Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»
Кафедра «Естественные и математические науки»

АЗОТ. АММИАК.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Методические указания для выполнения лабораторных работ, для студентов направлений: ХМТН.

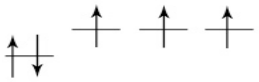
Энгельс 2024г.

Лабораторная работа

АЗОТ. АММИАК

Цель работы: изучить свойства азота и аммиака.

Структура наружного квантового слоя азота $1s^2 2s^2 2p^3$. На атомных орбиталях электроны располагаются следующим образом:

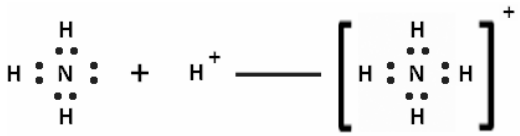


В молекуле азота N_2 три ковалентные связи (одна σ- и две π-связи). Молекула очень прочная, энергия связи равна 941,7 кДж/моль. Получают азот в лаборатории при термическом разложении нитрита аммония:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

В молекуле аммиака азот находится в состоянии sp^3-гибридизации, образует 3 σ–связи с водородом. Наличие неподеленной пары электронов обусловливает донорные свойства аммиака и склонность к образованию комплексных соединений.

Аммиак легко образует соли аммония по схеме:



Аммиак является хорошим лигандом (выполняет функцию донора электронной пары) и образует прочные комплексные аммиакаты, например $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Соли аммония термически неустойчивы и при слабом нагревании разлагаются с выделением аммиака.

$$NH_4Cl \xrightarrow{t^\circ} NH_3\uparrow + HCl$$

В окислительно-восстановительных реакциях аммиак проявляет только восстановительные свойства:

$$2NH_4Cl + 4Cu = N_2 + 3Cu + CuCl_2 + 4H_2O$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

Последняя реакция используется в промышленности для получения HNO_3.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: пробирки, стеклянная палочка. Фильтровальная бумага. Дихромат аммония. Дигидрофосфат аммония. Гидрофосфот аммония. Хлорид аммония. Медные стружки. Цинковая пыль. Растворы: хлорида аммония (насыщ., 0,1 М), аммиака (конц., 1 М), сульфата аммония, нитрита натрия (насыщ., 1 М), сульфата меди (II) (0,5 М), сульфата никеля

(II) (0,5 М), хлорида бария (0,5 М), иодида калия (0,5 М), бромида калия (0,5 М), дихромата калия (0,5 М), перманганата калия (0,5 М), серной кислоты (0,1 М), соляной кислоты (конц.), азотной кислоты (0,1 М), фенолфталеина, лакмуса, метилового оранжевого. Бромная вода.

ОПЫТ 1. Получение азота.

Смешайте в пробирке по 6 капель насыщенных растворов нитрита калия и хлорида аммония. Смесь осторожно нагрейте до начала реакции. Введите в выделяющийся газ горящую лучину. Что наблюдается? Составьте уравнения происходящих реакций.

ОПЫТ 2. Получение аммиака.

К 5-6 каплям хлорида или сульфата аммония прилейте равный объем раствора едкого калия и нагрейте до кипения. Полоску фильтровальной бумаги, смоченную фенолфталеином, подержите в парах у отверстия пробирки. Что наблюдается? Составьте уравнения происходящих реакций.

ОПЫТ 3. Свойства аммиака.

3.1. К нескольким каплям водного раствора аммиака прилейте 1-2 капли раствора фенолфталеина. Что наблюдается?

3.2. К 3-4 каплям разбавленной серной кислоты, подкрашенной лакмусом, прилейте по каплям раствор аммиака до изменения цвета раствора. Напишите уравнение реакции.

3.3. К нескольким каплям раствора сульфата меди прибавьте столько же разбавленного раствора едкого натра или калия. К полученному осадку добавьте некоторый избыток раствора аммиака. Что наблюдается? Напишите уравнение реакций.

