

***Не начавши - думай, а  
начавши – делай***  
Народная мудрость

# V группа

H							(H)	He
Li	Be		B	C	<b>N</b>	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	<b>P</b>	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	<b>As</b>	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	<b>Sb</b>	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	<b>Bi</b>	Po	At	Rn
Fr	Ra							

# N, P, As, Sb, Bi

	$r, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^{3+}$	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
<b>N</b>	<b>0,71</b>	<b>0,16</b>	<b>3,07</b>	<b>-3,(-2),(-1), 0, +1,+2,+3,+4,+5</b>
<b>P</b>	<b>1,10</b>	<b>0,44</b>	<b>2,06</b>	<b>-3,(-2),(-1), 0, +3, +5</b>
<b>As</b>	<b>1,40</b>	<b>0,58</b>	<b>2,20</b>	<b>-3, 0, +3, +5</b>
<b>Sb</b>	<b>1,61</b>	<b>0,76</b>	<b>1,82</b>	<b>(-3), 0, +3, +5</b>
<b>Bi</b>	<b>1,86</b>	<b>1,03</b>	<b>1,67</b>	<b>(-3), 0, +3, (+5)</b>

# Распространенность и минералы

**N – 18 место,  $N_2$ ,  $NaNO_3$  (селитра)**

**P – 13 место;  $Ca_3(PO_4)_2$  (фосфорит),  
 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH, F)_2$  (апатит)**

**As – 51 место,  $As_4S_4$  (реальгар),  $FeAsS$   
(арсенопирит)**

**Sb – 59 место,  $Sb_2S_3$  (антимонит)**

**Bi – 60 место,  $Bi_2S_3$  (висмутит)**

# Открытие элементов

- N – 1772 г., англ. Кавендиш, Резерфорд + Пристли, швед Шееле, француз Лавуазье; от греч. «отрицающий жизнь»
- P – 1669 г., немец Бранд, от греч. «несущий огонь»
- As - известен давно, от греч. «принадлежность к муж. роду»
- Sb – известен давно, от греч. «противник уединения»
- Bi – 1739 г., Потт, от нем. «Weise materia»

# Н и Р

- **Химия N и P резко отличаются**
- **N в высших степенях окисления – сильные окислители, P – нет**
- **N - 4-ковалентный (октет), P – 5 ковалентный**
- **Простые вещества:**  
 **$N_2$  (тройная связь),  $P_4$  -**  
**одинарные связи**



- Термически *молекула устойчива* (не диссоциирует) до  $3000^\circ\text{C}$

# В атмосфере

## Ионизация:

- $N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^-$
- $N_2 + e^- \rightarrow N_2^+ + 2e^-$

## Диссоциативная рекомбинация:

- $N_2^+ + e^- \rightarrow N_2^* \rightarrow 2N$

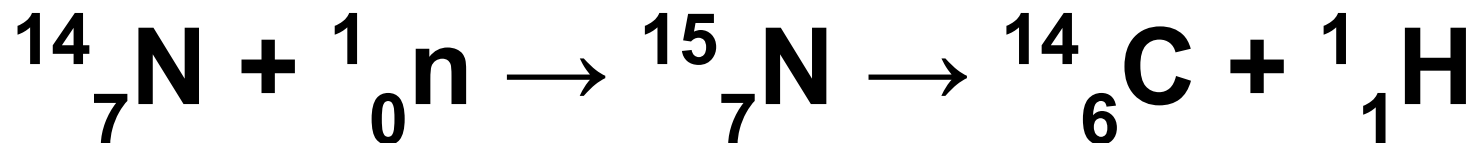
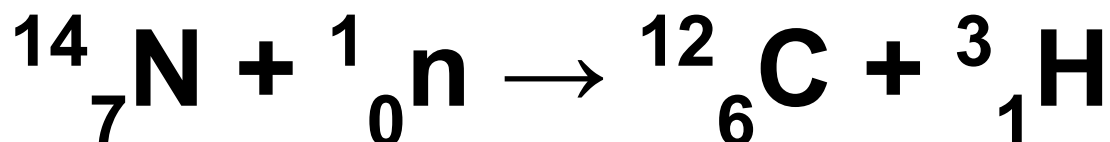


# Реакции обмена

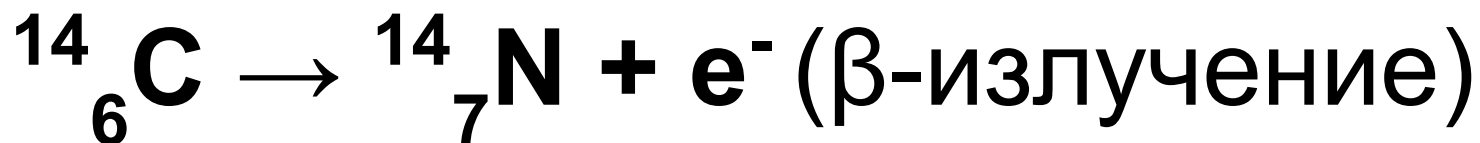
- $\text{N}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$
- $\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$
- $\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}^+$
- $\text{O}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^+$
- $\text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{NO}$
- $\text{O}_2^+ + \text{N} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}$

# В атмосфере

- *Ядерные реакции*

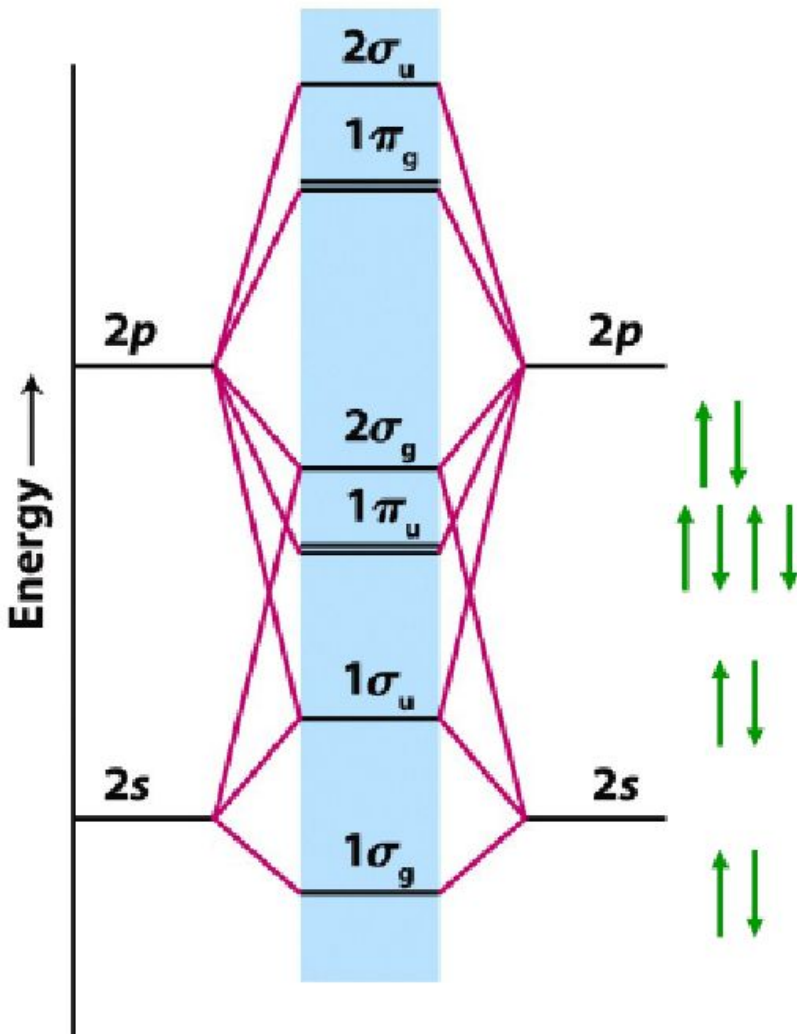


- *Распад*

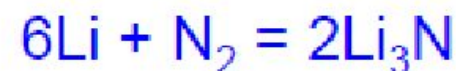


Период полураспада 5568 лет

# Молекулярный азот



1. Молекулярное строение в паре, жидкости и твердой фазе
2. Симметричное распределение электронной плотности
3.  $E_{\text{дисс}} = 946$  кДж/моль
4.  $\mu = 0$
5. Низкая реакционная способность
6. При н.у. реагирует только с Li:

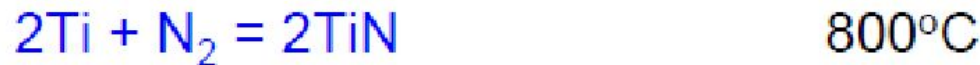


# Связь N-N

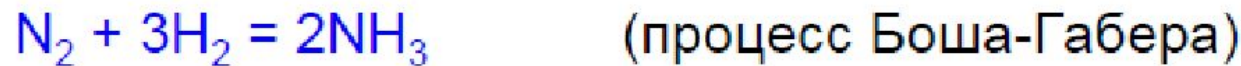
- Связь  **$N \equiv N$**  по энергии (224,5 ккал/моль) ***эквивалентна шести одинарным*** связям **N-N**
- Энергия связи  **$C \equiv C$**  (199 ккал/моль) ***эквивалентна двум с половиной*** ***одинарным*** связям **C-C**
- Связь N-N значительно менее прочна (38,4 ккал/моль), чем одинарная связь C-C (83,1 ккал/моль)

# Реакции молекулярного азота

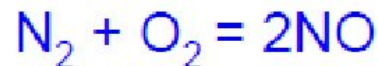
1. С металлами при нагревании



2. С  $\text{H}_2$  на катализаторе



3. С  $\text{O}_2$  в электрическом разряде



4. С комплексами переходных металлов



# Получение и применение азота

1. Азот составляет 78% воздуха (по объему) или 76% (по массе)

2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

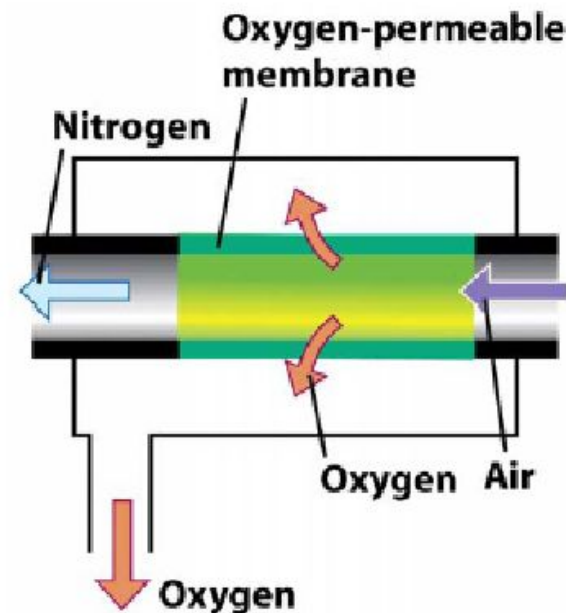


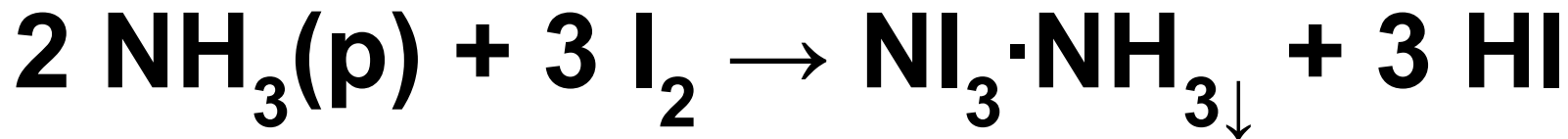
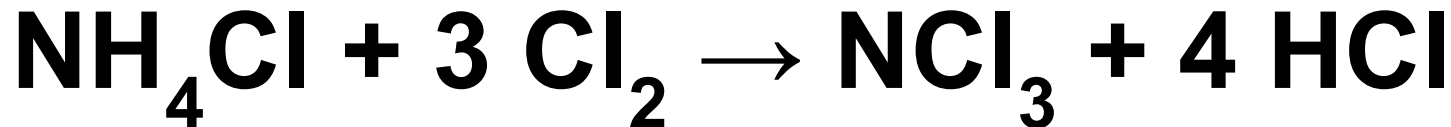
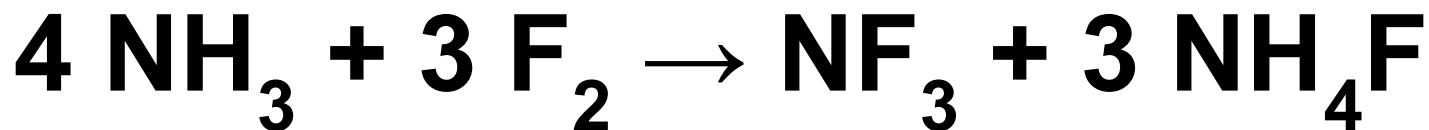
Figure 14-2  
Scriber, B.A. *Pine Forge's Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Barnes, W. Adams, T. L. Overton, J. F. Reuter, M. T. Wells, and J. A. Armstrong



# Галогениды $\text{NГ}_3$

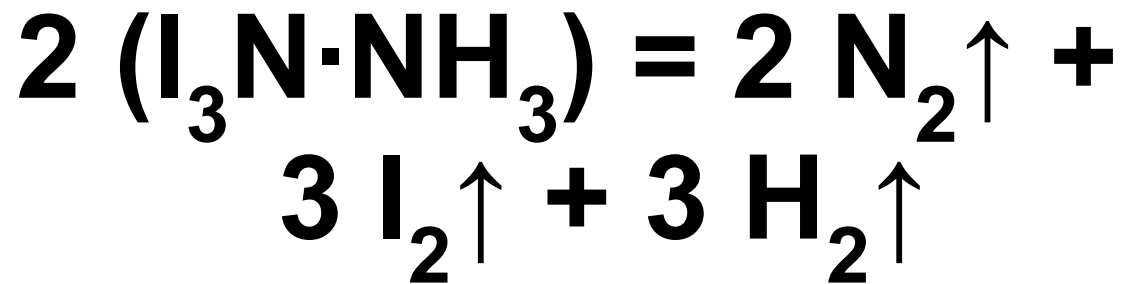
- $\text{Г} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$
- Кроме  $\text{NF}_3$  чрезвычайно взрывчатые вещества

• *Получают:*

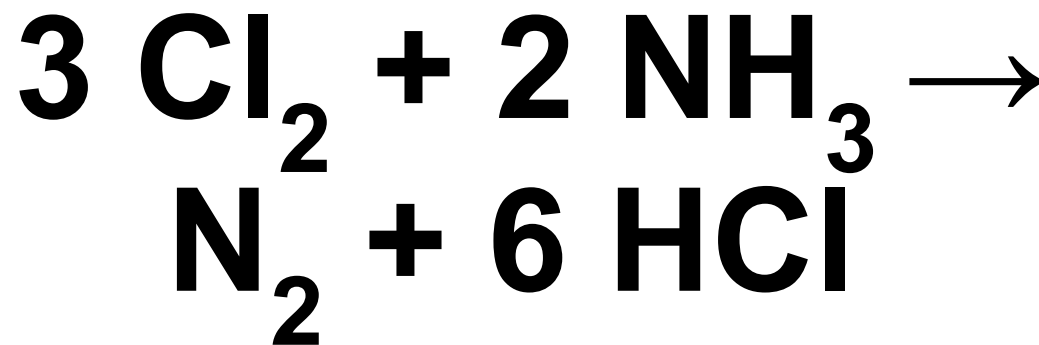
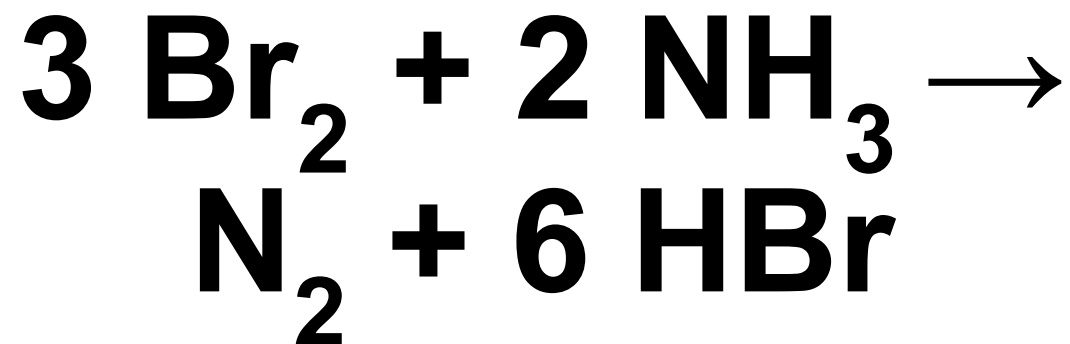


# Шмель-спаситель

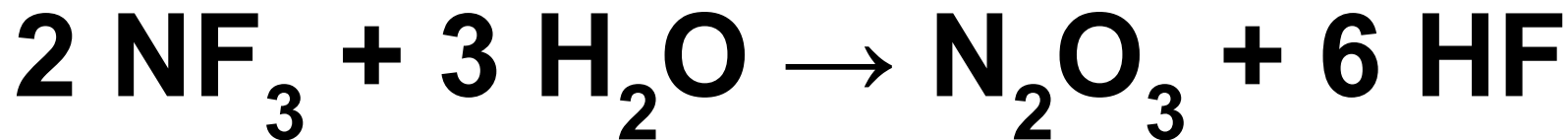
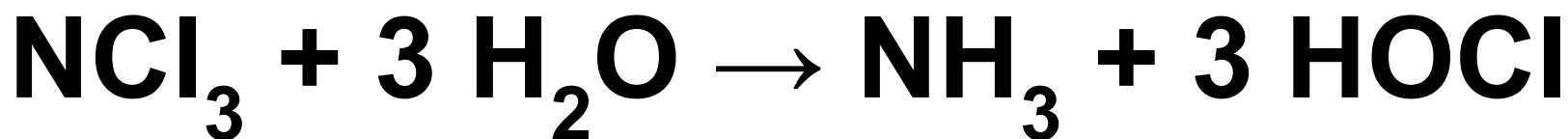
- Моноаммиакат нитрида  
трииода  $I_3N \cdot NH_3$





