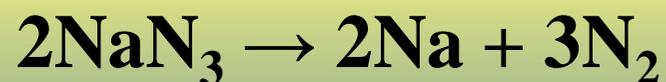


В лаборатории: (t°C)

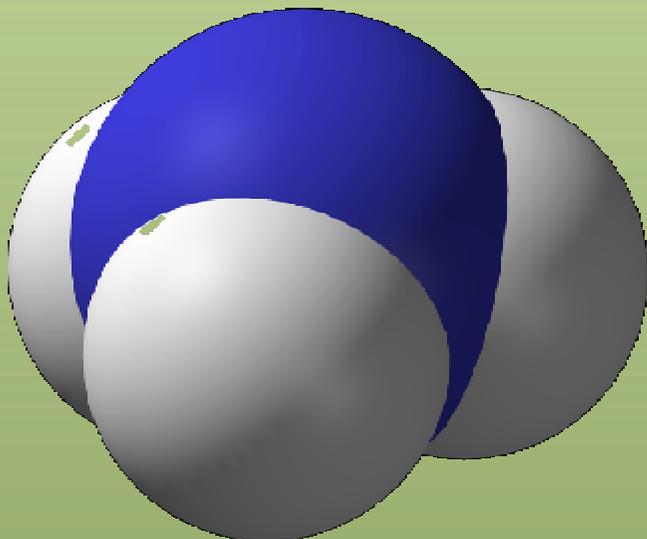


Чистый азот получается термическим разложением
азидов металлов:

-1/3

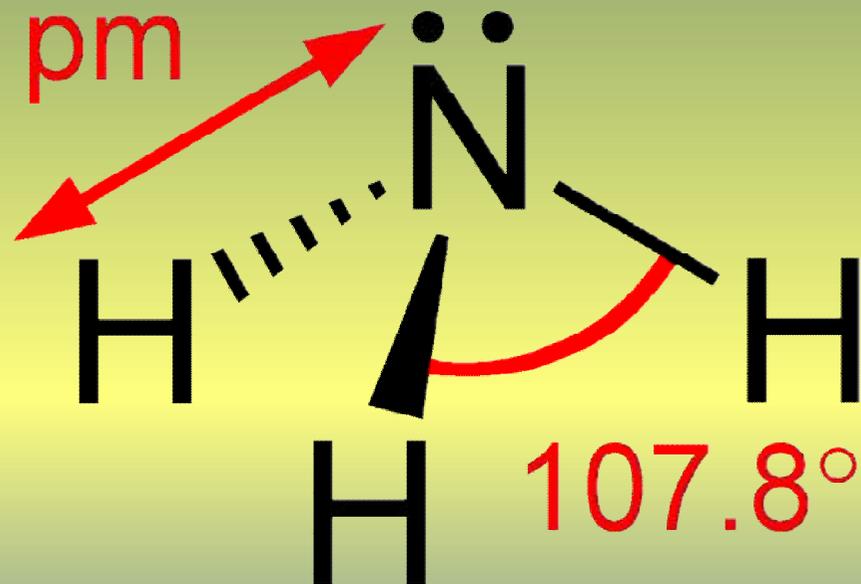


Аммиак



sp^3 – гибридизация

101.7 pm



Термическое разложение солей аммония (t оС):

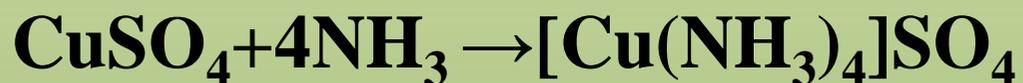


260°С

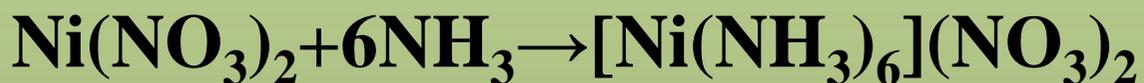


500°С

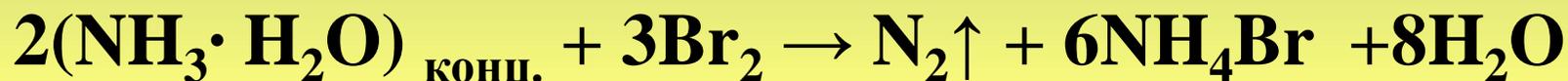
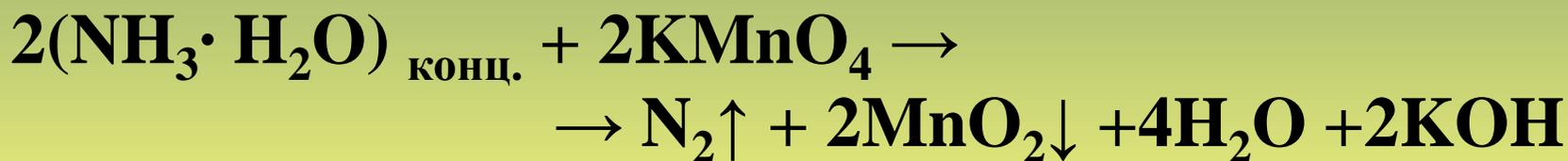




