Общая и неорганическая химия. Лекция 21

Общая характеристика элементов VA-группы. Азот

Элементы VA-группы

Элемент	N	P	As	Sb	Bi
z	7	15	33	51	83
A_r	14,007	30,97	74,92	121,75	208,98
X	3,07	2,32	2,11	1,82	1,67

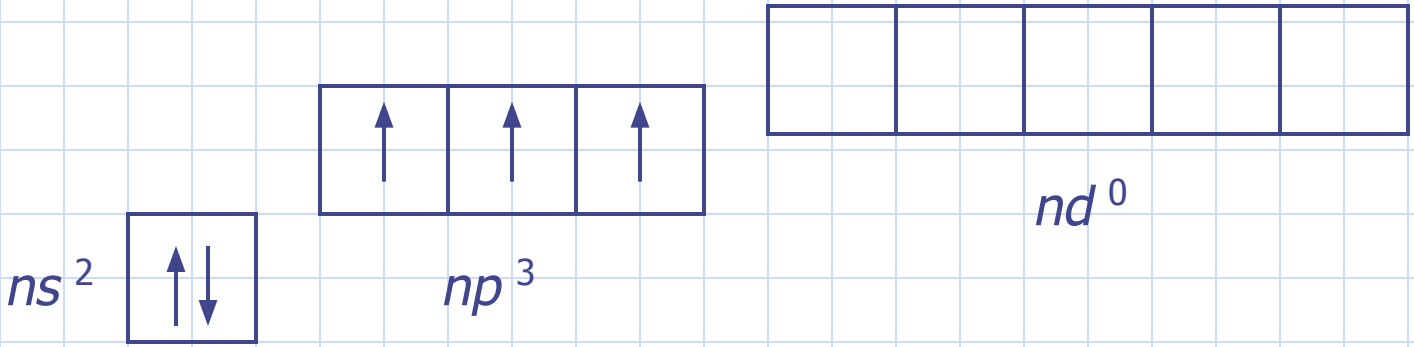
Неметаллы

Амфотерные элементы

Элементы VA-группы

- Общая электронная формула:

  [...] $ns^2\,(n-1)d^{10}np^3$



- Валентные возможности:

  N – 3, 4; P, As, Sb, Bi – 3 ÷ 6

- Степени окисления: –III, 0, +III, +V

Простые в-ва $N_{2(г)}$ $P_{4(т)}$ $As_{(т)}$ $Sb_{(т)}$ $Bi_{(т)}$

Рост металличности

- $N_2 + HNO_{3(конц)} \neq$
- P_4
- As

$+ HNO_{3(конц)} \rightarrow H_3P^{V}O_4 + NO_2 + H_2O$

$H_3As^{V}O_4$

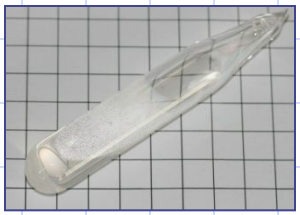
- Sb

$+ HNO_{3(разб)} \rightarrow Sb_2^{III}O_3 \cdot n\,H_2O + \ldots$

$+ HNO_{3(конц)} \rightarrow Sb_2^{V}O_5 \cdot n\,H_2O$

- $Bi + HNO_{3(разб,\ конц)} \rightarrow Bi^{III}(NO_3)_3 + \ldots$

Мышьяк



Фосфор

Сурьма

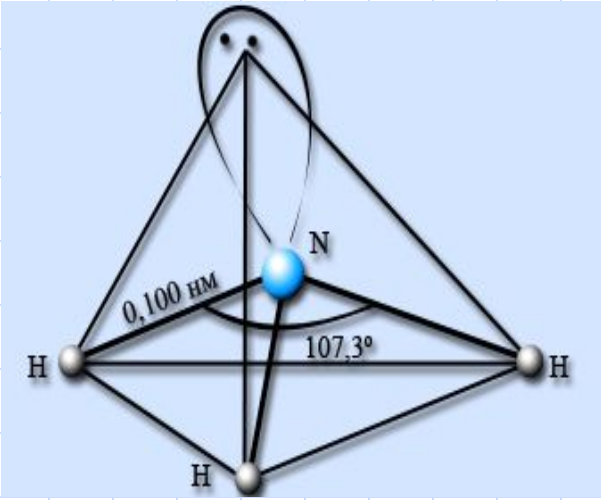
Висмут

Водородные соединения

Устойчивость убывает

- NH_3 – уст.
- PH_3 – неуст.
- AsH_3 –
- SbH_3 –
- (BiH_3)

очень неуст.