3.4. К 3-4 каплям бромной воды добавьте по каплям раствор аммиака. Какой газ выделяется? Добавляя избыток аммиака, обратите внимание на образование белого дыма. Объясните происходящие процессы. Напишите уравнение происходящих реакций.

3.5. Внести в пробирку 1-2 капли раствора перманганата калия и 3-4 капли концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь слегка подогреть. Как изменяется окраска раствора? Написать уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а перманганат калия в щелочной среде восстанавливается до оксида марганца (IV).

ОПЫТ 4. Гидролиз солей аммония.

Налить в одну пробирку раствор хлорида аммония, в другую - раствор сульфата аммония и при помощи лакмуса установить реакцию среды. Написать уравнения гидролиза. Какая из солей аммония – хлорид или сульфат – в большей степени подвергается гидролизу? Почему?

В случае $(NH_4)_2SO_4$ гидролиз, описываемый ионным уравнением

$$\square\square_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+,$$

усиливается за счет частичного связывания H^+ с образованием гидросульфат-ионов, для которых $K_{ДИСС} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$:

$$H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows HSO_4^-.$$

ОПЫТ 5. Свойства солей аммония.

5.1. Поместите в пробирку немного твердого хлорида аммония и нагрейте. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Почему на холодных стенках верхней части пробирки образуется белый налет? Напишите уравнение реакции.

5.2. Поместите в сухую пробирку 3-4 кристалла дихромата аммония и нагрейте. Как только начнется разложение соли, нагревание прекратите. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

5.3. Повторите нагревание с кристаллами аммонийных солей фосфорной кислоты $(NH_4)H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$. Напишите уравнения реакций.

Лабораторная работа

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Цель работы: изучить свойства и способы получения оксидов азота, свойства азотистой и азотной кислот.

Азот образует с кислородом следующие оксиды: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 и N_2O_5. N_2O – безразличный оксид. Это газ, умеренно растворимый в воде. При обычной температуре мало реакционноспособен; при повышенной температуре разлагается на кислород и азот:

$$2N_2O \xrightarrow{t^\circ} 2N_2 + O_2.$$

NO – безразличный (несолеобразующий) оксид. Получают его при действии 33%-ной азотной кислоты на медь по схеме:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Молекула NO обладает нечетным числом электронов, у нее есть один непарный электрон, она имеет ненасыщенный характер. Это проявляется в ее склонности к комплексообразованию с ионами некоторых металлов. Так, при пропускании NO в раствор $FeSO_4$, последний окрашивается в бурый цвет вследствие образования соединения $[Fe(NO)]SO_4$

$$NO + FeSO_4 = [Fe(NO)]SO_4.$$

При нагревании это соединение распадается, окраска исчезает.

Молекула NO в качестве нейтрального лиганда входит в состав нитропруссидов, из которых в химическом анализе применяется нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$.

Оксид азота (П) легко окисляется кислородом воздуха с образованием диоксида:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

NO_2 – бурый газ. При температуре ниже 140^0C идет процесс димеризации NO_2, который заканчивается при -11^0C с образованием N_2O_4 (бесцветное соединение). В воде NO_2 диспропорционирует:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Аналогично происходит реакция с растворами щелочей: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.
Например:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O.$$

N_2O_3 – азотистый ангидрид. Это сине-голубая жидкость, неустойчива. При растворении в воде образует слабую азотистую кислоту ($K=5\cdot10^{-4}$). HNO_2 неустойчива, легко разлагается по схеме:

$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O.$$

Соли азотистой кислоты – нитриты являются хорошими восстановителями. В качестве окислителей используют хлораты, перманганаты, дихроматы. Например:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

По отношению к сильным восстановителям (I^-, S^{2-}, Fe^{2+}) нитриты в кислой среде проявляют окислительные свойства. Например:

$$2NaNO_2 + 2NaI + 2H_2SO_4 = 2NO + I_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Способность нитрит-ионов обесцвечивать перманганат-ионы в кислой среде и выделять йод из подкисленных растворов йодидов (окрашивание раствора йодом) позволяет применять эти реакции для качественного обнаружения нитрит-ионов и различия между ними и нитрат-ионами.