голубой – в темно-синий



зеленый – в фиолетовый

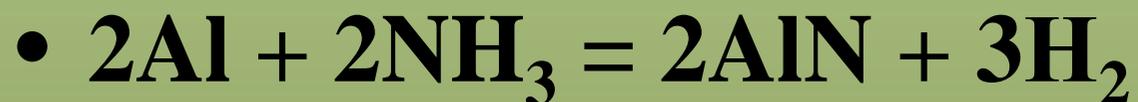




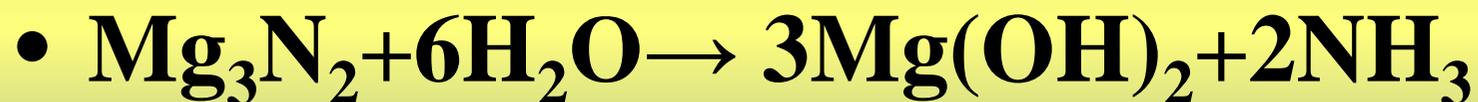
амид натрия



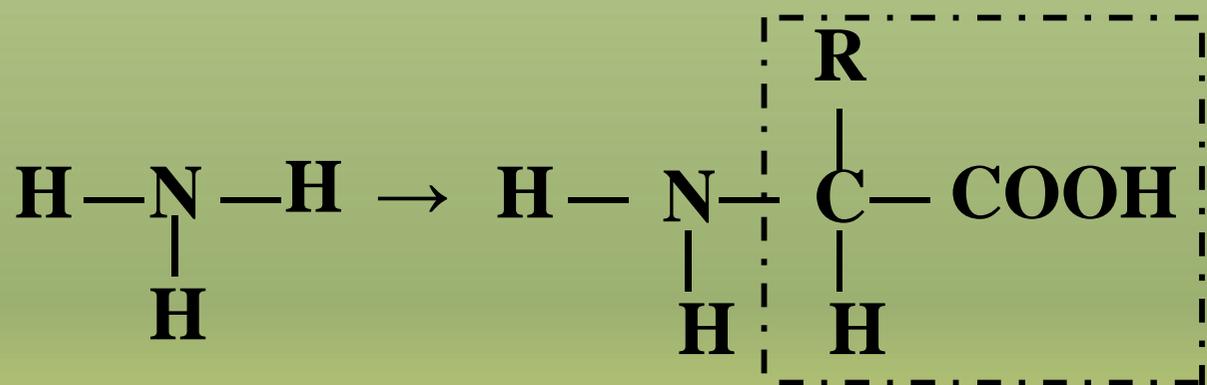
имид калия

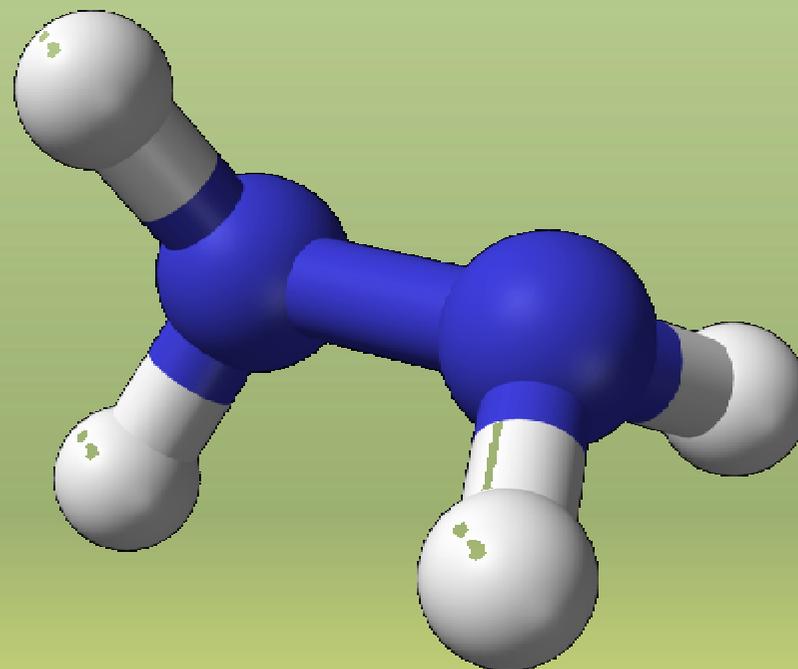
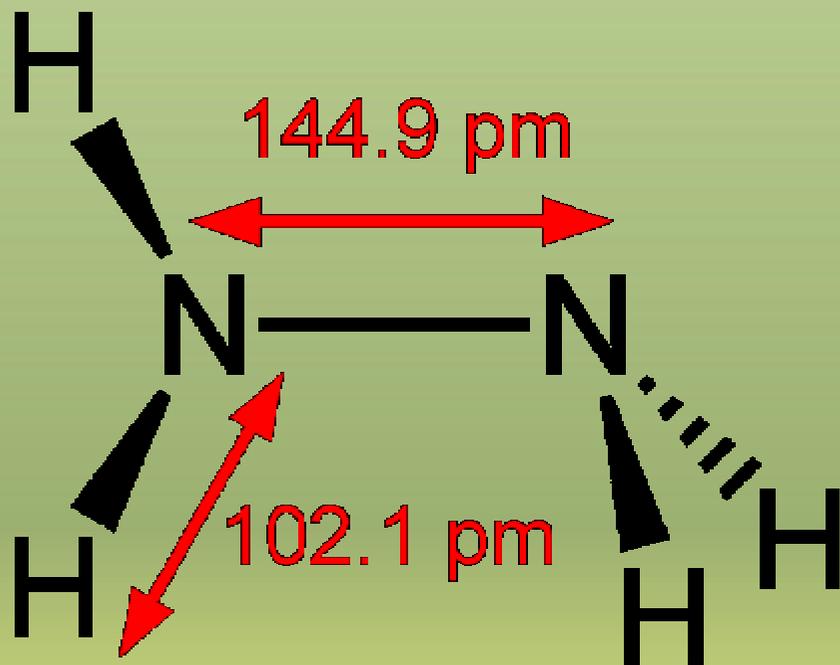
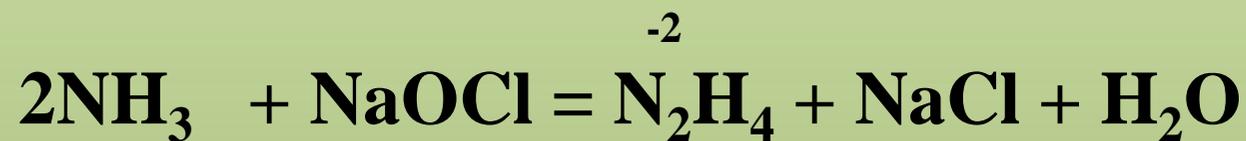


нитрид алюминия



Аминокислоты можно рассматривать как производные аммиака, в котором один из атомов водорода замещен остатком карбоновой кислоты:





