**Abstract**

Given term paper contains in itself description of the chemistries of the nitrogen and some its join. Comprises of it 33 pages, 17 points, is used 17 literary sources.

The Purpose of this work was get acquainted with most molecule of the nitrogen and it’s characteristic.

In the course of writing the term paper I got acquainted with historian of the opening of the nitrogen, its finding in nature and with chemical reaction, which occur right in nature at participation of the nitrogen. As well as with its chemical and physical characteristic. In detail got acquainted with some methods of its collecting and has done the short checkup of the methods of the reception and characteristic its several the most important joins. Gave the thumbnail sketch of the using the nitrogen. Has conducted the experiment: has got the nitrogen in laboratory and has studied its characteristic.

The Keywords: nitrogen, molecule of the nitrogen, molecular nitrogen, isotopes, ammonia, nitric oxide, biological collecting, reconstruction, uneaten and eaten through ambiences.

**Реферат**

Містить в собі опис хімії азоту та деяких його сполук. Вміщує в собі 33 сторінок, 17 пунктів, використано 17 літературних джерел.

Метою цієї роботи було ознайомлення з самою молекулою азоту та її властивостями.

За час цієї роботи я ознайомилася з історією відкриття азоту, його знаходженням в природі і з хімічними реакціями, які відбуваються неопосередковані в навколишньому середовищі за участі азоту. А також з його хімічними та фізичними властивостями. Докладно ознайомилася з деякими методами його зв’язування та зробила короткий огляд методів отримання і властивостей деяких найважливіших сполук. Дала короткий опис використанню азоту. Провела експеримент: добула азот в лабораторії та дослідила його властивості.

Ключові слова: азот, молекула азоту, ізотопи, атоми, молекулярний азот, біологічне зв’язування, апротонне і протонне середовище.

**Реферат**

Данная курсовая работа содержит в себе описание химии азота и некоторых его соединений. Включает в себя 33 страниц, 17 пунктов, использовано 17 литературных источников.

Целью этой работы было ознакомиться с самой молекулой азота и её свойствами.

В ходе написания курсовой работы я ознакомилась с историей открытия азота, его нахождение в природе и с химическими реакциями, которые происходят непосредственно в природе при участии азота. А также с его химическими и физическими свойствами. Подробно ознакомилась с некоторыми методами его связывания и сделала краткий осмотр методов получения и свойств его нескольких важнейших соединений. Дала краткое описание применения азота. Провела эксперимент: получила азот в лаборатории и изучила его свойства.

Ключевые слова: азот, молекула азота, молекулярный азот, изотопы, аммиак, оксиды азота, биологическое связывание, восстановление, апротонные и протонные среды.

**Содержание**

Введение

История открытия азота

Нахождение азота в природе

Круговорот азота в природе

Общая характеристика элементов подгруппы азота

СВОЙСТВА АЗОТА

Изотопы, атом, молекула

Физические свойства

Химические свойства

Восстановление N2 в апротонных и протонных средах

Механизм восстановления N2

Биологическая фиксация N2

Водородные соединения азота

Получение аммиака

Оксиды азота

Получение и применение азота

Экспериментальная часть

Вывод

Список литературы

**Введение**

Азот – элемент с седьмым порядковым номером, относящийся к V главной подгруппе второго периода системы. По распространенности в земной коре азот занимаем 31-е место – 0,025% (по другим данным – 0,04%).Атмосфера состоит из 78,084% азота, это около 4Ч 1015 тонн этого газа. Морская вода содержит до 0,0017% азота. Связанный азот образует минералы, как правило, нитраты. На побережье Тихого океана в районе Чили образует пласты чилийская селитра – NaNO3, индийская селитра – KNO3, образует залежи в ряде районов Индии, также известны норвежская Ca(NO3)2, бариевая Ba(NO3)2 и аммиачная NH4NO3 селитра. Незначительное количество азота в виде солей входит в состав почвы. В форме сложных органических соединений он входит в состав белков, содержится в нефти и каменных углях. В свободном виде азот входит в атмосферу Венеры – 3-5%, Марса – 2-3%, спутника Сатурна Титана и спутника Нептуна Тритона, южная полярная шапка которого покрыта твердым азотом. В виде аммиака азот входит в атмосферу Юпитера – 0,02%, в атмосферу и ядро Сатурна, а также его спутника Титана, Уран обладает плотным океаном из воды и аммиака, к нему близок по составу Нептун. Природный азот состоит из двух стабильных изотопов: 14N – 99,64% и 15N – 0,36%.

Азот входит в состав ДНК и многих органических соединений, белков. Содержится в мышечной ткани – 7,2%, костной ткани – 4,3% и крови человека (в человеческом организме массой 70 кг в среднем содержится 1,8 кг азота).

Историю его открытия, нахождение в природе, химические и физические свойства, методы связывания мы рассмотрим в этой курсовой работе.

**История открытия азота**

#### Впервые азот был более или менее изучен Даниэлем Резерфордом. Выполняя задание своего учителя Д. Блека, открывшего взаимодействие двуокиси углерода с известковой водой, Д. Резерфорд исследовал, какое изменение претерпевает воздух, после того как в нем жило и погибло живое существо. Ответ на этот вопрос гласил: дыхание животных не только превращает здоровый воздухв «фиксируемый воздух» (в двуокись углерода), но после того, как фиксируемая порция поглощена раствором едкого кали, остающаяся часть, хотя и не вызывает осадка с раствором гашеной извести, гасит пламя и губит жизнь. Такова первая характеристика азота, слагающаяся исключительно из отрицательных признаков: азот противопоставляется двуокиси углерода, сходной с ним по отрицательным признакам (оба газа не поддерживают горение и дыхание). Почти одновременно азот был изолирован и изучен двумя другими выдающимися учеными Г. Кавендишем и К. Шееле, оба они в отличие от Д. Резерфорда поняли, что азот – это лишь выделенная из воздуха, заранее присутствующая в нем его составная часть. В особенности примечательно сообщение Г.Кавендиша, найденное в его неопубликованных рукописях с пометкой: «послано Пристли». «Я переводил обыкновенный воздух из одного сосуда через раскаленные угли в другой, потом через свежий горящий уголь – в следующий сосуд, поглощая каждый раз образующийся фиксируемый воздух (углекислый газ) кусковой известью. Удельный вес полученного газа оказался лишь незначительно разнящимся от удельного веса обыкновенного воздуха: из обоих газов азот несколько легче воздуха. Он гасит пламя и делает обыкновенный воздух неспособным возбуждать горение, так же как и фиксируемый воздух (CO2), но в меньшей степени». Оставалось только дать новому газу название. Никто в те времена не придавал такого значения номенклатуре, как А. Лавуазье, и никто не совершил (вторично) такой грубой номенклатурной ошибки, как присвоение азоту его имени «безжизненный». Это наименование все же закрепилось за азотом во французской и русской литературе; в англосаксонских странах предпочли для азота название Nitrogen – «рождающий селитру», немцы же дали азоту название Stickstoff – «удушающая материя» [8].

