

Азот, фосфор, мышьяк

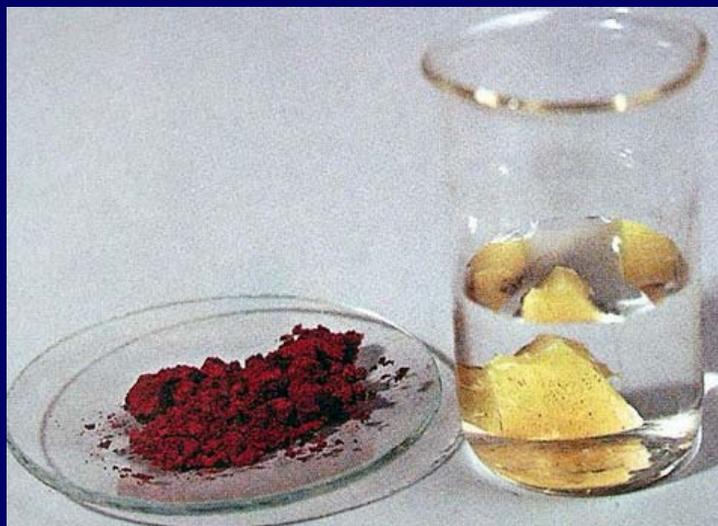
Лекция №10 курса

«Общая и неорганическая химия»

для биоинженеров и биофизиков

Простые вещества VA (15) группы

	N₂	P(бел)	As	Sb	Bi
Температура плавления, °С	-210	44,2	817 (36 атм)	631	272
Температура кипения, °С	-195,8	280	613 (возг)	1635	1560
Радиус атома, пм	52	92	100	141	152



Реакции молекулярного азота

(Энергия связи $\text{N}\equiv\text{N}$ 945 кДж/моль)

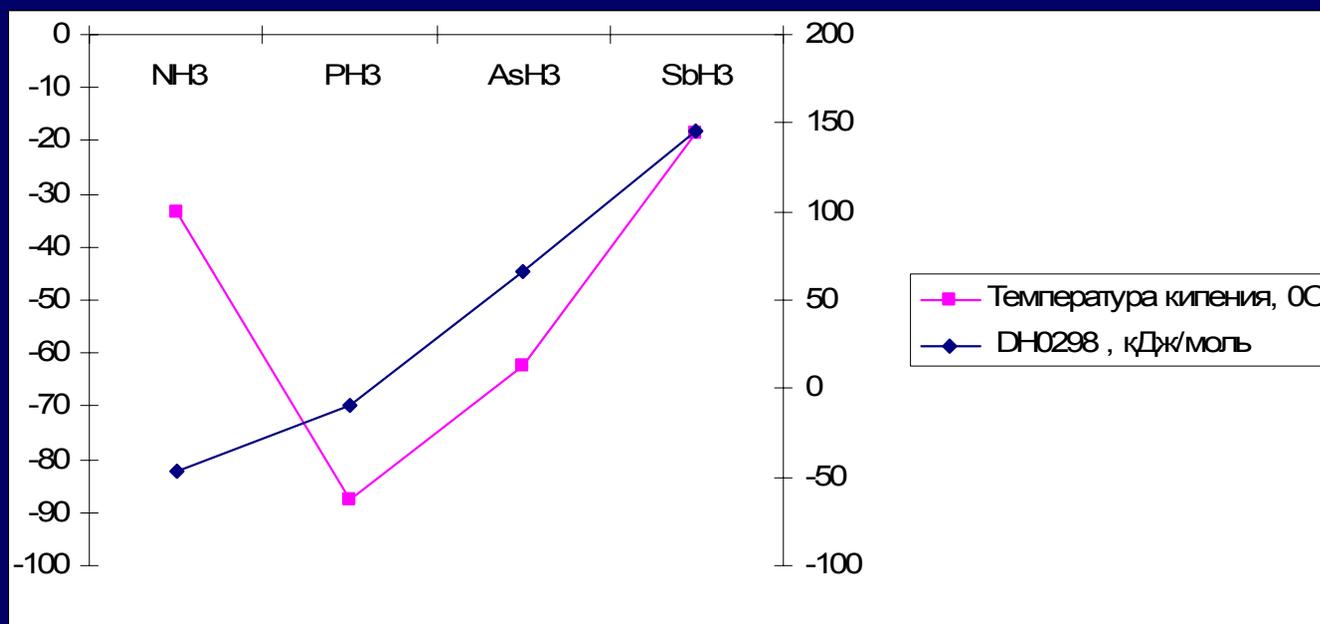


Катализаторы А.Е.Шилова (Ti^{II} , V^{II} , V^{III} , Mo^{III} , W^{III})
давали при 20°C выход аммиака из воздуха до 35%.



Водородные соединения элементов VA группы

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	-77,8	-133,5	-116,3	-88
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	-33,4	-87,5	-62,4	-18,4
ΔH°_{298} , кДж/моль	-46,1	-9,6	66,4	145,1



Аммиак основание:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$



Аммиак как протонный растворитель



Реакция между сильной кислотой и сильным основанием:



