

# Общая и неорганическая химия. Лекция 21

Общая характеристика элементов VA-группы. Азот

# Элементы VA-группы

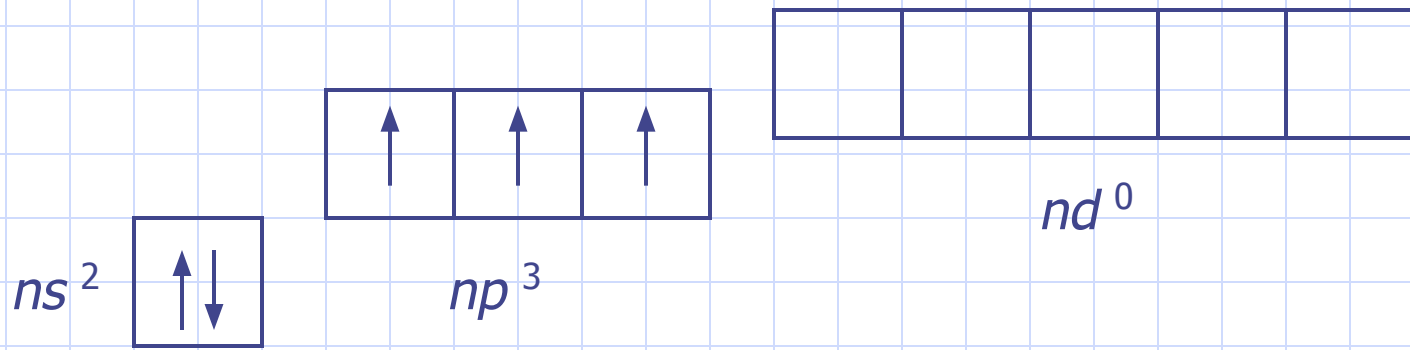
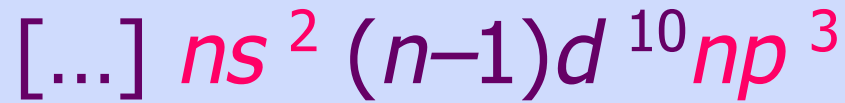
Элемент	N	P	As	Sb	Bi
$z$	7	15	33	51	83
$A_r$	14,007	30,97	74,92	121,75	208,98
$\chi$	3,07	2,32	2,11	1,82	1,67

Неметаллы

Амфотерные  
элементы

# Элементы VA-группы

- Общая электронная формула:



- Валентные возможности:

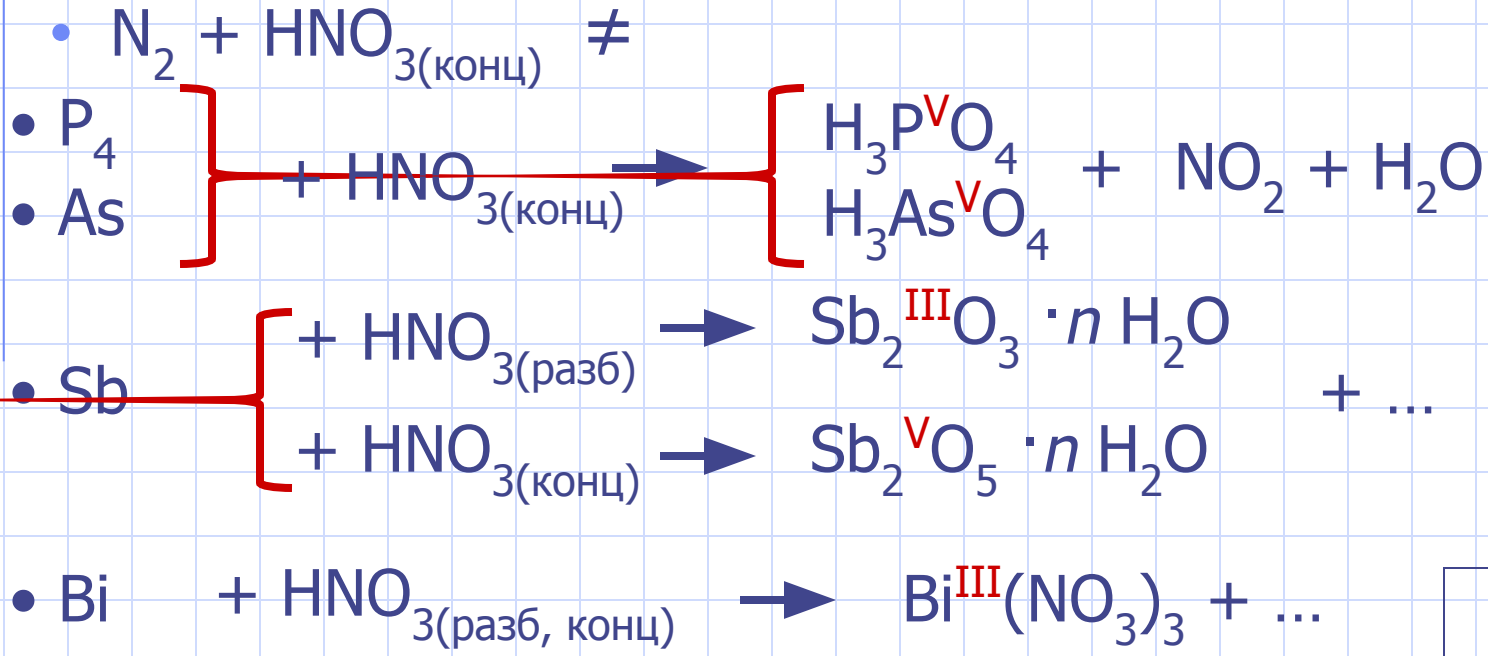
**N** – 3, 4;