**Нахождение азота в природе**

В большой части азот находится в природе в свободном состоянии. Свободный азот является главной составной частью воздуха, который содержит 78, 2 % (об.) азота. Над одним квадратным километром земной поверхности в воздухе находиться 8 млн. т азота. Общее содержание его в земной коре оценивается величиной порядка 0.03 мол. доли, % . Азот входит в состав сложных органических соединений- белков, которые входят в состав всех живых организмов. В результате отмирания последних и тления их останков образуются более простые азотные соединения, которые при благоприятных условиях, (главным образом - отсутствие влаги) могут накапливаться. Именно такого происхождения, по – видимому, залежи NaNO3в Чили, имеющие некоторое промышленное значение в производстве связанного азота, то есть в виде соединений. Также в природе встречается такой минерал, как индийская селитра K NO3 . По словам известного советского микробиолога В. Л. Омелянского, «азот более драгоценен с общебиологической точки зрения, чем самые редкие из благородных металлов» [12,9].

**Круговорот азота в природе**

Азот — одно из самых распространенных веществ в биосфере, узкой оболочке Земли, где поддерживается жизнь. Основная часть атмосферного азота находится в свободной форме, при которой два атома азота соединены вместе, образуя молекулу азота — N2. Из-за того, что связи между двумя атомами очень прочные, живые организмы не способны напрямую использовать молекулярный азот — его сначала необходимо перевести в «связанное» состояние. В процессе связывания молекулы азота расщепляются, давая возможность отдельным атомам азота участвовать в химических реакциях с другими атомами, например с кислородом, и таким образом мешая им вновь объединиться в молекулу азота. Связь между атомами азота и другими атомами достаточно слабая, что позволяет живым организмам усваивать атомы азота. Поэтому связывание азота — чрезвычайно важная часть жизненных процессов на нашей планете.

Круговорот азота представляет собой ряд замкнутых взаимосвязанных путей, по которым азот циркулирует в земной биосфере. Рассмотрим сначала процесс разложения органических веществ в почве. Различные микроорганизмы извлекают азот из разлагающихся материалов и переводят его в молекулы, необходимые им для обмена веществ. При этом оставшийся азот высвобождается в виде аммиака (NH3) или ионов аммония (NH4+). Затем другие микроорганизмы связывают этот азот, переводя его обычно в форму нитратов (NO3–). Поступая в растения (и в конечном счете попадая в организмы живых существ), этот азот участвует в образовании биологических молекул. После гибели организма азот возвращается в почву, и цикл начинается снова. Во время этого цикла возможны как потери азота — когда он включается в состав отложений или высвобождается в процессе жизнедеятельности некоторых бактерий (так называемых денитрифицирующих бактерий), — так и компенсация этих потерь за счет извержения вулканов и других видов геологической активности.

Представьте себе, что биосфера состоит из двух сообщающихся резервуаров с азотом — огромного (в нем находится азот, содержащийся в атмосфере и океанах) и совсем маленького (в нем находится азот, содержащийся в живых существах). Между этими резервуарами есть узкий проход, в котором азот тем или иным способом связывается. В нормальных условиях азот из окружающей среды попадает через этот проход в биологические системы и возвращается в окружающую среду после гибели биологических систем.

В атмосфере азота содержится примерно 4 квадрильона (4·1015) тонн, а в океанах — около 20 триллионов (20·1012) тонн. Незначительная часть этого количества — около 100 миллионов тонн — ежегодно связывается и включается в состав живых организмов. Из этих 100 миллионов тонн связанного азота только 4 миллиона тонн содержится в тканях растений и животных — все остальное накапливается в разлагающих микроорганизмах и в конце концов возвращается в атмосферу.

Главный поставщик связанного азота в природе — бактерии: благодаря им связывается приблизительно от 90 до 140 миллионов тонн азота (точных цифр, к сожалению, нет). Самые известные бактерии, связывающие азот, находятся в клубеньках бобовых растений. На их использовании основан традиционный метод повышения плодородия почвы: на поле сначала выращивают горох или другие бобовые культуры, потом их запахивают в землю, и накопленный в их клубеньках связанный азот переходит в почву. Затем поле засевают другими культурами, которые этот азот уже могут использовать для своего роста. Некоторое количество азота переводится в связанное состояние во время грозы. Вы удивитесь, но вспышки молний происходят гораздо чаще, чем вы думаете, — порядка ста молний каждую секунду. Пока вы читали этот абзац, во всем мире сверкнуло примерно 500 молний. Электрический разряд нагревает атмосферу вокруг себя, азот соединяется с кислородом (происходит реакция горения) с образованием различных оксидов азота. И хотя это довольно зрелищная форма связывания, она охватывает только 10 миллионов тонн азота в год. Таким образом, в результате естественных природных процессов связывается от 100 до 150 миллионов тонн азота год. В ходе человеческой деятельности тоже происходит связывание азота и перенос его в биосферу (например, все то же засевание полей бобовыми культурами приводит ежегодно к образованию 40 миллионов тонн связанного азота). Более того, при сгорании ископаемого топлива в электрогенераторах и в двигателях внутреннего сгорания происходит разогрев воздуха, как и в случае с разрядом молнии. Всякий раз, когда вы совершаете поездку на автомобиле, в биосферу поступает дополнительное количество связанного азота. Примерно 20 миллионов тонн азота в год связывается при сжигании природного топлива.

Но больше всего связанного азота человек производит в виде минеральных удобрений. Как это часто бывает с достижениями технического прогресса, технологией связывания азота в промышленных масштабах мы обязаны военным. В Германии перед Первой мировой войной был разработан способ получения аммиака (одна из форм связанного азота) для нужд военной промышленности. Недостаток азота часто сдерживает рост растений, и фермеры для повышения урожайности покупают искусственно связанный азот в виде минеральных удобрений. Сейчас для сельского хозяйства каждый год производится чуть больше 80 миллионов тонн связанного азота (заметим, что он употребляется не только для выращивания пищевых культур — пригородные лужайки и сады удобряют им же).

Суммировав весь вклад человека в круговорот азота, получаем цифру порядка 140 миллионов тонн в год. Примерно столько же азота связывается в природе естественным образом. Таким образом, за сравнительно короткий период времени человек стал оказывать существенное влияние на круговорот азота в природе. Каковы будут последствия? Каждая экосистема способна усвоить определенное количество азота, и в последствия этого в целом благоприятны — растения станут расти быстрее. Однако при насыщении экосистемы азот начнет вымываться в реки. Эвтрофикация (загрязнение водоемов водорослями) озер — пожалуй, самая неприятная экологическая проблема, связанная с азотом. Азот удобряет озерные водоросли, и они разрастаются, вытесняя все другие формы жизни в этом озере, поскольку, когда водоросли погибают, на их разложение расходуется почти весь растворенный в воде кислород [11].

**Общая характеристика элементов подгруппы азота**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Азот | фосфор | Мышьяк | Сурьма | Висмут |
| Строение внешнего электронного слоя | 2s²2p³ | 3s²3p³ | 4s²4p³ | 5s²5p³ | 6s²6p³ |
| Энергия ионизации атома, эВ | 14,53 | 10,484 | 9,81 | 8,636 | 7,287 |
| Относительная электроотрицательность | 3,07 | 2,2 | 2,1 | 1,8 | 1,7 |
| Радиус атома, нм | 0,071 | 0,13 | 0,148 | 0,161 | 0,182 |
| Температура кипения,ºC | -210,0 | 44,1(белый фосфор) | сублимируется при 615 | 630,0 | 271,3 |
| Температура плавления, ºC | -195,8 | 257 | 1634 | 1550 |
| Плотность, г/мл | 0,81 | 1,83 | 5,72(серый) | 6,68 | 9,80 |

В ряду –N – P – As – Sb – Bi увеличиваются размеры атомов, ослабляется притяжение валентных электронов к ядру, ослабляются неметаллические свойства, возрастают металлические свойства, ЭО уменьшается. N, P - типичные неметаллы

As, Sb - проявляют неметаллические и металлические свойства

Bi - типичный металл

P, As и Bi существуют в твердом состоянии в нескольких модификациях.