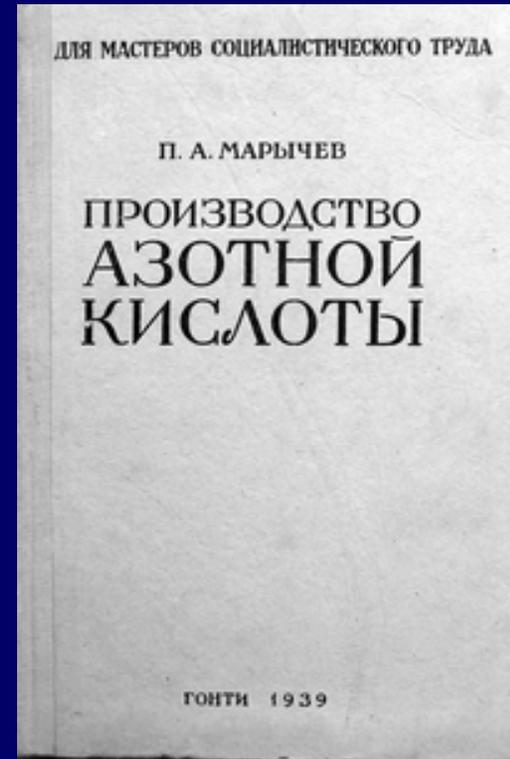
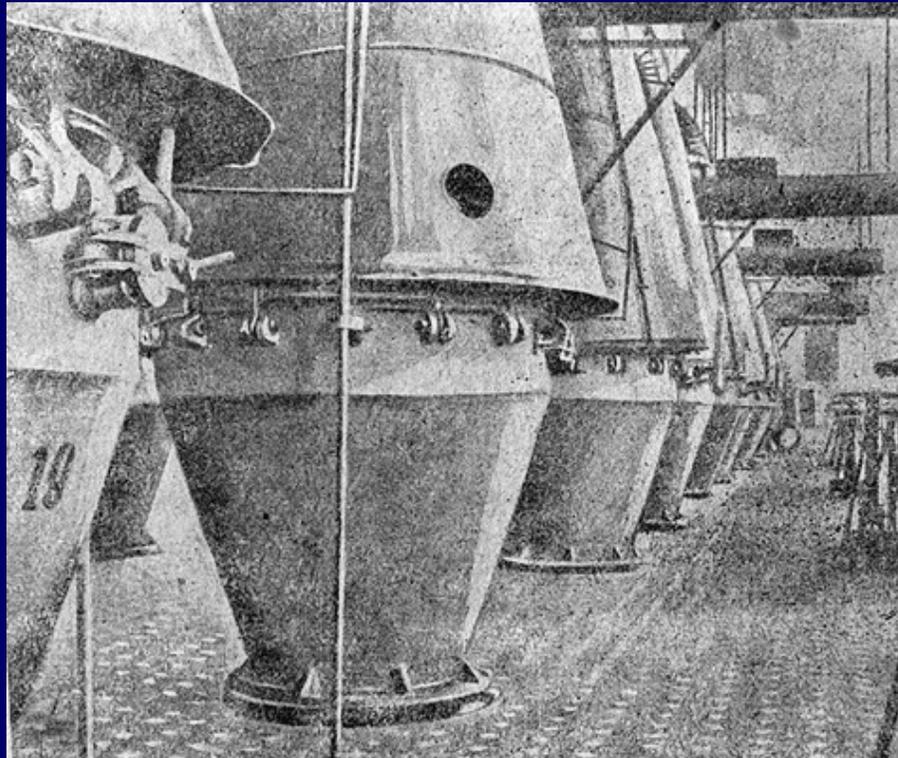
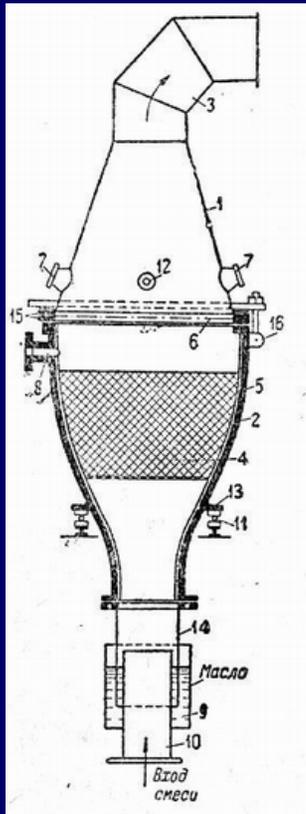
Окисление аммиака:



горение без катализатора



горение на катализаторе (Pt)



Гидразин

N_2H_4 гидразин

$$\Delta H^0_{298} = +56 \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta H^0 = -622 \text{ кДж}$$

Гидразин – слабое двухосновное основание:



$$K_{b1} = 9,3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{b2} = 8,5 \cdot 10^{-15}$$

Топливо РН «Космос-3М»:

Окислитель – 27% раствор тетроксид азота NO_2
в азотной кислоте (АК-27И),

горючее – несимметричный диметилгидразин
(НДМГ) $\text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_3)_3$

Легкая двухступенчатая ракета-носитель (РН)
«Космос-3М» (11К65М)



Кислородные соединения азота (оксиды)

Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
ΔH^0_{298} , кДж/моль	+81,5	+90,4	+86,6	+33,9	+13,3
Формула кислоты	-	-	HNO_2	-	HNO_3
Название кислоты	-	-	азотистая	-	азотная
Название солей	-	-	нитриты	-	нитраты



+150⁰С

-11⁰С

$2 NO_2$

$\leftarrow \rightarrow$

N_2O_4

$\Delta H^0_{298} = -55$ кДж

бурый

бесцветный

Кислородные соединения азота (нитриты)



Получение азотной кислоты



Нитрит натрия в пищевых продуктах



E-249	Нитрит калия
E-250	Нитрит натрия
E-251	Нитрат натрия
E-252**	Нитрат калия

Состав: свинина, говядина, вода, молоко сухое, белок соевый, мука пшеничная, соль, яичный порошок, стабилизатор (пирофосфаты, трифосфаты), специи, сахар, краситель натуральный (рис ферментированный), антиокислитель (аскорбиновая кислота), фиксатор окраски (нитрит натрия). В 100 г. продукта: белок-13,0 г., жир-22,0 г., углеводы-4,6 г., ккал-268,4. Упаковано под вакуумом: хранить при $t=0-6^{\circ}\text{C}$. Годен в течение 15 суток. ЗАО «Микояновский мясокомбинат», т.: 677-05-64, Россия, г. Москва, ул. Талалихина, д.41, www.mikoian.ru

Кислородные соединения азота (нитраты)

Нитраты и азотная кислота проявляют окислительные свойства:

горение без доступа воздуха:



растворение серебра:



При использовании «дымящей» HNO_3 (более 90%):



Реакции HNO_3 с металлами

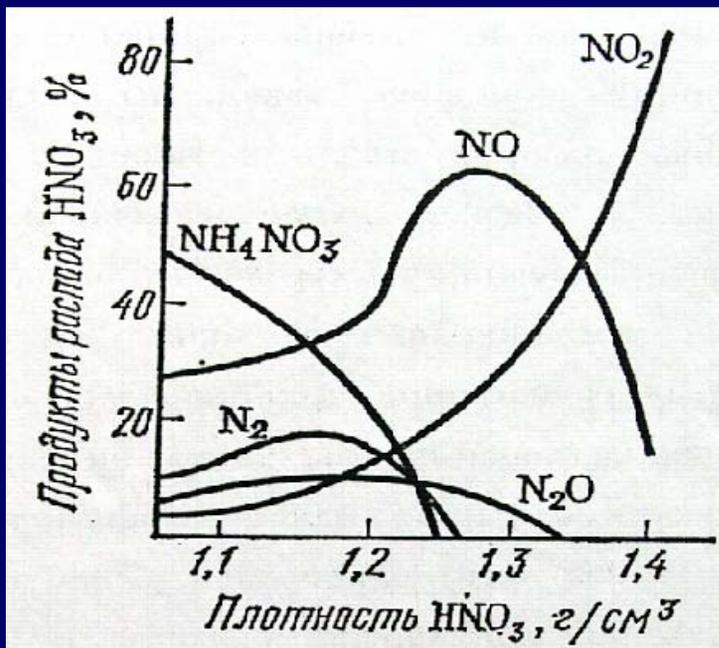
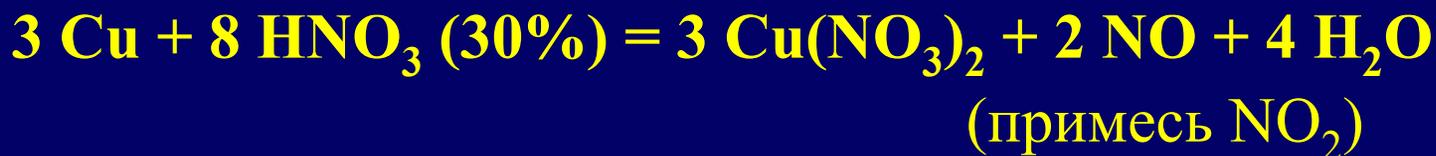