**P, As, Sb, Bi** – 3 ÷ 6

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

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

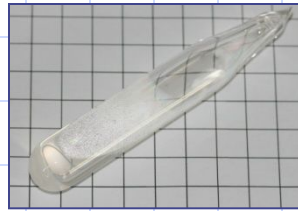
$\xrightarrow{\hspace{10em}}$   
 Рост металличности



Мышьяк



Фосфор



Сурьма

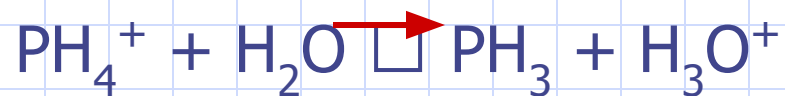
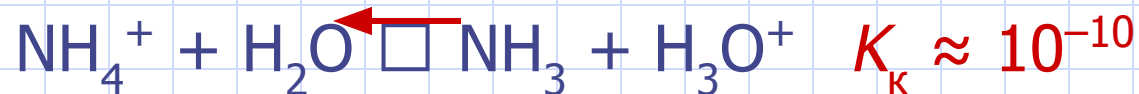
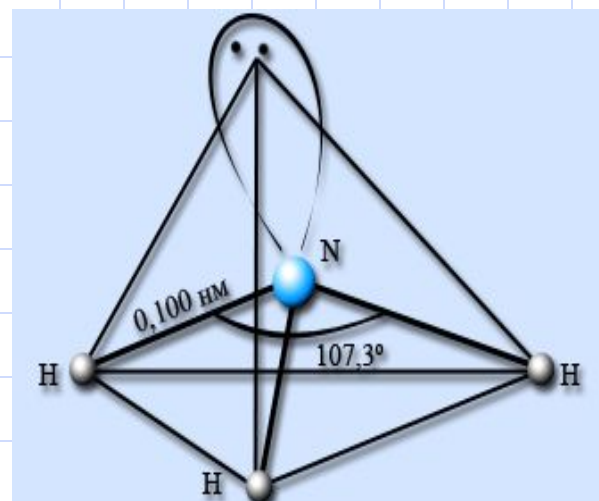
Висмут



# Водородные соединения

Устойчивость  
убывает

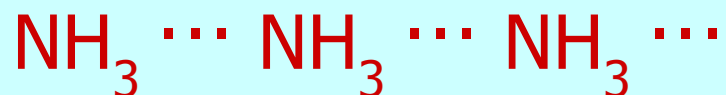
- $\text{NH}_3$  – уст.
  - $\text{PH}_3$  – неуст.
  - $\text{AsH}_3$  –
  - $\text{SbH}_3$  –
  - $(\text{BiH}_3)$
- очень неуст.



# Водородные соединения

	$\text{NH}_3$	$\text{PH}_3$	$\text{AsH}_3$	$\text{SbH}_3$
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



# Гидроксиды, кислоты

Э<sup>+III</sup>

Э<sup>+V</sup>

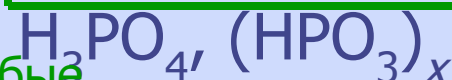
Рост основности, уменьшение кислотности

• N



Сильная кислота

• P



Слабые  
кислоты

• As

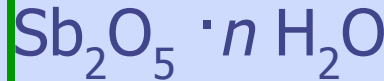


Слабые  
кислоты

• Sb



Амфотерный гидроксид



Сильная кислота

• Bi



Основной гидроксид

# Оксиды

$\text{Э}_2\text{O}_3$	$\text{Э}_2\text{O}_5$
$\text{N}_2\text{O}_3(\text{г, ж})$	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{г, ж, т})$
$\text{P}_4\text{O}_6(\text{т})$	$\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{т})$
$\text{As}_4\text{O}_6(\text{т})$	$\text{As}_2\text{O}_5(\text{т})$
$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{т})$	$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{т})$
$\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{т})$	<del><math>\text{Bi}_2\text{O}_5</math></del>

