

Общая характеристика элементов V-A-группы.

Азот

*Элементы V-A – группы

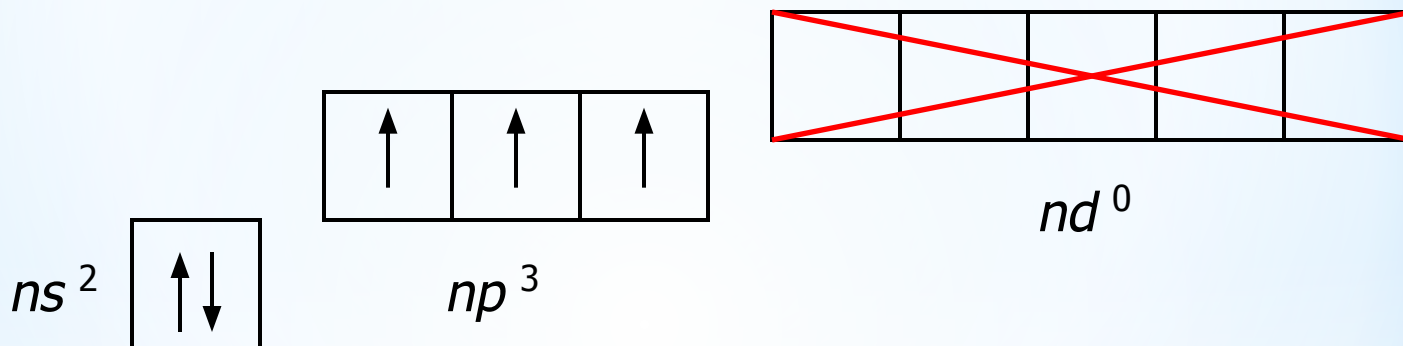
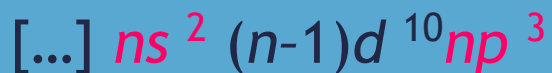
Элемент	N	P	As	Sb	Bi
I_1 , эВ	14,5	10,5	9,8	8,6	7,2
χ	3,07	2,32	2,11	1,82	1,67
ΔE_g , эВ (Красный цвет – метастаб. модиф)	$\rightarrow +\infty$	3,7 – бел. 1,5 – красн. 0,3 – черн.	0,3 – сер 3,0 – желт	0,1	0
$T_{пл}$, °C	-210	44 – бел. 593 – красн. 1000 – черн.	817	630	271

Неметаллы

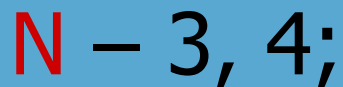
Полуметаллы
(амфотерные элементы)

* Элементы VA-группы. Азот

* Общая электронная формула:



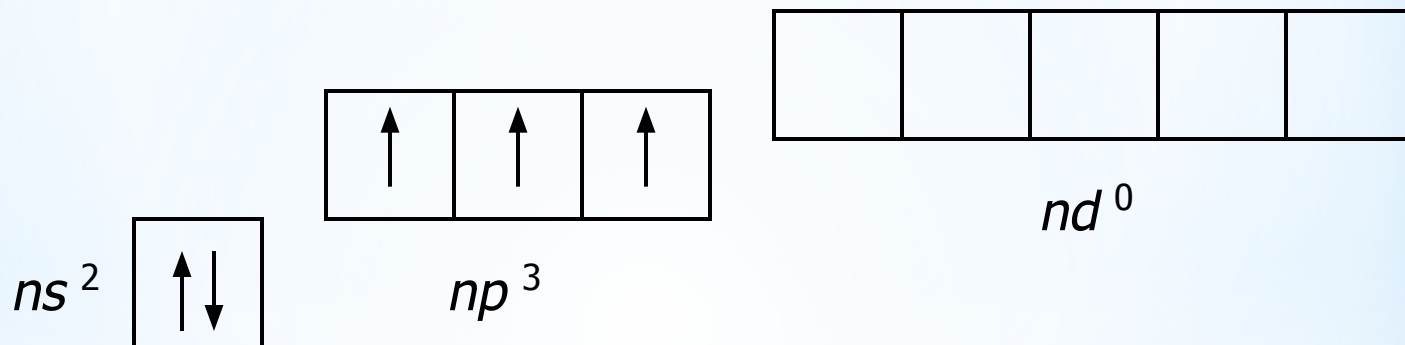
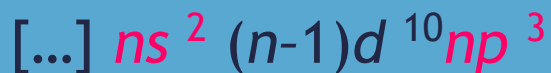
• Валентные возможности:



• Степени окисления: $-III, 0, +III, +V$

* Элементы VA-группы (все, кроме N)

* Общая электронная формула:



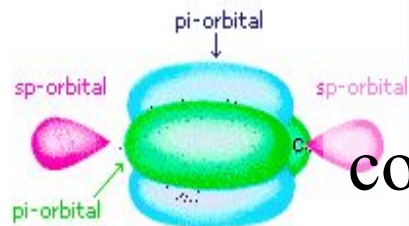
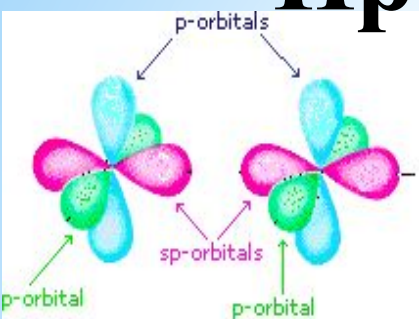
• Валентные возможности:

N – 3, 4;

P, As, Sb, Bi – 3 ÷ 6

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

* Простые в-ва N_2 , P_4 , As, Sb, Bi

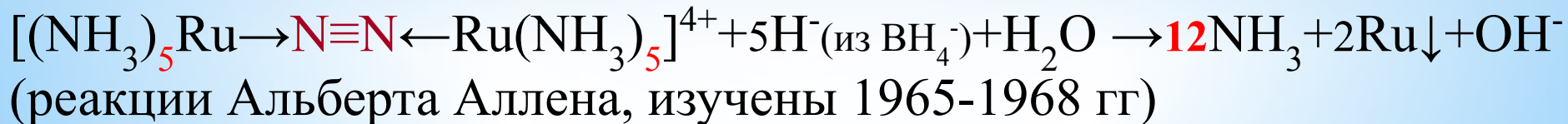
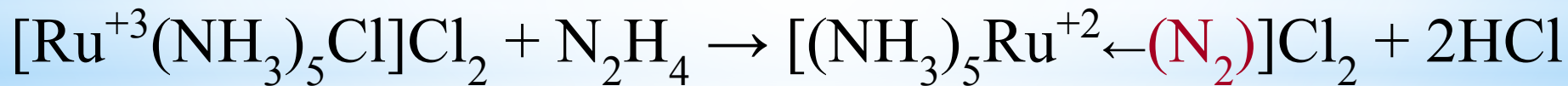


$N \equiv N$ – молекулярное

соединение в любом агрегатном состоянии, кроме гигантских P

Проблема фиксации атмосферного N_2
 Вопрос №1: - Азот – это **основание**?

Ответ утвердительный. Азот может быть лигандом.
Следовательно – и основанием (по Льюису).