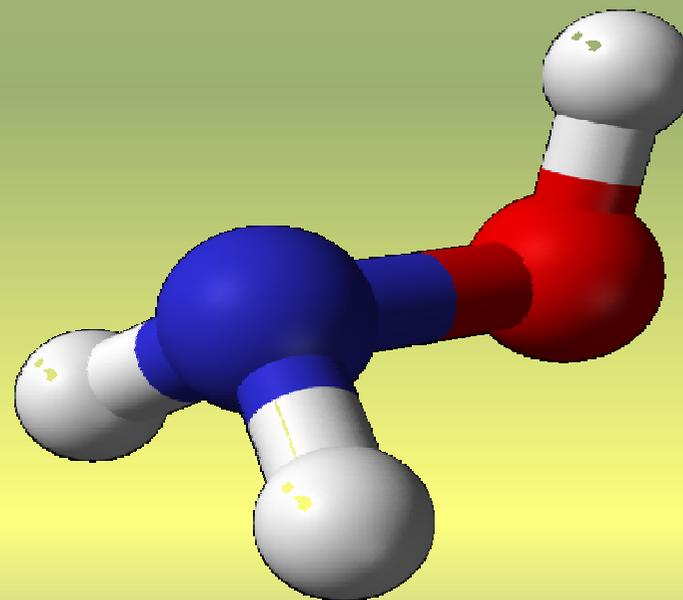
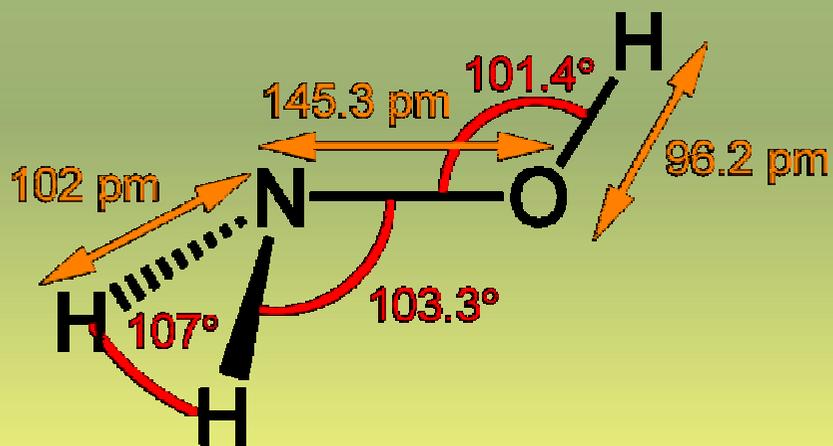
Гидразин (N_2H_4) - это бесцветная, легко испаряющаяся жидкость, ядовит, взрывается в присутствии кислорода.

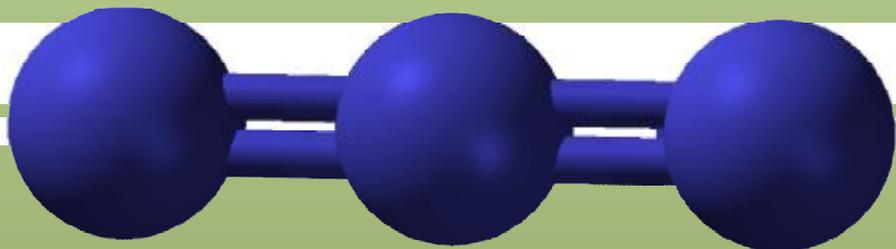
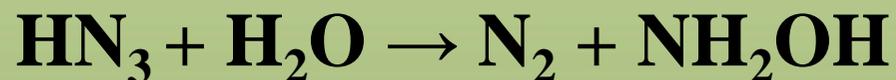


При восстановлении азотной кислоты атомарным водородом получается гидроксиламин:



-1



д, HN_3 

$$\text{pKa} = 4,59$$

Соли этой кислоты называются **азидами**.

HN_3 получают действием ортофосфорной кислоты на азид натрия NaN_3 , который синтезируют из амида натрия:



Кислородосодержащие соединения азота

СО	Оксиды			Гидро- кисиды		Соли
	формула	название	характер	Формула	Название кислоты	Название
+1	N₂O	Оксид азота (I)	Несолеобразу ющий	-	-	-
+2	NO	Оксид азота (II)	Несолеобразу ющий	-	-	-
+3	N₂O₃	Оксид азота (III)	Кислотный	HNO₂	Азотистая	Нитриты
+4	NO₂	Оксид азота (IV)	Кислотный. ОВР при взаимодействи и с водой	HNO₂	Азотистая	Нитриты
		(диоксид)		HNO₃	Азотная	Нитраты
+5	N₂O₅	Оксид азота (V)	Кислотный	HNO₃	Азотная	Нитраты

- *Азот (I) оксид* N_2O несолеобразующий.
- В смеси с кислородом используют для наркоза.
- При малых концентрациях N_2O вызывает чувство опьянения (отсюда название **веселящий газ**). Вдыхание чистого N_2O быстро вызывает наркотическое состояние и удушье.
- $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- При нагревании его активность растет. Он окисляет водород, серу, уголь, медь, органические соединения:

$$\text{Cu} + \text{N}_2\text{O} = \text{CuO} + \text{N}_2$$

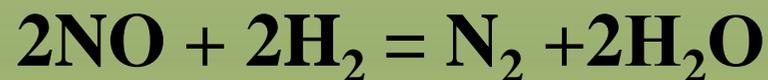
700 С
- $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$

Азот (II) оксид **NO** несолеобразующий. Для **NO** характерна окислительно-восстановительная двойственность.

Азот (II) оксид легко окисляется кислородом воздуха до оксида азота (IV)