Классификация оксидов:

- Кислотные:  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_4\text{O}_6$ ,  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$
- Амфотерные:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$
- Неустойчивые:  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$



# 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<sub>2</sub> (самородный)*

# Азот, фосфор

- *Нитратин* (чилийская селитра)  $\text{NaNO}_3$
- *Нитрокалит* (индийская селитра)  $\text{KNO}_3$
- *Нашатырь*  $\text{NH}_4\text{Cl}$



Нитратин



Нашатырь



Фосфорит



Фторапатит

- *Апатит*  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{OH}, \text{F})_2$
- *Фосфорит*  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- *Фторапатит*  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$



Апатит

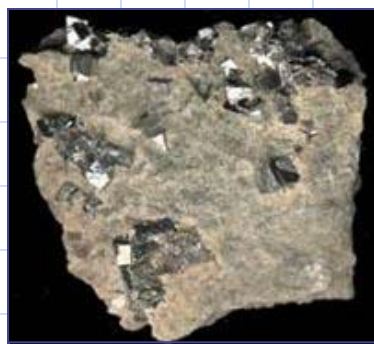
# Мышьяк, сурьма, висмут



Антимонит (стибин)



Аурипигмент



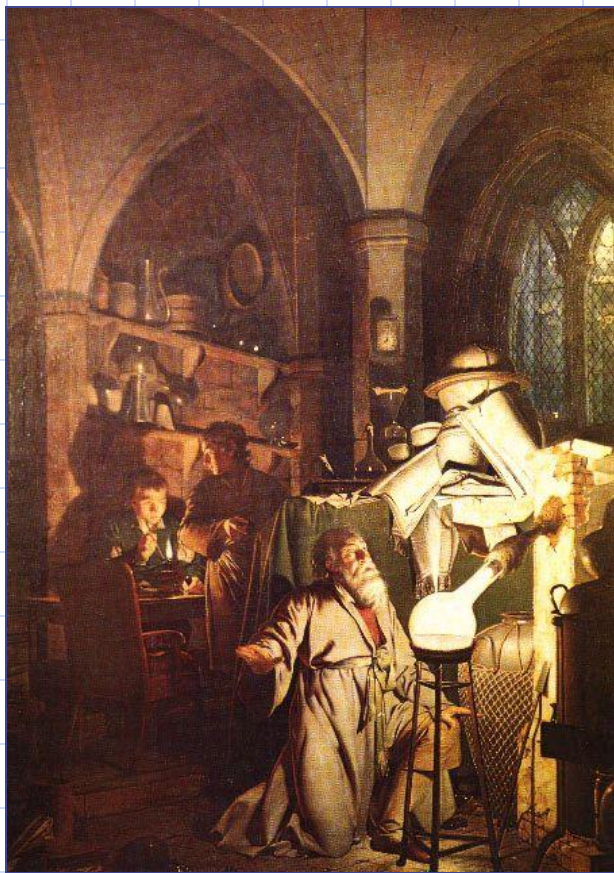
Арсенопирит



Реальгар

- 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  $Pd_3Sb$

# История открытия элементов



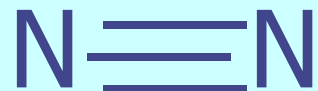
- Азот: 1772 г., Д. Резерфорд, Г. Кавендиш, 1769-1771 гг., К. Шееле, А.Л. Лавуазье
- Фосфор: 1669 г., Хённиг Бранд
- Мышьяк: XIII в., Альберт Великий, XVI в., Парацельс, 1735 г., Г. Брандт
- Сурьма: 3000 лет до н.э.; XVI в., Парацельс, Василий Валентин, 1735 г., Г. Брандт
- Висмут: XV-XVI вв., Агрикола,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

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

# 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



Баллоны с азотом

- $\text{N}_2$  – бесцветный газ, без запаха и вкуса, т. пл.  $-210,0^\circ\text{C}$ , т. кип.  $-195,8^\circ\text{C}$
- малорастворим в воде и орг. р-рителях
- энергия связи в молекуле  $\text{N}_2$  равна  $945$  кДж/моль, длина связи  $110$  пм.