1. Основной характер оксидов R2O5 увеличивается, а кислотный – ослабевает с увеличением порядкового номера.

2. Гидроксиды всех элементов в пятивалентном состоянии имеют кислотный характер.

3. Основной характер гидроксидов R(OH)3 увеличивается, а кислотный – ослабевает с увеличением порядкового номера.

RO33- + 3H+ « R(OH)3 « R3+ + 3OH- (R – элемент)

4. As, Sb, и Bi плохо растворимы в воде.

5. Восстановительные свойства водородных соединений RH3 усиливаются, а устойчивость уменьшается с увеличением порядкого номера.

Эти элементы имеют 5 валентных электронов на наружном слое атома. Однако способность к присоединению электронов у них выражена значительно слабее, чем у элементов 7 и 6 группы [12,14].

**Свойства азота. Изотопы, атом, молекула**

Строение ядра и электронных оболочек. В природе существуют два стабильных изотопа азота: с массовым числом 14 ( содержит 7 протонов и 7 нейтронов) и с массовым числом 15 ( содержит 7 протонов и 8 нейтронов). Их соотношение составляет 99,635:0,365, поэтому атомная масса азота равна 14,008. Нестабильные изотопы азота 12N, 13N, 16N, 17N получены искусственно. Схематически электронное строение атома азота таково: 1s²2s²2p¹x2p¹y2p¹z. Следовательно, на внешней (второй) электронной оболочке находится 5 электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей; орбитали азота могут также принимать электроны, т.е. возможно образование соединений со степенью окисления от (–III) до (V), и они известны. Особенно большой интерес представляли данные о содержании изотопа азота-15, так как именно этот изотоп в 1997 г. обнаружили в комете Хейла-Боппа, которая тогда пролетала мимо Солнца и была хорошо видна на небе невооруженным глазом. Как оказалось, соотношение изотопов азота-15 и азота-14 у этих комет почти одинаковое: один атом азота-15 приходится на 140 атомов азота-14 (погрешность измерений составляет +/-30 атомов). Это почти вдвое больше, чем на Земле (272 атома азота-14 на один атом азота-15). Кроме того, это сильно отличается от того же соотношения изотопов в комете Хейла-Боппа, полученного с помощью измерений радиоспектров молекул CN и HCN. Астрономы объясняют это тем, что изотоп азота-15 входит не только в молекулы HCN и CN, но и в молекулы каких-то других веществ, имеющихся в частицах пыли, вмерзших в ядро кометы.

Структура атома азота близка по форме к структуре ядра атома углерода. Поскольку большинство ядер атомов азота имеют семь протонов и семь нейтронов, то это большинство имеет плоские ядра, показанные на рис. 1, а. Схема атома азота, имеющего такое ядро, показана на рис. 1, б. Атом азота имеет лишь один активный (валентный) электрон. Именно эта особенность создаёт условия для формирования молекулы из двух атомов со столь большой энергией связи, что химики придумали для неё название тройной связи [2]. Нет, связь у молекулы азота одна, но с большой энергией связи. Жаль, что спектр атома азота смешан со спектром его молекулы. Приводимая в справочниках по спектроскопии энергия ионизации атома азота, равная 14,534 eV, скорее всего, является энергией диссоциации молекулы азота, а не энергией ионизации его атома. Это достаточно большая энергия связи. Представим процесс перехода шести кольцевых электронов атома азота на нижние энергетические уровни. Его особенность заключается в том, что эти электроны переходят на нижние энергетические уровни одновременно, излучая при этом фотоны, размеры, которых на несколько порядков больше размера атома азота. Когда в этот процесс вовлекается вся совокупность атомов азота вещества, в которое он входит, и когда в него вовлекаются атомы углерода и кислорода, которые также имеют кольцевую совокупность электронов, то суммарное количество излученных фотонов сразу увеличивает объём, занимаемый ими в пространстве, что и формирует явление взрыва. Конечно, существующее представление о том, что взрыв – расширение газов – глубоко ошибочно. Давление формируют одновременно излучаемые фотоны благодаря тому, что их размеры на 5-7 порядков больше размеров атомов. Из этого сразу вытекают неизвестные специалистам требования к взрывчатым веществам и ракетному топливу и методы их реализации, но мы не будем развивать эту тему по известным причинам.

Из определений плотности газа установлено, что молекула азота двухатомна, т.е. молекулярная формула азота имеет вид N≡N (или N2). У двух атомов азота три внешних 2p-электрона каждого атома образуют тройную связь:N:::N:, формируя электронные пары. Измеренное межатомное расстояние N–N равно 1,095 Å. Как и в случае с водородом, существуют молекулы азота с различным спином ядра – симметричные и антисимметричные. При обычной температуре соотношение симметричной и антисимметричной форм равно 2:1. В твердом состоянии известны две модификации азота: α – кубическая и β – гексагональная с температурой перехода α в β–237,39° С. Модификация β плавится при –209,96° С и кипит при –195,78° C при 1 атм.

Энергия диссоциации моля (28,016 г или 6,023·10²³ молекул) молекулярного азота на атомы (N2 2N) равна примерно –225 ккал. Поэтому атомарный азот может образовываться при тихом электрическом разряде и химически более активен, чем молекулярный азот.

Энергетическая схема заполнения молекулярных орбиталей в молекуле N2 показывает, что электронами в ней заполнены только связывающие s- и p-орбитали. Молекула азота немагнитна (диамагнитна).Молекула N2 является наиболее прочной среди гомоатомных молекул типа A2 . Энергия диссоциации N2 на два атома азота (Eд) составляет 941,6 кДж/моль. Валентная оболочка двухатомных молекул (N2 , CO, O2 , NO, F2) состоит из трех связывающих и трех разрыхляющих молекулярных орбиталей (МО). На трех связывающих МО молекулы N2 находятся шесть 2p-электронов двух атомов азота, причем 4p-электрона размещаются на двух p-орбиталях (1pu) и 2p-электрона - на верхней s-орбитали (3sg):

На этой диаграмме молекулярных орбиталей цифры обозначают номер орбитали данного типа, pu и sg - связывающие p- и s-, а и - разрыхляющие МО. Таким образом, высшая занятая МО из трех образующих тройную связь, за счет которой молекула N2 проявляет донорные свойства, является s-МО в отличие от молекулы С2Н2 , в которой высшие занятые МО - орбитали p-типа.

Энергия отрыва электрона (потенциал ионизации I ) с 3sg-орбитали N2 очень высока, близка к потенциалу ионизации инертного газа аргона и намного выше потенциала ионизации ксенона и кислорода: = 15,6 эВ, IAr = 15,76 эВ, IXe = 12,1 эВ, = 12,1 эВ. Пары 2s-электронов, которые обычно изображают в виде точек на атомах азота (:NЇN:), вообще не участвуют во взаимодействии с акцепторами электронов, так как находятся на 2sg- и -МО, лежащих существенно ниже 1pu-МО, потенциал ионизации которой 17,1 эВ. Именно из-за слабых электронодонорных свойств N2 только очень сильные акцепторы в газовой фазе (H+, BF3) взаимодействуют с этой молекулой: , F3B(N2).

