

Соли аммония

Жизнь учит только тех, кто её изучает.

В. Ключевский

Соли аммония

- **Беседа**

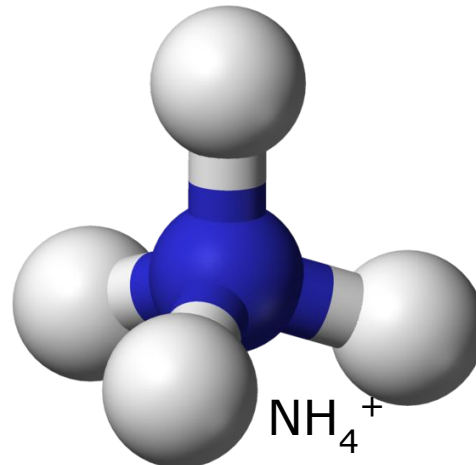
- **1.** Какие типы солей вам известны?

- **2.** Каков тип химической связи в солях?

Исходя из этого, какие свойства характерны для солей?

Соли аммония

- **1. Соли аммония. Физические и химические свойства: взаимодействие со щелочами, солями, разложение при нагревании, гидролиз**
- **Соли аммония** – соли, содержащие одновалентный ион аммония NH_4^+ ; по строению, цвету и другим свойствам они имеют много сходства с соответствующими солями калия (соли аммония и калия изоструктурны, поскольку ионы NH_4^+ и K^+ имеют очень близкие радиусы).
- Отличительной особенностью солей аммония по сравнению с солями ЩЭ является их низкая термическая устойчивость и летучесть ряда солей.
- Все соли аммония являются ионными соединениями, в большинстве растворимы в воде, сильные электролиты.



Соли аммония

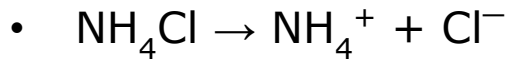
Продукты термической диссоциации солей аммония

Соль	Температура разложения, °С	Продукты реакции
NH_4NO_3	240	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
NH_4NO_2	70	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
NH_4MnO_4	110	$\text{N}_2 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	235	$\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3$
$\text{NH}_4\text{HSO}_4^*$	200	$\text{N}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	155	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	250	$\text{NH}_3 + \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	58	$\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
NH_4HCO_3	60	$\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
NH_4N_3	160	$\text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	170	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	180	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
NH_4ClO_3	102	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
NH_4Cl	340	$\text{NH}_3 + \text{HCl}$

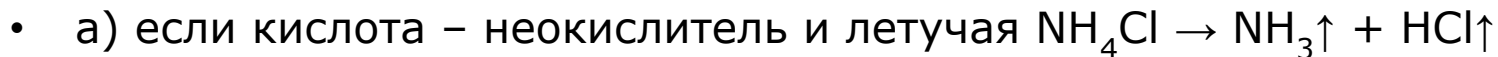
Соли аммония

- **Химические свойства солей аммония**

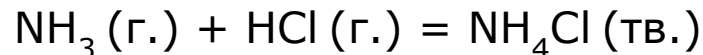
- **1. Сильные электролиты** (диссоциируют в водных растворах):



- **2. Разложение при нагревании:**



- При повышенной температуре хлорид аммония обратимо диссоциирует: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$, давая летучие продукты NH_3 и HCl , которые, покинув зону высоких температур, вновь взаимодействуют с образованием NH_4Cl . Таким образом, хотя NH_4Cl сублимируется и это легко показать экспериментально, возгонка NH_4Cl не является собственно возгонкой – это обратимая химическая реакция разложения и синтеза. Так же, как NH_4Cl , ведут себя аммонийные соли других галогеноводородных кислот. Их термическая устойчивость уменьшается от иодида к фториду.
- Можно продемонстрировать, как легко хлорид аммония образуется из газовой фазы. В одну фарфоровую чашечку наливают раствор NH_3 , в другую – $\text{HCl}_{\text{конц}}$. Помещают чашечки с растворами под стеклянный колпак. В другом опыте наполняют один цилиндр газообразным NH_3 , другой – газообразным HCl и соединяют их отверстиями. В обоих случаях образуется интенсивный белый «дым» NH_4Cl , а на стенках стеклянного колпака и цилиндров видны сростки кристаллов. Цилиндры «прирастают» друг к другу пришлифованными краями, так как в результате взаимодействия