$ЭH_4^+ + H_2O$ □ $ЭH_3 + H_3O^+$

$NH_4^+ + H_2O$ □ $NH_3 + H_3O^+$ $K_к \approx 10^{-10}$

$PH_4^+ + H_2O$ □ $PH_3 + H_3O^+$

$AsH_4^+ + H_2O \rightarrow AsH_3 + H_3O^+$

Водородные соединения

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
т. пл., °C	–77,75	–133,8	–116,92	–94,2
т. кип., °C	–33,4	–87,42	–62,47	–18,4

Аномалии свойств аммиака: водородные связи

$NH_3 \cdots NH_3 \cdots NH_3 \cdots$

Гидроксиды, кислоты

Рост основности, уменьшение кислотности

	$Э^{+III}$	$Э^{+V}$
• N	HNO_2	HNO_3 Сильная кислота
• P	$H_2(PHO_3)$	H_3PO_4, $(HPO_3)_x$
• As	H_3AsO_3	H_3AsO_4
• Sb	$Sb_2O_3 \cdot n\,H_2O$	$Sb_2O_5 \cdot n\,H_2O$
• Bi	$Bi(OH)_3$, $BiO(OH)$	

Слабые кислоты

Слабые кислоты

Амфотерный гидроксид

$Sb(NO_3)_3$ $K[Sb(OH)_4]$

$H[Sb(OH)_6](p)$

Сильная кислота

Основный гидроксид

Оксиды

$Э_2O_3$	$Э_2O_5$
$N_2O_{3(г, ж)}$ неуст	$N_2O_{5(г, ж, т)}$ неуст
$P_4O_{6(т)}$	$P_4O_{10(т)}$
$As_4O_{6(т)}$	$As_2O_{5(т)}$
	$Sb_2O_{5(т)}$
$Sb_2O_{3(т)}$	
$Bi_2O_{3(т)}$	~~Bi_2O_5~~

Кислотные

Кислотные

Амфотерные

Степени окисления

- Ст.ок. +V: P, As, Sb

N(+V), Bi(+V) – сильные окислители

- Ст.ок. +III: P, As, Sb, Bi

N(+III) – активный окислитель и восстановитель

- Ст.ок. 0: N

Распространение в природе

12. P – 0,09 масс.%
16. N – 0,03 масс.%
47. As – $5 \cdot 10^{-4}$ масс.%
62. Sb – $5 \cdot 10^{-5}$ масс.%
66. Bi – $1 \cdot 10^{-5}$ масс.%

Азот атмосферы N_2 (самородный)

Азот, фосфор

- *Нитратин* (чилийская селитра) $NaNO_3$
- *Нитрокалит* (индийская селитра) KNO_3
- *Нашатырь* NH_4Cl

Нитратин

Нашатырь

Фосфорит

Фторапатит

- *Апатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl,OH,F)_2$
- *Фосфорит* $Ca_3(PO_4)_2$
- *Фторапатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$

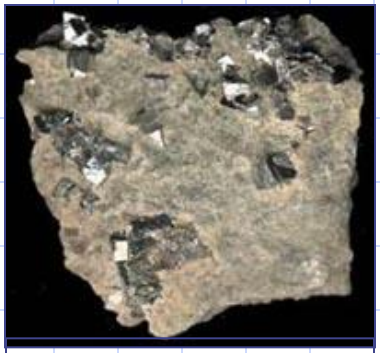
Апатит

Мышьяк, сурьма, висмут

Антимонит (стибин)