Молекула азота является к тому же и плохим акцептором электронов. Сродство к электрону N2 сильно отрицательно ( эВ) и намного ниже, чем у атома K (FK = - 0,9 эВ). Поэтому только очень сильные восстановители (например, Li0) участвуют в одноэлектронном восстановлении N2 с последующим образованием нитрида:

N2+3Li=2Li3N

Низшее возбужденное состояние N2 , которое возникает при переходе электрона с 3sg-МО на 1-орбитали, очень реакционноспособно, но лежит выше основного на 606 кДж/моль и поэтому труднодостижимо. Потеря одного электрона слабо сказывается на величине Eд и лишь появление электрона на 1-орбитали приводит к снижению Eд . При этом величина Eд частицы становится близкой к Eд изоэлектронной молекулы NO, в которой пятнадцатый электрон расположен на разрыхляющей 2pp\*-молекулярной орбитали (Eд(NO) = 627 кДж/моль).

Кроме отмеченных особенностей N2 имеется еще одна термодинамическая причина, определяющая инертность молекулы азота. В отличие от других молекул с тройной связью (HCЇCH, RCЇN, CЇO) разрыв первой из трех связей в N2 требует наибольших затрат энергии [16].

**Физические свойства**

|  |  |
| --- | --- |
| Таблица 1. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТА |  |
| Плотность, г/см3 | 0,808 (жидк.) |
| Температура плавления, °С | –209,96 |
| Температура кипения, °С | –195,8 |
| Критическая температура, °С | –147,1 |
| Критическое давление, атма | 33,5 |
| Критическая плотность, г/см3 а | 0,311 |
| Удельная теплоемкость, Дж/(мольЧК) | 14,56 (15° С) |
| Электроотрицательность по Полингу | 3 |
| Ковалентный радиус, Å | 0,74 |
| Кристаллический радиус, Å | 1,4 (M3–) |
| Потенциал ионизации, Вб |
| первый | 14,54 |
| второй | 29,60 |
| а Температура и давление, при которых плотности азота жидкого и газообразного состояния одинаковы. |
| б Количество энергии, необходимое для удаления первого внешнего и следующего за ним электронов, в расчете на 1 моль атомарного азота. |

Плотность газообразного азота при 0°C 1,25046 г/дм3, жидкого азота (при температуре кипения) — 0,808 кг/дм3. Газообразный азот при нормальном давлении при температуре –195,8°C переходит в бесцветную жидкость, а при температуре –210,0°C — в белое твердое вещество. В твердом состоянии существует в виде двух полиморфных модификаций: ниже –237,54°C устойчива форма с кубической решеткой, выше — с гексагональной. Критическая температура азота –146,95°C, критическое давление 3,9МПа, тройная точка лежит при температуре –210,0°C и давлении 125,03 гПа, из чего следует, что азот при комнатной температуре ни при каком, даже очень высоком давлении, нельзя превратить в жидкость. Теплота испарения жидкого азота 199,3 кДж/кг (при температуре кипения), теплота плавления азота 25,5 кДж/кг (при температуре –210°C) [13].

Таблица 2. СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТА И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

|  |
| --- |
| Химические свойства |
| Степень окисления | Примеры соединений |
| –III | Аммиак NH3, ион аммония NH4+, нитриды M3N2 |
| –II | Гидразин N2H4 |
| –I | Гидроксиламин NH2OH |
| I | Гипонитрит натрия Na2N2O2, оксид азота(I) N2O |
| II | Оксид азота(II) NO |
| III | Оксид азота(III) N2O3, нитрит натрия NaNO2 |
| IV | Оксид азота(IV) NO2, димер N2O4 |
| V | Оксид азота(V) N2O5, азотная кислота HNO3 и ее соли (нитраты) |

Азота способен образовывать химические соединения, находясь во всех степенях окисления от +5 до -3. Соединения в положительных степенях окисления азот образует с фтором и кислородом, причем в степенях окисления больше +3 азот может находиться только в соединениях с кислородом. Соединения, в которых имеет степень окисления - 3, называются нитридами.Только с такими активными металлами, как литий, кальций, магний, Азот взаимодействует при нагревании до сравнительно невысоких температур. С большинством других элементов Азот реагирует при высокой температуре и в присутствии катализаторов. Хорошо изучены соединения Азота с кислородом N2O, NO, N2O3, NO2 и N2O5 . Из них при непосредственном взаимодействии элементов (4000°С) образуется оксид NO С кислородом азот соединяется только в электрической дуге с образованием оксида азота (II):

N2 + O2 = 2NO

который при охлаждении легко окисляется далее до оксида (IV) NO2. В воздухе оксиды Азота образуются при атмосферных разрядах. Их можно получить также действием на смесь Азота с кислородом ионизирующих излучений. При растворении в воде азотистого N2O3 и азотного N2O5 ангидридов соответственно получаются азотистая кислота HNO2 и азотная кислота HNO3, образующие соли - нитриты и нитраты. С водородом Азот соединяется только при высокой температуре и в присутствии катализаторов, при этом образуется аммиак NH3. Кроме аммиака, известны и другие многочисленные соединения Азот с водородом, например гидразин H2N-NH2, диимид HN=NH, азотистоводородная кислота HN3(H-N=N≡N), октазон N8H14 и другие; большинство соединений Азота с водородом выделено только в виде органических производных. Известно несколько оксидов азота. С галогенами азот непосредственно не реагирует, косвенными путями получены NF3, NCl3, NBr3 и NI3 (фтористый азот NF3 - при взаимодействии фтора с аммиаком), а также несколько оксигалогенидов (соединений, в состав которых, кроме азота, входят атомы и галогена, и кислорода, например, NOF3).. Как правило, галогениды Азота - малостойкие соединения (за исключением NF3); более устойчивы оксигалогениды Азота - NOF, NOCl, NOBr, NO2F и NO2Cl. С серой также не происходит непосредственного соединения Азот; азотистая сера N4S4 получается в результате реакции жидкой серы с аммиаком. При взаимодействии раскаленного кокса с Азот образуется циан (CN)2. Нагреванием Азота с ацетиленом С2Н2 до 1500°С может быть получен цианистый водород HCN. Взаимодействие Азота с металлами при высоких температурах приводит к образованию нитридов (например, Mg3N2).

При действии на обычный Азот электрических разрядов [давление 130-270 н/м2 (1-2 мм рт. cт.)] или при разложении нитридов В, Ti, Mg и Са, а также при электрических разрядах в воздухе может образоваться активный Азот, представляющий собой смесь молекул и атомов Азота, обладающих повышенным запасом энергии. В отличие от молекулярного, активный Азот весьма энергично взаимодействует с кислородом, водородом, парами серы, фосфором и некоторыми металлами.

Азот входит в состав очень многих важнейших органических соединений (амины, аминокислоты, нитросоединения и других).

Из-за высокой прочности молекулы N2 процессы разложения различных соединений азота (в том числе и печально знаменитого взрывчатого вещества гексогена) при нагревании, ударах и т. д. приводят к образованию молекул N2. Так как объем образовавшегося газа значительно больше, чем объем исходного взрывчатого вещества, гремит взрыв.

Химически азот довольно инертен и при комнатной температуре реагирует только с металлом литием с образованием твердого нитрида лития Li3N. В соединениях проявляет различные степени окисления (от –3 до +5). С водородом образует азотистоводородную кислоту HN3. Соли этой кислоты — азиды. Азид свинца Pb(N3)2 разлагается при ударе, поэтому его используют как детонатор, например, в капсюлях патронов. Галогениды азота неустойчивы и легко разлагаются при нагревании (некоторые — при хранении) на простые вещества. Так, NI3 выпадает в осадок при сливании водных растворов аммиака и иодной настойки. Уже при легком сотрясении сухой NI3 взрывается:

2NI3 = N2 + 3I2.