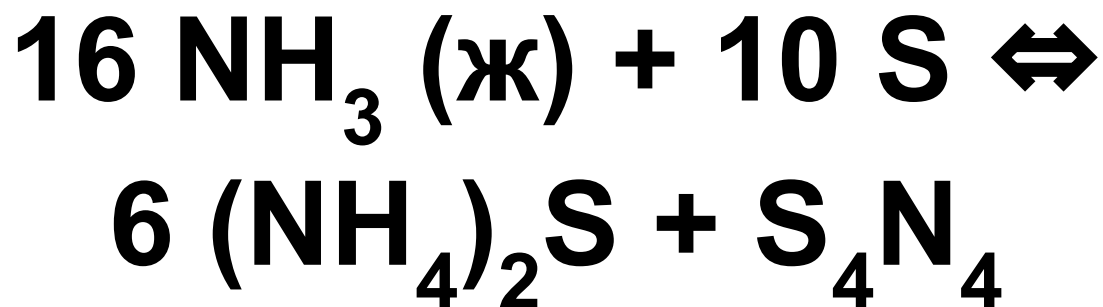


# Галогениды $\text{NG}_3$



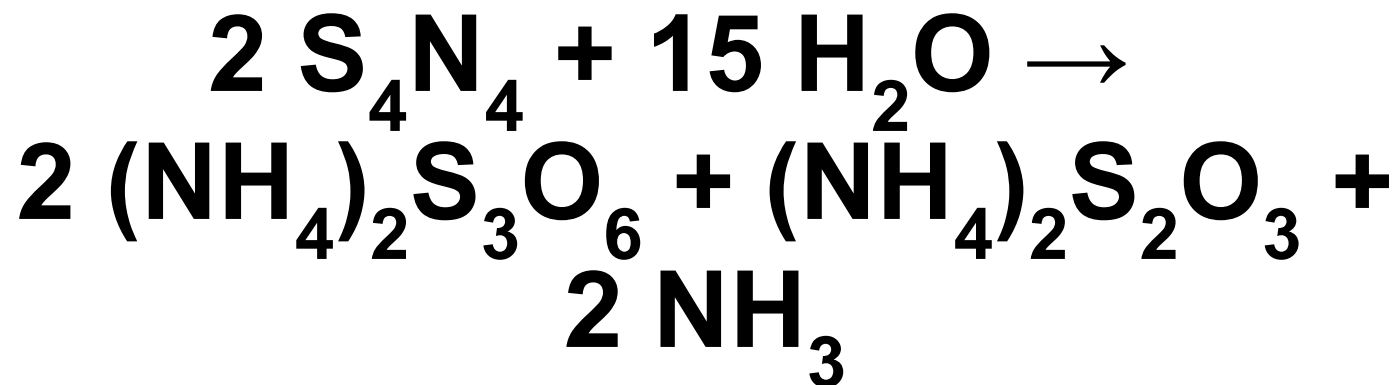
# Соединения с серой

- Наиболее устойчивое  $S_4N_4$  – темно-красная жидкость (*азотистая сера*)

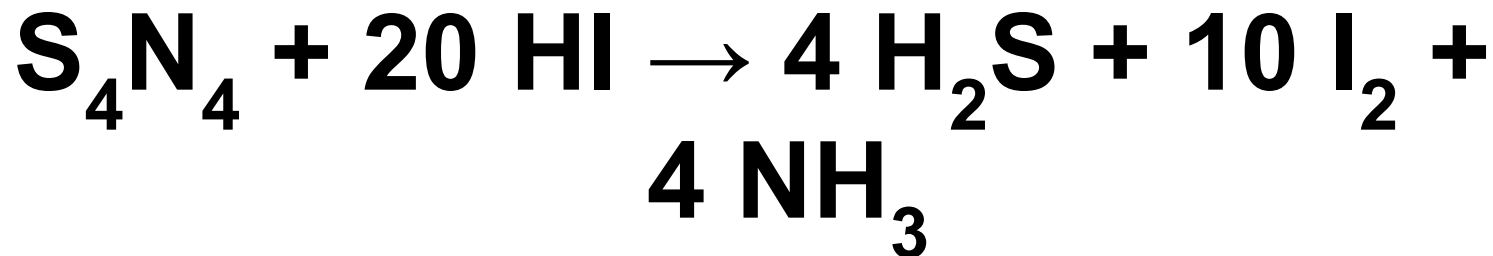


# Соединения с серой

- Медленно разлагается

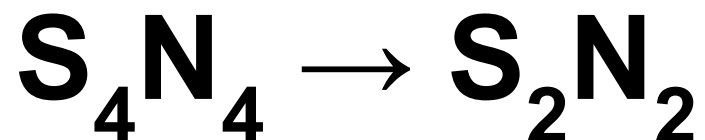


- С восстановителями



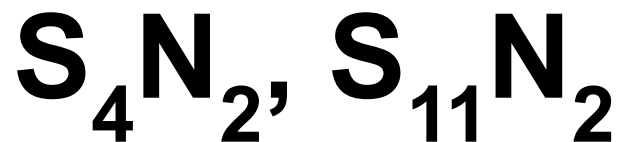
# Соединения с серой

- При нагревании разлагается



Бесцветный с запахом йода

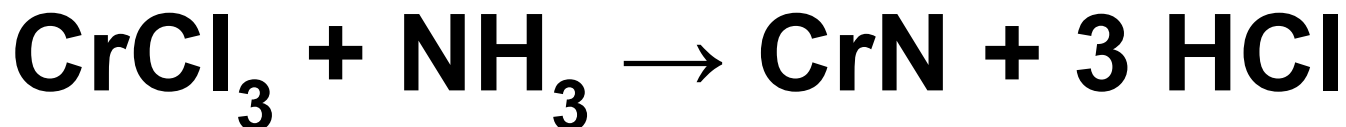
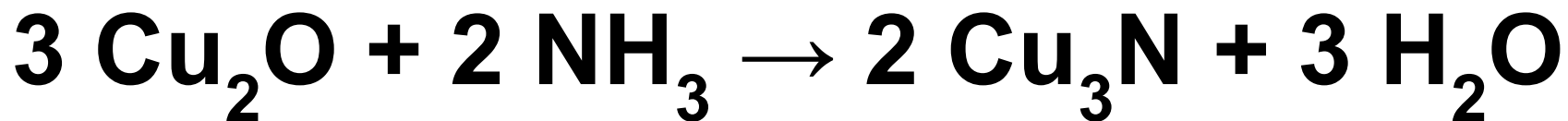
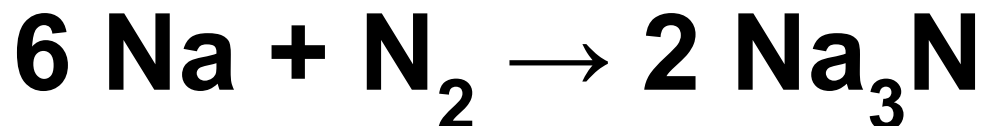
- Другие нитриды



- Гептасульфуримид  $\text{S}_7\text{NH}$

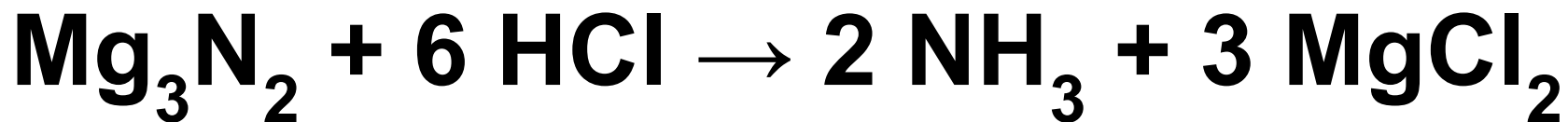
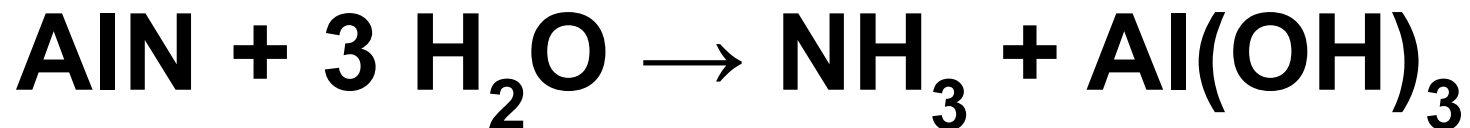
# Нитриды

- Получение



# Нитриды

- Свойства



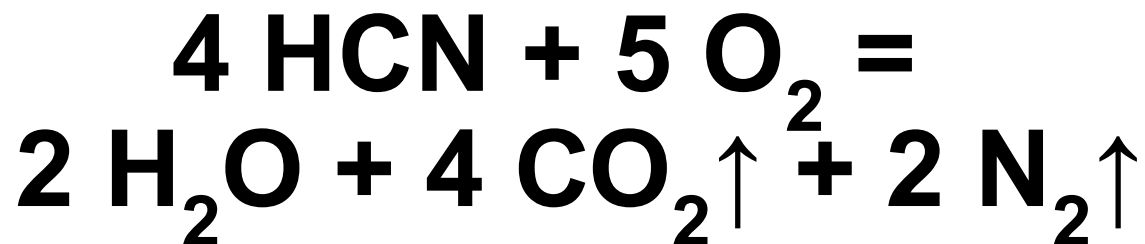
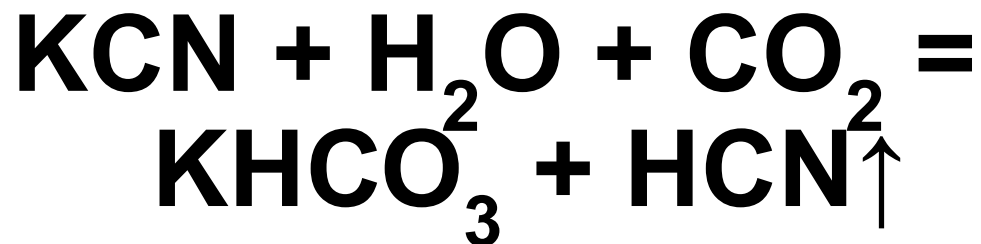
- $\text{Cu}_3\text{N}$  – очень устойчив

# Нитриды

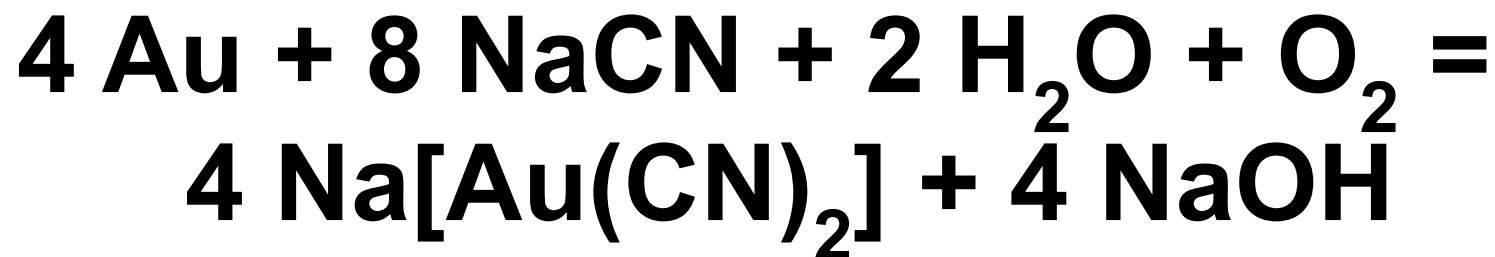
- Металлоподобные нитриды  
 $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_3\text{N}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{Mn}_6\text{N}_5$   
Тугоплавки, устойчивы к  
действию воды и кислот
- Используются для создания  
высокопрочных материалов



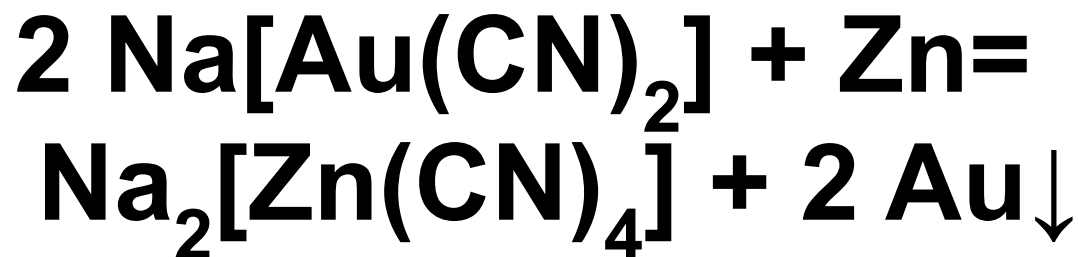
# Цианид калия



# Растворение золота

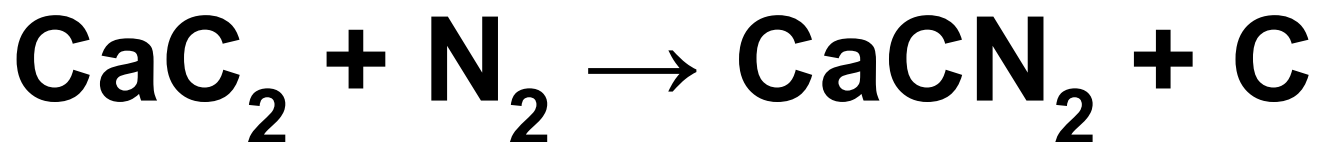


- В 1844 г. русский инженер Багратион



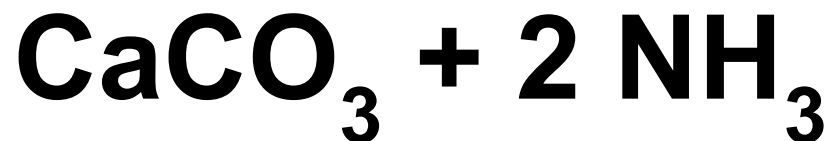
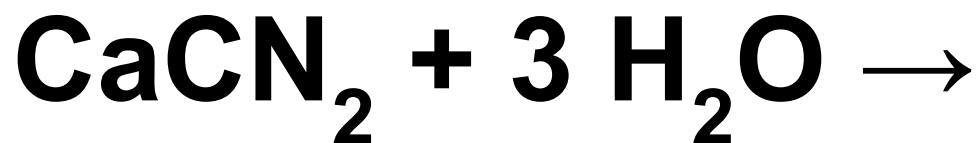
# Цианамид кальция $\text{CaCN}_2$

- Получение



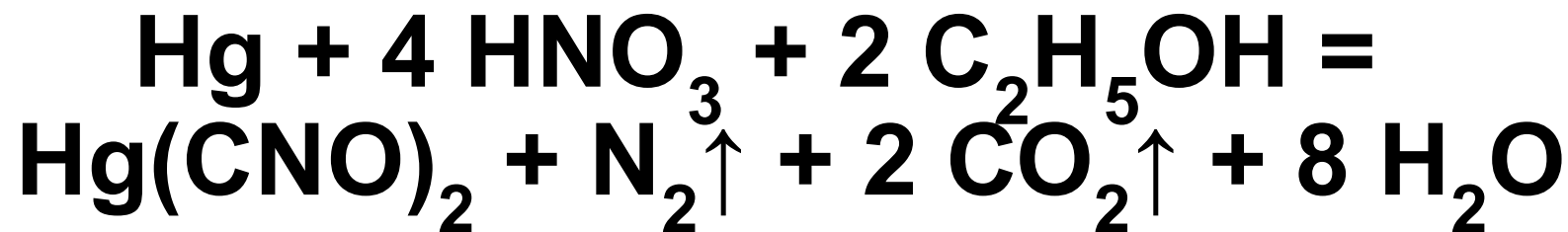
темно-серый порошок

- Разлагается водой



# «Гремучая ртуть»

- Фульминат ртути  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  - инициатор взрывов

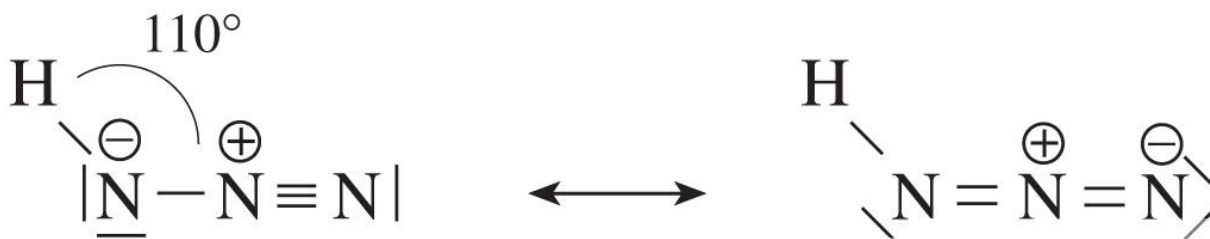
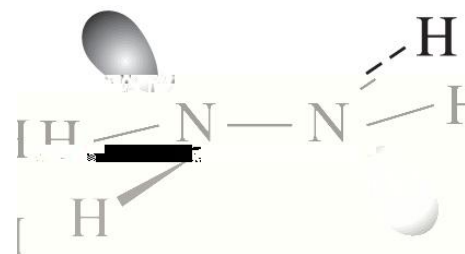


- при случайном касании, а тем более при ударе, трении, нагреве:



# Соединения с водородом

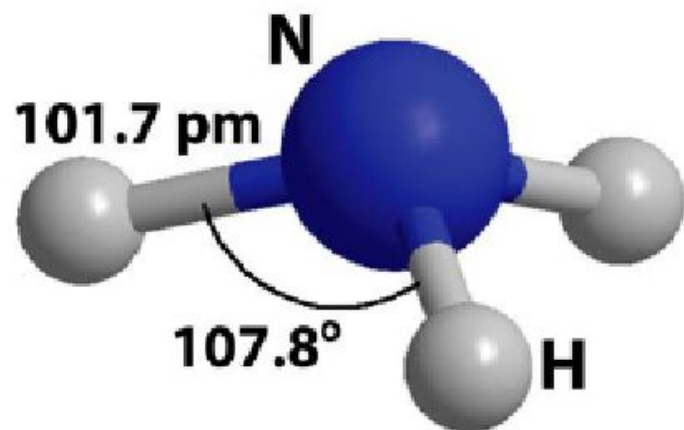
- *Аммиак*
- *Гидразин*
- *Азидоводород*



# Аммиак

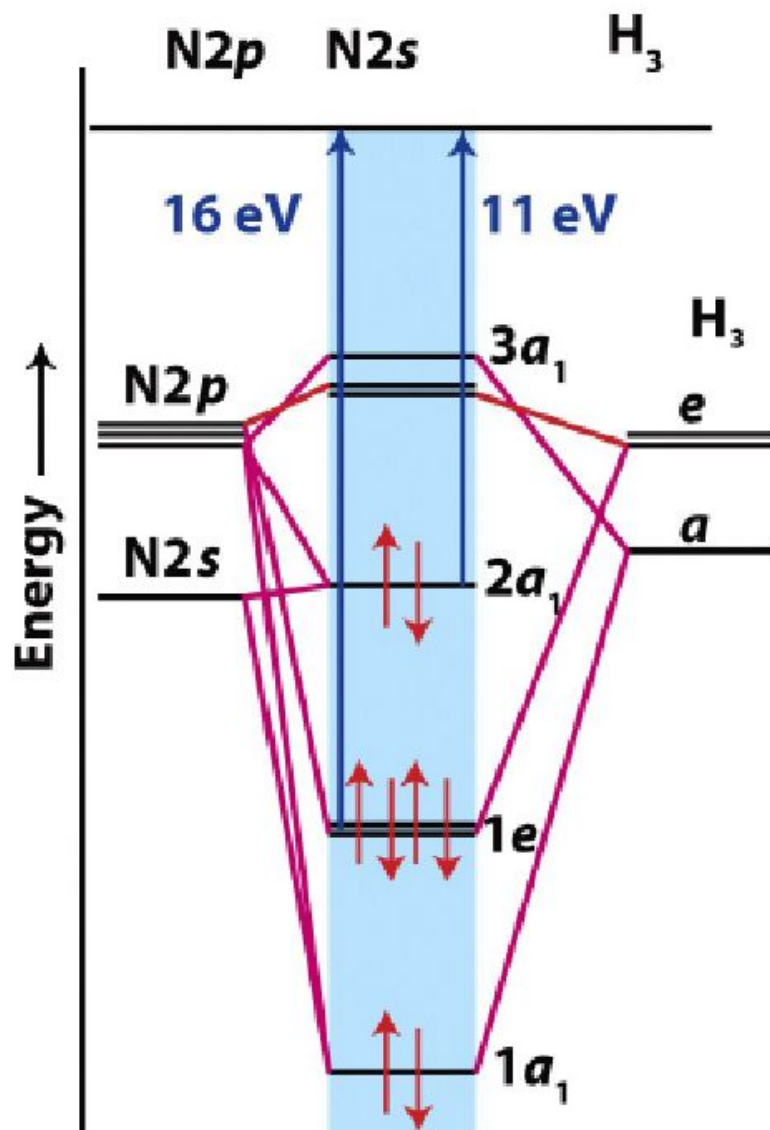
- В жидком состоянии ассоциирован за счет **водородных связей**  $(\text{NH}_3)_x$
- Валентный угол  $107^\circ$
- Длина связи N-H 0.101 нм
- Энергия связи 380 кДж/моль

# Строение ЭН<sub>3</sub>



## 8 Ammonia, NH<sub>3</sub>, C<sub>3v</sub>

David W. McKee  
Steven S. Stiller  
© 2001 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.



Только в NH<sub>3</sub> существенна  
гибридизация 2s и 2p орбиталей;  
в PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub> – связь между  
орбиталями np(Pn) и 1s(H)

# Аммиак

Процесс Боша-Хабера

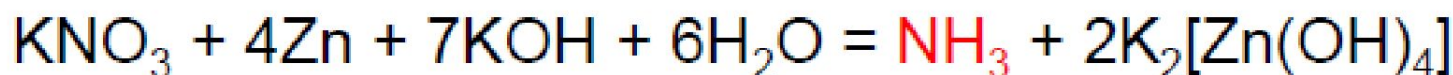
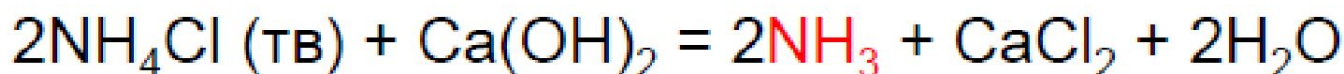


$$\Delta_f H^0_{298} = -92 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f S^0_{298} = -33 \text{ Дж/моль/К}$$

$$\Delta_r S^0 < 0 !$$

Получение  $\text{NH}_3$



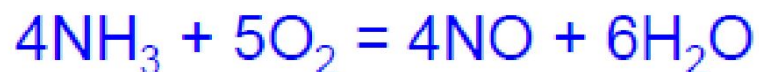


# Аммиак

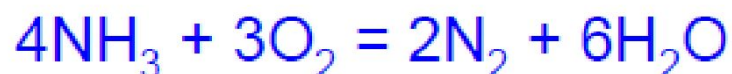
- Восстановитель:



Направления окисления  $\text{NH}_3$



кат. Rh/Pt (быстро)



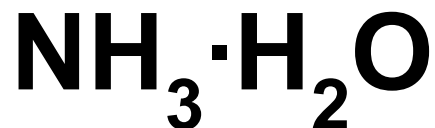
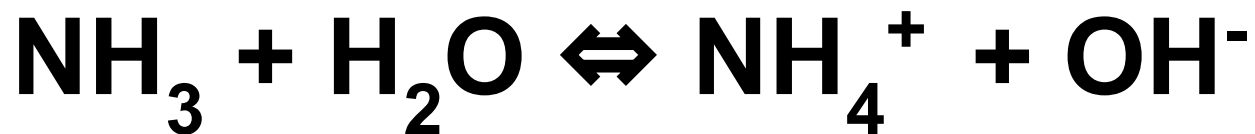
без кат.



кат. Rh/Pt (медленно)

# Аммиак

- Основание



- Лиганд в комплексных соединениях

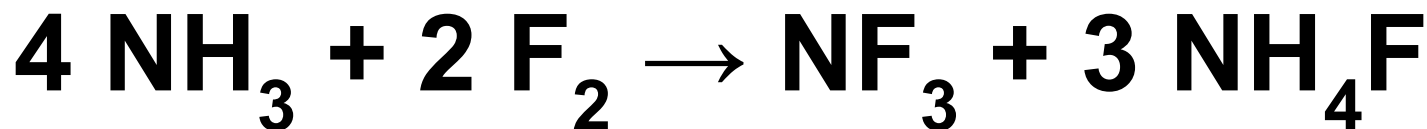
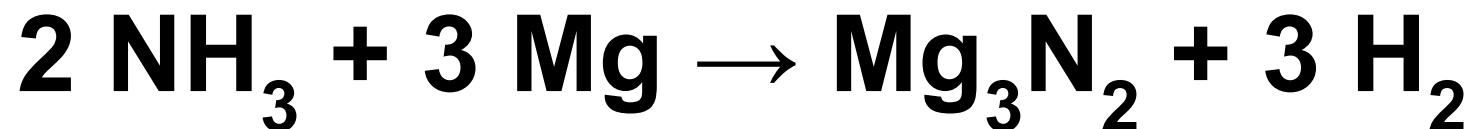
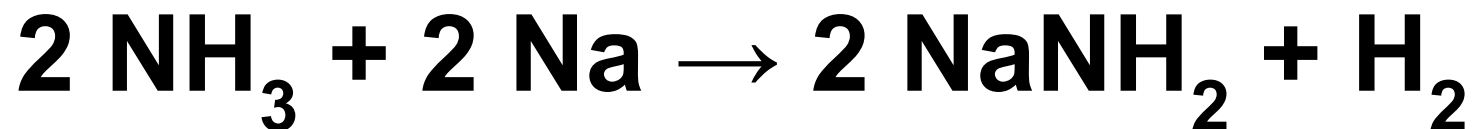


# Изобретение Швейцера

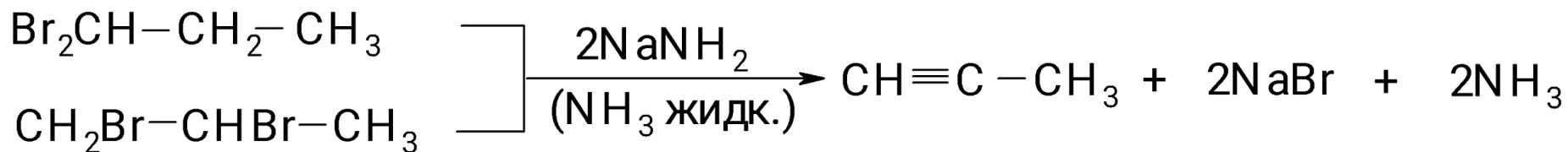
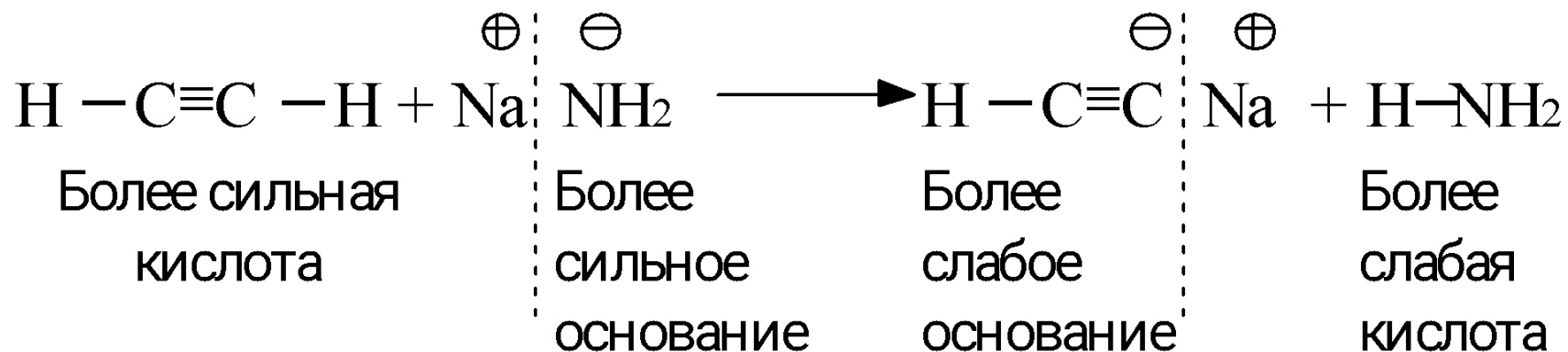
- При фильтровании раствора  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  фильтровальная бумага растворилась
- При добавлении серной кислоты выпал белый волокнистый осадок (вата)

# Аммиак

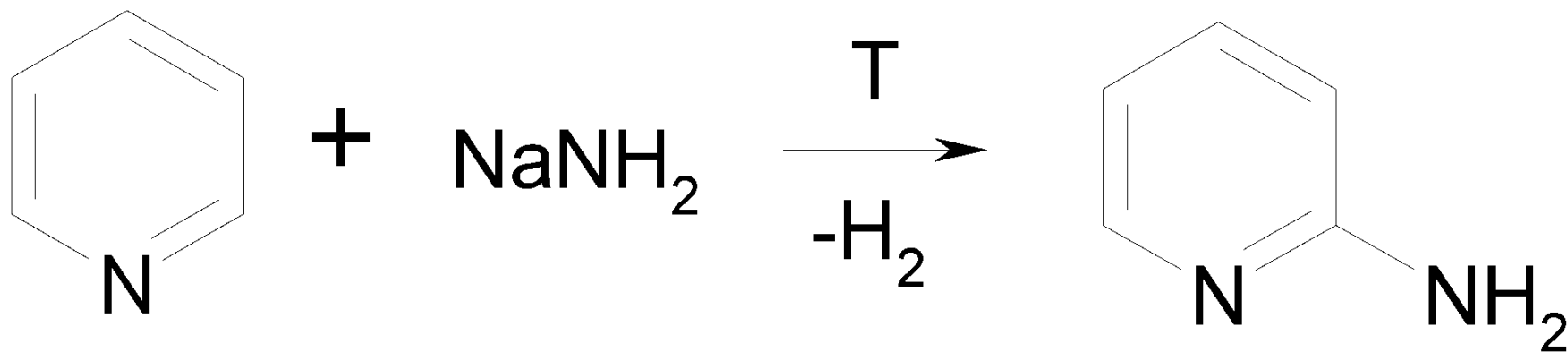
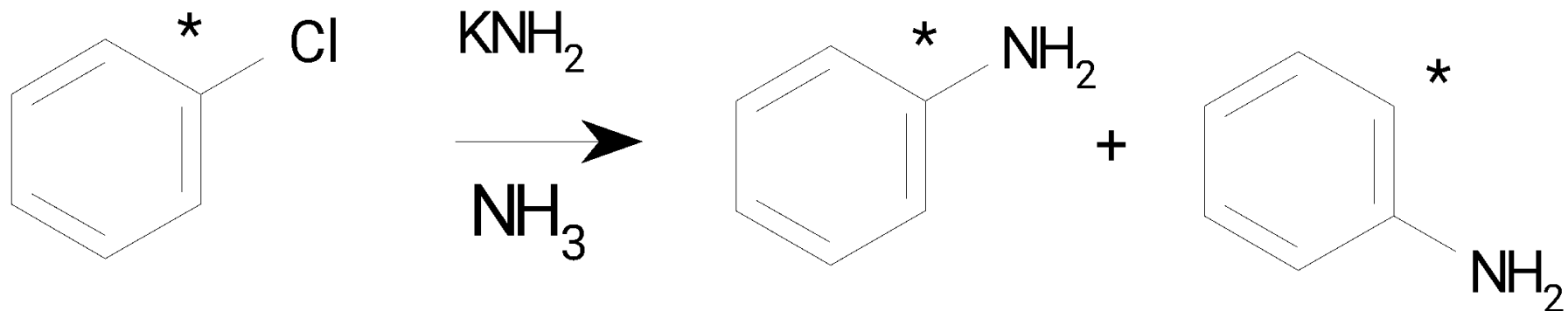
- Реакции замещения водорода:



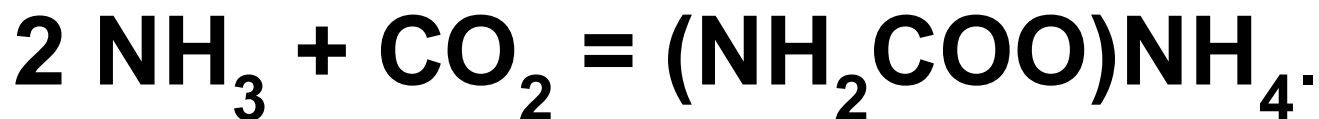
# Амиды металлов



# Амиды металлов

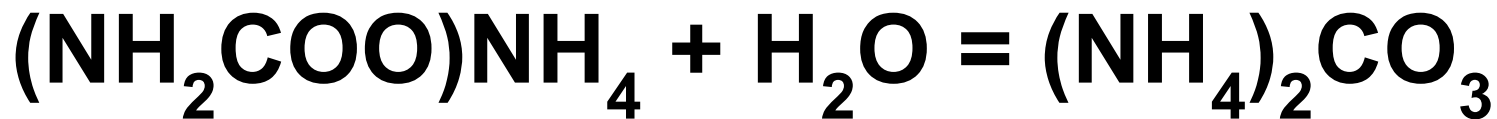


# Аммиак

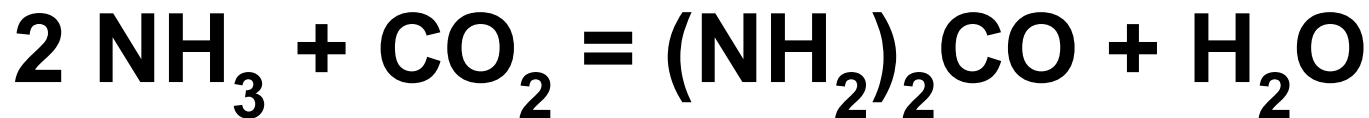


карбаминат аммония – соль

*карбаминовой кислоты*

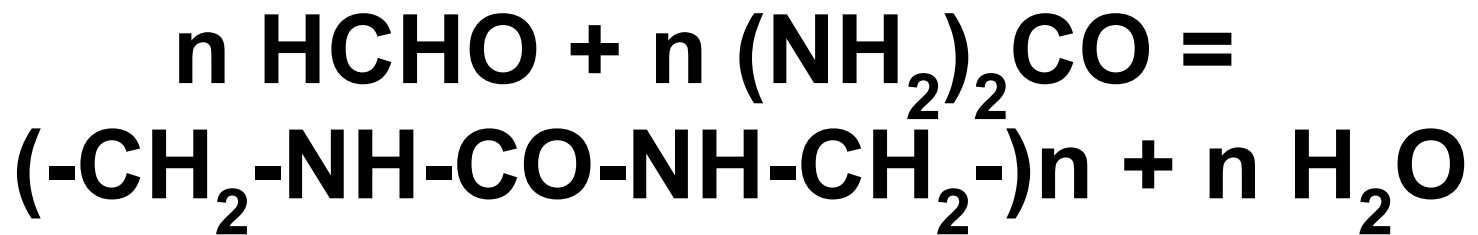


- при высокой температуре и большом давлении:



# Легче пробки

- Карбамидоформальдегидная смола:



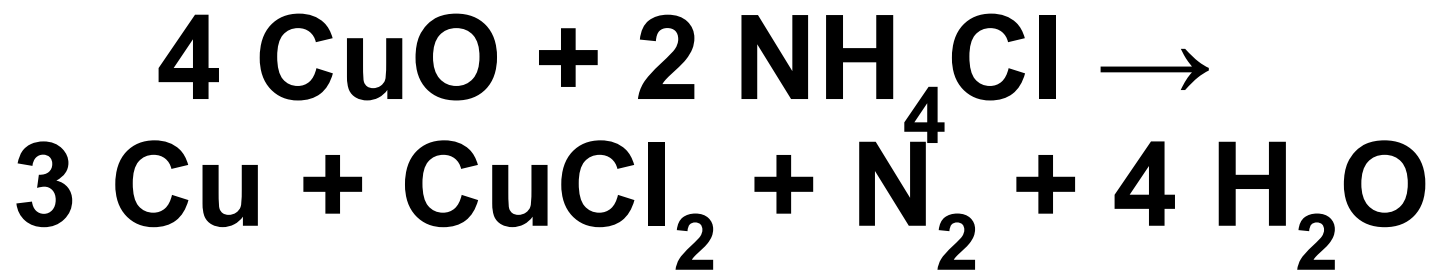
- пористая белая масса - пеноаминопласт ( $0,01 \text{ г/см}^3$ , что в 100 раз меньше плотности воды, в десять и более раз легче корковой пробки)





# Соли аммония

- Большинство *бесцветны* и хорошо растворяются в воде
- *Гидролизуются*
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  – *нашатырь*  
(при паянии)



# Соли аммония

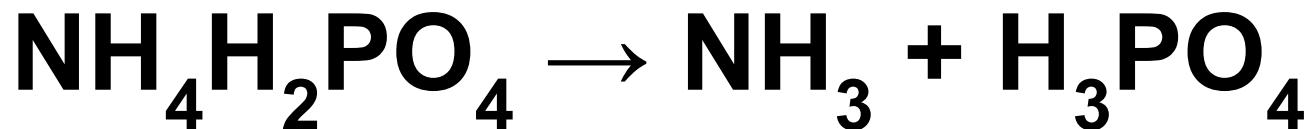
- $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – входит в состав аммонала (72%)
- $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – входит в состав твердого ракетного топлива

# Соли аммония

- Термически неустойчивы

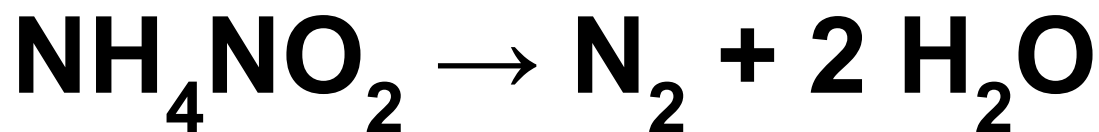


- Соли нелетучих кислот



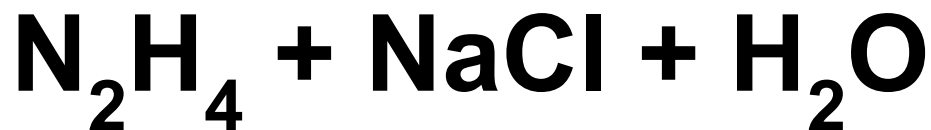
# Соли аммония

- Внутримолекулярное восстановление-окисление

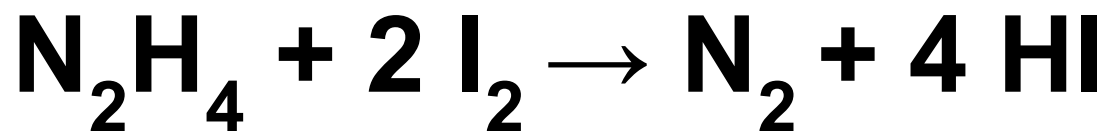
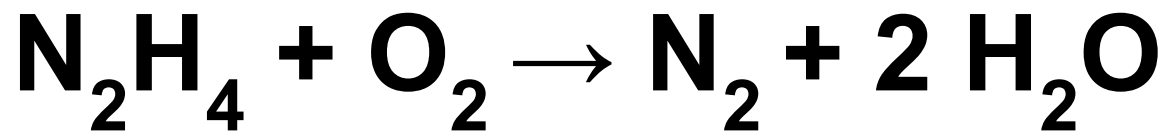


# Гидразин $\text{N}_2\text{H}_4$

- *Ядовитая жидкость*, ВВ

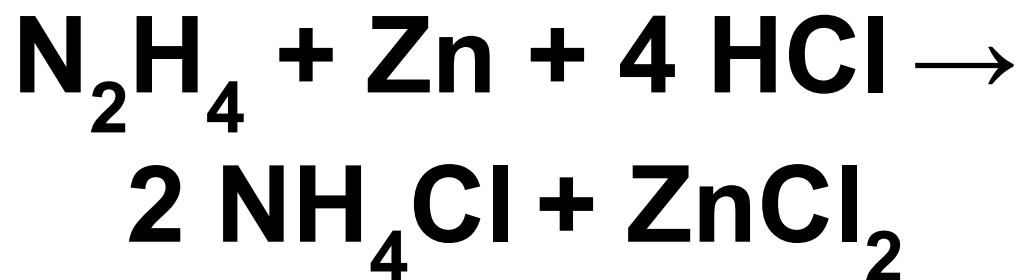


- Сильный восстановитель



# Гидразин $N_2H_4$

- При действии восстановителей

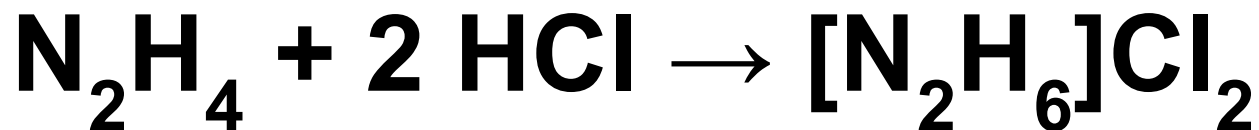
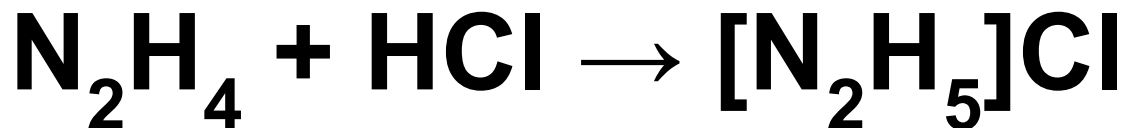
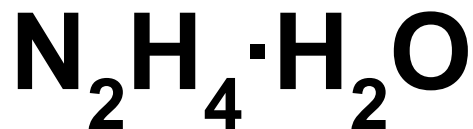


- При нагревании



# Гидразин $N_2H_4$

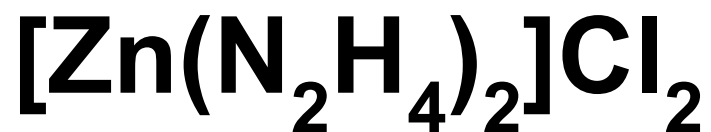
- Основание



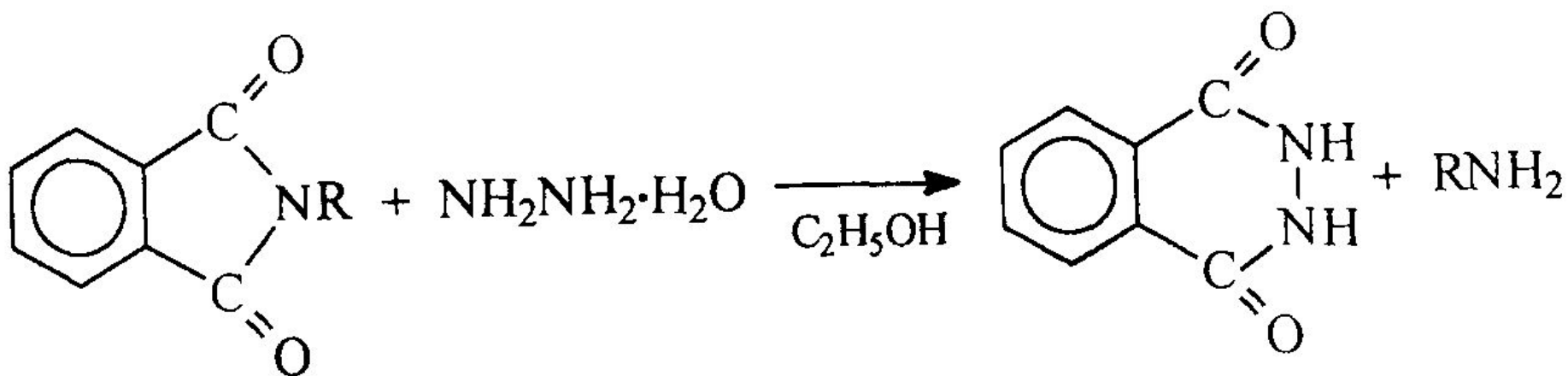
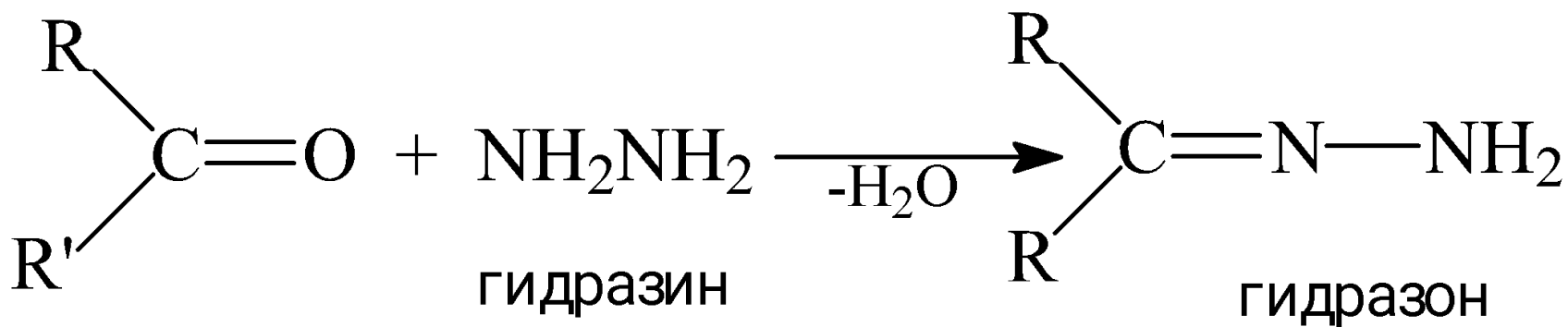


# Гидразин $N_2H_4$

- ***Лиганд*** в комплексных соединениях



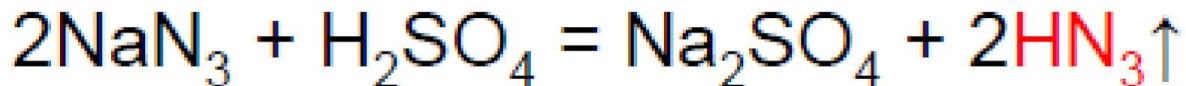
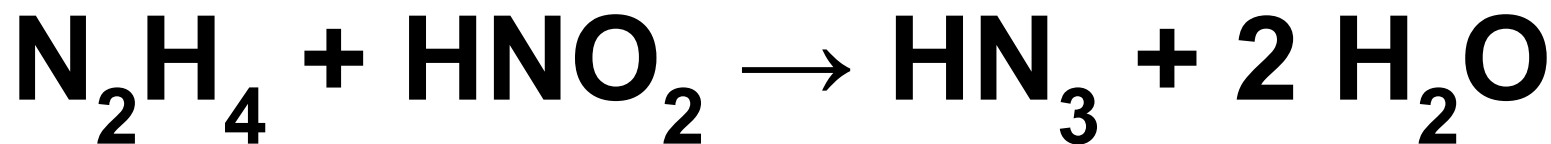
# Гидразин



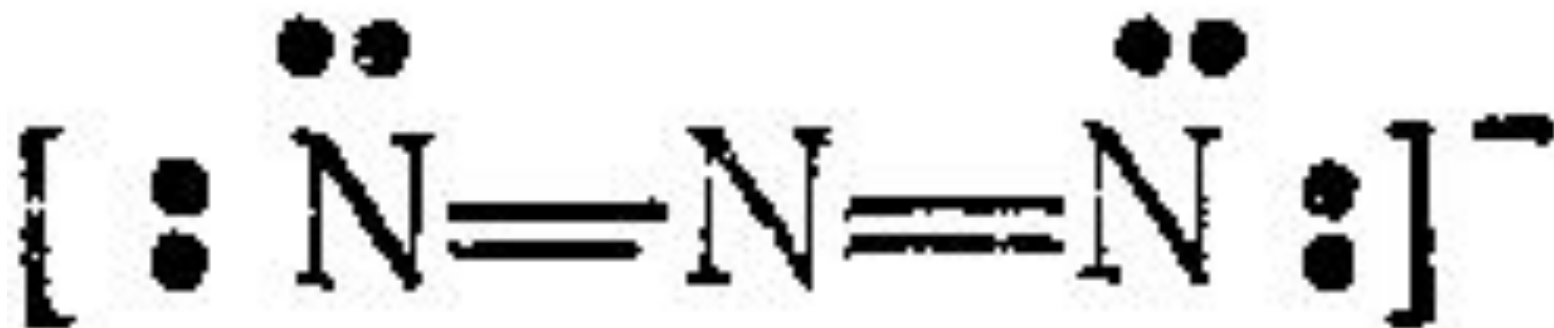
# Азотистоводородная кислота



- Жидкость, ВВ, слабая кислота ( $K = 10^{-5}$ )

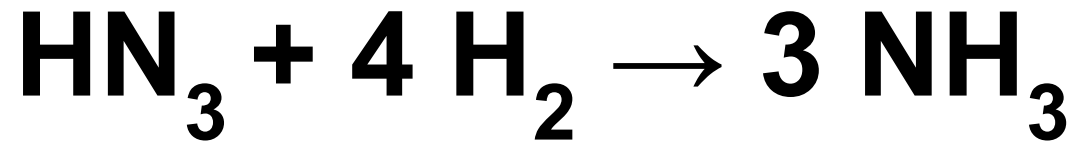


# Анион

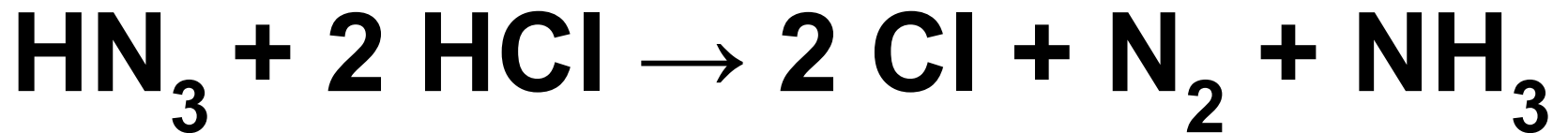


# Азотистоводородная кислота

- Окислитель

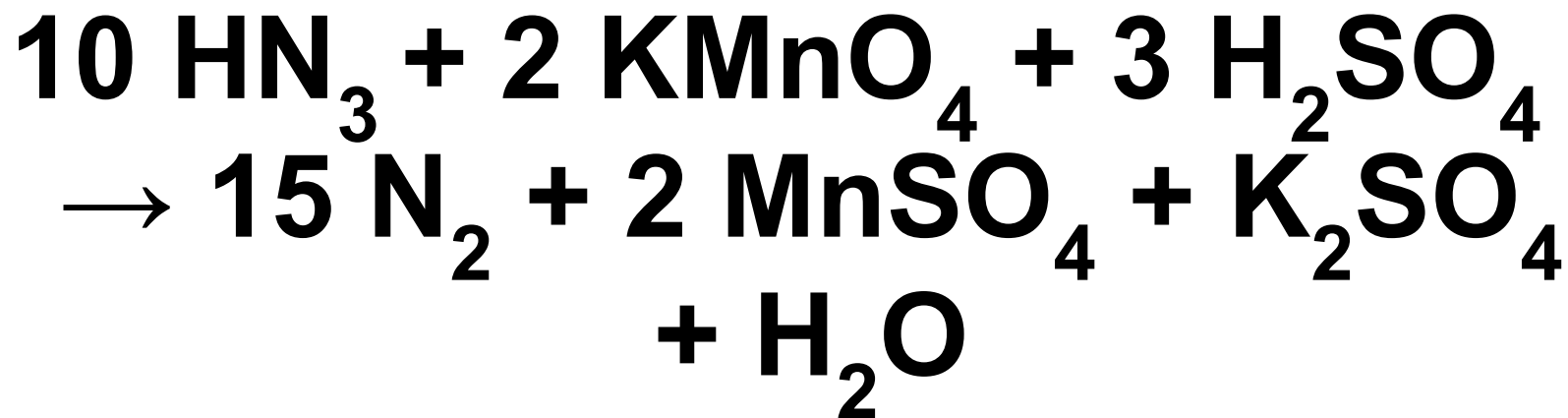


- Смесь с HCl аналогична *царской водке*

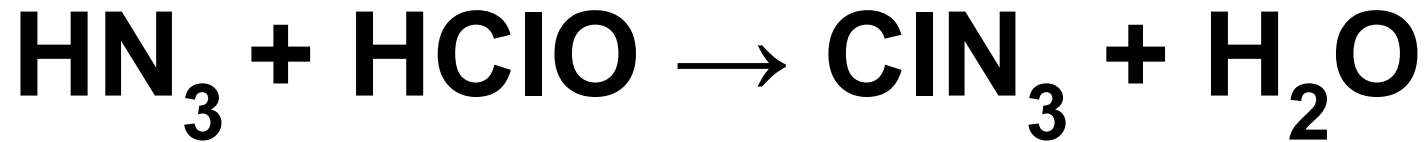


# Азотистоводородная кислота

- С сильными окислителями



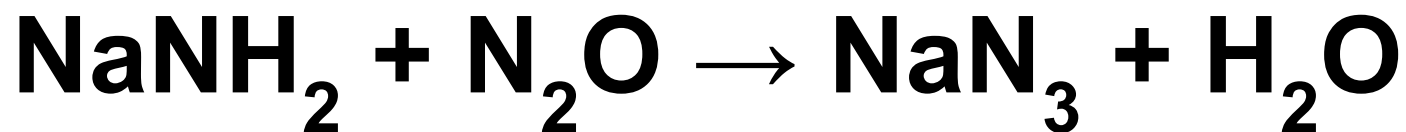
# Азотистоводородная кислота



Хлоразид

- Все галогеназиды  
*чрезвычайно взрывчаты*

# Азиды

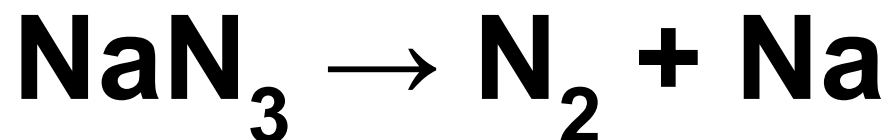


- **Растворимы** в воде (кроме Ag (I), Pb (II), Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>), **взрывчатые** (за исключением азидов щелочных металлов, LiN<sub>3</sub> - взрывчат)