Однако он восстанавливается водородом до элементарного азота



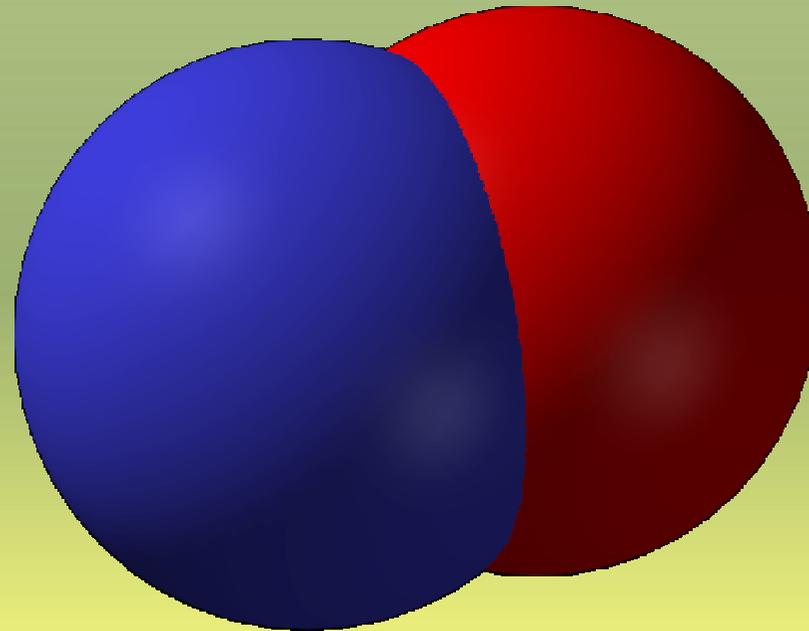
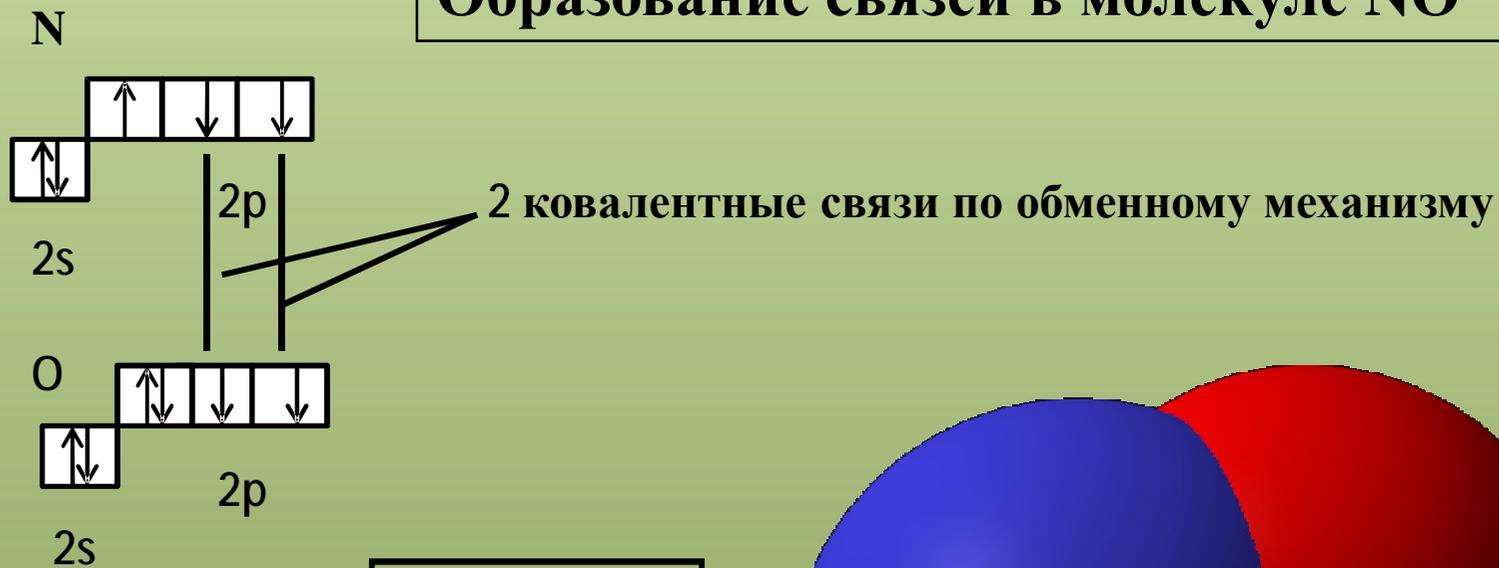
Получают: $2\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

Катализатором в этой реакции служит тонкая платинородиевая проволока

Водные растворы **NO** нейтральны. Монооксид азота окисляется галогенами, образуя **нитрозилгалогениды**:

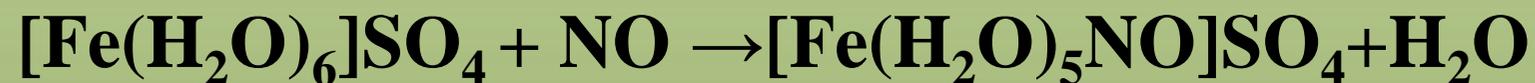


Образование связей в молекуле NO



Вторичный мессенджер
Вазодилататор

Известно много комплексов, содержащих в качестве лигандов группу **NO**. Качественной реакцией на **NO** является образование бурого комплекса при взаимодействии с сульфатом железа (II):



NO - бесцветный газ, в лаборатории его получают, действуя 30%-ной азотной кислотой на медь:



Образующийся в небольших количествах **NO₂** удаляют, пропуская газ через воду, в которой **NO₂** в отличие от **NO**, растворим.

При нагревании окисляет многие вещества (**C, P, S, SO₂, H₂** и некоторые металлы).

Оксид азота (III) N_2O_3 при низких температурах - темно-синяя жидкость, разлагающаяся при температуре выше $0\text{ }^\circ\text{C}$: $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$; $\Delta H_{298} = -41,2$ кДж/моль.

Получают: 2HNO_3 (50%) + $\text{As}_2\text{O}_3 = 2\text{HAsO}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2$
 HNO_2 ($K_a = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Существует только в разбавленных водных растворах.

Получают: $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$

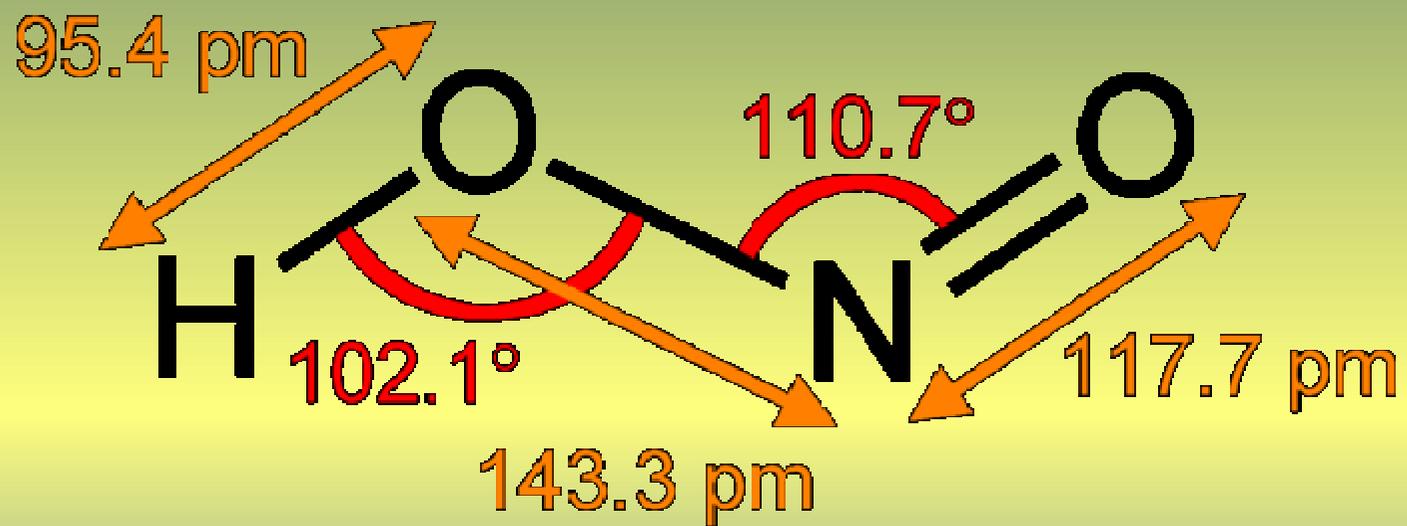
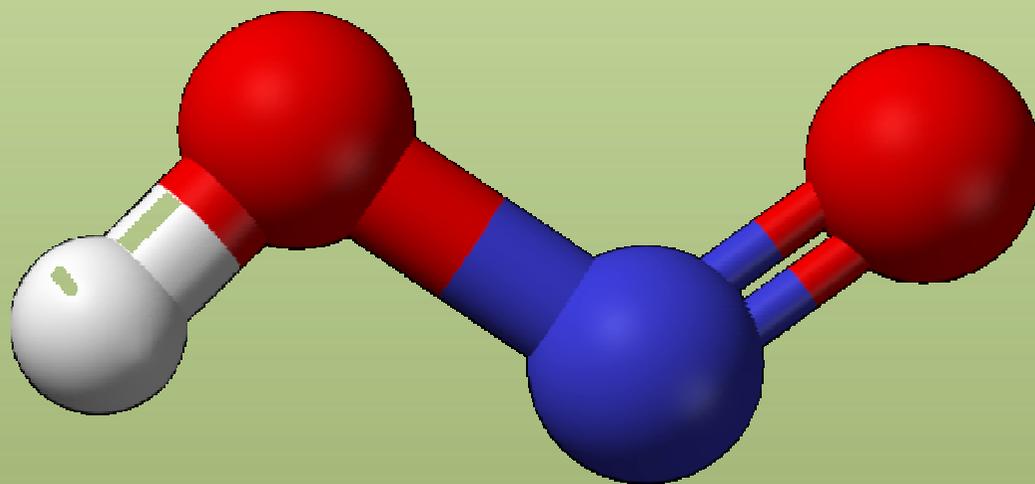
При хранении и нагревании HNO_2 диспропорционирует:



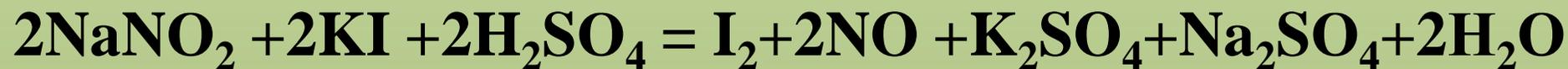
Для нее более характерны окислительные свойства:



HNO₂



Соли азотистой кислоты — *нитриты*



Окислитель



Восстановитель

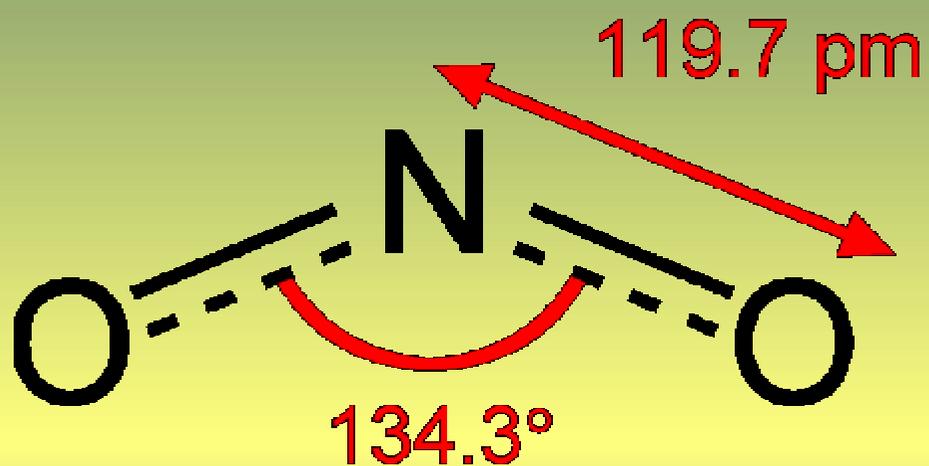
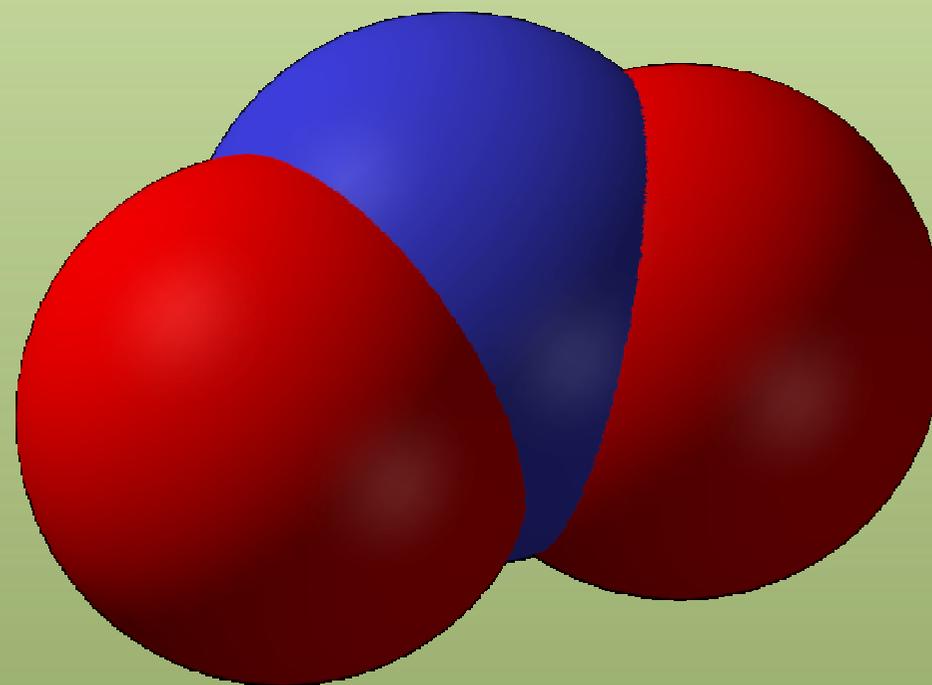


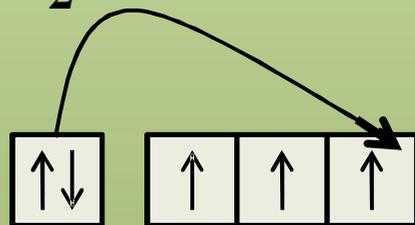
Восстановитель

Нитриты переходных металлов в воде малорастворимы. При нагревании легко разлагаются (диспропорционируют):