Рис. 159. Влияние концентрации HNO_3 на характер продуктов ее восстановления железом

Ахметов Н. С.

Общая и неорганическая химия: Учеб. для химико-технол. вузов.—2-е изд., перераб. и доп.—М.: Высш. шк., 1988.—640 с., ил.

Нитрат аммония



$$\Delta H^0_{298} = -119 \text{ кДж}$$



$$\Delta H^0_{298} = -37 \text{ кДж}$$



Завод в Оппау после разложения нитрата аммония (Германия, 1921г.)

Кислородные кислоты фосфора

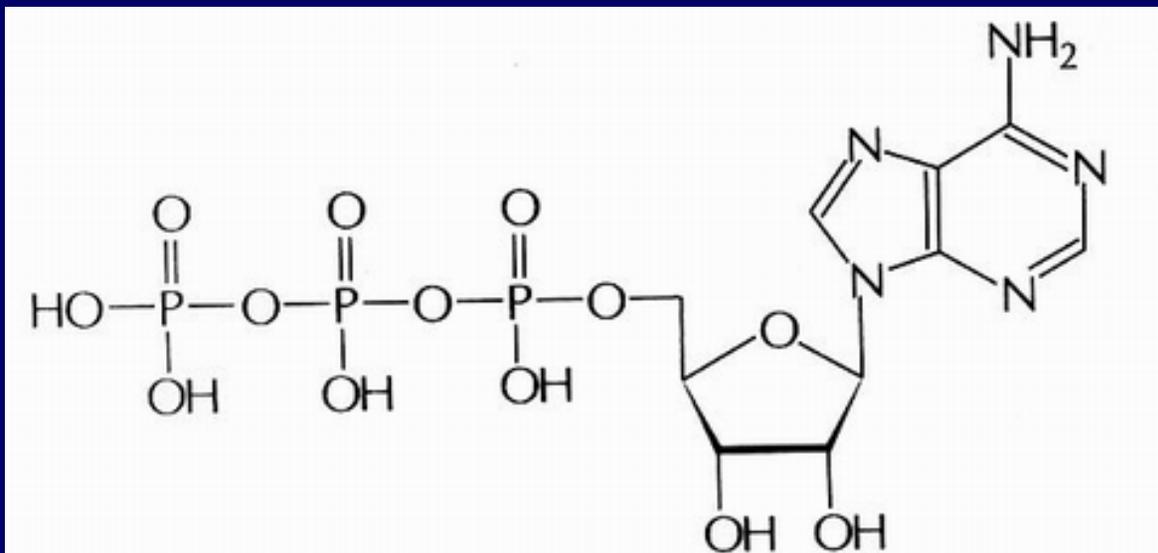
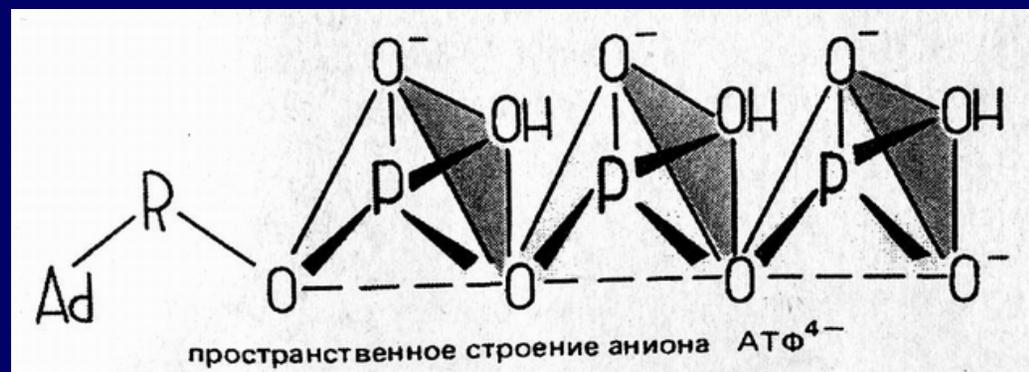
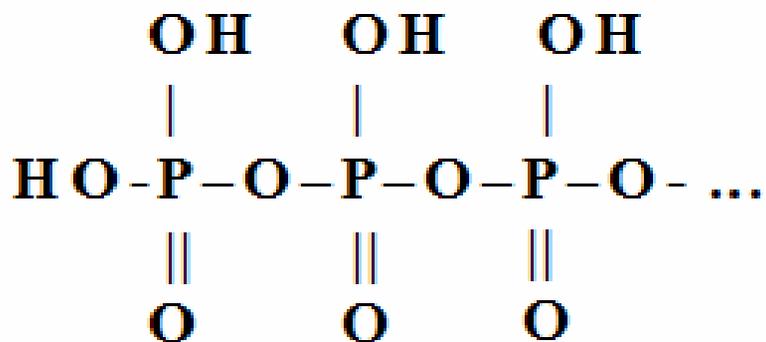
Формула	H_3PO_2	H_3PO_3	H_3PO_4
Степень окисления Р	+1	+3	+5
Осно'вность	1	2	3
Название кислоты	фосфорноватистая	фосфористая	(орто)фосфорная
Название средней соли	гипофосфит	фосфит	фосфат

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 :



Полифосфаты и АТФ

Полифосфаты:



Общая химия. Биофизическая химия.
Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов/
Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. –
2-е изд. – М., 2000

Токсические свойства элементов VA группы

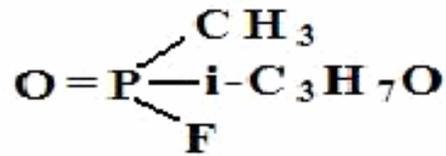
Токсические свойства водородных соединений