# Азиды

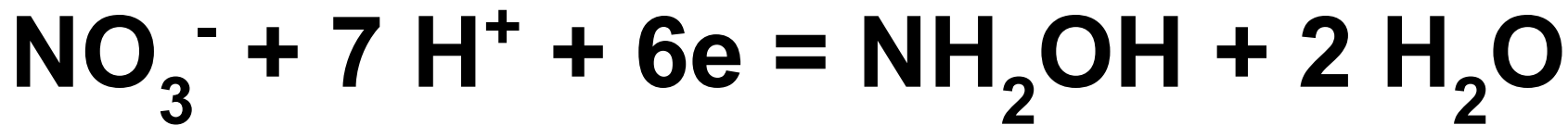
- При нагревании:



- $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  – применяется для снаряжения капсулей-детонаторов

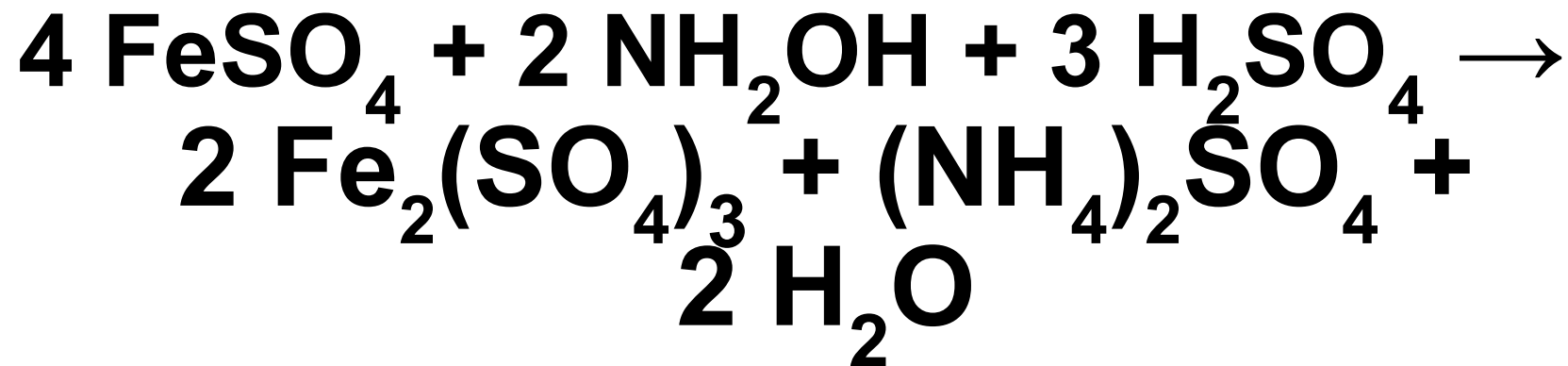
# Гидроксиламин $\text{NH}_2\text{OH}$

- Бесцветные кристаллы
- Образуется *при электролизе азотной КИСЛОТЫ*



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

- Основные свойства  
( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )
- Окислительные и  
восстановительные свойства



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

Восстановитель

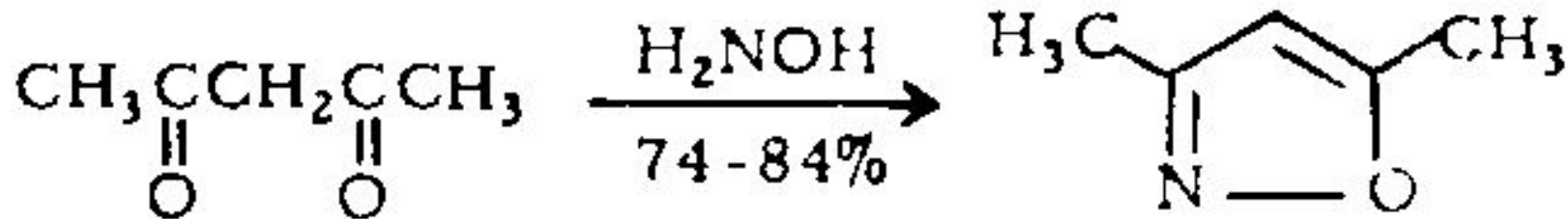
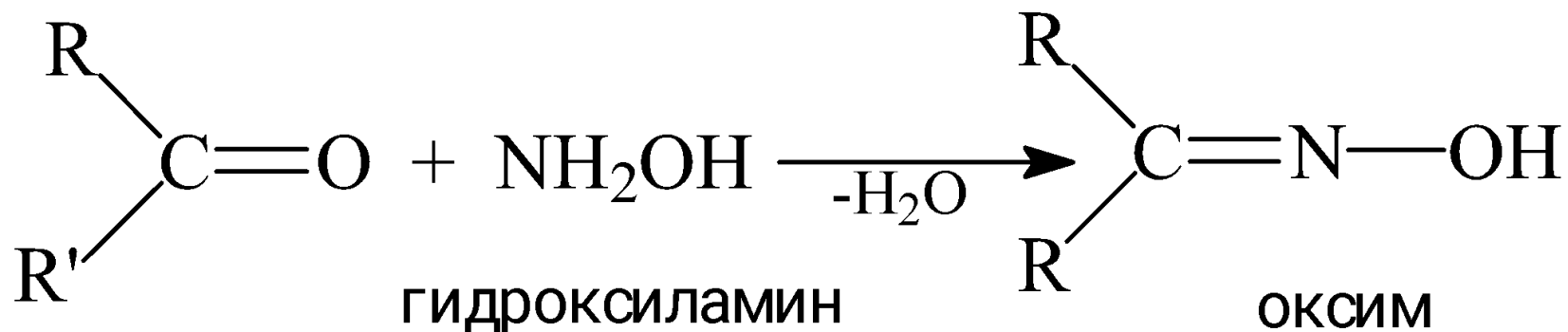


# Гидроксиламин $\text{NH}_2\text{OH}$

- В щелочной среде разлагается



# Гидроксиламин



## Оксиды азота

	$N_2O$	$NO$	$N_2O_3$	$NO_2$	$N_2O_4$	$N_2O_5$
с.о.	+1	+2	+3	+4	+4	+5
Т.пл., °С	-90.7	-163.7	-101	—	-11	32.4 (субл)
Т.кип., °С	-88.7	-151.8	3.5 (разл)	—	21.2	—
Цвет	бесцв	бесцв	синий	бурый	бесцв	бесцв
$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	82.0	90.2	50.3 (жидк)	33.2	-19.5 (жидк)	-41.3 (тв)
$\mu$ , D (газ)	0.16	0.16	—	0.315	—	—
Магнитные свойства	диа-	пара-	диа-	пара-	диа-	диа-

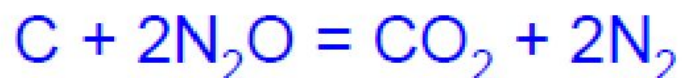
# Оксиды

- Все (кроме NO) ***термически неустойчивы***
- При комнатной температуре разлагаются  $N_2O_3$  и  $N_2O_5$ , остальные при умеренном нагревании



# Оксиды

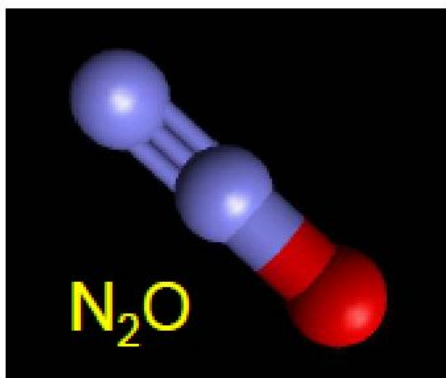
Закись азота, оксид азота (I)  $N_2O$



«веселящий газ»

250°C } получение

поддерживает горение

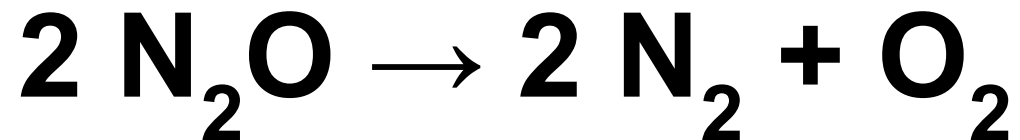


Линейная молекула

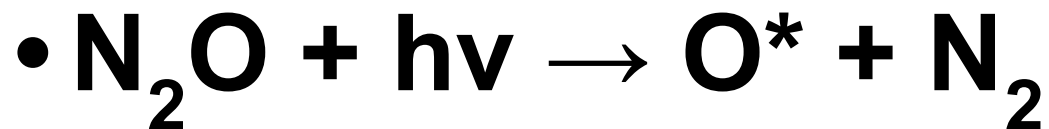
$$d(N-N) = 113 \text{ пм}$$

$$d(N-O) = 119 \text{ пм}$$

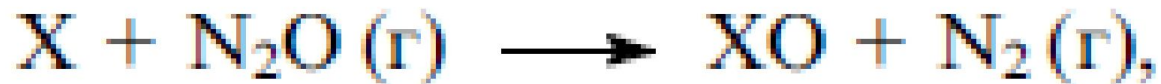
# Оксиды



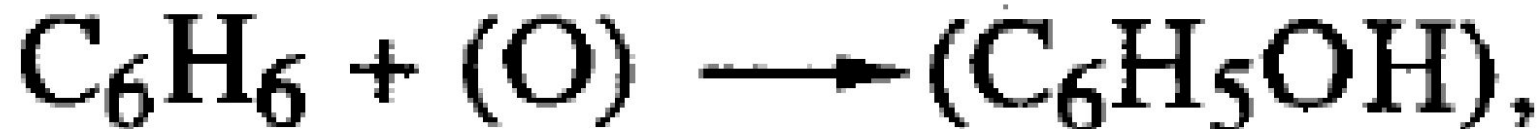
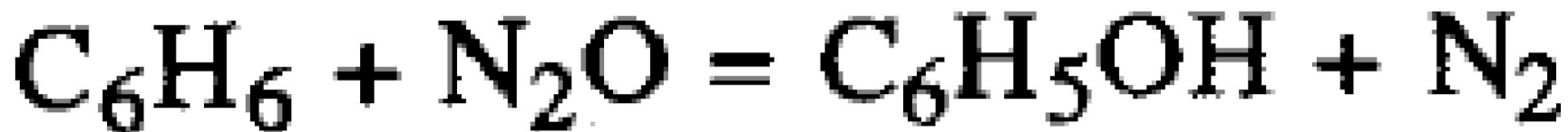
В атмосфере



# Оксид азота (I) – окислитель различных субстратов



# Оксид азота (I) – окислитель

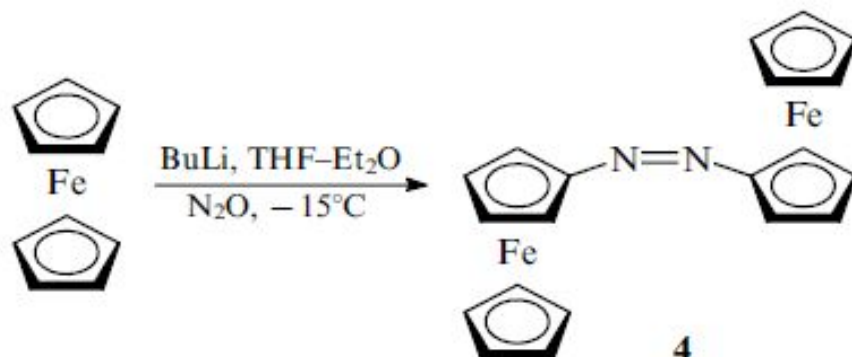


# Оксид азота (I) – электрофил

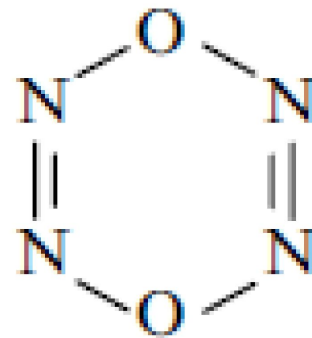
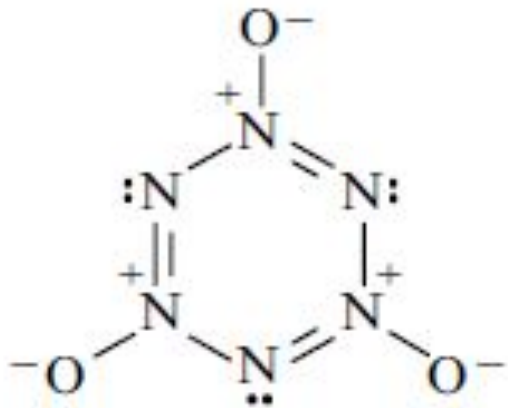
- Промышленное производство



- Метод Несмеянова получения *дiazоферроцена*

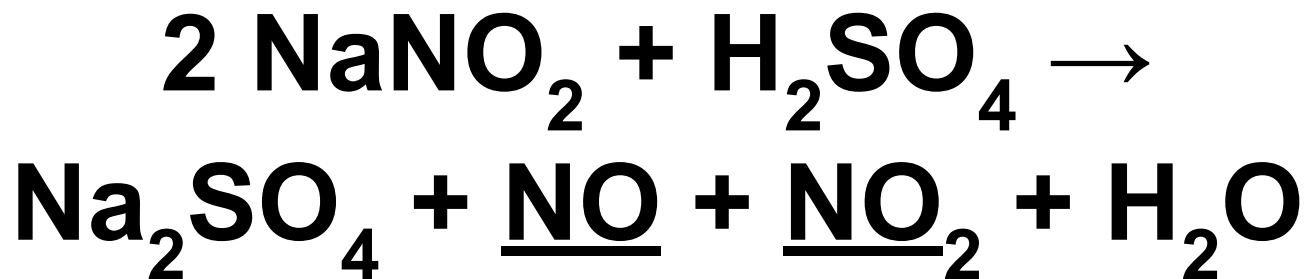
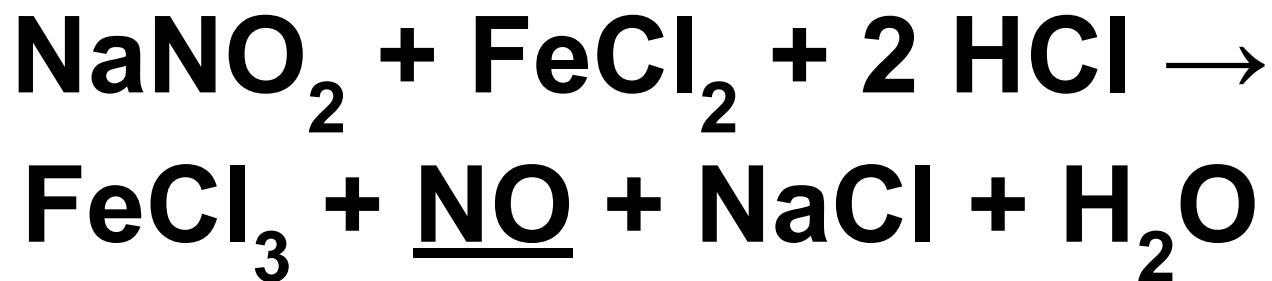


# Высокоэнергетические олигомеры оксида азота (I)

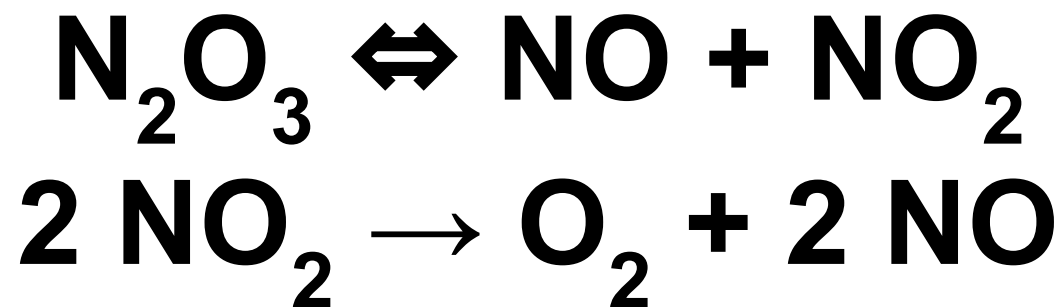


# Оксид NO

- Получение



# Оксиды





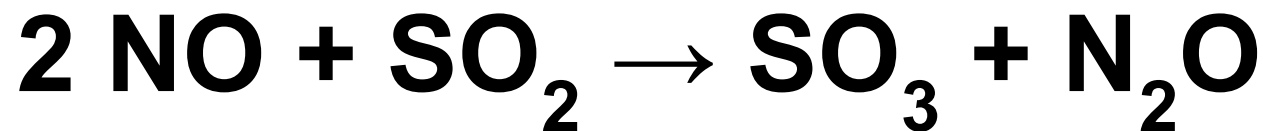
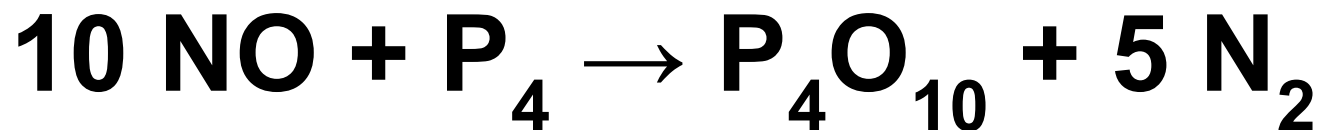
# Взаимодействие монооксида азота с радикалами