Аурипигмент

Реальгар



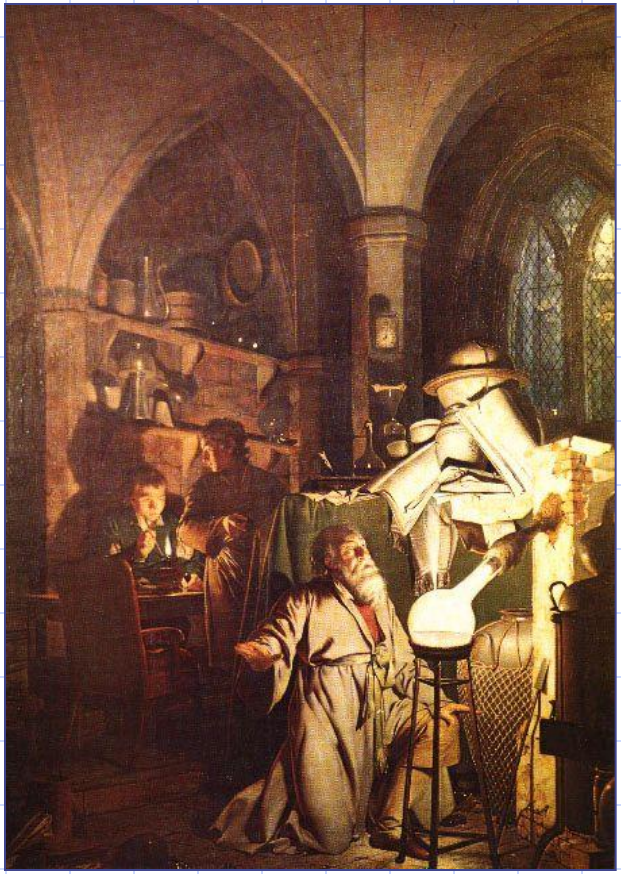
Арсенопирит

- *Реальгар* As_4S_4
- *Аурипигмент* As_2S_3
- *Арсенопирит* FeAsS
- *Тетраэдрит* $Cu_{12}As_4S_{13}$
- *Антимонит* (сурьмяный блеск) Sb_2S_3
- *Висмутин* (висмутовый блеск) Bi_2S_3

Редкие минералы

- *Анимикит* (Ag, Sb)
- *Арсенопалладинит* Pd_3As
- *Геверсит* $PtSb_2$
- *Стибиопалладинит* Pd_5Sb

История открытия элементов



Фосфор. Джозеф Райт («Райт из Дерби») (1734-1797)

- Азот: 1772 г., Д. Резерфорд, Г. Кавендиш, 1769-1771 гг., К. Шееле, А.Л. Лавуазье
- Фосфор: 1669 г., Хённиг Бранд
- Мышьяк: XIII в., Альберт Великий, XVI в., Парацельс, 1735 г., Г. Брандт
- Сурьма: 3000 лет до н.э.; XVI в., Парацельс, Василий Валентин, 1735 г., Г. Брандт
- Висмут: XV-XVI вв., Агрикола, Василий Валентин, 1739 г., И. Потт

Азот. Шкала степеней окисления

+V	N_2O_5, NO_3^-, HNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$
+IV	NO_2, N_2O_4
+III	N_2O_3, NO_2^-, HNO_2, $NaNO_2$, NF_3
+II	NO, N_2O_2
+I	$H_2N_2O_2$
0	N_2
–I	NH_2OH, NH_3OH^+
–II	N_2H_4, $N_2H_5^+$, $N_2H_6^{2+}$
–III	NH_3, NH_4^+, $NH_3 \cdot H_2O$, NH_4Cl, Li_3N, Cl_3N

Свойства азота

$N \equiv N$

Баллоны с азотом

- N_2 – бесцветный газ, без запаха и вкуса, т. пл. –210,0 °С, т.кип. –195,8 °С
- малорастворим в воде и орг. р-рителях
- энергия связи в молекуле N_2 равна 945 кДж/моль, длина связи 110 пм.

- $N_2 + F_2 \neq$
- $N_2 + 6Li = 2\ Li_3N$

нитрид лития (катализатор – вода)

Получение и применение азота

В промышленности:

- фракционная дистилляция сжиженного воздуха (жидкий кислород остается в жидкой фазе).