- $\text{N}_2 + \text{F}_2 \neq$
- $\text{N}_2 + 6\text{Li} = 2 \text{Li}_3\text{N}$   
нитрид лития  
(катализатор – вода)

# Получение и применение азота

## *В промышленности:*

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

## *В лаборатории:*

- термич. разл.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (расплав, конц. водн. р-р):  
$$\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}; \quad \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- окисление аммиака (без катализатора):  
$$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

## *Применение*

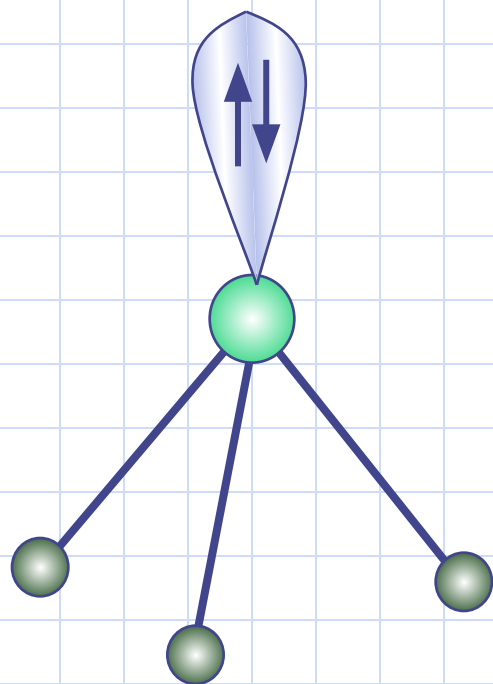
- Синтез аммиака (... азотная к-та, нитраты и т.д.)
- Создание инертной атмосферы (металлургия и др.)



# Водородные соединения азота

	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{NH}_2\text{OH}$	$\text{HN}_3$
$\Delta G^\circ_{\text{обр.}}$ , кДж/моль	-16 (г) <b>устойчив</b>	+159 (г), +149 (ж) <b>разл. до</b> $\text{NH}_3$ и $\text{N}_2$	-17 (т) <b>разл. до</b> $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$	+328 (г), +327 (ж) <b>разл. до</b> $\text{N}_2$ и $\text{H}_2$
т. пл., °C	-77,75	+1,4	+32	-80
т. кип., °C	-33,4	+113,5	+58 (вак.)	+35,7

# Аммиак

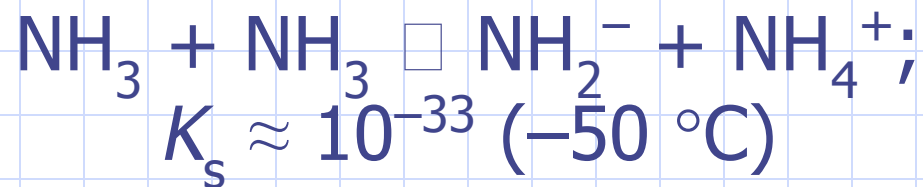


$sp^3$  –  
гибридизация

$$\mu = 2,46 \text{ Д}$$

- $\text{NH}_3$  – бесцветный газ с резким запахом. Ядовит.

## Автопротолиз

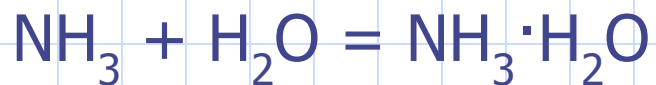


- $\text{NH}_3$  – активный акцептор протонов.



# Аммиак в водном растворе

- Высокая растворимость в воде (в 1 л воды 700 л  $\text{NH}_3$ )
- Гидратация и протолиз:

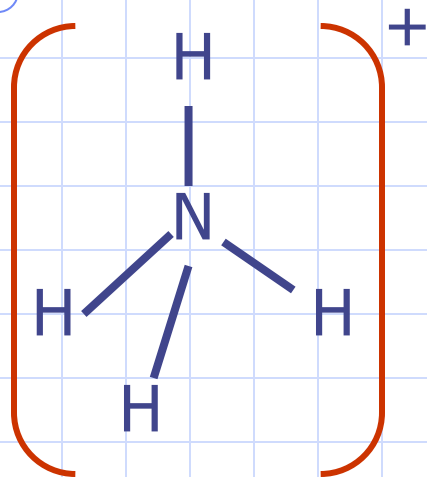


$$K_0 = 1,75 \cdot 10^{-5}$$



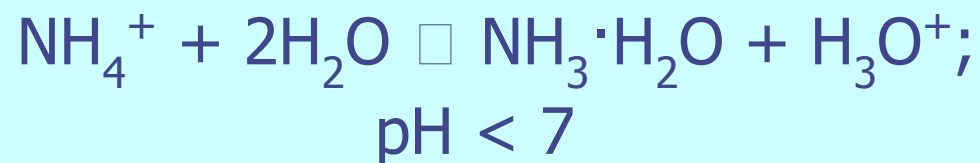
Получение аммиака. «Фонтан» ([видео](#))