Азот не реагирует с серой, углеродом, фосфором, кремнием и некоторыми другими неметаллами. При нагревании азот реагирует с магнием и щелочноземельными металлами, при этом возникают солеобразные нитриды общей формулы М3N2, которые разлагаются водой с образованием соответствующих гидроксидов и аммиака, например:

Са3N2 + 6H2O = 3Ca(OH)2 + 2NH3.

Аналогично ведут себя и нитриды щелочных металлов. Взаимодействие азота с переходными металлами приводит к образованию твердых металлоподобных нитридов различного состава. Например, при взаимодействии железа и азота образуются нитриды железа состава Fe2N и Fe4N. При нагревании азота с ацетиленом C2H2 может быть получен цианистый водород HCN. Из сложных неорганических соединений азота наибольшее значение имеют азотная кислота HNO3, ее соли нитраты, а также азотистая кислота HNO2 и ее соли нитриты. Поэтому реакции присоединения одного атома H или молекулы H2 к N2 сильно эндотермичны:

H + N2=N2H (87,8 кДж/моль)

H2 + N2=N2H2 (204,8 кДж/моль)

Отсюда следует, что гидрирование N2 не может происходить через стадию образования диимида (HN=NH), в то время как в случае ацетилена аналогичные реакции сильно экзотермичны:

H + С2H2=C2H3 (- 167,2 кДж/моль)

H2 + С2H2=C2H4 (- 175,5 кДж/моль)

Итак, энергетические характеристики N2 из-за особенностей его электронного строения делают его нереакционноспособным в реакциях с кислотами и основаниями, электрофильными (R+, AlCl3) и нуклеофильными (H-, R-, OR-) реагентами и даже с атомом H.

До 1964 года считали маловероятной возможность создания каталитических систем для фиксации азота, работающих в более мягких условиях, чем катализаторы процесса Габера-Боша, и более простых по структуре, чем ферменты. Вместе с тем известные в то время методы активации инертной молекулы CO комплексами переходных металлов, аналогии с активацией типичной тройной связи в алкинах и известные данные о наличии переходных металлов (Mo, V, Fe) в активных центрах нитрогеназ позволяли надеяться на возможность использования более слабых восстановителей, чем Li, при использовании комплексов переходных металлов в качестве активаторов азота [13].

**Восстановление N2 в апротонных и протонных средах**

В 1964 году М.Е. Вольпин и В.Б. Шур опубликовали первое сообщение о возможности восстановления N2 в апротонных средах (эфиры, углеводороды) в мягких условиях в присутствии комплексов переходных металлов [4] (реакция Вольпина-Шура). Использовали системы, аналогичные катализаторам полимеризации олефинов, открытым К. Циглером и Дж. Натта [5]: MLn - восстановитель. Среди переходных металлов активностью в реакции с N2 обладают соединения Mo(III), Cr(III), Ti(IV), Fe(III), W(VI), Mn(II), Co(II), Zr(IV) и Nb(IV). В качестве восстановителей использовали RMgBr, AlR3 , RLi, LiAlH4 , Mg, Na, K и Al. Реакции протекают стехиометрически по переходному металлу при комнатной температуре и давлении азота от 0,1 до 15 МПа. Например, система Cp2TiCl2-EtMgBr (Cp = C5H5) восстанавливает азот при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием 0,7 молей NH3 на 1 г-атом Ti. Первичным продуктом реакции является нитридный комплекс титана (Ti-N<), гидролиз которого дает аммиак. В системе TiCl3-Mg в тетрагидрофуране (ТГФ) при 0,1 МПа за 2-3 ч получается 1 моль NH3 на 1 г-атом Ti. Было установлено, что в зависимости от природы металла, восстановителя и условий процесс может не доходить до нитрида и останавливаться на интермедиате, гидролиз которого дает гидразин. Таким образом, общая схема восстановления может быть представлена следующей последовательностью реакций:

Если связь Ti-N в нитридном интермедиате разорвать с помощью апротонной кислоты, процесс может стать каталитическим по переходному металлу. Наиболее простая каталитическая система TiCl4-AlBr3-Al при 10 МПа и 130?C производит 286 молей NH3 на моль TiCl4 (после гидролиза образующихся нитридов алюминия). Реакцию можно проводить в бензоле или расплаве AlBr3 . Суммарный процесс восстановления N2 описывается уравнением (8) и катализируется Ti(II), полученным восстановлением TiCl4 :

N2 + 2Al + 4AlBr3=2[N(AlBr2)3] [5]

Следующая важная страница в химии молекулярного азота была открыта А.Е. Шиловым и его сотрудниками в 1970 году. Были обнаружены реакции восстановления азота до гидразина и аммиака в водных или водно-спиртовых средах (в протонных средах). Катализаторами реакций восстановления в этих гетерогенных системах служат Mo(III) и V(II), а восстановителями - Ti(III), Cr(II) и V(II). Система V(OH)2-Mg(OH)2 стехиометрически при pH > 10 (25?C и = 0,1 МПа) восстанавливает азот по реакции

4V(OH)2 + 4H2O + N2=4V(OH)3 + NH2NH2

Изучена и гомогенная система V(OH)2 - пирокатехин (pH = 10). Интересно, что сам гидроксид Mo(OH)3 не восстанавливает N2 без участия Ti(OH)3 или Cr(OH)2, которые без Mo(III) также неспособны восстанавливать N2 . Установлено, что в присутствии амальгамы натрия в системе Mo(III)-Ti(OH)3 параллельно образуются NH3 и гидразин [1,2,3].

**Механизм восстановления N2**

Не вызывает сомнений образование первичных комплексов N2 с соединениями переходных металлов, участвующих в его активации в апротонных и протонных средах. В 1965 году Аллен и Зеноф действием гидразина на RuCl3 получили первый диазотный комплекс [Ru(NH3)5N2]Cl2 . В 1966 году А.Е. Шилов, А.К. Шилова и Ю.Г. Бородько впервые показали, что такие комплексы могут образоваться непосредственно из N2 [3]. Устойчивые комплексы с N2 получены в настоящее время с соединениями Ti, Zr, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni. В большинстве случаев комплексы азота являются s-комплексами:

Частота валентных колебаний N-N понижена в комплексах на 140-240 см- 1, длина связи N-N увеличена, но незначительно. Известен комплекс Ni(0), в котором молекула азота расположена перпендикулярно к линии Ni-Ni (Ni2N2 образует искаженный тетраэдр) {[(PhLi)3Ni]2N2 " 2Et2O}2 . В этом комплексе N2 сильно восстановлен (длина связи N-N 1,35 Б является промежуточной между длинами N-N и N=N связей).

Среди комплексов молекулярного азота имеются устойчивые моно- и биядерные комплексы, в которых координированная молекула N2 не взаимодействует с восстановителями и электрофильными реагентами (Ru, Rh, Ir, Os, Re - тип А). В устойчивых моноядерных комплексах типа Б (WL4(N2)2 и MoL4(N2)2) N2 реагирует с электрофильными частицами HX, RCOX. В малоустойчивых биядерных комплексах Ti(III) и Ti(II) (типа В) молекула N2 легко реагирует с восстановителями и электрофильными частицами (H+, комплексы Ti(II)) с образованием гидразина и аммиака. К этой группе относятся, вероятно, и еще не выделенные комплексы Mo(III) и V(II).