Азотная кислота и нитраты – наиболее важные кислородные соединения азота. HNO_3 является сильным окислителем. Окончательными продуктами ее восстановления при взаимодействии с металлами является различные соединения азота.

Последовательный ряд восстановления азотной кислоты:

$$\boldsymbol{HNO_3 - NO_2 - NO - N_2O - N_2 - NH_3(NH_4NO_3)}$$

уменьшение концентрации азотной кислоты,
увеличение активности металла

Некоторые металлы (Al, Fe, Cr, Bi) устойчивы по отношению к холодной концентрированной азотной кислоте, так как при контакте с HNO_3 на их поверхности образуются оксидные пленки.

Нитраты хорошо растворимы в воде. При нагревании нитраты подвергаются термическому разложению с образованием кислорода и являются поэтому окислителями. Характер продуктов разложения зависит от природы металла, образующего нитрат. Нитраты металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов до Mg, образуют нитриты и кислород:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2.$$

Нитраты металлов в ряду стандартных электродных потенциалов от Mg до Cu разлагаются до оксидов металлов по схеме:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2.$$

Нитраты малоактивных металлов, стоящих после меди, разлагаются до металла. Например:

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2.$$

Свободный азот в обычных условиях физиологически индифферентен. Но почти все летучие соединения азота ядовиты. NH_3 и N_2H_4 сильно раздражают верхние дыхательные пути, возбуждают нервную систему; N_2O в больших концентрациях действует как наркотик; NO взаимодействует с гемоглобином крови; NO_2 вызывает отек легких. Нитриты сильно расширяют сосуды и снижают кровяное давление, нитраты раздражают кожу. Предельно допустимые концентрации NH_3 0,35 мг/м^3, оксидов азота 0,005 мг/м^3.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: пробирки, стеклянная палочка. Фильтровальная бумага. Дихромат аммония. Дигидрофосфат аммония. Гидрофосфат аммония. Хлорид аммония. Медные стружки. Цинковая пыль. Растворы: хлорида аммония (насыщ., 0,1 М), аммиака (конц., 1 М), сульфата аммония, нитрита натрия (насыщ., 1 М), сульфата меди (II) (0,5 М), сульфата никеля (II) (0,5 М), хлорида бария (0,5 М), иодида калия (0,5 М), бромида калия (0,5 М), дихромата калия (0,5 М), перманганата калия (0,5 М), серной кислоты (0,1 М), соляной кислоты (конц.), азотной кислоты (0,1 М), фенолфталеина, лакмуса, метилового оранжевого. Бромная вода.

ОПЫТ 1. Получение и свойства оксида азота (II) – NO.

Поместите в пробирку с газоотводной трубкой 3-4 кусочка медной проволоки, 4-6 капель разбавленной азотной кислоты (ρ = 1,2 г/мл) и слегка нагрейте.

Часть выделяющегося газа соберите в пробирку над водой, другую часть пропустите в пробирку с 5-6 каплями раствора $FeSO_4$. Как изменится окраска раствора $FeSO_4$ при поглощении им оксида азота? Обратите внимание на изменение окраски раствора при нагревании. Напишите уравнение реакции образования и разложения комплексного соединения.

Пробирку, заполненную NO, закройте пальцем, переверните отверстием вверх и, поместив на фоне белой бумаги, отнимите палец. Что наблюдается? Составьте уравнения происходящих реакций.

ОПЫТ 2. Получение и свойства диоксида азота NO_2.

На медную стружку в пробирке подействуйте 8-10 каплями концентрированной азотной кислоты (ρ = 1,4 г/мл). Закройте пробирку газоотводной трубкой и пропустите выделяющийся газ в пробирку,

наполненную до половины холодной водой. Разлейте полученный раствор в три пробирки.