В лаборатории:

- термич. разл. NH_4NO_2 (расплав, конц. водн. р-р):
  $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$; $NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2H_2O$
- окисление аммиака (без катализатора):
  $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$

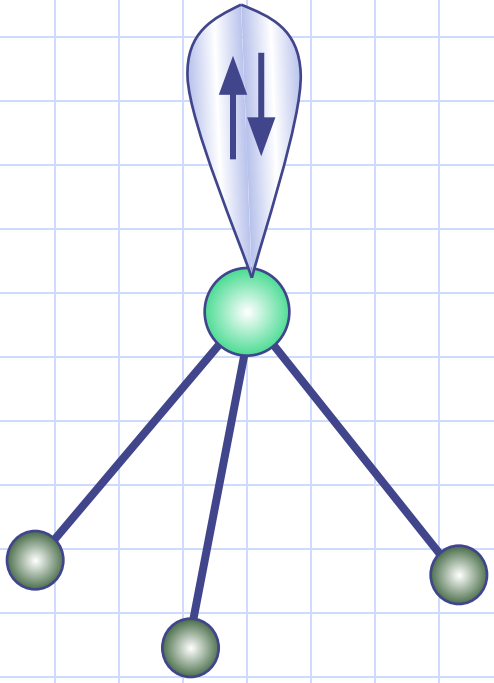
Применение

- Синтез аммиака (… азотная к-та, нитраты и т.д.)
- Создание инертной атмосферы (металлургия и др.)

Водородные соединения азота

	NH_3	N_2H_4	NH_2OH	HN_3
$\Delta G°_{обр.}$, кДж/моль	–16 (г) устойчив	+159 (г), +149 (ж) разл. до NH_3 и N_2	–17 (т) разл. до NH_3, N_2 и H_2O	+328 (г), +327 (ж) разл. до N_2 и H_2
т. пл., °C	–77,75	+1,4	+32	–80
т. кип., °C	–33,4	+113,5	+58 (вак.)	+35,7

Аммиак



sp^3 – гибридизация

μ = 2,46 Д

- NH_3 – бесцветный газ с резким запахом. Ядовит.

Автопротолиз

$$NH_3 + NH_3 \square NH_2^- + NH_4^+;$$
$$K_s \approx 10^{-33}\ (-50\ °C)$$

- NH_3 – активный акцептор протонов.

Аммиак в водном растворе

- Высокая растворимость в воде (в 1 л воды 700 л NH_3)
- Гидратация и протолиз:

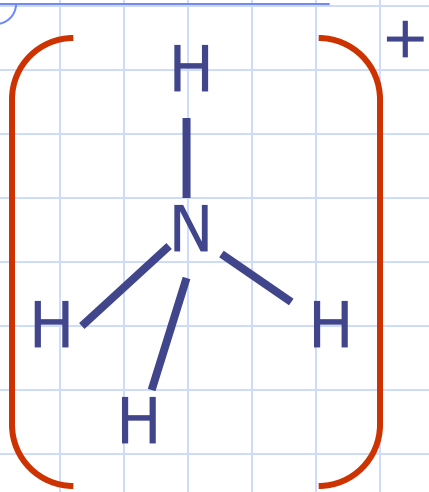
$NH_3 + H_2O = NH_3 \cdot H_2O$

$NH_3 \cdot H_2O + H_2O \square NH_4^+ + OH^- + H_2O$; pH > 7

$K_o = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$

Получение аммиака. «Фонтан» (видео)

Соли аммония



Хлорид аммония

- Гидролиз

$NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$

$NH_4^+ + 2H_2O \square NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$;

pH < 7

$K_K = 5{,}59 \cdot 10^{-10}$

- Термическое разложение

$NH_4HCO_3 = NH_3\uparrow + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow$

$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O\uparrow$

$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$

Окислительно-восстановительные свойства

- Горение

$4\ NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ (без кат.)