- Образующиеся нитрозосоединения – эффективные спиновые ловушки (спиновые метки) – ***ингибируют свободнорадикальные процессы*** в полимерах

# Оксиды

- Окислитель



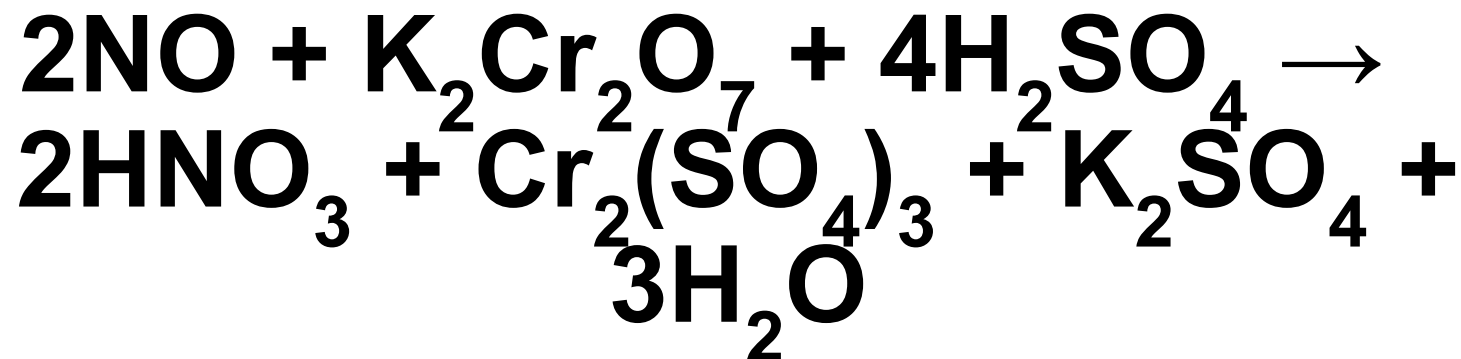
# Оксиды

- С сильными окислителями:



# Оксиды

- С сильными окислителями:



- NO склонен к

*комплексообразованию*

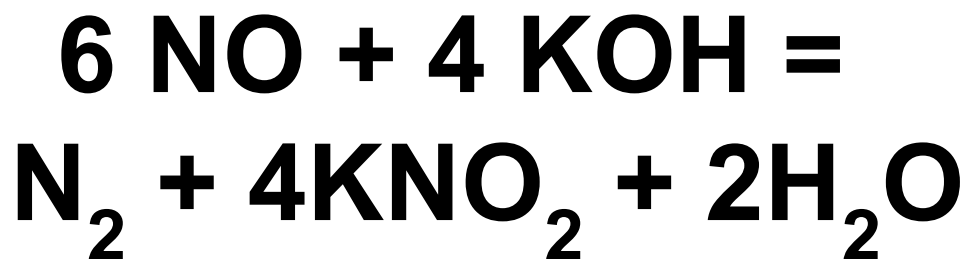


# Оксиды

- *В жидком аммиаке*



- С расплавленной щелочью



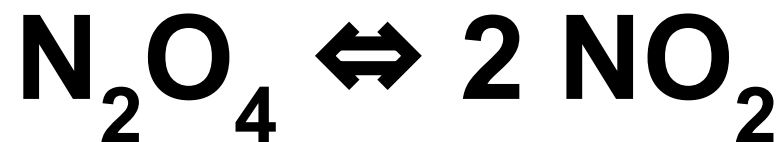
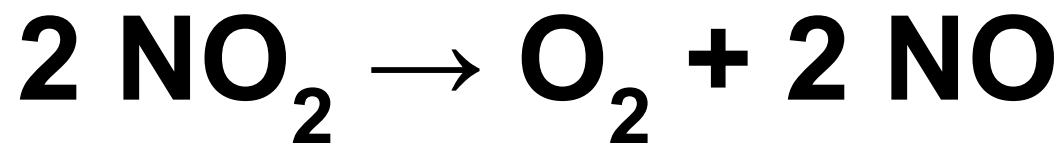
- *Соли нитрозония*



# Оксиды

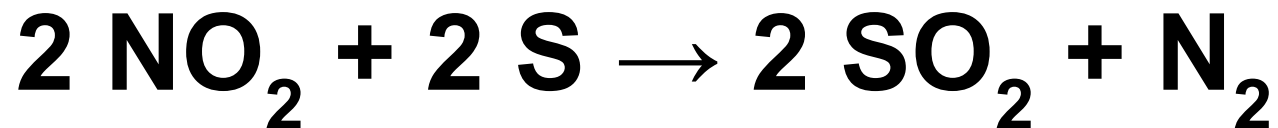


# Оксиды



# Оксиды

- Окислитель

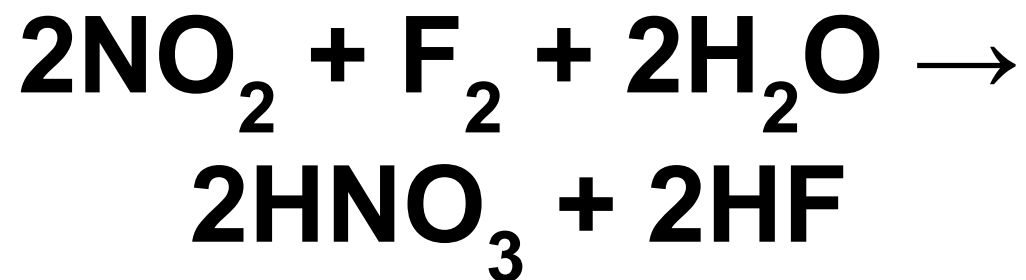


поддерживает горение



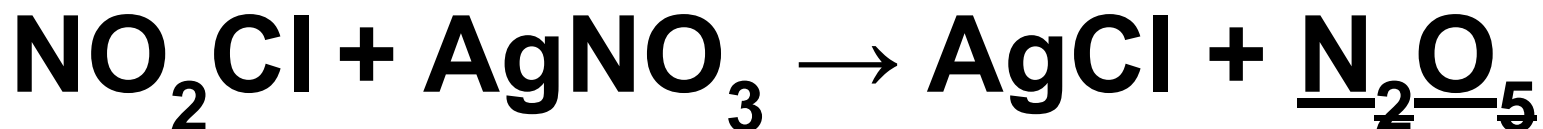
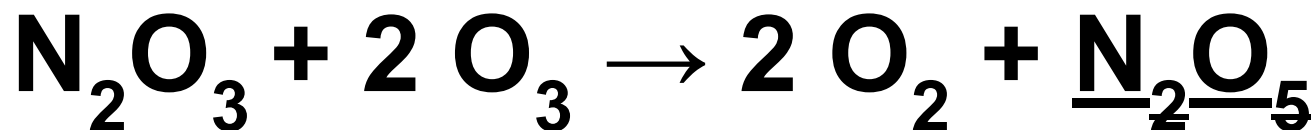
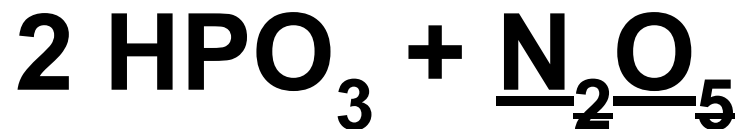
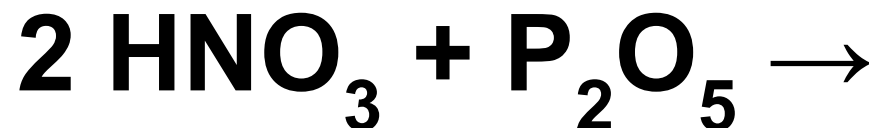
# Оксиды

- С сильными окислителями:

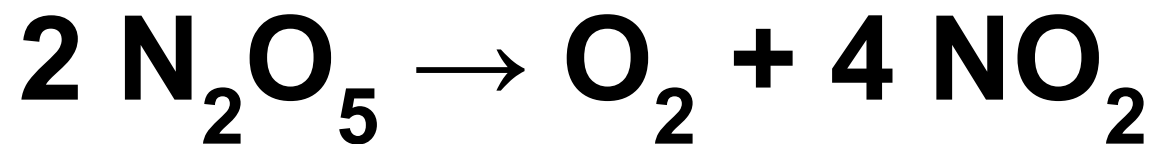


# Оксид $\text{N}_2\text{O}_5$

- *Получение*

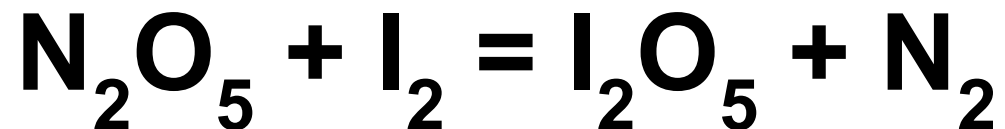


# Оксиды



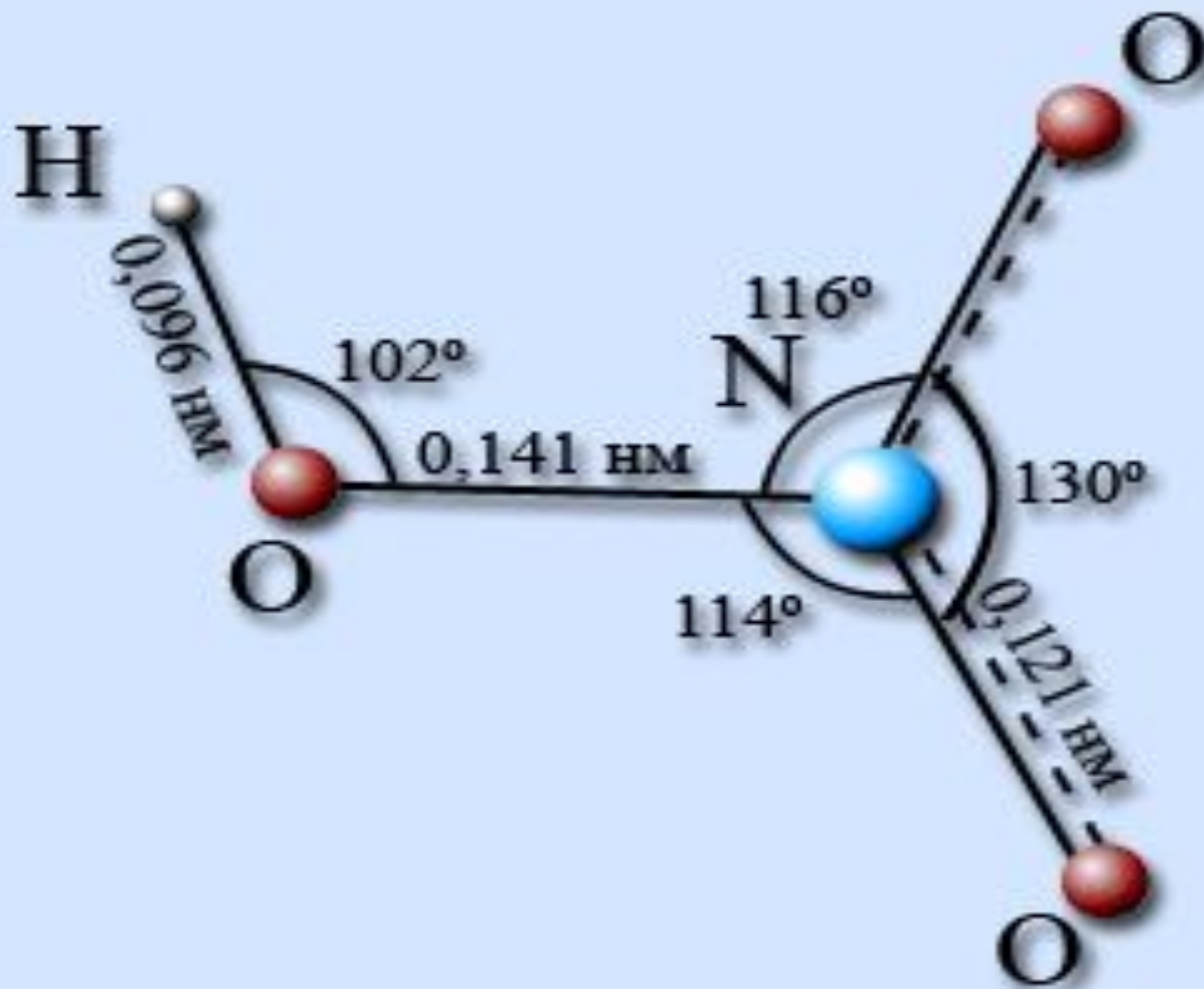
# Оксиды

- Сильный окислитель



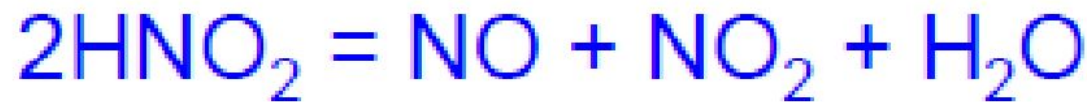
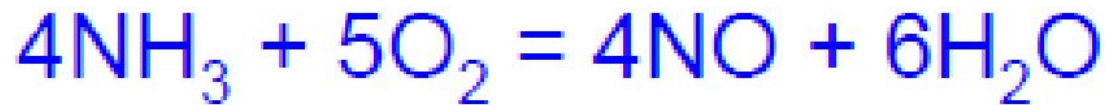
# **Кислоты**

**Азотная и другие**



# $\text{HNO}_3$

Получение  $\text{HNO}_3$



# $\text{HNO}_3$

$\text{HNO}_3$  реагирует почти со всеми металлами

(кроме  $\text{Au}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$ )



Безводная  $\text{HNO}_3$  реагирует с неметаллами

( $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{I}$ , ...)



Концентрированная  $\text{HNO}_3$  пассивирует некоторые металлы

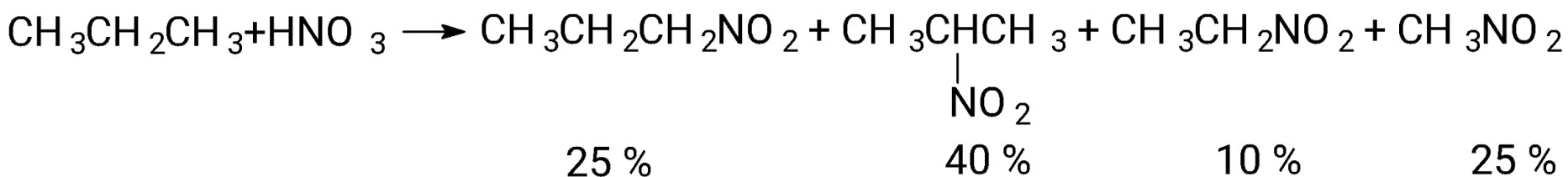
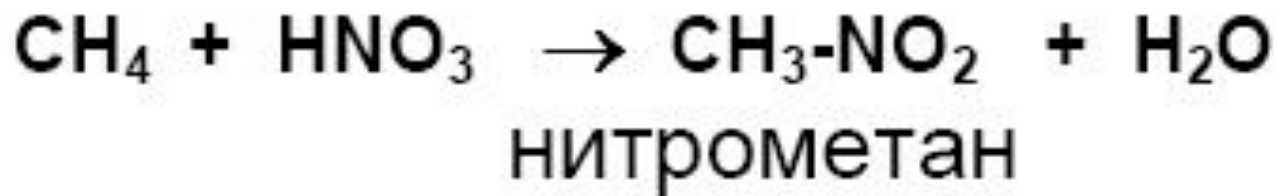
( $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ , ...)