Как следует из табл. 1, наиболее существенным для активации азота является перенос электрона (или электронов) на разрыхляющие орбитали молекулы N2 . Именно этот процесс переноса электронов с металла на N2 и наблюдается в первичных комплексах LnM-N2 или LnMNNMLn . Комплексы металлов, способных к эффективному переносу электронов на молекулярный азот, и являются наиболее эффективными восстановителями и катализаторами восстановления N2 (комплексы типа Б и В). Вследствие переноса электронов на N2 в комплексе основность координированной молекулы азота возрастает. Из-за высокой энергии разрыва первой связи в молекуле N2 одно- и двухэлектронное восстановление азота требует очень сильных восстановителей. Так, для образования N2H2 требуется восстановитель с потенциалом > - 1,1 В (pH = 0) и > - 1,5 В (pH = 7). И это в протонных средах, где энергетические требования к восстановителю ниже, чем в апротонных. Если процесс восстановления будет многоэлектронным (четырехэлектронным), то можно использовать более слабые одно- и двухэлектронные восстановители (А.Е. Шилов, Г.И. Лихтенштейн, 1970). Таким образом, частичное восстановление азота в биядерном комплексе и образование связей M-N

M-N=N-M или M=N-N=M

или восстановление азота в одноядерном комплексе в результате образования связей M-X и N-E (E - электрофил)

X-M-N=N-E

позволяет компенсировать энергии разрыва связей в молекуле азота.

Детальный механизм реакции Вольпина-Шура в апротонных средах установлен для реакций Cp2TiCl2 (или Cp2TiCl) с RMgX [4, 6].

Основные черты механизма, в котором комплекс (I) есть производное диазена Cp2TiIII-N=N-TiIIICp2 , комплекс (II) - производное гидразина , а комплекс (III) - нитридное производное Cp2Ti-N(MgCl)2 . Магнийорганическое соединение в этих реакциях выполняет роль одноэлектронного восстановителя.

Восстановление азота в комплексах типа Б происходит в результате атаки азотного лиганда, на котором повышена электронная плотность за счет переноса электронов с металла, протоном (НХ) или другим электрофилом E(EX) (окислительное присоединение к металлу) [5].

Восстановление N2 в протонных средах в реакциях с относительно слабыми восстановителями (TiIII, VII) происходит, по мнению А.Е. Шилова [3], через

биядерные комплексы типа M-N=N-M (IV), M=N-N=M (V) в результате образования четырехядерных комплексов (VI) из (IV) или протонирования (V) до (VII).

**Биологическая фиксация N2**

Изучение механизмов активации и восстановления азота в растворах комплексов переходных металлов, несомненно, очень важно для понимания механизма действия фермента нитрогеназы и создания химических моделей этого фермента. В этой связи очень интересны последние достижения в изучении структуры окислительно-восстановительных центров фермента.

Фермент нитрогеназа содержится в нескольких видах микроорганизмов. Фермент, выделенный из Azotobacter vinelandii, состоит из двух белков с молекулярной массой 240 000 и ~ 60 000Da. Первый белок (тетрамер из четырех белковых глобул) содержит атомы Mo и Fe в редокс-центрах (MoFe-белок). Второй белок (димер из двух белковых глобул) содержит только атомы железа в виде сульфидного кластера Fe4S4 (Fe-белок). Кластер соединен с белковой молекулой четырьмя тиольными (RS) группами аминокислотных остатков цистеина (Cys). В MoFe-белке имеются два окислительно-восстановительных центра: MoFe-кофактор (активный центр фермента) и P-кластер, содержащий два кубаноподобных кластера Fe4S4, соединенных двумя Cys-группами. Недавно на основании кристаллографических исследований MoFe-белка нитрогеназы из Azotobacter vinelandii предложена структура этих двух центров. Структура кофактора (без дополнительных лигандов) приведена на рис. 1, а. Короткие расстояния Fe\_Fe (~ 2,5 Б) между двумя кластерами Fe4S3 и Fe3MoS3 , связанными двумя сульфидными мостиками и третьим лигандом (Y), говорят о возможности взаимодействия Fe\_Fe. Предполагается, что три слабые Fe\_Fe-связи могут разорваться при взаимодействии с N2 и молекула N2 может быть включена во внутреннюю полость кофактора, замещая связи Fe\_Fe связями Fe\_N. В таком комплексе создаются условия для переноса нескольких (4, 6) электронов на азот от восстановителя через P-кластер. Атом Mo в рамках этой модели является одним из источников электронов. Очевидно, что Mo не обязательный участник восстановления N2 , поскольку известны и другие нитрогеназы, в которых атом Mo замещен атомами ванадия или железа. Процесс восстановления N2 на молибденсодержащих нитрогеназах включает три основных этапа переноса электронов:

1) восстановление Fe-белка донорами электронов (ферредоксином в клетке или дитионитом Na2S2O4 в колбе);

2) перенос электронов с восстановленного Fe-белка (через P-кластер) на MoFe-белок. Этот процесс зависит от гидролиза магниевой соли аденозинтрифосфата (MgАТФ) до аденозиндифосфата (MgАДФ);

3) перенос электронов на N2 (или другой субстрат), связанный с кофактором.

Суммарная стехиометрия восстановления описывается уравнением

N2 + + 8H+ + 16MgАТФ 2NH3 + H2 +

+ 16MgАДФ + 16Pi (Pi - фосфат-анион)

Роль многоцентровых взаимодействий (участие нескольких атомов металла) в активации молекулярного азота в протонных и апротонных средах в целом согласуется с результатами изучения структуры кофактора и железных кластеров в нитрогеназе [4].

**Водородные соединения азота**

Азот и водород взаимодействуют, образуя соединения, отдаленно напоминающие углеводороды. Стабильность азотоводородов уменьшается с увеличением числа атомов азота в цепи в отличие от углеводородов, которые устойчивы и в длинных цепях. Наиболее важные нитриды водорода – аммиак NH3 и гидразин N2H4. К ним относится также азотистоводородная кислота HNNN (HN3).

Аммиак NH3. Аммиак – один из наиболее важных промышленных продуктов современной экономики. В конце 20 в. США производили ок. 13 млн. т аммиака ежегодно (в пересчете на безводный аммиак).

Строение молекулы. Молекула NH3 имеет почти пирамидальное строение. Угол связи H–N–H составляет 107°, что близко к величине тетраэдрического угла 109°. Неподеленная электронная пара эквивалентна присоединенной группе, в результате координационное число азота равно 4 и азот располагается в центре тетраэдра.

Таблица 3. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АММИАКА И ВОДЫ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Свойство  | Аммиак | Вода |
| Плотность, г/см3 | 0,65 (–10° С) | 1,00 (4,0° С) |
| Температура плавления, °С | –77,7 | 0 |
| Температура кипения, °С | –33,35 | 100 |
| Критическая температура, °С | 132 | 374 |
| Критическое давление, атм | 112 | 218 |
| Энтальпия испарения, Дж/г | 1368 (–33° С) | 2264 (100° С) |
| Энтальпия плавления, Дж/г | 351 (–77° С) | 334 (0° С) |
| Удельная электропроводность | 5Ч10–11 (–33° С) | 4Ч10–8 (18° С) |

Температуры кипения и плавления у аммиака намного ниже, чем у воды, несмотря на близость молекулярных масс и сходство строения молекул. Это объясняется относительно большей прочностью межмолекулярных связей у воды, чем у аммиака (такая межмолекулярная связь называется водородной).