	NH_3	N_2H_4	HN_3	PH_3	AsH_3
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	-33,4	113,5	36	-87,8	-62,5
ПДК (8 часов в сутки), $\text{мг}/\text{м}^3$	20	0,1		0,1	0,1
Раздражение глаз и носа, $\text{мг}/\text{м}^3$	0,5	4	0,5	2	-*
Смертельно за 1 - 3 часа, $\text{мг}/\text{м}^3$	700	500	300	10	100

Токсические свойства оксидов азота

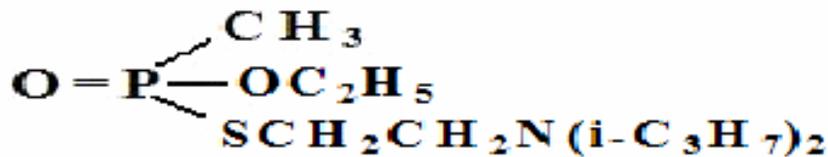
	N_2O	NO	NO_2
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	-89,5	-151,8	20,7
ПДК (8 часов в сутки), $\text{мг}/\text{м}^3$	5	5	5
Раздражение глаз и носа, $\text{мг}/\text{м}^3$	-	76	0,2
Смертельно за 1 - 3 часа, $\text{мг}/\text{м}^3$	-	1000	220

Деактиваторы холинэстеразы



Зарин – изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты (1938).
Смертельная доза при попадании на кожу - 24 мг/кг массы тела.

О-этиловый-S-(N,N-диизопропиламино) этиловый эфир метилфосфоновой кислоты или **VX**:



Смертельно 3 мг на кожу

Дихлофос ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{O}-$; $X = \text{CCl}_2=\text{CHO}-$)
ПДК паров 0,2 мг/м³, LD₅₀ (для крыс) 50 мг/кг

Хлорофос ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{O}-$; $X = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}-$)
ПДК 0,5 мг/м³.

Обнаружение мышьяка

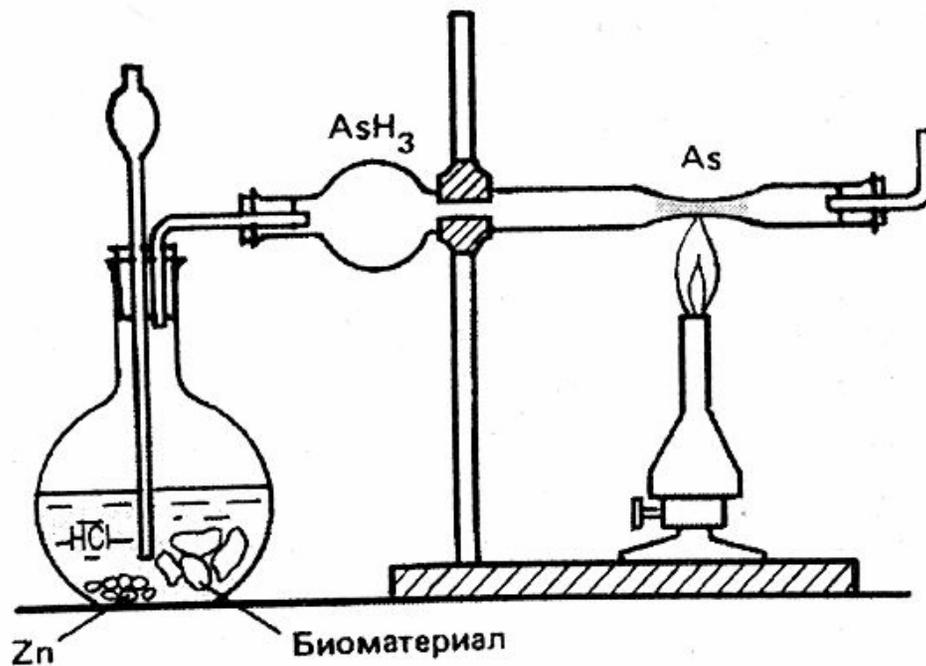
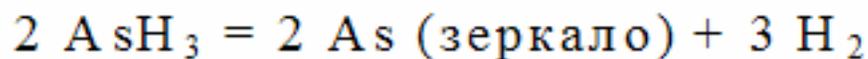
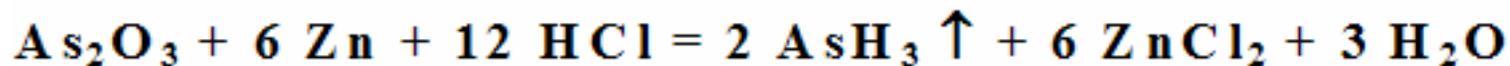
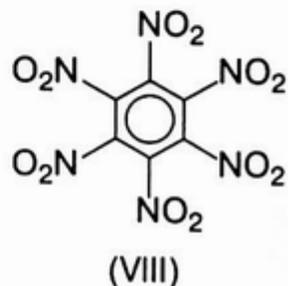
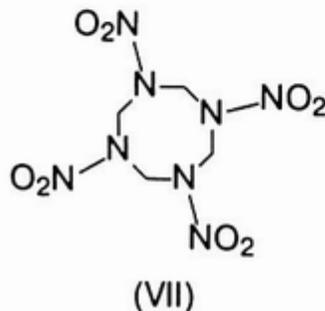
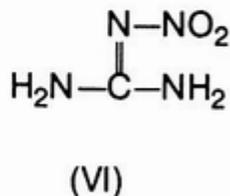
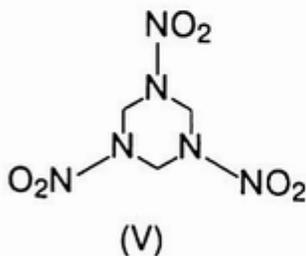
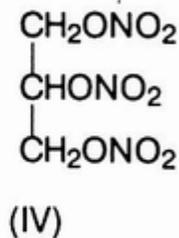
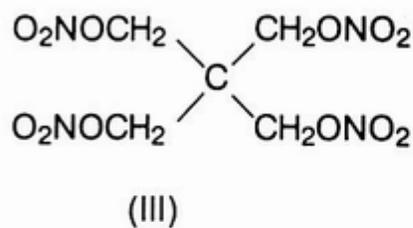
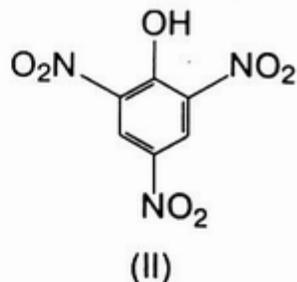
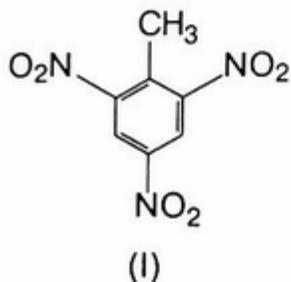