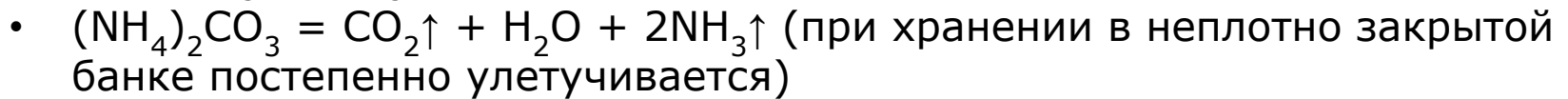
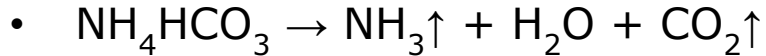
в реакционном пространстве возникает вакуум.

Соли аммония



Соли аммония

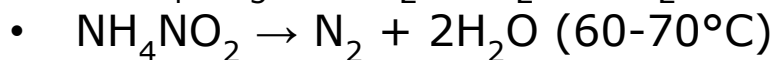
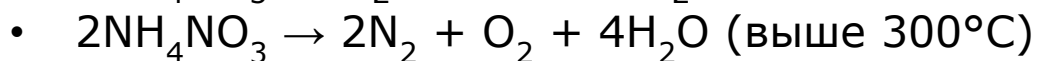
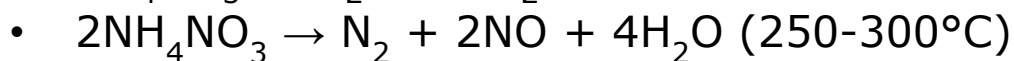
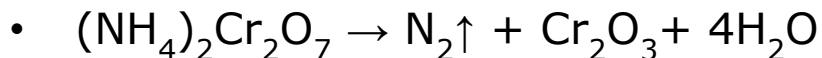
- **Химические свойства солей аммония**



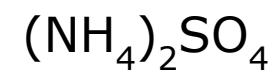
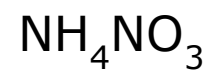
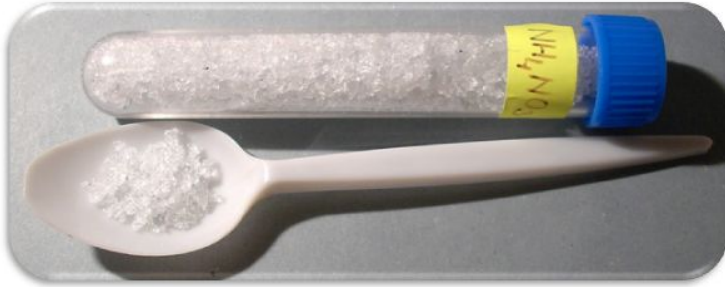
- если кислота – неокислитель нелетучая



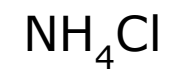
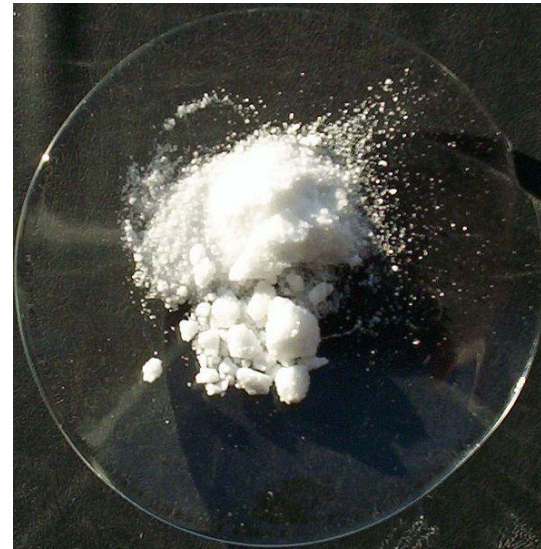
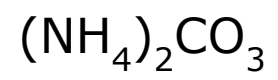
- б) если анион проявляет окислительные свойства, соли кислот-окислителей претерпевают внутримолекулярное окисление-восстановление, либо диспропорционируют