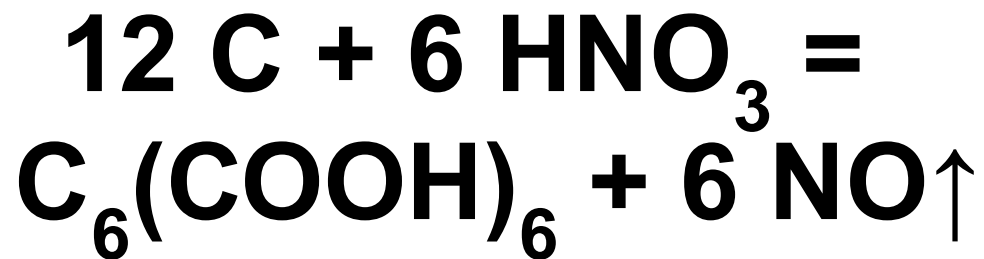
# Химические свойства

- ***Окрашивает белки в оранжево-желтый цвет (при попадании на кожу рук – "ксантопротеиновая реакция")***

# Азотная кислота



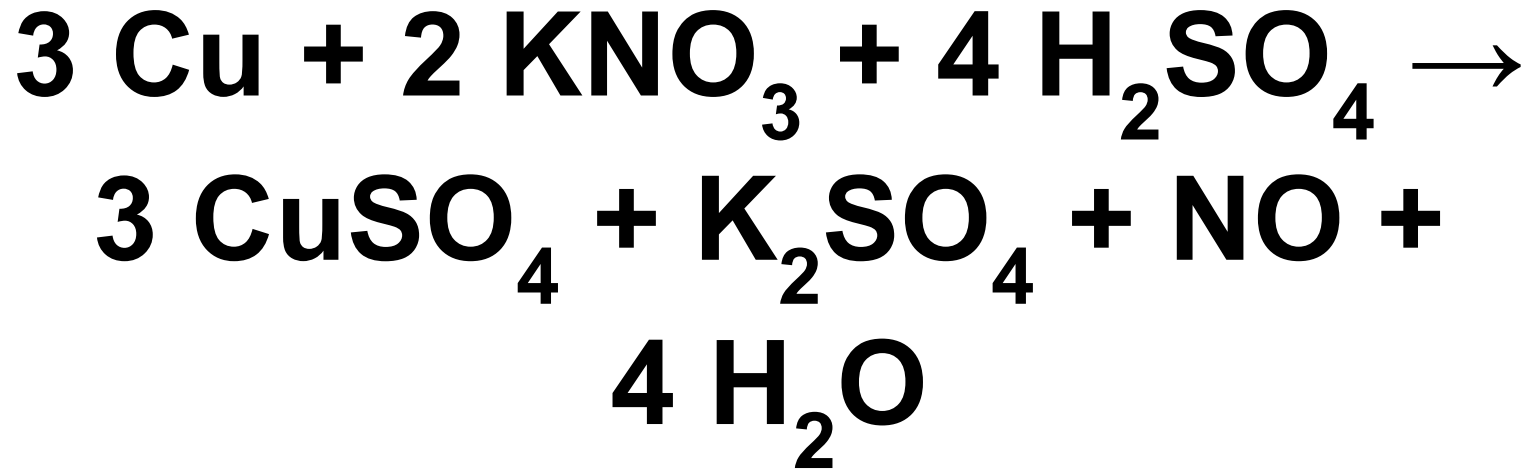
# Меллитовая кислота



- бензолгексакарбоновая кислота

# Соли

- *Нитраты* в кислых растворах растворяют металлы

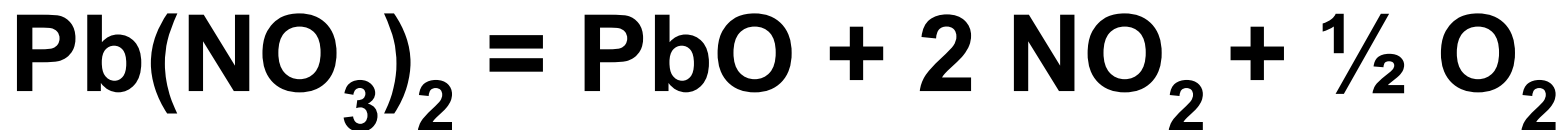


# Соли

- *Разлагаются* при нагревании (с выделением кислорода)



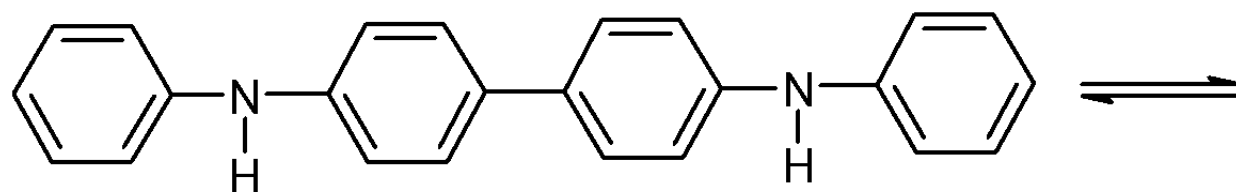
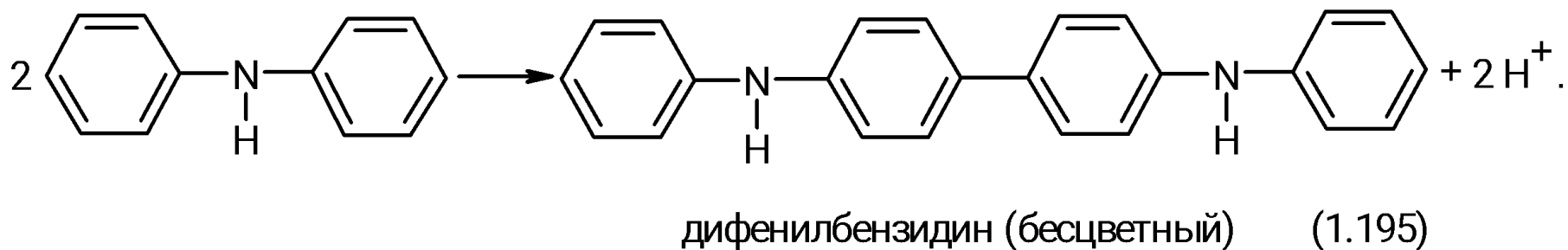
# Разложение нитратов при T



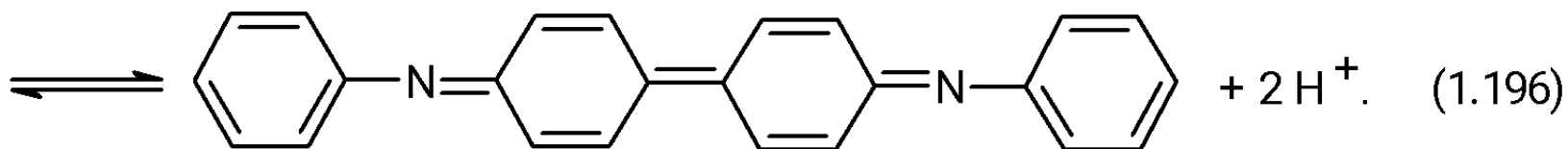
# Определение $\text{NO}_3^-$

- С *дифениламином* в присутствии концентрированной серной кислоты – *синий* дифенилдифенохинондиимин

# Определение $\text{NO}_3^-$



дифенилбензидин (бесцветный)



дифенилдифенохинондиимин (синий)

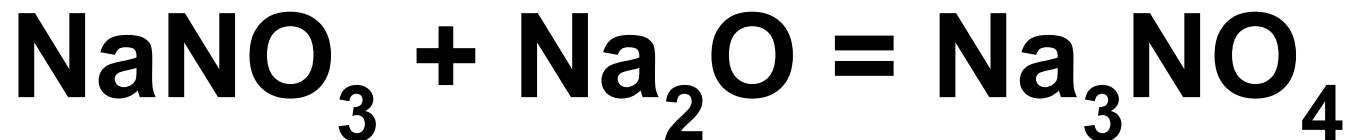


# Формы азотной кислоты

- С химически связанной водой
- $\text{NO}(\text{OH})_3$ ,  $\text{N}(\text{OH})_5$  не известны, но ***соли получены***

# ОРТОНИТРАТЫ

- *Продолжительное*, в течение нескольких дней, взаимодействие нитрата и оксида ЩЭ (серебряный тигель, 300°С) приводит к образованию кристаллического вещества белого цвета:



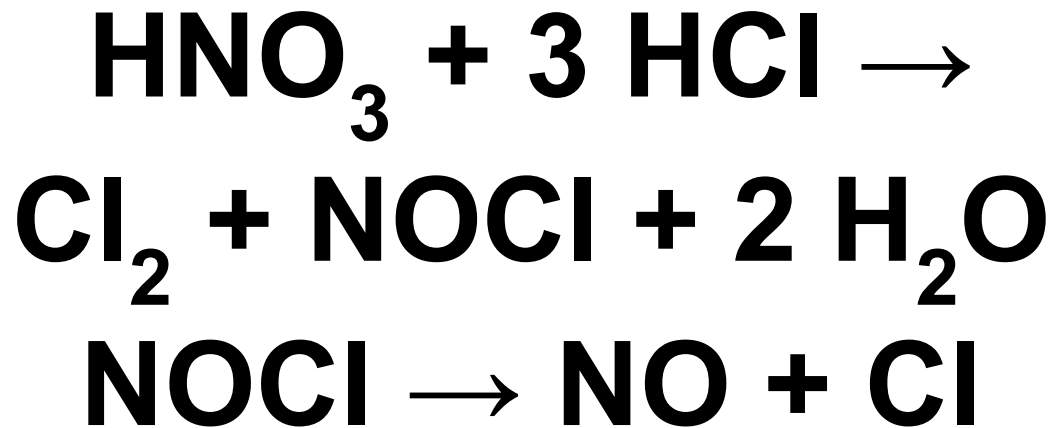
- Чувствителен к действию влаги воздуха и  $\text{CO}_2$ :



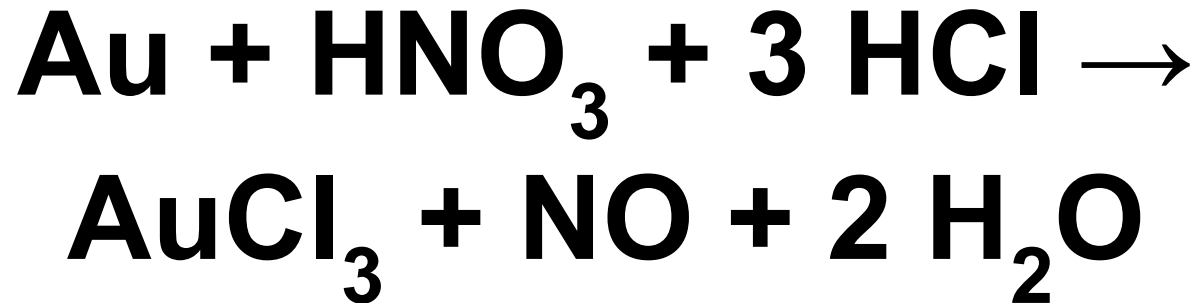
# Кислоты

## Царская водка

- Смесь  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (1:3)



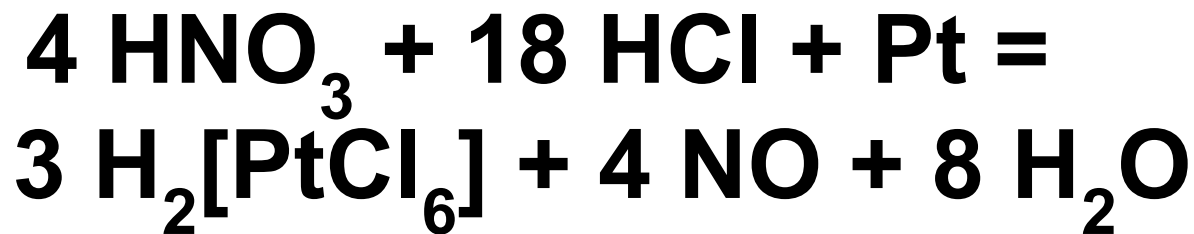
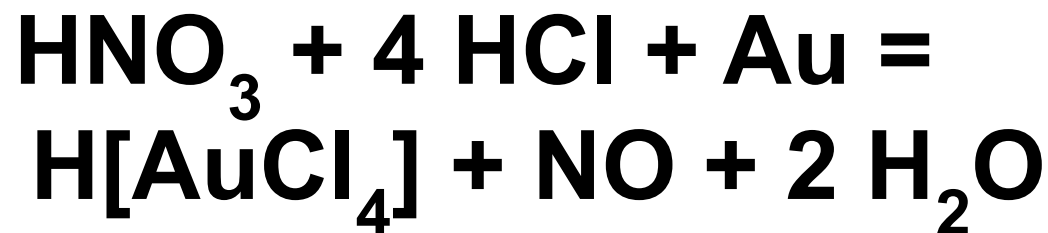
# Кислоты



- Если избыток HCl:  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$

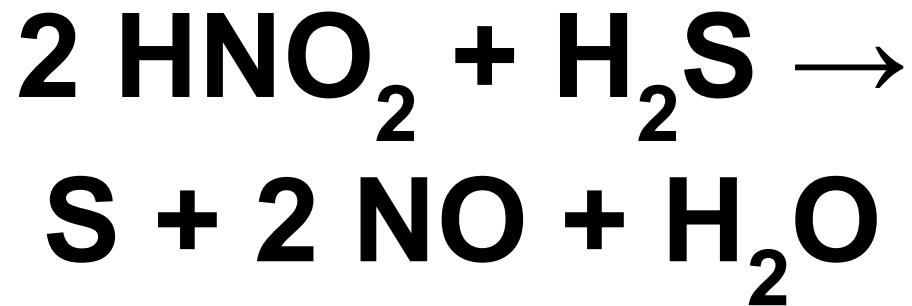
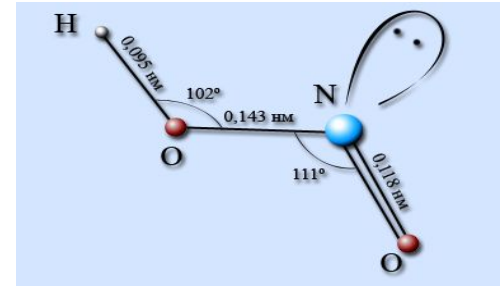
# Химические свойства

- Царская водка



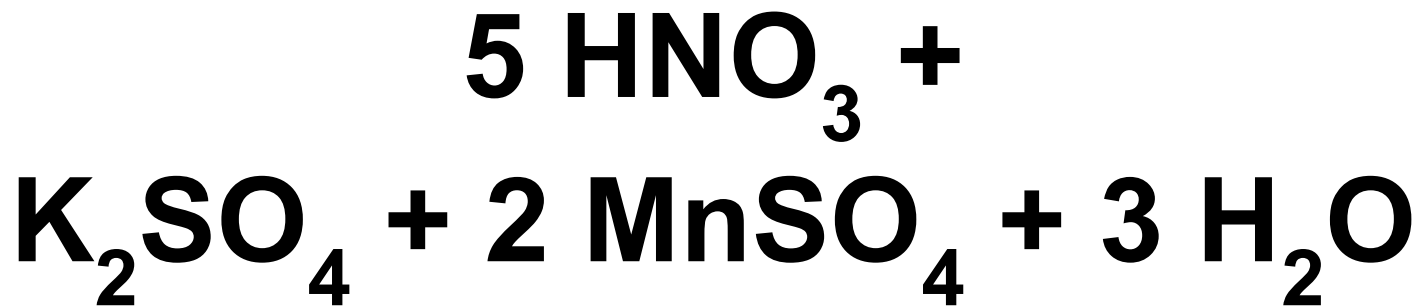


- Существует только в растворах
- С восстановителями



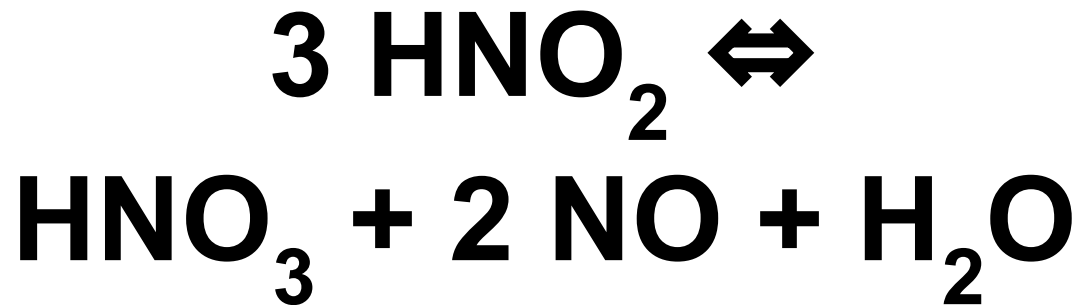


- С окислителями





- При нагревании



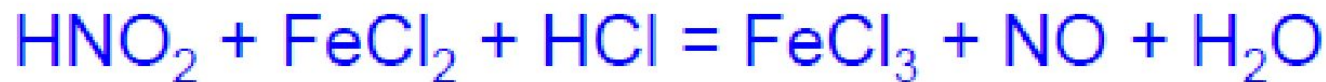


# $\text{HNO}_2$



$$E^0(\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}) = +0.15 \text{ B}$$

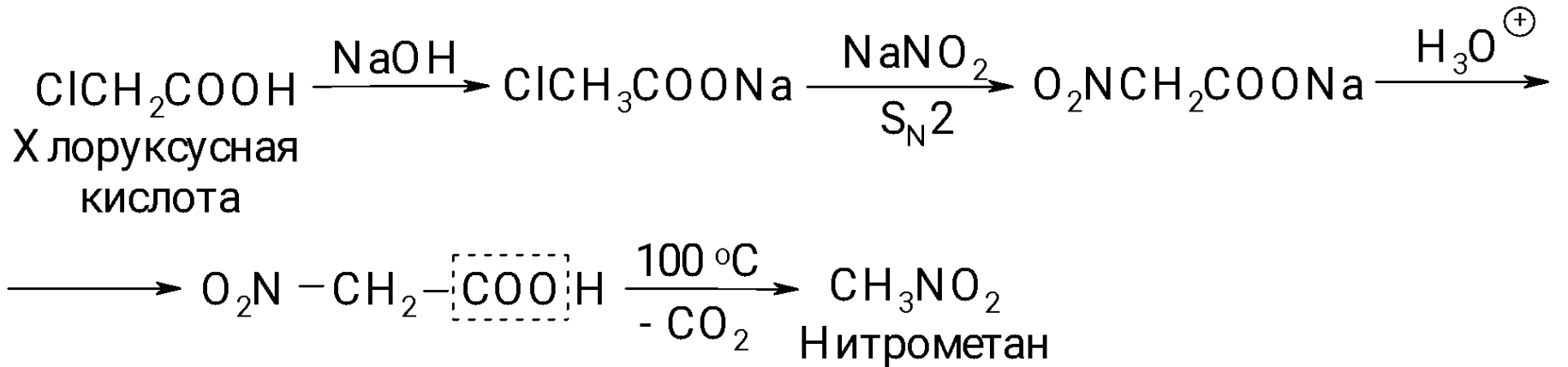
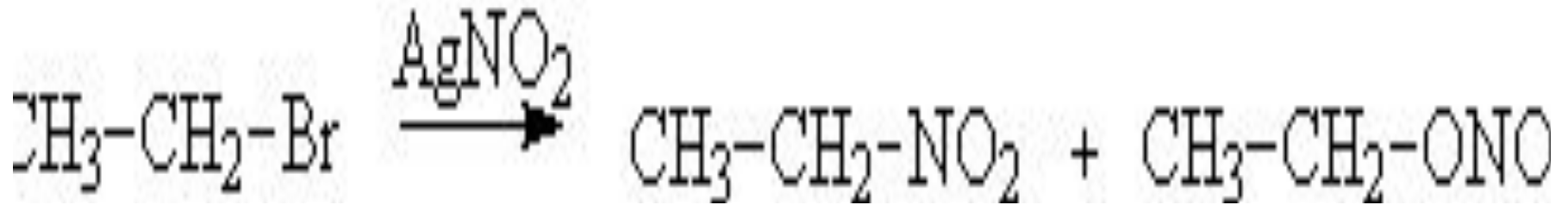
$$E^0(\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{O}) = +1.30 \text{ B}$$