# Соли аммония



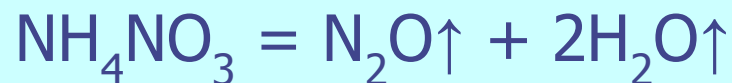
Хлорид аммония

- **Гидролиз**



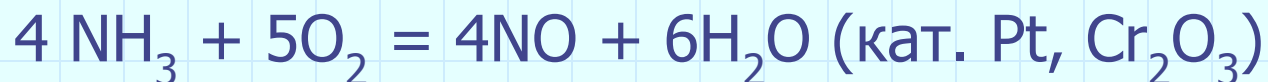
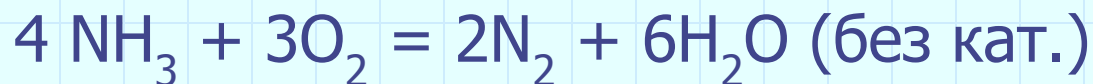
$$K_{\text{к}} = 5,59 \cdot 10^{-10}$$

- **Термическое разложение**

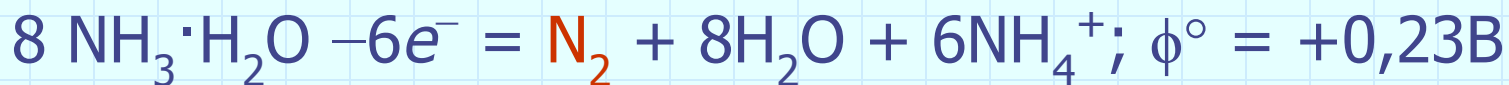
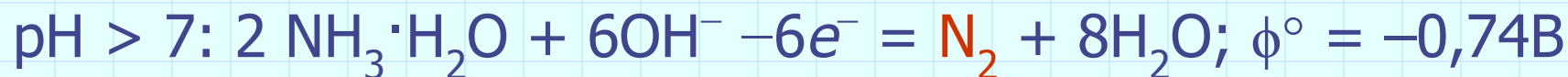


# Окислительно-восстановительные свойства

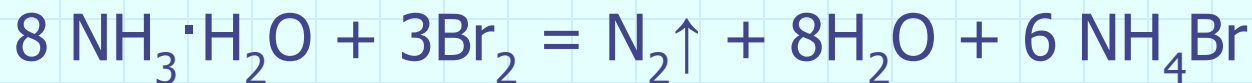
- Горение



- В водном растворе



- Примеры:



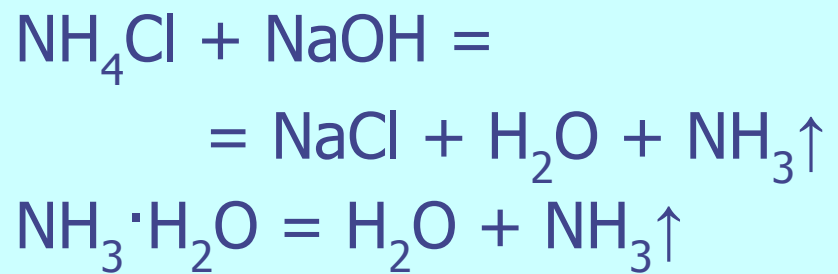
# Получение аммиака



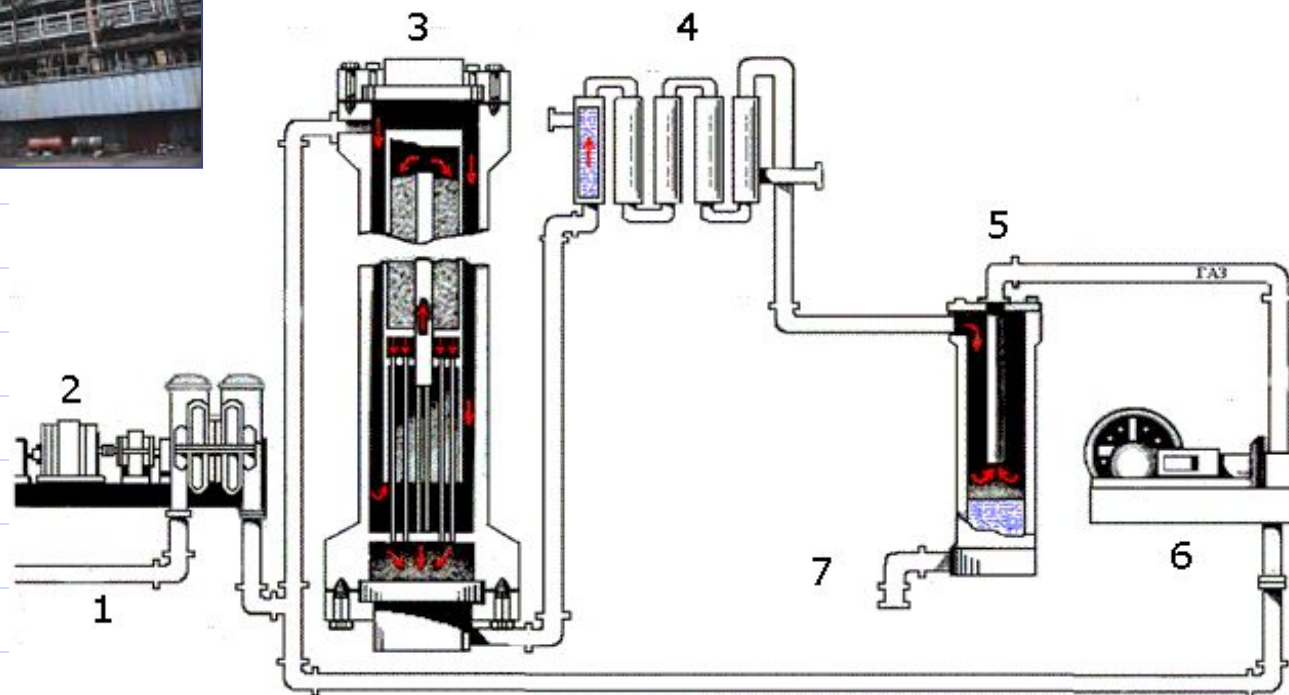
Получение аммиака в  
лаборатории

- В промышленности  
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + Q$$
  
(300-500 °C, 300 атм,  
катализатор: Fe, Pt)

- В лаборатории (при  
нагревании)

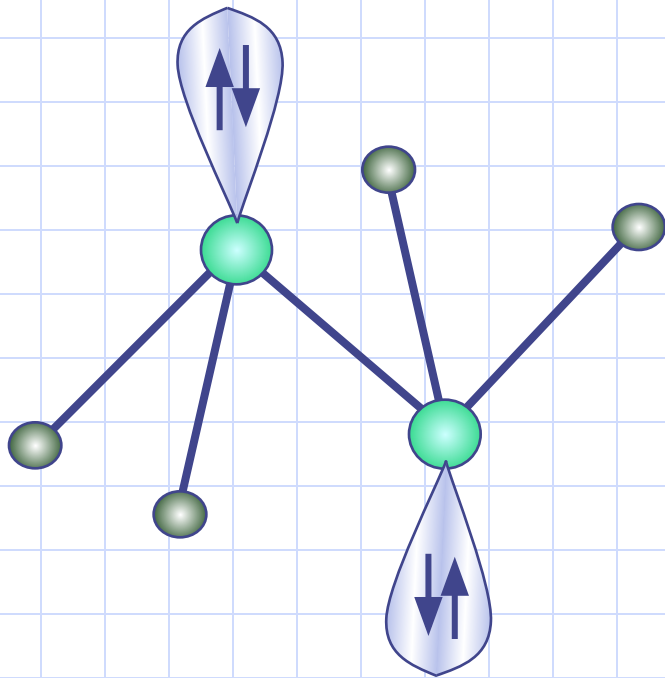


# Синтез аммиака в промышленности



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

$$\mu = 1,85 \text{ Д}$$

- $N_2H_4$  – бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость.
- **Автопротолиз:**  
$$N_2H_4 + N_2H_4 \rightleftharpoons N_2H_3^- + N_2H_5^+;$$
$$K_s \approx 10^{-25}$$
- $N_2H_4$  неограниченно растворим в воде, образует гидрат гидразина  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (т.пл.  $-52^\circ C$ , т.кип.  $+118^\circ C$ )
- **Протолиз** в водном растворе:  
$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-;$$
$$pH > 7; K_o = 1,70 \cdot 10^{-6}$$