Рис. 8.6. Определение мышьяка в биологическом материале

Реакция Марша, предел обнаружения $7 \cdot 10^{-7}$ г мышьяка

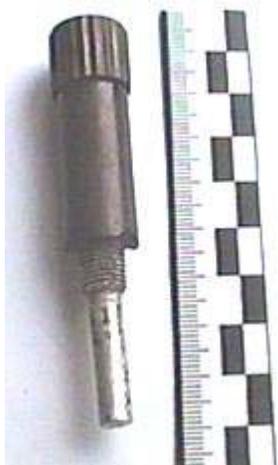


ВВ – соединения азота



В качестве примера можно привести традиционные ВВ, такие, как наиболее широко используемый в военной технике и в народном хозяйстве 2,4,6-тринитротолуол (тротил) (I), 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) (II), тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) (III), тринитрат глицерина (нитроглицерин) (IV), 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадиазоциклогексан (гексоген) (V), нитрогуанидин (VI), а также более мощные и современные 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадиазоциклооктан (октоген) (VII) и гексанитробензол (VIII).

Опасные предметы с соединениями азота (ВВ)



Круговорот азота в природе

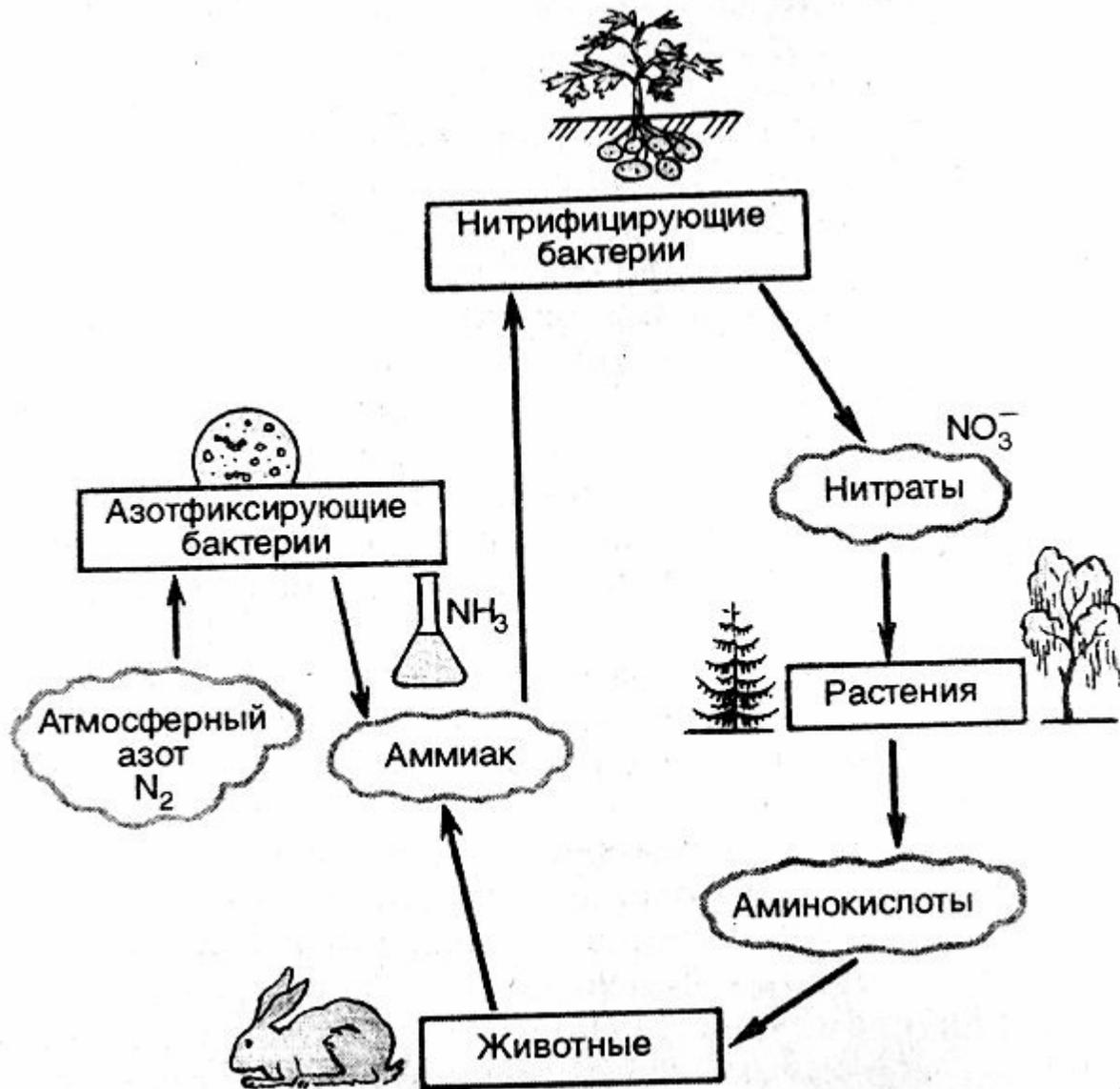
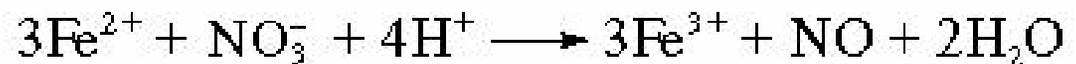
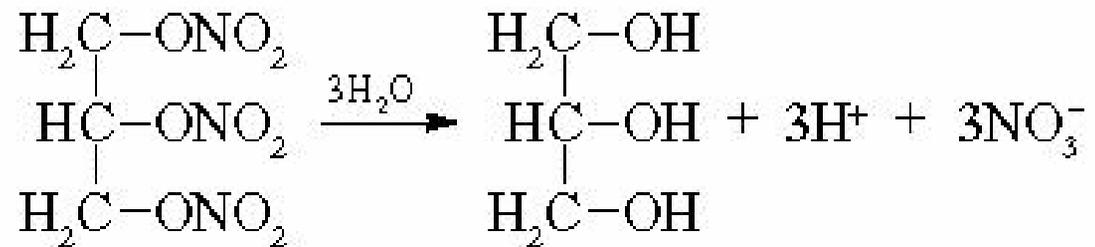
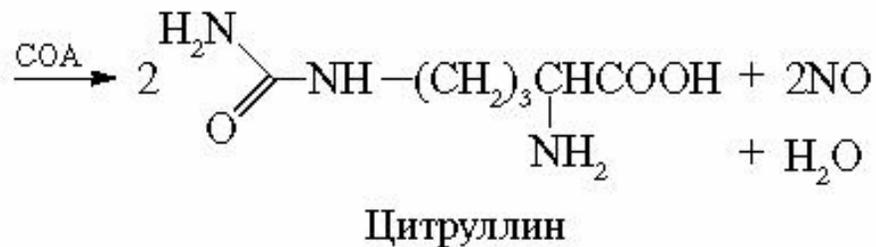
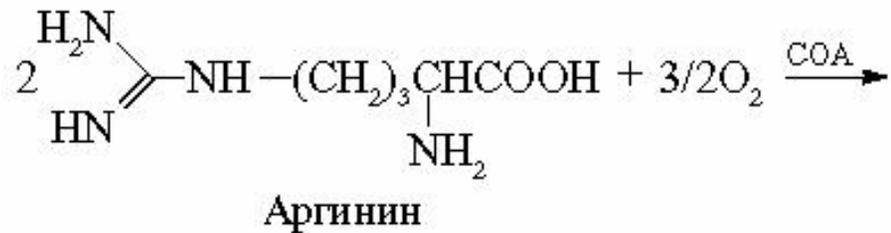