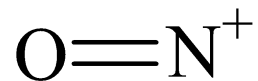
# Соли

- *Нитриты*
- Все, кроме  $\text{AgNO}_2$ , хорошо *растворимы в воде*

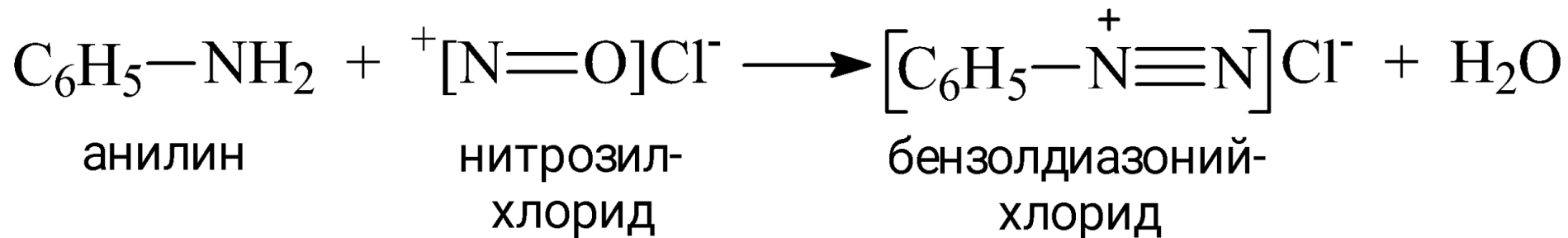
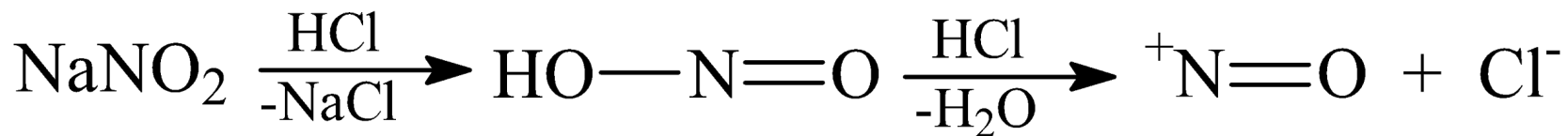
# Нитриты



# Нитриты

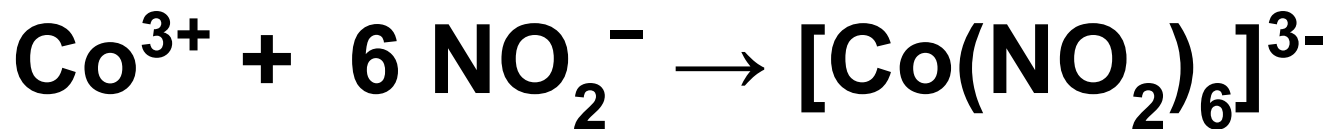
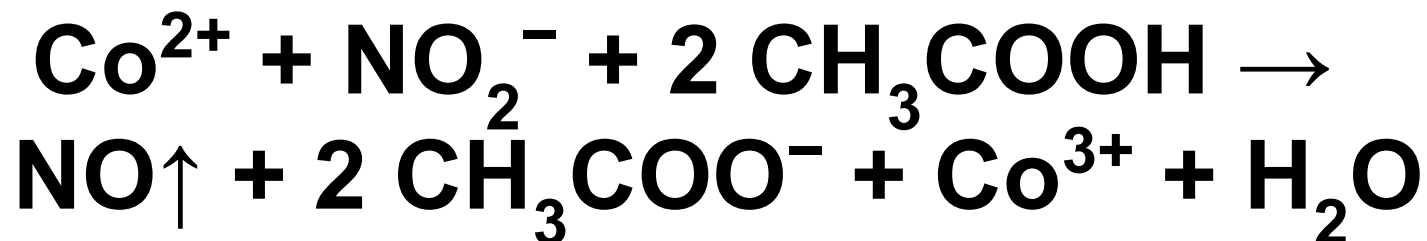


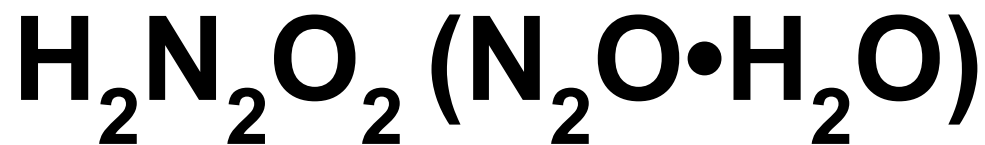
нитрозил-катион



# Определение $\text{NO}_2^-$

- Соли кобальта и нитрит калия в уксуснокислой среде образуют ***желтый кристаллический осадок***:

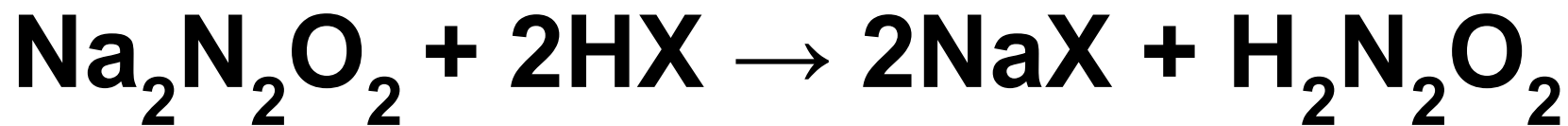




- ***Азотноватистая*** кислота  
(гипоазотистая)
- Белое кристаллическое  
взрывчатое вещество
- Соли ( $\text{Э}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) – ***гипонитриты***,  
трудно растворимы в воде



- Получение



- Свойства



# ДИНИТРАЗОВАЯ КИСЛОТА

- Динитрамид,  $\text{HN}_3\text{O}_4$  — бесцветная подвижная жидкость
- Легко разлагается:



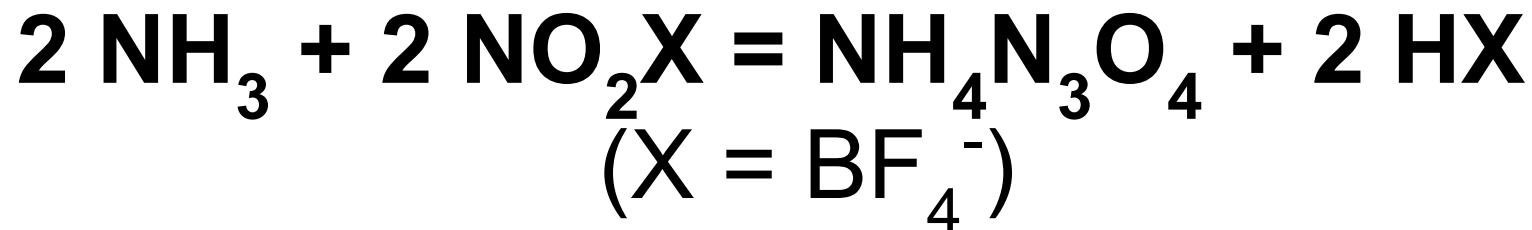
- Разбавленные растворы  $\text{HN}_3\text{O}_4$  в воде и органических растворителях устойчивы продолжительное время
- *Одна из сильнейших кислот*



# Соли $\text{HN}_3\text{O}_4$

- Соли  $\text{HN}_3\text{O}_4$ , как правило, стабильны

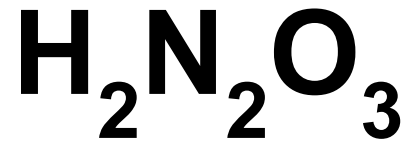
- Получают:



- Аммониевая соль  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{O}_4$  применяется как **окислитель** для твердого ракетного топлива

# HOONO

- ***Надазотистая*** кислота  
(при окислении  $\text{HNO}_2$   
посредством  $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- Сама не устойчива, но ее  
анион в щелочной среде  
устойчив

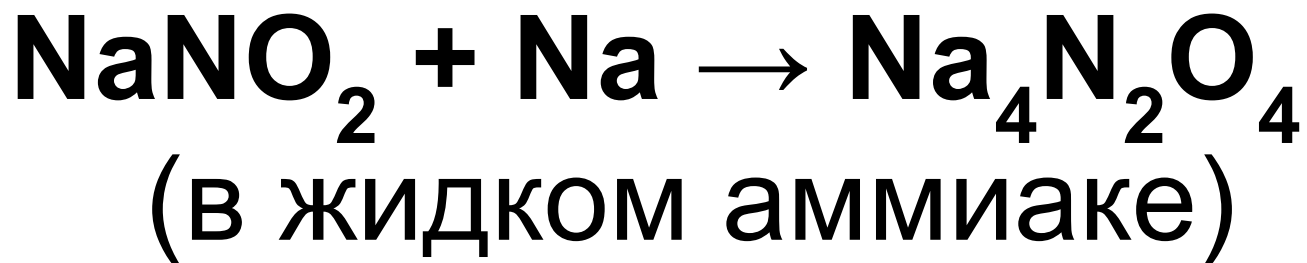


- ***Азотноватая*** кислота (не выделена)
- Образуется при нитрозировании гидроксиламина
- ***Гипонитраты*** натрия и 2-х валентных металлов получены





- ***Гидроазотистая*** кислота  
(не получена)
- Известны соли

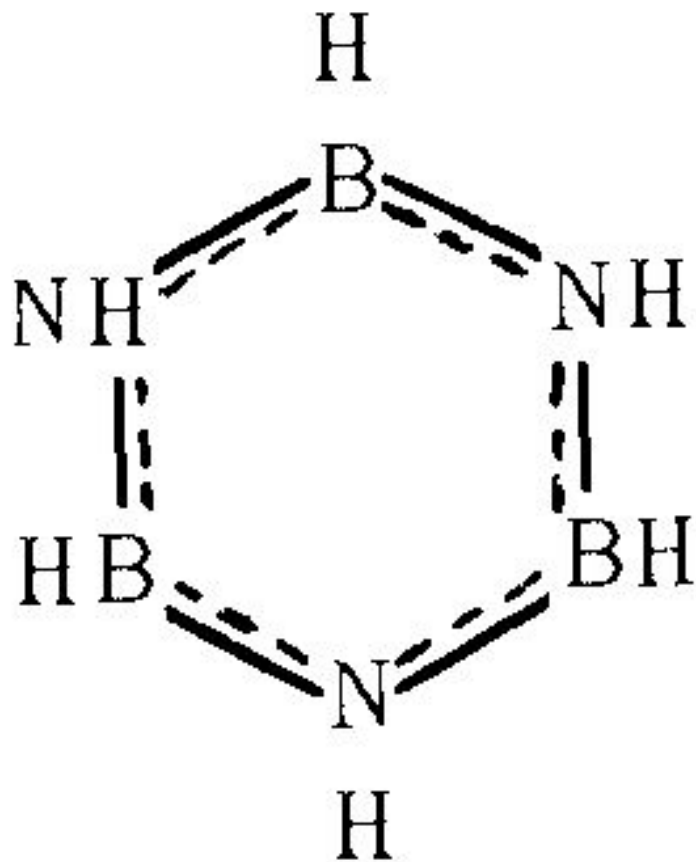


Разлагается со взрывом

# Боразол – $B_3N_3H_6$

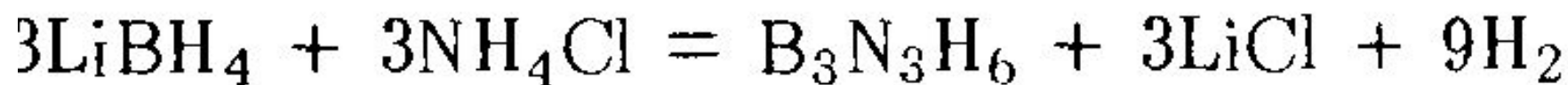
- *Неорганический бензол*
- У бензола и боразола почти идентичное строение, близкие физические и химические свойства (правда, в большинстве реакций боразол ведет себя активнее бензола), причем не только у самих веществ, но и у аналогичных их производных

# Боразол – $B_3N_3H_6$

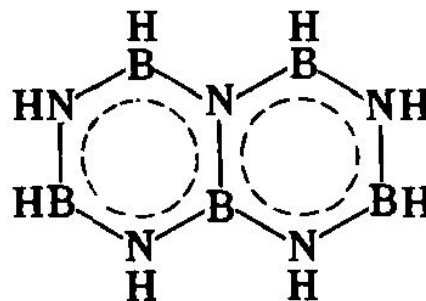
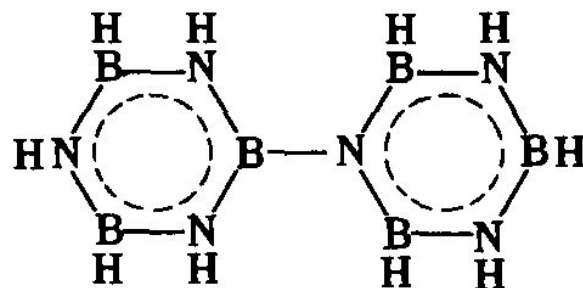


# Боразол – $B_3N_3H_6$

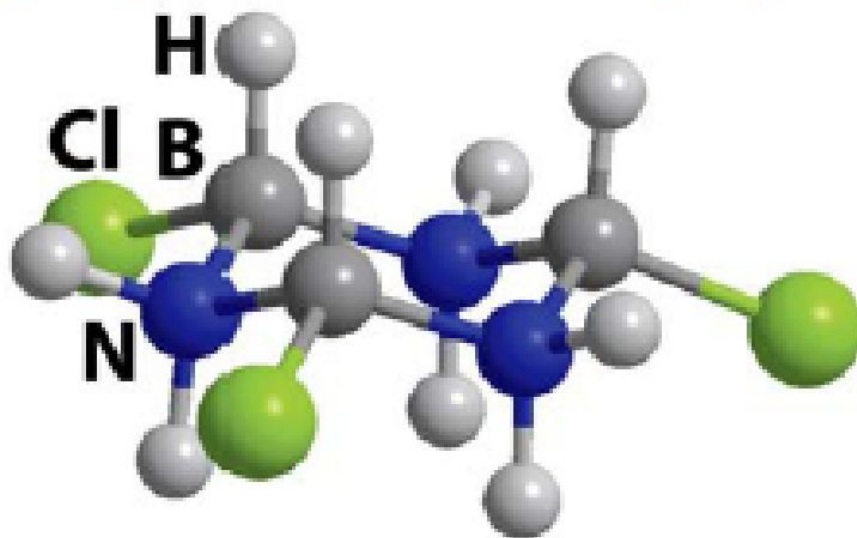
- Получают



- Известны



# Боразол – $B_3N_3H_6$



Аналог

трихлорциклогексана



# Соединения бора с азотом и водородом



боразан

$sp^3$



боразен

$sp^2$



боразин

$sp$

Увеличение энергии связи B-N

# Азотсодержащие органические соединения

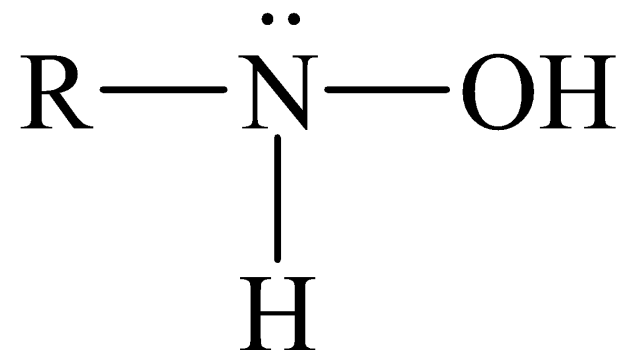
Нитросоединения



Нитрозосоединения



Гидроксиламины

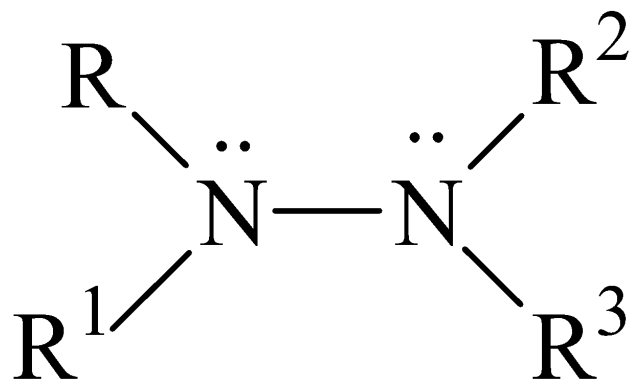


# Азотсодержащие органические соединения

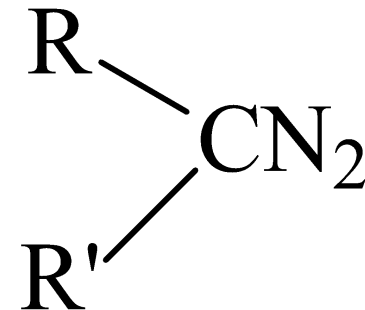
- Нитрилы  $R-C\equiv N$
- Амиды карбоновых кислот  $R-C(O)NH_2$
- Аминосоединения  $R-NH_2$
- Аминокислоты  $HOOC-X-NH_2$
- *Гетероциклические* соединения

# Азотсодержащие соединения

Гидразины



Дiazосоединения



Азосоединения