Оксид азота (IV)





2s

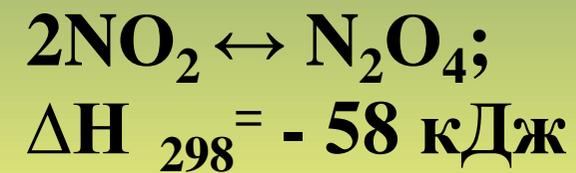
2p

sp²-гибридизация



sp² гибридные орбитали

Негибридная 2p-орбиталь

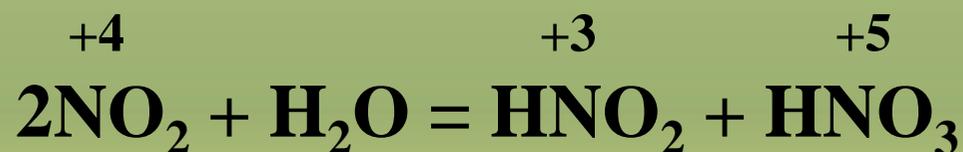


NO₂ - оксид азота (IV)

Получение:



При взаимодействии с водой и со щелочами диспропорционирует:



NO₂ в лаборатории получают:



и последующим окислением кислородом, содержащегося в газовой смеси NO.

Многие вещества горят в NO₂



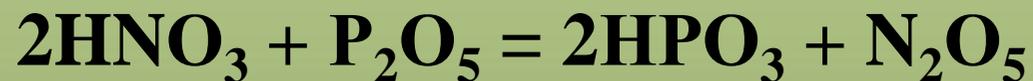
При температуре выше 150 С диоксид азота начинает разлагаться:



Оксид азота (V) N_2O_5

получают:

а) дегидратацией HNO_3 фосфорным ангидридом:



б) окислением N_2O_3 озоном:



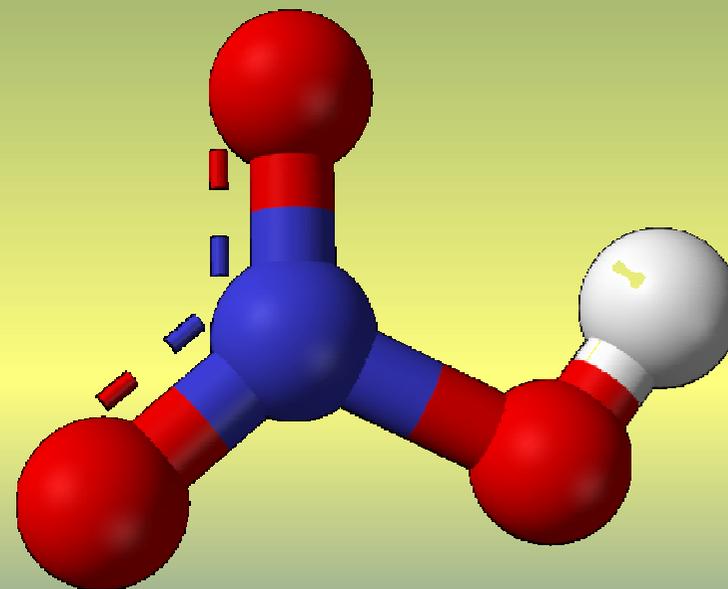
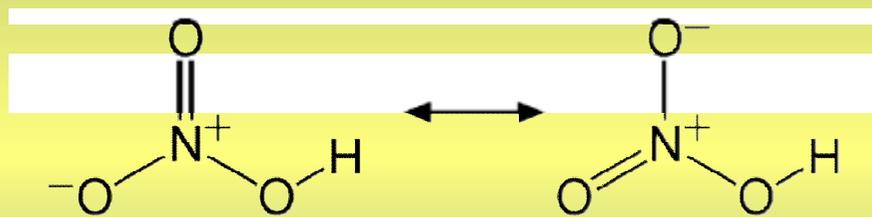
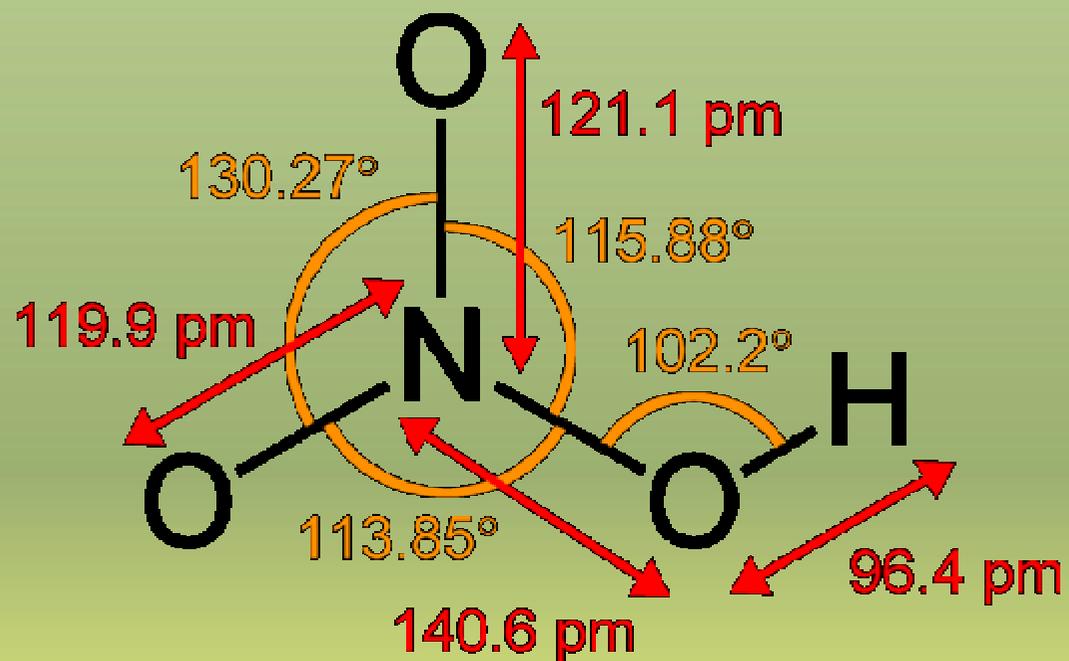
в) окислением нитрата серебра хлором:



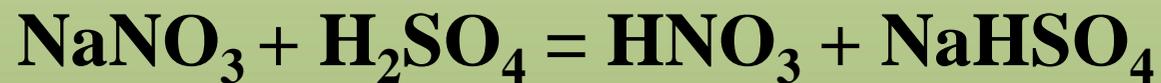
Пентаоксид диазота N_2O_5 энергичный окислитель, при растворении в воде образует азотную кислоту:



Азотная кислота



В лаборатории HNO_3 получают нагреванием натриевой селитры с серной кислотой:



В промышленности:



Концентрированная HNO_3 - сильный окислитель.