$4\ NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ (кат. Pt, Cr_2O_3)

- В водном растворе

pH > 7: $2\ NH_3 \cdot H_2O + 6OH^- - 6e^- = N_2 + 8H_2O$; $\phi° = -0{,}74$В

pH < 7: $2NH_4^+ - 6e^- = N_2 + 8H^+$; $\phi° = +0{,}27$В

$8\ NH_3 \cdot H_2O - 6e^- = N_2 + 8H_2O + 6NH_4^+$; $\phi° = +0{,}23$В

- Примеры:

$8\ NH_3 \cdot H_2O + 3Br_2 = N_2\uparrow + 8H_2O + 6\ NH_4Br$

$2\ NH_3 \cdot H_2O + 2KMnO_4 = N_2\uparrow + 2MnO_2\downarrow + 4H_2O + 2KOH$

Получение аммиака

Получение аммиака в лаборатории

- В промышленности

$N_2 + 3H_2$ □ $2NH_3 + Q$

(300-500 °C, 300 атм,

катализатор: Fe, Pt)

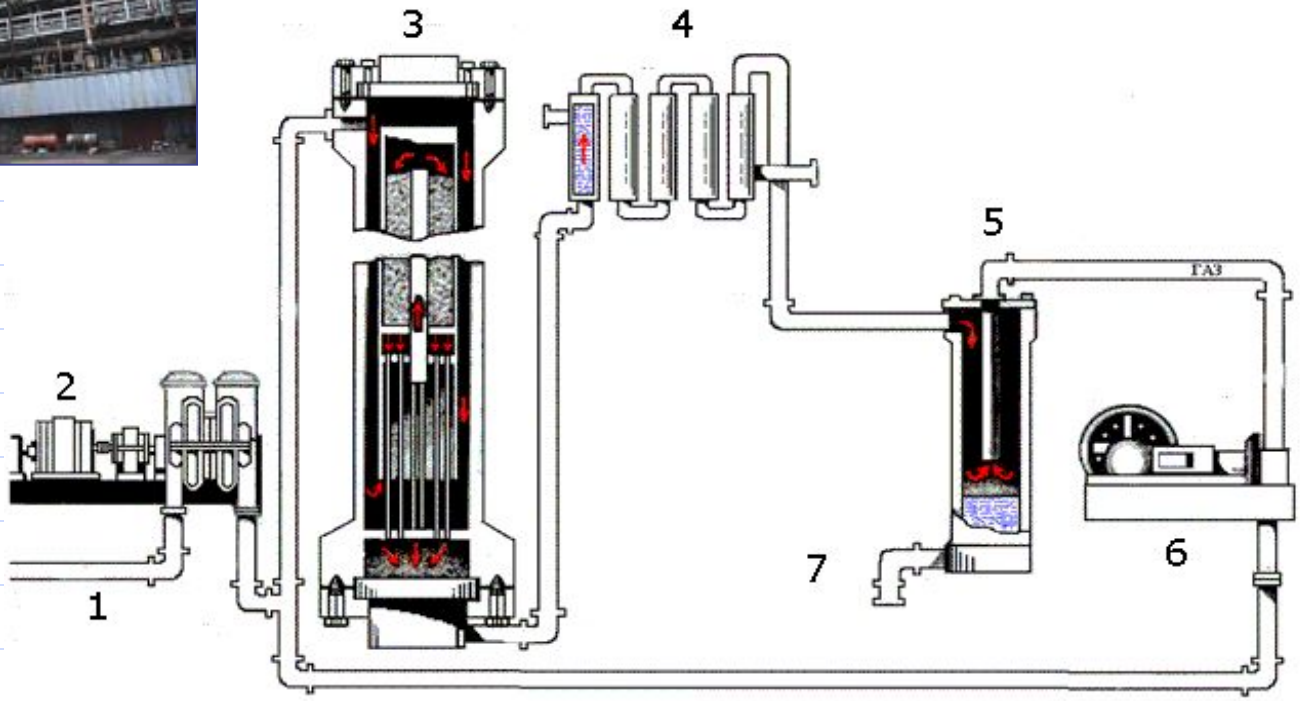
- В лаборатории (при нагревании)