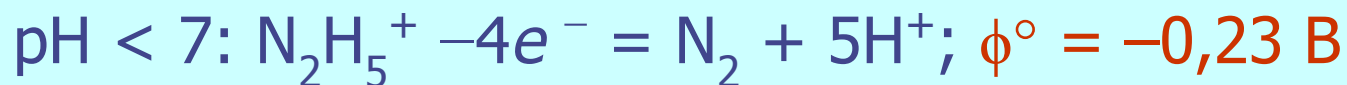


# Протоноакцепторные свойства

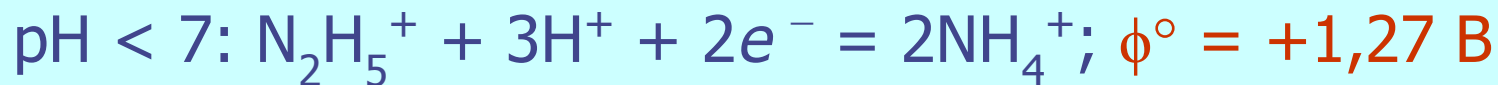
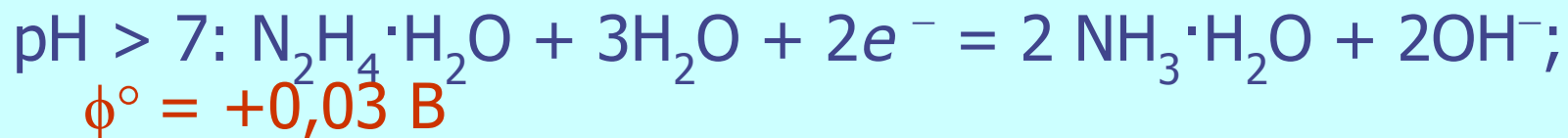
- $\text{N}_2\text{H}_4$  – акцептор протонов (две неподеленные пары электронов):
- $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O}$   
*катион гидразиния(1+)*
- $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$   
*катион гидразиния(2+)*
- Соли:  $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{SO}_4$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$  (получ. в изб.к-ты)

# Окислительно-восстановительные свойства гидразина

- Гидразин как **восстановитель**



- Гидразин как **окислитель**

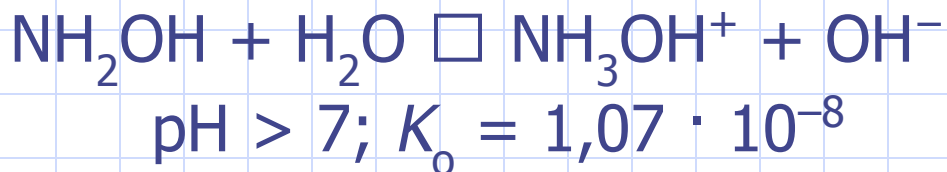


- Восстановительные свойства гидразина ярче выражены в щелочной среде, а окислительные – в кислотной.
- **Пример:**  $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{I}_2 = \text{N}_2 + 4 \text{HI}$  ( $\text{pH} < 7$ )
- **Получение:**  $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

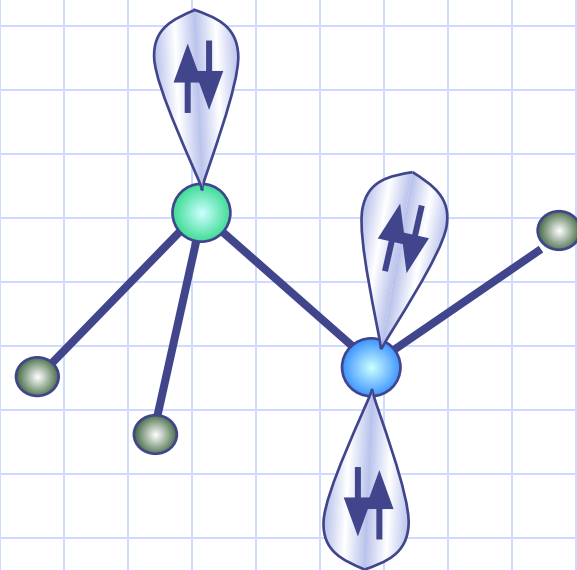
# Гидроксиламин $\text{NH}_2\text{OH}$

- $\text{NH}_2\text{OH}$  – бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы; т. пл.  $+32\text{ }^\circ\text{C}$ , т. разл.  $\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Хорошо растворим в воде, образует  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