К ней устойчивы **Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta**

Al, Cr, Fe, Ni, Co она "пассивирует" (на холоду) за счет образования малорастворимых оксидных пленок.

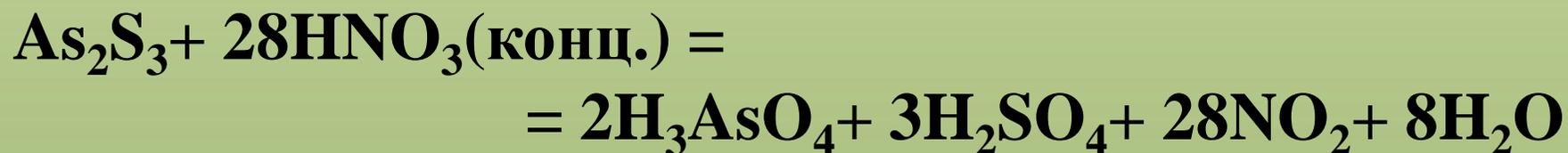
В реакции с металлом образуется соль, вода и смесь продуктов восстановления азота: NH_3 , N_2 , NO , N_2O , NO_2 .

Чем **разбавленнее** кислота, тем больше в смеси продуктов более глубокого **восстановления**.

Состав основных продуктов взаимодействия HNO_3 с металлами

Природа металла	Массовая доля кислоты			
	2-3%	3-20%	30-50%	60%
Активные металлы (до H_2)	NH_4NO_3 , H_2 с примесью N_2 , NO , N_2O	N_2O , N_2 с примесью NO , NH_4NO_3	NO с примесью N_2O , N_2	NO_2
Неактивные металлы (после H_2)	Не реагируют при обычных условиях	Не реагируют при обычных условиях	NO	NO_2

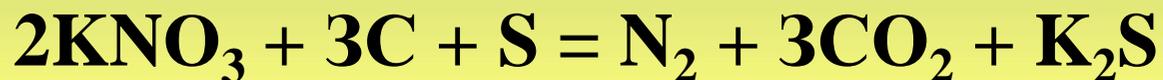
Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием HNO_3 (конц):



Царская водка растворяет золото и платиновые металлы (Pd, Pt, Os, Ru):

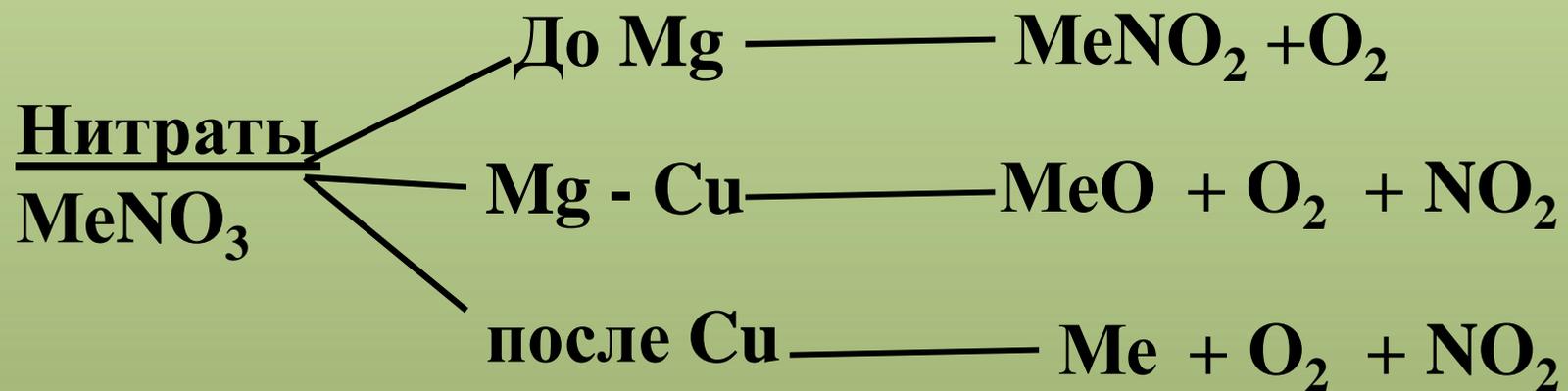


HNO_3 окисляет почти все неметаллы:



Нитраты получают действием HNO_3 на металлы, оксиды, гидроксиды, карбонаты.

Соли HNO_3 при нагревании разлагаются.



Применение в медицине и в фармации соединений азота.

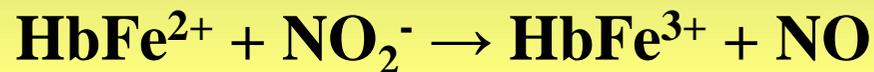
Водный раствор аммиака NH_4OH (10%-ный) (нашатырный спирт) используется для возбуждения дыхания и выведения больных из обморочного состояния.

Оксид азота (I) N_2O или «веселящий газ» с смеси с кислородом используют в хирургической практике, оперативной гинекологии и др.

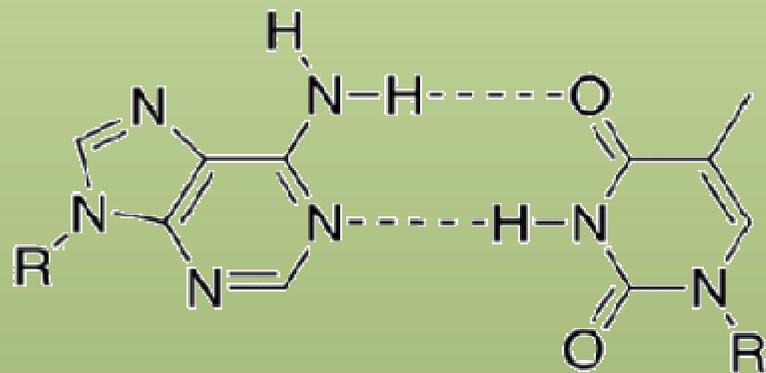
Нитриты добавляют в качестве консервантов в колбасу, сосиски и другие мясные продукты. Нитриты являются дезаминирующими агентами – способствуют окислению аминок групп нуклеиновых оснований. При этом изменяется структура нуклеиновых оснований ДНК и их способность к образованию водородных связей, т. е. происходят нуклеотидные мутации в ДНК.