$NH_4Cl + NaOH =$

$= NaCl + H_2O + NH_3\uparrow$

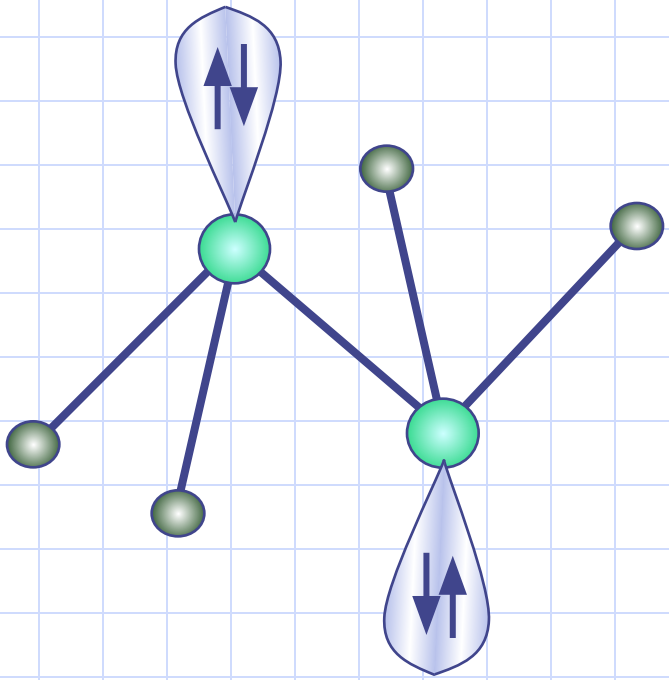
$NH_3 \cdot H_2O = H_2O + NH_3\uparrow$

Синтез аммиака в промышленности



1-азотводородная смесь, 2-турбокомпрессор, 3-колонна синтеза, 4-холодильник, 5-сепаратор, 6-циркуляционный насос, 7-аммиак на склад

Гидразин N_2H_4



sp^3, sp^3 –гибридизация

μ = 1,85 Д

- N_2H_4 – бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость.
- Автопротолиз:

$$N_2H_4 + N_2H_4 \square N_2H_3^- + N_2H_5^+;$$

$$K_s \approx 10^{-25}$$

- N_2H_4 неограниченно растворим в воде, образует гидрат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$ (т.пл. –52 °С, т.кип. +118 °С)
- Протолиз в водном растворе:

$$N_2H_4 + H_2O \square N_2H_5^+ + OH^-;$$

$$pH > 7; \quad K_o = 1{,}70 \cdot 10^{-6}$$

Протоноакцепторные свойства

- N_2H_4 – акцептор протонов (две неподеленные пары электронов):
- $N_2H_4 + H_3O^+ = N_2H_5^+ + H_2O$

  катион гидразиния(1+)
- $N_2H_4 + 2H_3O^+ = N_2H_6^{2+} + 2H_2O$

  катион гидразиния(2+)
- Соли: $[N_2H_5]Cl$, $[N_2H_5]_2SO_4$, $[N_2H_6]SO_4$ (получ. в изб.к-ты)

Окислительно-восстановительные свойства гидразина

- Гидразин как восстановитель

pH > 7: $N_2H_4 \cdot H_2O + 4OH^- - 4e^- = N_2 + 5H_2O$; $\phi^\circ = -1{,}12$ В

pH < 7: $N_2H_5^+ - 4e^- = N_2 + 5H^+$; $\phi^\circ = -0{,}23$ В

- Гидразин как окислитель

pH > 7: $N_2H_4 \cdot H_2O + 3H_2O + 2e^- = 2\,NH_3 \cdot H_2O + 2OH^-$; $\phi^\circ = +0{,}03$ В

pH < 7: $N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- = 2NH_4^+$; $\phi^\circ = +1{,}27$ В

- Восстановительные свойства гидразина ярче выражены в щелочной среде, а окислительные – в кислотной.
- Пример: $N_2H_4 + 2I_2 = N_2 + 4\,HI$ (pH < 7)
- Получение: $2NH_3 + NaClO = N_2H_4 + NaCl + H_2O$