**Аммиак как растворитель**

Высокая диэлектрическая проницаемость и дипольный момент жидкого аммиака позволяют использовать его как растворитель для полярных или ионных неорганических веществ. Аммиак-растворитель занимает промежуточное положение между водой и органическими растворителями типа этилового спирта. Щелочные и щелочноземельные металлы растворяются в аммиаке, образуя темносиние растворы. Можно полагать, что в растворе происходит сольватация и ионизация валентных электронов по схеме:

Синий цвет связывают с сольватацией и движением электронов или с подвижностью «дырок» в жидкости. При высокой концентрации натрия в жидком аммиаке раствор принимает бронзовую окраску и отличается высокой электропроводностью. Несвязанный щелочной металл можно выделить из такого раствора испарением аммиака или добавлением хлорида натрия. Растворы металлов в аммиаке являются хорошими восстановителями. В жидком аммиаке происходит автоионизация

аналогично процессу, протекающему в воде:

Жидкий аммиак как растворитель имеет преимущество в некоторых случаях, когда невозможно проводить реакции в воде из-за быстрого взаимодействия компонентов с водой (например, окисление и восстановление). Например, в жидком аммиаке кальций реагирует с KCl с образованием CaCl2 и K, поскольку CaCl2 нерастворим в жидком аммиаке, а К растворим, и реакция протекает полностью. В воде такая реакция невозможна из-за быстрого взаимодействия Ca с водой [8,10].

**Получение аммиака**

Газообразный NH3 выделяется из солей аммония при действии сильного основания, например, NaOH:

Метод применим в лабораторных условиях. Небольшие производства аммиака основаны также на гидролизе нитридов, например Mg3N2, водой. Цианамид кальция CaCN2 при взаимодействии с водой также образует аммиак. Основным промышленным методом получения аммиака является каталитический синтез его из атмосферного азота и водорода при высоких температуре и давлении:

Водород для этого синтеза получают термическим крекингом углеводородов, действием паров воды на уголь или железо, разложением спиртов парами воды или электролизом воды. На синтез аммиака получено множество патентов, отличающихся условиями проведения процесса (температура, давление, катализатор). Существует способ промышленного получения при термической перегонке угля. С технологической разработкой синтеза аммиака связаны имена Ф.Габера и К.Боша [8,9,10].

**Оксиды азота**

В соединениях с кислородом азот проявляет все степени окисления, образуя оксиды: N2O, NO, N2O3, NO2 (N2O4), N2O5. Имеется скудная информация об образовании пероксидов азота (NO3, NO4).

Оксид азота(I) N2O (монооксид диазота) получается при термической диссоциации нитрата аммония:

Молекула имеет линейное строение

N2O довольно инертен при комнатной температуре, но при высоких температурах может поддерживать горение легко окисляющихся материалов. N2O, известный как «веселящий газ», используют для умеренной анестезии в медицине.

Оксид азота(II) NO – бесцветный газ, является одним из продуктов каталитической термической диссоциации аммиака в присутствии кислорода:

NO образуется также при термическом разложении азотной кислоты или при реакции меди с разбавленной азотной кислотой:

NO можно получать синтезом из простых веществ (N2 и O2) при очень высоких температурах, например в электрическом разряде. В структуре молекулы NO имеется один неспаренный электрон. Соединения с такой структурой взаимодействуют с электрическим и магнитным полями. В жидком или твердом состоянии оксид имеет голубую окраску, поскольку неспаренный электрон вызывает частичную ассоциацию в жидком состоянии и слабую димеризацию в твердом состоянии: 2NO N2O2.

Оксид азота(III) N2O3 (триоксид азота) – ангидрид азотистой кислоты:

N2O3 + H2O = 2HNO2.

Чистый N2O3 может быть получен в виде голубой жидкости при низких температурах (–20° С) из эквимолекулярной смеси NO и NO2. N2O3 устойчив только в твердом состоянии при низких температурах (т.пл. –102,3° С), в жидком и газообразном состояния он снова разлагается на NO и NO2.

Оксид азота(IV) NO2 (диоксид азота) также имеет в молекуле неспаренный электрон (см. выше оксид азота(II)). В строении молекулы предполагается трехэлектронная связь, и молекула проявляет свойства свободного радикала (одна линия соответствует двум спаренным электронам)

NO2 получается каталитическим окислением аммиака в избытке кислорода или окислением NO на воздухе:

а также по реакциям:

При комнатной температуре NO2 – газ темнокоричневого цвета, обладает магнитными свойствами благодаря наличию неспаренного электрона. При температурах ниже 0° C молекула NO2 димеризуется в тетраоксид диазота, причем при –9,3° C димеризация протекает полностью: 2NO2 N2O4. В жидком состоянии недимеризовано только 1% NO2, а при 100° C остается в виде димера 10% N2O4.

NO2 (или N2O4) реагирует в теплой воде с образованием азотной кислоты: 3NO2 + H2O = 2HNO3 + NO. Технология NO2 поэтому очень существенна как промежуточная стадия получения промышленно важного продукта – азотной кислоты.

Оксид азота(V) N2O5 (устар. ангидрид азотной кислоты) – белое кристаллическое вещество, получается обезвоживанием азотной кислоты в присутствии оксида фосфора P4O10:

N2O5 легко растворяется во влаге воздуха, вновь образуя HNO3. Свойства N2O5 определяются равновесием

N2O5 – хороший окислитель, легко реагирует, иногда бурно, с металлами и органическими соединениями и в чистом состоянии при нагреве взрывается. Вероятную структуру N2O5 можно представить как

Оксокислоты азота. Для азота известны три оксокислоты: гипоазотистая H2N2O2, азотистая HNO2 и азотная HNO3.

Гипоазотистая кислота H2N2O2 – очень нестабильное соединение, образуется в неводной среде из соли тяжелого металла – гипонитрита при действии другой кислоты: M2N2O2 + 2HX 2MX + H2N2O2. При выпаривании раствора образуется белое взрывчатое вещество с предполагаемой структурой H–O–N=N–O–H.

Азотистая кислота HNO2 не существует в чистом виде, однако водные растворы ее невысокой концентрации образуются при добавлении серной кислоты к нитриту бария:

Азотистая кислота образуется также при растворении эквимолярной смеси NO и NO2 (или N2O3) в воде. Азотистая кислота немного сильнее уксусной кислоты. Степень окисления азота в ней +3 (ее структура H–O–N=O), т.е. она может являться и окислителем, и восстановителем. Под действием восстановителей она восстанавливается обычно до NO, а при взаимодействии с окислителями окисляется до азотной кислоты.

Скорость растворения некоторых веществ, например металлов или иодид-иона, в азотной кислоте зависит от концентрации азотистой кислоты, присутствующей в виде примеси. Соли азотистой кислоты – нитриты – хорошо растворяются в воде, кроме нитрита серебра. NaNO2 применяется в производстве красителей [15,9,14].