Рис. 8.5. Круговорот азота в природе

Информон NO. Источники NO в организме



Зеленин К.Н. Оксид азота (II):

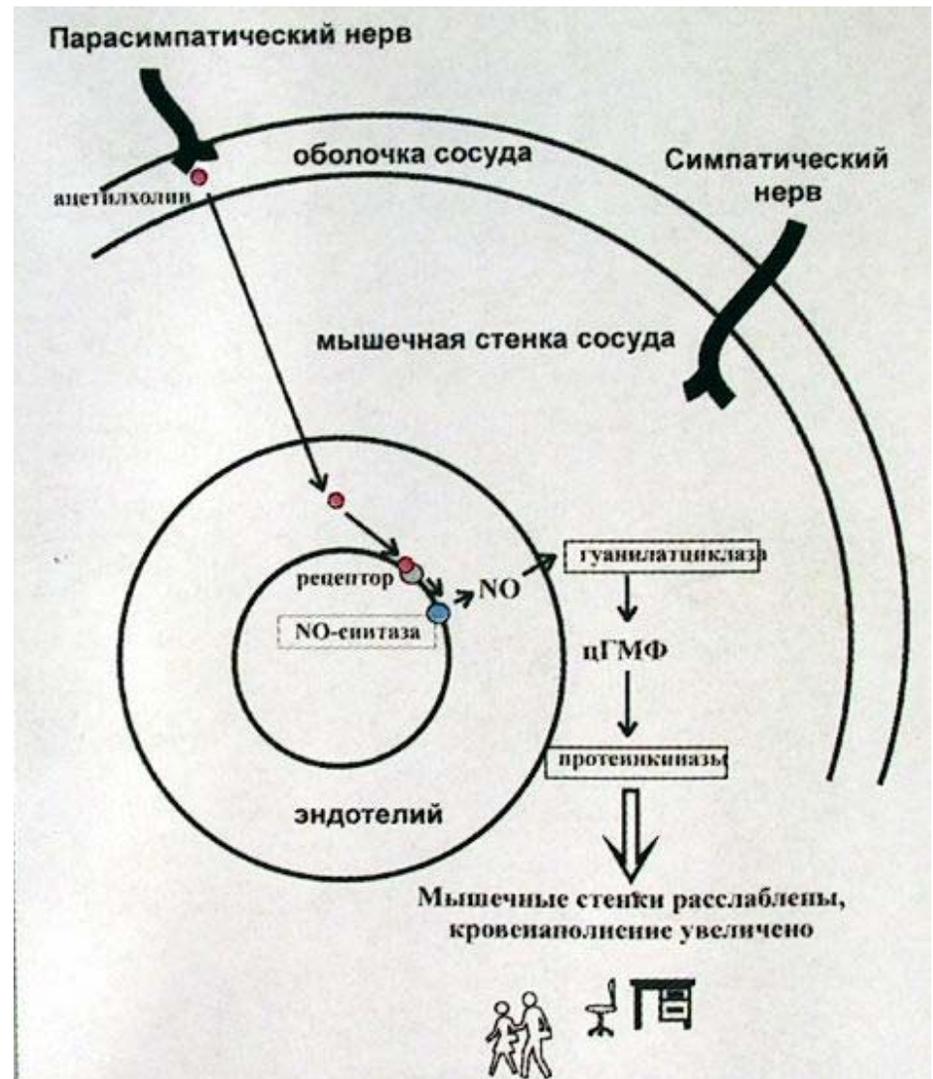
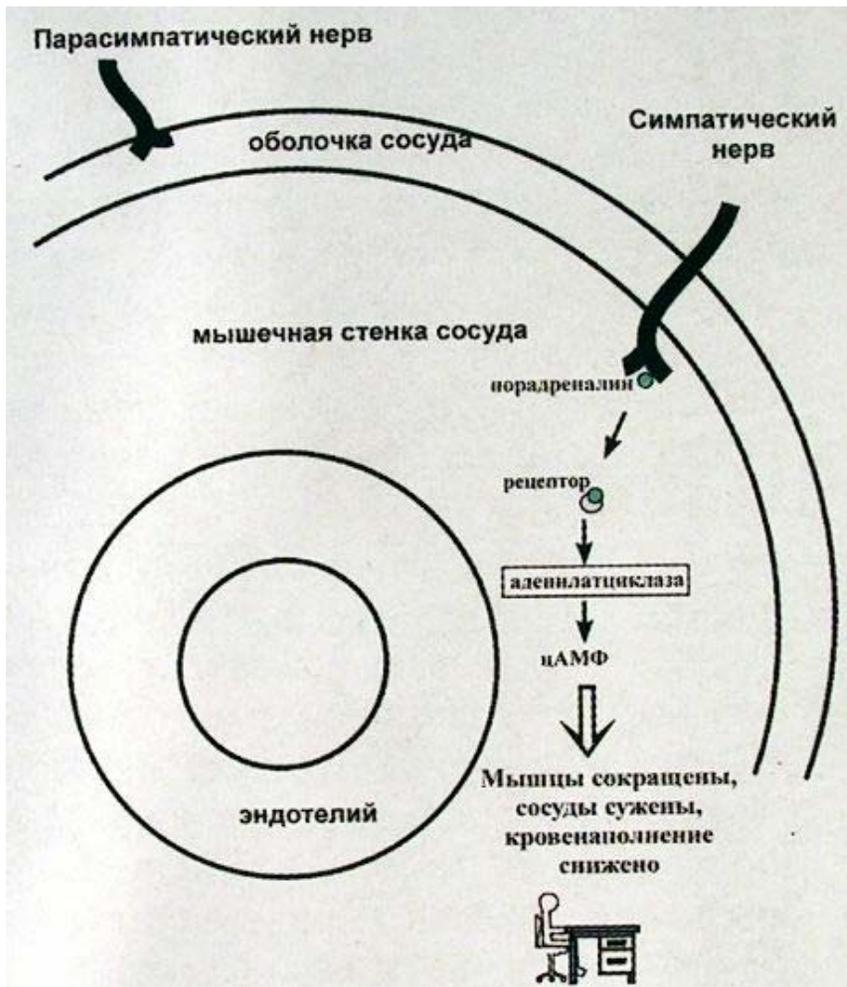
новые возможности давно известной молекулы /