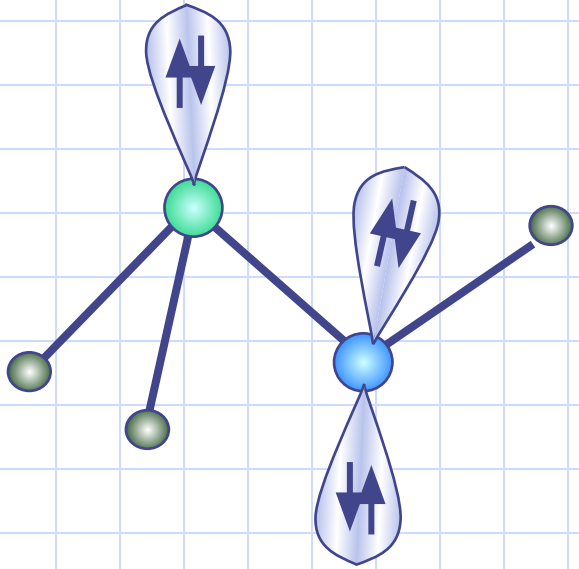
Гидроксиламин NH_2OH

- NH_2OH – бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы; т. пл.+32 °С, т.разл. ≈ 100 °С.
- Хорошо растворим в воде, образует $NH_2OH \cdot H_2O$.
- Протолиз в водном р-ре:

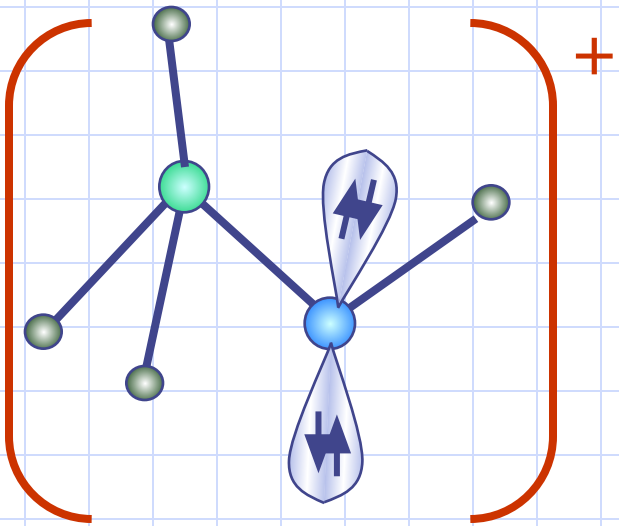
$$NH_2OH + H_2O \square NH_3OH^+ + OH^-$$

$$pH > 7;\ K_o = 1{,}07 \cdot 10^{-8}$$

- Катион гидроксиламиния NH_3OH^+ образует соли типа $(NH_3OH)Cl$, $(NH_3OH)_2SO_4$ …



sp ^{3},*sp* ^{3} –гибридизация



Окислительно-восстановительные свойства гидроксиламина

- Гидроксиламин как восстановитель

pH > 7: $2(NH_2OH \cdot H_2O) + 2OH^- - 2e^- = N_2 + 6H_2O$;

$\phi° = -3{,}04$ В

pH < 7: $2NH_3OH^+ - 2e^- = N_2 + 4H^+ + 2H_2O$; $\phi° = -1{,}87$ В

- Гидроксиламин как окислитель

pH > 7: $(NH_2OH \cdot H_2O) + H_2O + 2e^- = NH_3 \cdot H_2O + 2OH^-$; $\phi° = +0{,}52$ В

pH < 7: $NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^- = NH_4^+ + H_2O$; $\phi° = +1{,}35$ В

- Получение: пропускание смеси NO и H_2 через суспензию катализатора (Pt) в разб. HCl

Азидоводород HN_3

тип гибридизации sp^2, sp

□

тип гибридизации sp, sp

$\mu = 0{,}85$ Д

Таутомерия

- HN_3 – бесцветная летучая жидкость, неограниченно растворимая в воде (при содержании в растворе свыше 3% масс. – взрывоопасен).
- Протолиз в водн. р-ре:

  $HN_3 + H_2O$ □ $N_3^- + H_3O^+$

  pH < 7; $K_K = 1{,}90 \cdot 10^{-5}$
- Азид-анион N_3^- имеет линейную форму.
- Соли MN_3 подвергаются гидролизу (pH > 7).
- Соли MN_3 (M = Ag, Cu…) взрывоопасны (разл. на металл и N_2).

Окислительно-восстановительные свойства

- Восстановительные свойства азидоводорода в растворе обусловлены легкостью превращения его в молекулярный азот:

$2HN_3 - 2e^- = 3N_2 + 2H^+$; $\phi^\circ = -3{,}10$ В

- Азидоводород – окислитель по отношению к веществам с сильными восстановительными свойствами:

$HN_3 + 3HI = N_2 + NH_4I + I_2$