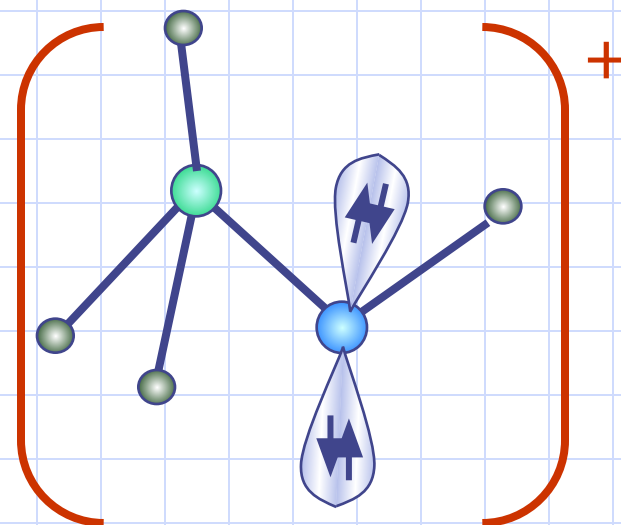
- **Протолиз** в водном р-ре:



- Катион гидроксиламиния  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  образует соли типа  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$  ...

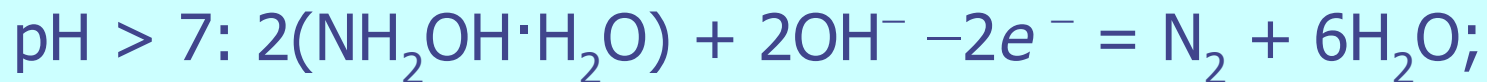


$sp^3, sp^3$  –гибридизация

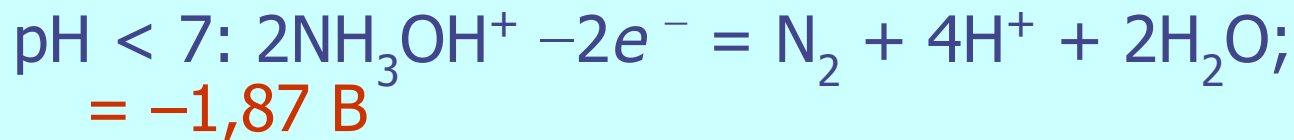


# Окислительно-восстановительные свойства гидроксилamina

- Гидроксилamin как **восстановитель**



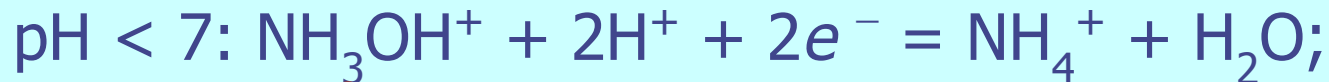
$$\phi^\circ = -3,04 \text{ В}$$

 $\phi^\circ$ 

- Гидроксилamin как **окислитель**



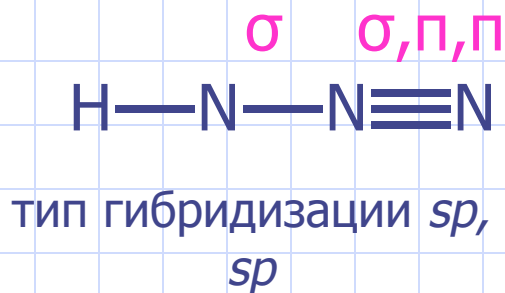
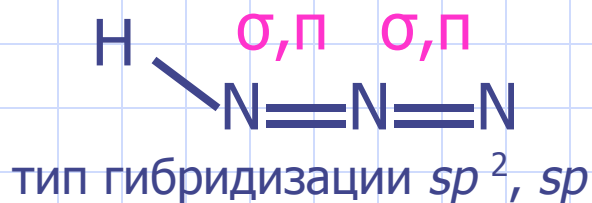
$$\phi^\circ = +0,52 \text{ В}$$



$$\phi^\circ = +1,35 \text{ В}$$

- Получение:** пропускание смеси NO и H<sub>2</sub> через суспензию катализатора (Pt) в разб. HCl

# Азидоводород $\text{HN}_3$



$$\mu = 0,85 \text{ Д}$$

Таутомерия

- $\text{HN}_3$  – бесцветная летучая жидкость, неограниченно растворимая в воде (при содержании в растворе свыше 3% масс. – взрывоопасен).
- **Протолиз** в водн. р-ре:  
$$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
$$\text{pH} < 7; K_{\text{к}} = 1,90 \cdot 10^{-5}$$
- Азид-анион  $\text{N}_3^-$  имеет линейную форму.
- Соли  $\text{MN}_3$  подвергаются гидролизу ( $\text{pH} > 7$ ).
- Соли  $\text{MN}_3$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu} \dots$ ) взрывоопасны (разл. на металл и  $\text{N}_2$ ).

# Окислительно-восстановительные свойства

- **Восстановительные свойства**

азидоводорода в растворе обусловлены легкостью превращения его в молекулярный азот:



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