Соросовский образовательный журнал, № 10, 1997, с.105-110

Стенка артериолы: естественный процесс

цАМФ – циклический аденозинмонофосфат (из АТФ)

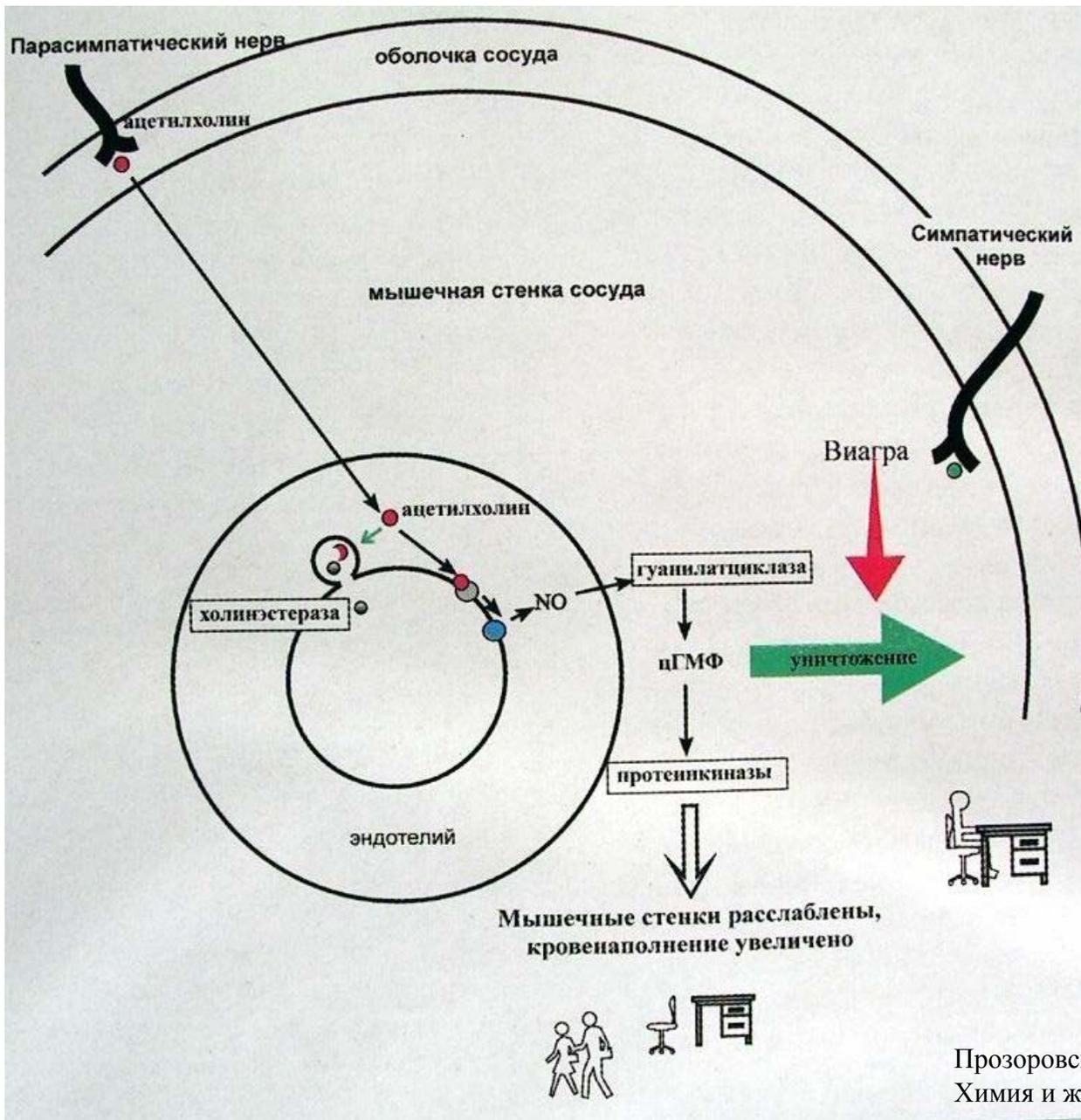
цГМФ – циклический гуанозинмонофосфат (из ГТФ)



Прозоровский В.Б. Лауреаты и виагра

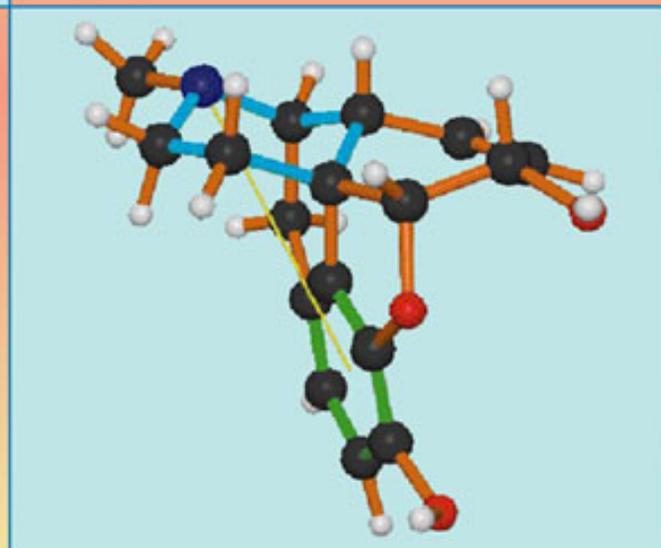
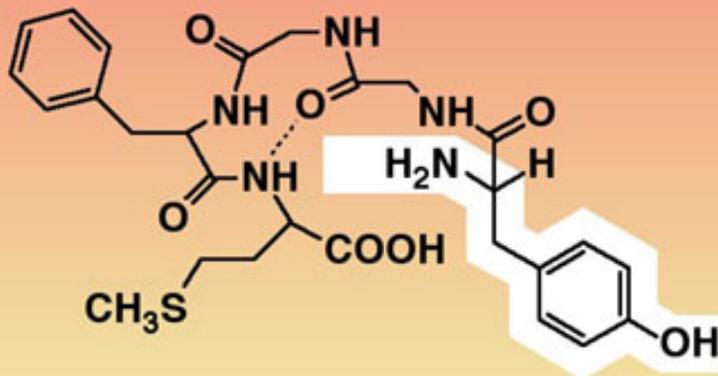
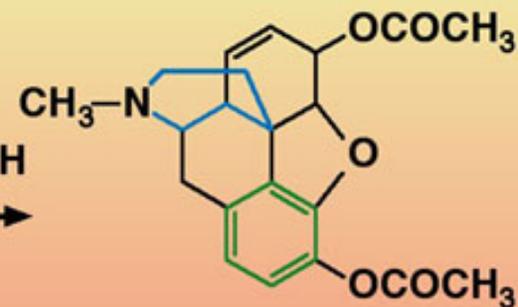
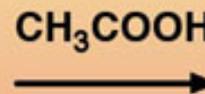
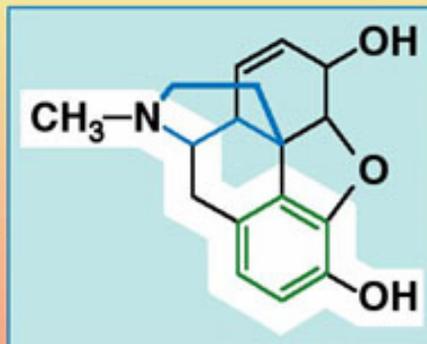
Химия и жизнь – XXI век, № 2, 2000, с.19-21