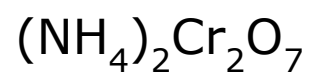


Соли аммония



Соли аммония

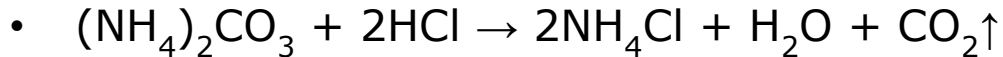




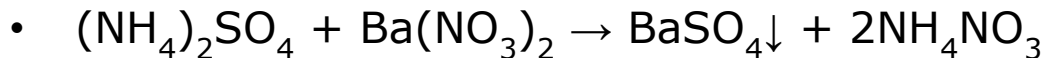
Соли аммония

- **Химические свойства солей аммония**

- **3. Реакция с кислотами (реакция обмена):**

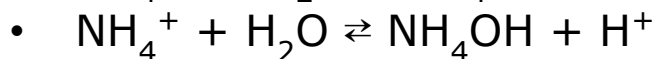
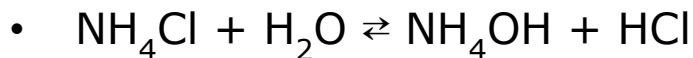


- **4. Реакция с солями (реакция обмена):**

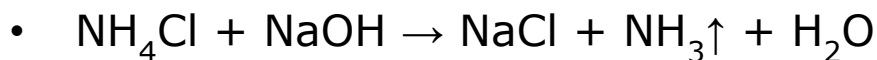


- **5. Соли аммония подвергаются гидролизу** (как соль слабого основания и сильной кислоты) — среда кислая: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, поэтому растворы солей сильных кислот имеют кислую реакцию

(рН 1 М раствора NH_4Cl равен 4,7).



- **6. При нагревании со щелочами** выделяют аммиак (качественная реакция на ион аммония)

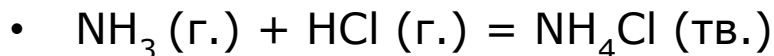


Соли аммония

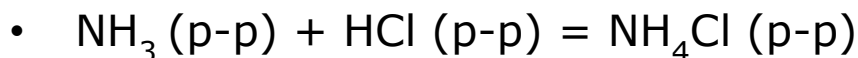
- **2. Получение солей аммония**

- **Лабораторные методы**

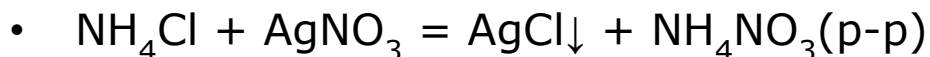
- 1. Взаимодействие аммиака с кислотами:



- С образованием хлорида аммония в газовой фазе химики сталкиваются особенно часто. Если в химической лаборатории недостаточно хорошо работают вытяжные устройства, часто вся химическая посуда и аппаратура бывает покрыта слоем NH_4Cl . Хотя NH_4Cl летуч, не это его свойство объясняет присутствие NH_4Cl в атмосфере химических лабораторий, а взаимодействие паров HCl и NH_3 , образующих NH_4Cl , кристаллизующийся на любой твердой поверхности.



- 2. Реакции обмена



- **Промышленные методы**

- Совпадают с лабораторными, однако есть и уникальные методы.

- **Получение хлорида аммония:** пропускание оксида углерода (IV) через раствор аммиака и хлорида натрия.