Токсическое действие нитритов проявляется и в том, что под их воздействием гемоглобин превращается в метгемоглобин, который не способен связывать и переносить кислород:

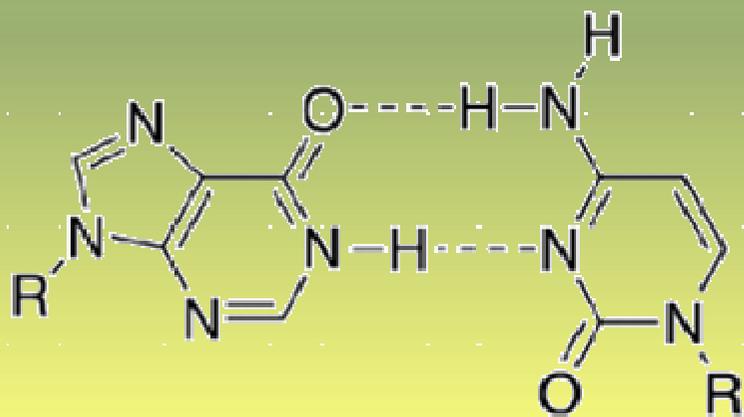


Аналогично действуют неорганические нитраты.



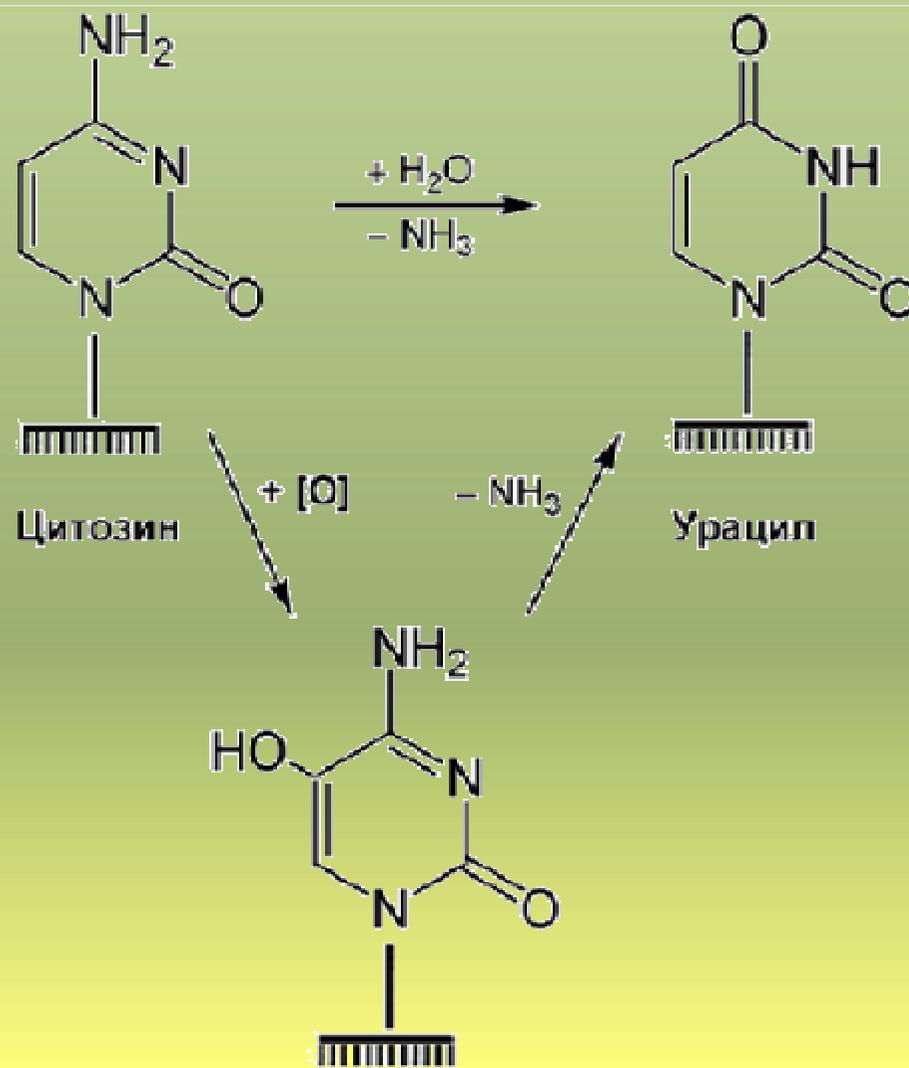
Аденин

Тимин



Инозин

Цитозин



Цитозин

Урацил

5-гидроксицитозин

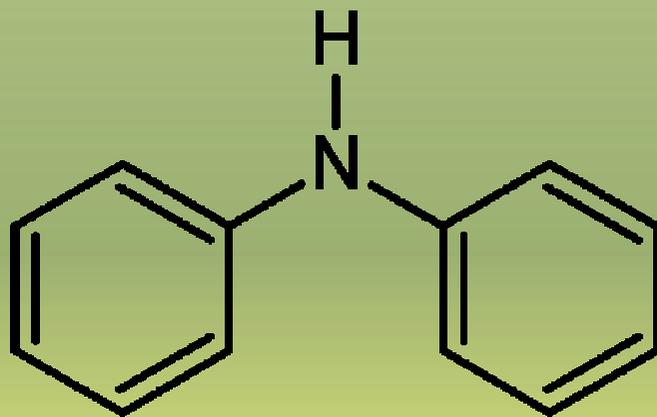
Неорганические нитриты (соединения типа R—O—N=O) и органические нитраты (R—O—NO_2) улучшают коронарное кровообращение и применяются для профилактики при ишемической болезни сердца и снятия приступов стенокардии. В результате ферментативной реакции из них образуется NO .

Представителями лекарственных нитритов и нитратов являются **натрий нитрит** NaNO_2 и **нитроглицерин** (органическое соединение).

Однако в настоящее время NaNO_2 почти не используют, так как он может вызвать осложнения из-за метгемоглобиновой гипоксии в организме.

Реакция обнаружения нитрат-ионов NO_3^- .

Раствор дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в концентрированной серной кислоте дает с нитрат-ионом интенсивно-синее окрашивание вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.



В отличие от нитрат-ионов, нитрит-ионы взаимодействуют в среде с менее концентрированной серной кислотой с образованием такого же внешнего эффекта, как в случае нитрат-иона.

Спасибо за внимание!!!