Стенка артериолы: действие «Виагры»

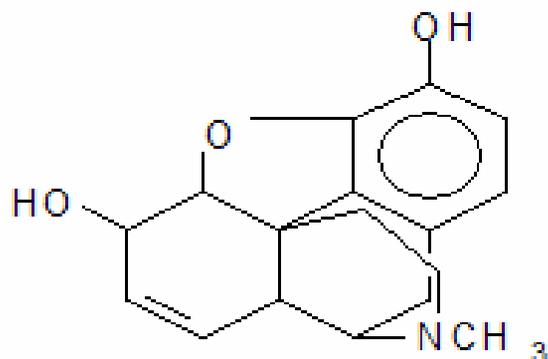


ПсАВ, содержащие трехвалентный азот.

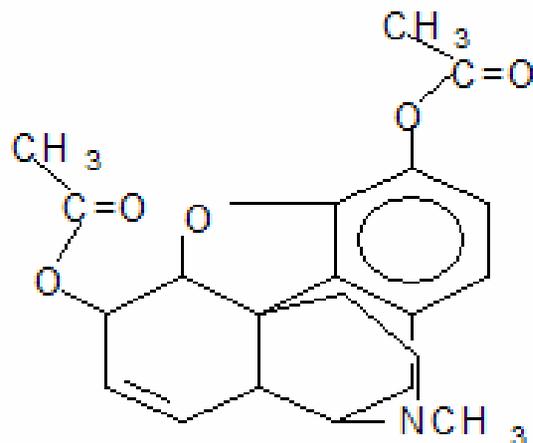
Морфин как аналог метэнкефалина (Tyr-Gly-Gly-Phe-Met)



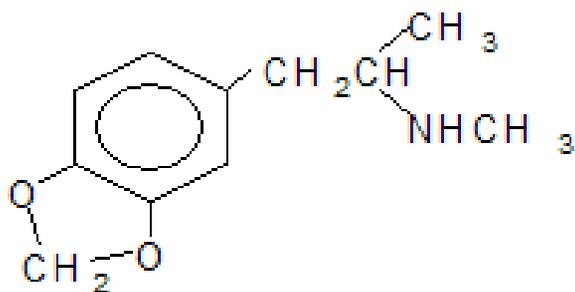
ПсАВ, содержащие трехвалентный азот



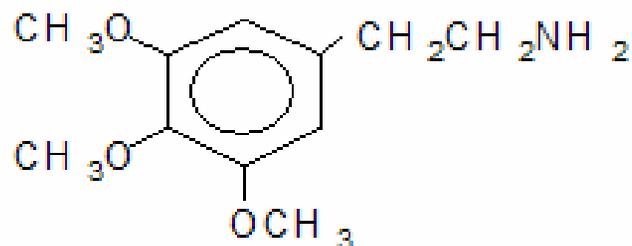
Морфин



Героин (диацетилморфин)

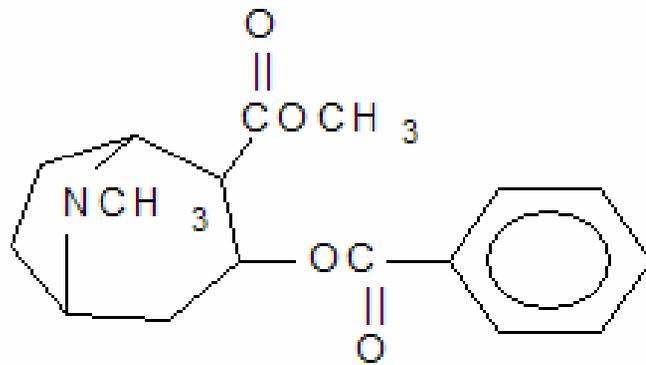


3,4-метилендиоксиметамфетамин
(МДМА, "Экстази", "Адам")

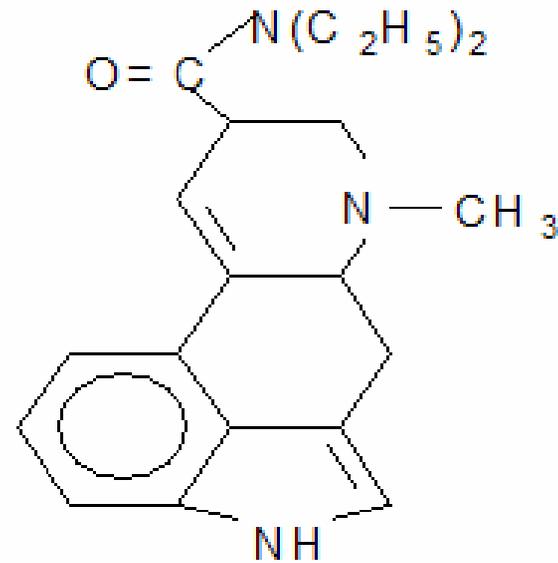


3,4,5-триметоксифенэтиламин
(мескалин, действующее вещество пейотля)

ПсАВ, содержащие трехвалентный азот



Кокаин



Диэтиламид d-лизергиновой кислоты
(ЛСД-25, жаргонное "кислота")

**В лекции использованы модели
из эл. учебника «1С: Репетитор. Химия»**