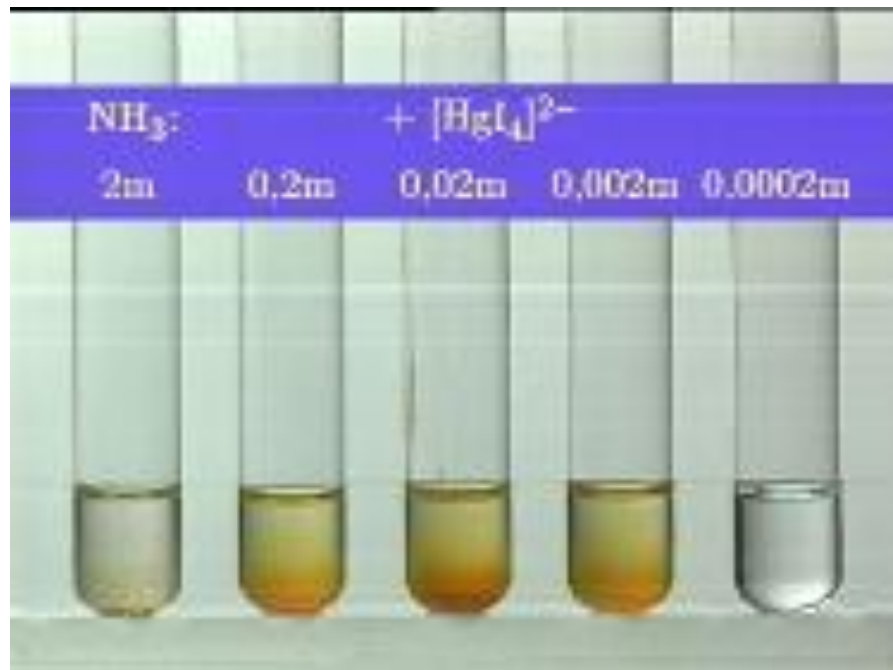
Соли аммония

3. Качественная реакция на ион аммония

- Действие щелочей. Поместите в пробирку 2-3 капли раствора соли аммония, добавьте несколько капель раствора сильного основания (KOH, NaOH) и подогрейте содержимое пробирки.
- Щелочи разлагают соли аммония с выделением аммиака:
- $$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$$
- Выделяющийся аммиак может быть обнаружен:
- По запаху.
- По посинению красной лакмусовой или по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумаги, смоченных дистиллированной водой и внесенных в пары. При этом бумажку следует держать над пробиркой, не касаясь стекла во избежание попадания щелочи на нее.
- По образованию «дыма» хлорида аммония при поднесении к отверстию пробирки стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.
- По почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата ртути(I).
- Реакция очень чувствительна. Условия проведения реакции.
- 1. Реакцию проводят в щелочной среде, лучше всего при $\text{pH} > 9$.
- 2. Вместо NaOH или KOH для реакции можно взять Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 и другие соединения, реагирующие с водой с образованием свободных ионов гидроксила (CaO, MgO и др.).
- 3. Для интенсивного выделения паров аммиака раствор нужно нагревать до 100°C .
-

Соли аммония

- **3. Качественная реакция на ион аммония**
- Действие реактива Несслера $K_2[HgI_4] + KOH$.
- Прибавьте к капле разбавленного раствора соли аммония 1-2 капли раствора реактива.
- В присутствии NH_4^+ или NH_3 образуется характерный желто-бурый осадок; при наличии следов NH_3 раствор окрашивается в желтый цвет:
- $NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 2OH^- \rightarrow [I-Hg-NH_2-I-Hg]I \downarrow + 5I^- + 2H_2O$



Соли аммония

- **Применение солей аммония**
- Нитрат аммония (аммиачная селитра) NH_4NO_3 применяют как азотное удобрение и для изготовления взрывчатых веществ – аммонитов;
- Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – как дешёвое азотное удобрение;
- Гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 и карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – в пищевой промышленности при производстве мучных кондитерских изделий в качестве химического разрыхлителя, при крашении тканей, в производстве витаминов, в медицине;
- Хлорид аммония (нашатырь) NH_4Cl – в гальванических элементах (сухих батареях), при пайке и лужении, в текстильной промышленности, как удобрение, в ветеринарии.

Соли аммония

- Хлорид аммония в виде минеральных образований (нашатырь) встречается в природе



Соли аммония

- **5. Аммиачная селитра как удобрение и окислитель**
- **Нитрат аммония** (аммонийная (аммиачная) селитра) – химическое соединение NH_4NO_3 , соль азотной кислоты. Впервые получена Глаубером в 1659 году. Используется в качестве компонента взрывчатых веществ и как азотное удобрение. Кристаллическое вещество белого цвета. Температура плавления $169,6^\circ\text{C}$, при нагреве выше этой температуры начинается постепенное разложение вещества, а при температуре 210°C происходит полное разложение. Температура кипения при пониженном давлении – 235°C . При растворении происходит сильное поглощение тепла (аналогично нитрату калия), что значительно замедляет растворение. Поэтому для приготовления насыщенных растворов нитрата аммония применяется нагревание, при этом твёрдое вещество засыпается небольшими порциями.
- Также соль растворима в аммиаке, пиридине, метаноле, этаноле.

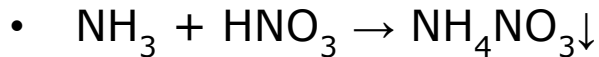
Соли аммония

- **5. Аммиачная селитра как удобрение и окислитель**

- **Методы получения**

- **Основной метод**

- В промышленном производстве используется безводный аммиак и концентрированная азотная кислота:



- Реакция протекает бурно с выделением большого количества тепла. Проведение такого процесса в кустарных условиях крайне опасно (хотя в условиях большого разбавления водой нитрат аммония может быть легко получен). После образования раствора, обычно с концентрацией 83%, лишняя вода выпаривается до состояния расплава, в котором содержание нитрата аммония составляет 95-99,5% в зависимости от сорта готового продукта. Для использования в качестве удобрения расплав гранулируется в распылительных аппаратах, сушится, охлаждается и покрывается составами для предотвращения слеживания. Цвет гранул варьируется от белого до бесцветного. Нитрат аммония для применения в химии обычно обезвоживается, так как он очень гигроскопичен и процентное количество воды в нём получить практически невозможно.