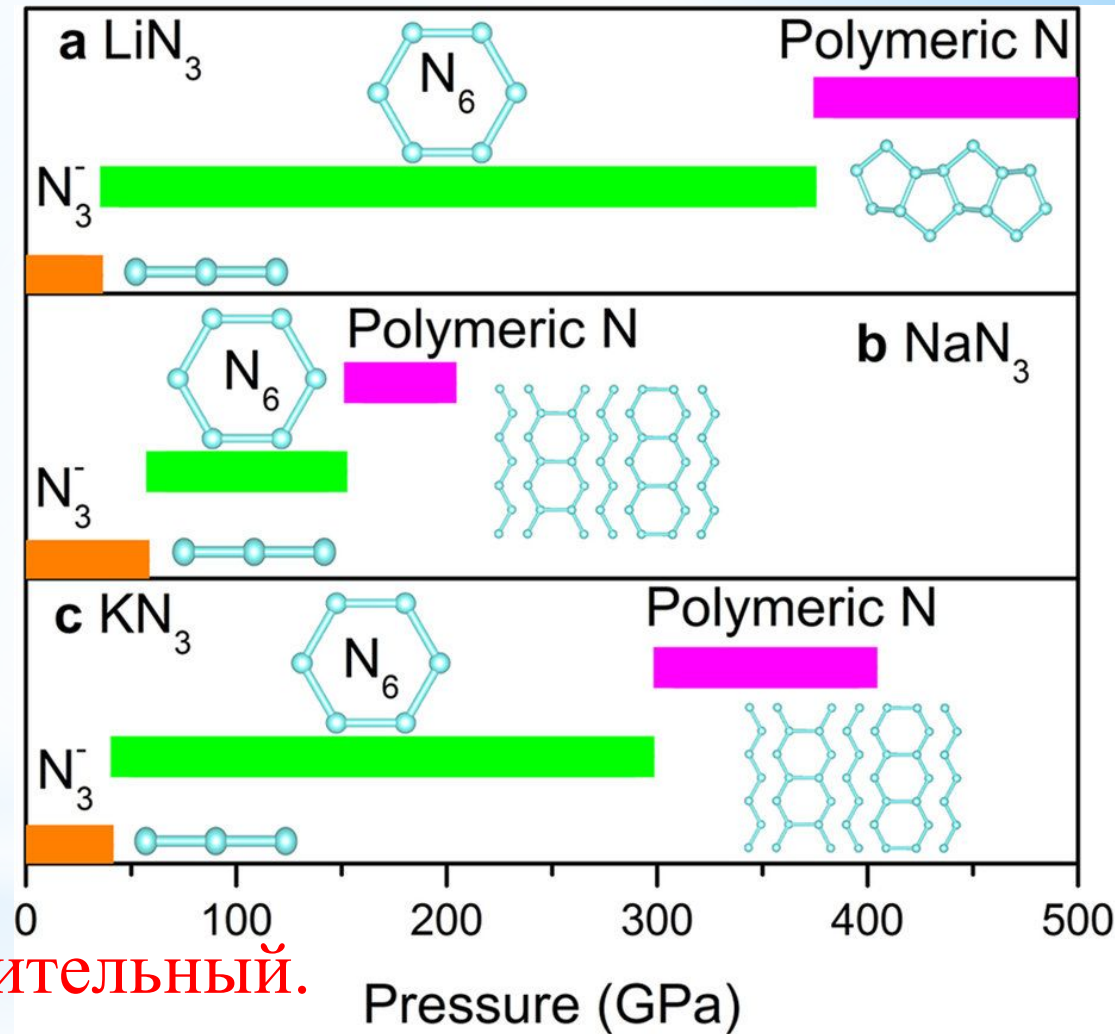
* Простые в-ва N_2 , P_4 , As, Sb, Bi

Итак, молекулы N_2 находятся в любых фазах простого вещества, кроме гигантских давлений

А если фаза метастабильна?

Вопрос №2: - есть ли другие формы азота?

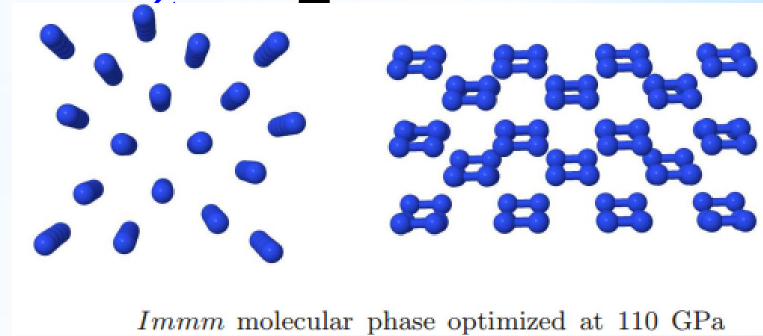
Ответ, похоже, утвердительный.