В одну пробирку полученного раствора диоксида азота добавьте 1-2 капли раствора лакмуса. Что наблюдается?

Для доказательства наличия в растворе азотистой кислоты необходимо во вторую пробирку добавить по каплям сильно разбавленный раствор $KMnO_4$. Что наблюдается?

Третью пробирку раствора NO_2 хорошо прокипятить. С помощью лакмусовой бумажки убедитесь в наличии кислотных свойств. При добавлении раствора перманганата калия убедитесь, что раствор не проявляет восстановительные свойства. Что произошло в растворе с азотистой кислотой после кипячения? Напишите уравнения всех происходящих реакций.

ОПЫТ 3. Получение азотистой кислоты.

К 2-3 каплям раствора нитрита натрия прилейте по каплям раствор серной кислоты. Обратите внимание на цвет раствора и на выделение газа. Какое окрашенное соединение при этом образуется? Напишите уравнение реакции.

ОПЫТ 4. Свойства нитритов.

4.1. К 2-3 каплям раствора йодида калия, подкисленного разбавленной серной кислотой, прилейте столько же раствора нитрита натрия, 1-2 капли бензола, хорошо взболтайте. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции. Какие свойства проявляют нитриты?

4.2. К 3-4 каплям раствора нитрита калия, подкисленного серной кислотой (2-3 капли раствора H_2SO_4), добавить 1-2 капли раствора $KMnO_4$. Что происходит? Напишите уравнение реакции.

Сделайте аналогичный опыт с дихроматом калия. Какие свойства в этих реакциях проявляет нитрит калия?

ОПЫТ 5. Окислительные свойства азотной кислоты. (Все опыты проводить в вытяжном шкафу).

5.1. Поместите в две пробирки немного медных стружек. В одну из пробирок прилейте 5-6 капель концентрированной азотной кислоты, в другую – разбавленную азотную кислоту (1:1). Что наблюдается в каждой из пробирок? Какой газ выделяется? Составьте уравнения происходящих реакций.

5.2. Поместите в одну пробирку кусочек цинка, в другую – магниевой ленты и в каждую добавьте по 5-6 капель разбавленного раствора азотной кислоты. Что наблюдается? Докажите наличие во второй пробирке нитрата аммония. Составьте уравнения происходящих реакций.

Сделайте вывод о характере продуктов восстановления азотной кислоты в зависимости от ее концентрации и активности металла.

ОПЫТ 6. Окислительные свойства селитры.

Сухую пробирку укрепите вертикально в зажиме штатива и всыпьте в нее 1-2 г селитры (KNO_3 или $NaNO_3$). Под пробиркой поместите асбестовую сетку. Осторожно, обогревая пробирку, расплавить соль. Когда соль расплавится и начнут выделяться пузырьки газа, взять щипцами кусочек угля, зажечь его и внести в пробирку. Отставить горелку. Когда почти весь уголек сгорит, внести в пробирку кусочек серы.

Написать уравнения реакций: а) горения угля в селитре; б) горения серы в селитре.

Литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. М.: Высшая школа, 2008. 446 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие / Н.Л. Глинка. М.: КНОРУС, 2010. − 752 с. ISBN 978-5-406-00549-1
3. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов/ В.И. Фролов, Т.М. Курохтина, З.Н. Дымова и др. М.: Дрофа, 2002. – 304 с. ISBN 5-7107-4293-7
4. Степин Б.Д. Неорганическая химия: учебник/ Б.Д. Степин, А.А. Цветков М.: Высш.шк.,1994 – 608 с.: ил. – ISBN 5-06-001740-0
5. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии/ Р.А. Лидин – М.: Просвещение: Учеб. лит., 1997. – 256 с.: ил. –ISBN 5-09-007182-9.
6. http://techn.sstu.ru/Biblioteka/