Соли аммония

- **5. Аммиачная селитра как удобрение и окислитель**
- **Методы получения**
- **Метод Габера**
- По способу Габера из азота и водорода синтезируется аммиак, часть которого окисляется до азотной кислоты и реагирует с аммиаком, в результате чего образуется нитрат аммония:
- $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ при давлении, высокой температуре и катализаторе
- $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$
-

Соли аммония

- **Нитрофосфатный метод получения нитрата аммония:**
- Этот способ так же известен как способ Одда, названный так в честь норвежского города, в котором был разработан этот процесс. Он применяется непосредственно для получения азотных и азотно-фосфорных удобрений из широко доступного природного сырья. При этом протекают следующие процессы:
- Природный фосфат кальция (апатит) растворяют в азотной кислоте:
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{HNO}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$.
- Полученную смесь охлаждают до 0°C , при этом нитрат кальция кристаллизуется в виде тетрагидрата – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и его отделяют от фосфорной кислоты.
- На полученный нитрат кальция и не удалённую фосфорную кислоту действуют аммиаком, и в итоге получают нитрат аммония:
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaHPO}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.
-

Соли аммония

- **5. Аммиачная селитра как удобрение и окислитель**
- **Химические свойства**
- Термическое разложение нитрата аммония может происходить по-разному, в зависимости от температуры:
- Температура ниже 200°C:
- $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
- Температура выше 350°C, или детонация:
- $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
-

Соли аммония

- **5. Аммиачная селитра как удобрение и окислитель**

- **Применение**

- **Удобрения**

- Бóльшая часть нитрата аммония используется либо непосредственно как хорошее азотное удобрение, либо как полупродукт для получения прочих удобрений. Для предотвращения создания взрывчатых веществ на основе нитрата аммония в удобрения, доступные в широкой продаже, добавляют компоненты, снижающие взрывоопасность и детонационные свойства чистого нитрата аммония, такие как мел (карбонат кальция).
- В Австралии, Китае, Афганистане, Ирландии и некоторых других странах свободная продажа нитрата аммония даже в виде удобрений запрещена или ограничена. После террористического акта в Оклахома-Сити ограничения на продажу и хранение нитрата аммония были введены в некоторых штатах США.

Соли аммония

- **5. Аммиачная селитра как удобрение и окислитель**

- **Применение**

- **Взрывчатые вещества**

- Наиболее широко в промышленности и горном деле применяются смеси аммиачной селитры с различными видами углеводородных горючих материалов, других взрывчатых веществ, а также многокомпонентные смеси:
- составы типа аммиачная селитра/дизельное топливо (АСДТ)
- жидкая смесь аммиачная селитра/гидразин (Астролит)
- водонаполненные промышленные взрывчатые вещества (Акванал, Акванит и др.)
- смеси с другими взрывчатыми веществами (Аммонит, Детонит и др.)
- смесь с алюминиевой пудрой (аммонал)
- Аммиачная селитра отличается большой гигроскопичностью, поэтому в качестве взрывчатого вещества не используется, так как в сыром виде взрывчатые свойства утрачиваются.

Соли аммония

- **5. Аммиачная селитра как удобрение и окислитель**
- **Безопасный состав**
- В 2013 г. сотрудники Sandia National Laboratories объявили о разработке безопасного и эффективного состава на основе смеси нитрата аммония с сульфатом железа, который не может быть использован для создания на его основе взрывчатых веществ. При разложении состава ион SO_4^{2-} связывается с ионом аммония, а ион железа – с нитрат-ионом, что предотвращает взрыв. Введение в состав удобрения сульфата железа может улучшить и технологические характеристики удобрения, особенно на закисленных почвах. Авторы отказались от защиты формулы удобрения патентом с тем, чтобы этот состав мог получить быстрое распространение в регионах с высокой террористической опасностью.
-

Соли аммония

- **Домашнее задание**
- **1.** Повторить §16