**Получение и применение** **азота**

В лаборатории азот легко может быть получен при нагревании концентрированного нитрита аммония:

NH4NO2 = N2 + 2H2

В лаборатории чистый («химический») азот получают добавляя при нагревании насыщенный раствор хлорида аммония NH4Cl к твердому нитриту натрия NaNO2 при нагревании:

NaNO2 + NH4Cl = NaCl + N2 + 2H2O

O. Технический способ получения азота основан на разделении предварительно сжиженного воздуха, который затем подвергается разгонке. Для этого воздух сначала охлаждают, сжижают, а жидкий воздух подвергают перегонке (дистилляции). Температура кипения азота немного ниже (–195,8°C), чем другого компонента воздуха — кислорода (–182,9°C), поэтому при осторожном нагревании жидкого воздуха азот испаряется первым. Потребителям газообразный азот поставляют в сжатом виде (150 атм. или 15 МПа) в черных баллонах, имеющих желтую надпись «азот».

Основная часть добываемого свободного азота используется для промышленного производства аммиака, который затем в значительных количествах перерабатывается на азотную кислоту, удобрения, взрывчатые вещества и т. д. Помимо прямого синтеза аммиака из элементов, промышленное значение для связывания азота воздуха имеет разработанный в 1905 цианамидный метод, основанный на том, что при 10000С карбид кальция (получаемый накаливанием смеси известии угля в электрической печи) реагирует со свободным азотом:

CaC2 + N2= CaCN2 + C

Образующийся цианамид кальция при действии перегретого водяного пара разлагается с выделением аммиака:

CaCN2 + 3H2O = CaCO3 + 2NH3.

Cвободный азот применяют во многих отраслях промышленности: как инертную среду при разнообразных химических и металлургических процессах, для заполнения свободного пространства в ртутных термометрах, при перекачке горючих жидкостей и т. д. Жидкий азот находит применение в различных холодильных установках. Его хранят и транспортируют в стальных сосудах Дьюара, газообразный азот в сжатом виде - в баллонах. Широко применяют многие соединения азота. Производство связанного азота стало усиленно развиваться после 1-й мировой войны и сейчас достигло огромных масштабов [14].

**Экспериментальная часть. Получение азота разложением нитрита аммония**

Азот в лаборатории получают при взаимодействии насыщенных растворов хлорида аммония и нитрита калия. Образующийся в результате реакции обмена нитрит аммония легко разлагается с образованием азота и воды.

**Оборудование:** колба Вюрца, делительная воронка, газоотводная трубка, лучина, цилиндр стеклянный, кристаллизатор, стеклянная пластина, горелка, штатив.

**Техника безопасности.** Соблюдать правила работы с нагревательными приборами.

**Эксперимент:** В колбу Вюрца нальем раствор хлорида аммония 20 мл, а капельную воронку раствор нитрита калия. При приливании нитрита калия, через капельную лейку в колбу начинается выделение азота. Сначала реакция идет медленно, затем ускоряется. Необходимо подогреть колбу с хлоридом аммония, если реакция проходит недостаточно быстро.

KNO2 + NH4Cl = KCl + NH4NO2

NH4NO2 = N2 + 2H2O

Соберем выделяющийся азот в цилиндр. Собирать необходимо таким образом: заполненный водой цилиндр перевернуть дном вверх и поставить в кристаллизатор с водой и внести туда газоотводную трубку. Это бесцветный газ, малорастворимый в воде. Горящая лучинка в атмосфере азота гаснет. Оставим цилиндр открытым, через некоторое время опять внесем зажженную лучинку в цилиндр. Лучинка продолжает гореть. Азот улетучился из цилиндра. Азот немного легче воздуха.

А также при сбалтывании известняковой воды в цилиндре с азотом осадок не образовывается, в отличии от взбалтывания с диоксидом углерода.

N2+Ca(OH)2≠ осадок

Ca(OH)2 + CO2=CaCO3↓+H2O

**Вывод:** В результате проведенного синтеза получила азот, что подтвердила опытами [17].

**Вывод**

Азот очень важный и интересный элемент не только для химии, но и для человечетва в общем. В большой части азот находится в природе в свободном состоянии. Имеет 2 стабильных изотопа. Его молекула очень стойкая и мало реакционноспособная, лишь при очень высоких температурах она вступает в реакцию с различными металлами и неметаллами. Найдена некоторая схожесть атома азот с атомом карбона.

В 1964 году опубликовано первое сообщение о возможности восстановления N2 в апротонных средах (эфиры, углеводороды) в мягких условиях в присутствии комплексов переходных металлов (реакция Вольпина-Шура).

Были обнаружены реакции восстановления азота до гидразина и аммиака в водных или водно-спиртовых средах (в протонных средах). Катализаторами реакций восстановления в этих гетерогенных системах служат Mo(III) и V(II), а восстановителями - Ti(III), Cr(II) и V(II).

Изучение механизмов активации и восстановления азота в растворах комплексов переходных металлов, несомненно, очень важно для понимания механизма действия фермента нитрогеназы и создания химических моделей этого фермента. В этой связи очень интересны последние достижения в изучении структуры окислительно-восстановительных центров фермента.

Важнейшими соединениями азота и наиболее распространёнными являются аммиак, оксиды азота и азотная и азотистая кислоты (которые, к сожалению, не будут рассмотрены в данной работе). Азот и водород взаимодействуют, образуя соединения, отдаленно напоминающие углеводороды. Стабильность азотоводородов уменьшается с увеличением числа атомов азота в цепи в отличие от углеводородов, которые устойчивы и в длинных цепях. Наиболее важные нитриды водорода – аммиак NH3 и гидразин N2H4. В соединениях с кислородом азот проявляет все степени окисления, образуя оксиды: N2O, NO, N2O3, NO2 (N2O4), N2O5. Имеется скудная информация об образовании пероксидов азота (NO3, NO4). Сам азот и его соединения имеют очень широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве и играют важную роль в жизни биологических организмов, как растений так и человека.

**Список литературы**

1. Новое в химической фиксации азота / Ред. Дж. Чатт, М.Е. Вольпин. М.: Мир, 1983.
2. Вольпин М.Е., Шур В.Б. Фиксация молекулярного азота в апротонных средах // Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1983. С. 77.
3. Шилов А.Е. Фиксация азота в растворах в присутствии комплексов переходных металлов // Успехи химии. 1974. № 5. С. 863.
4. Шилов А.Е. Сопоставление биологической фиксации азота с химической фиксацией в модельных системах // Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1983. С. 132.
5. Ричардс Р.Л. Восстановление диазотного лиганда // Там же. С. 214.
6. Temkin M. The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions // Adv. Catal. 1979. Vol. 28. P. 173.
7. Кучаев В.Л., Шапатина Е.Н., Аветисов А.К. О выводе кинетического уравнения синтеза аммиака вдали от равновесия // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 5. С. 726.
8. Справочник азотчика. М.: Химия, 1969.-492с.
9. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: ГХИ, 1963
10. Проблемы фиксации азота. Неорганическая и физическая химия. М., 1982
11. Дж. Трефил Природа науки. 200 законов мироздания, изд. Гелиос, 2000.
12. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1981
13. Справочник по элементарной химии. Под общей редакцией А.Т. Пилипенко. Изд. 2-е перераб. и доп. К., «Наукова думка», 1977. 544 с.
14. Рэмсден Э.Н. Начала современной химии. Справ. изд. Пер. с англ./ под ред. В.И. Барановского - Л.: Химия,1989. - 784с.
15. Глинка Н.Л. Общая химия-Л.:химия,1985.-702с.
16. Терлецкий Е.Д. Азот. Популярная библиотека химических элементов. «Наука» М. 1983. с 96-112.
17. Калугин О.М., Вьюник И.М. Методичні вказівки до лабораторного практикуму курсу неорганічної хімії-Х.: ХДУ, 1997.-72 с.