Xiaoli Wang, Jianfu Li, e.t / Layered polymeric nitrogen in RbN_3 at high pressures // *Scientific Reports* 5, Article number: 16677 (2015) doi:10.1038/srep16677

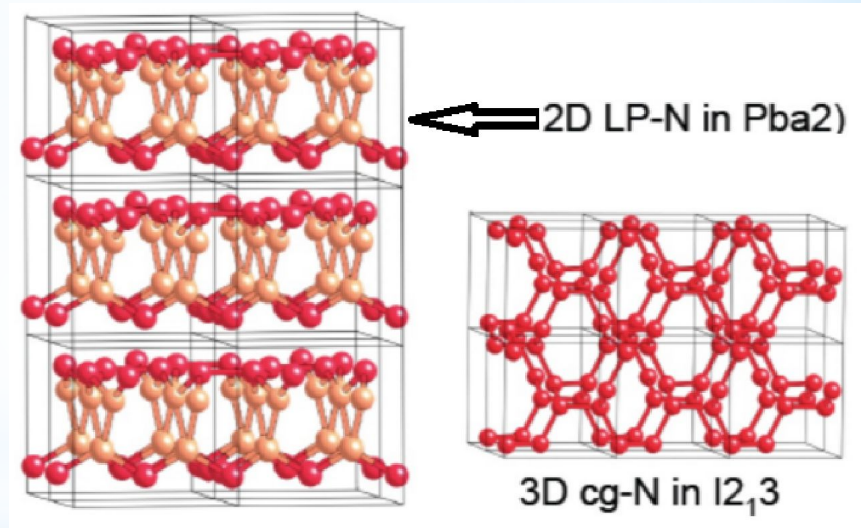
* Простые в-ва N_2 , P_4 , As, Sb, Bi

Итак, молекулы N_2 находятся в любых фазах простого вещества, кроме гигантских давлений



А если давления велики?

Вопрос №2: - есть ли другие формы азота?



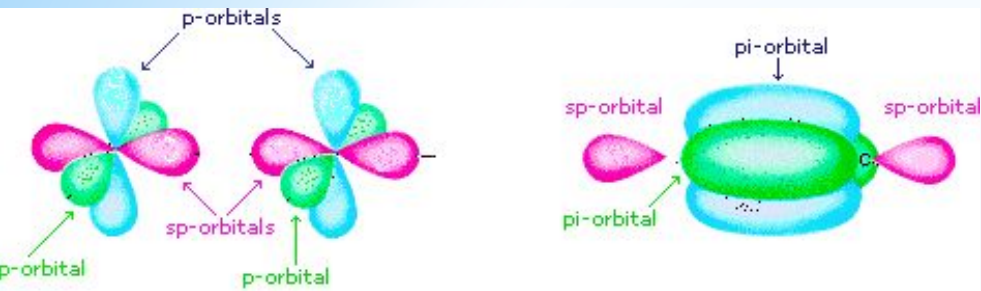
150 GPa

Ответ, похоже, утвердительный.

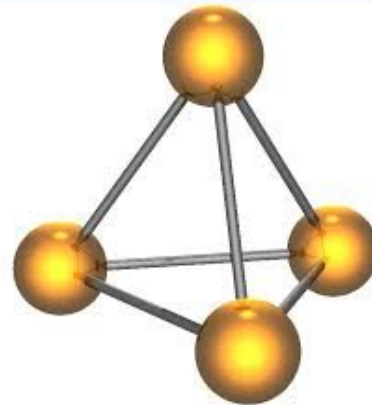
D. Tomasino, M. Kim, J. Smith, and C. S. Yoo, Phys. Rev. Lett. 113, 205502 (2014)

* Простые в-ва $N_{2(\Gamma)}$ $P_{4(\Gamma)}$ $As_{(\Gamma)}$ $Sb_{(\Gamma)}$ Bi

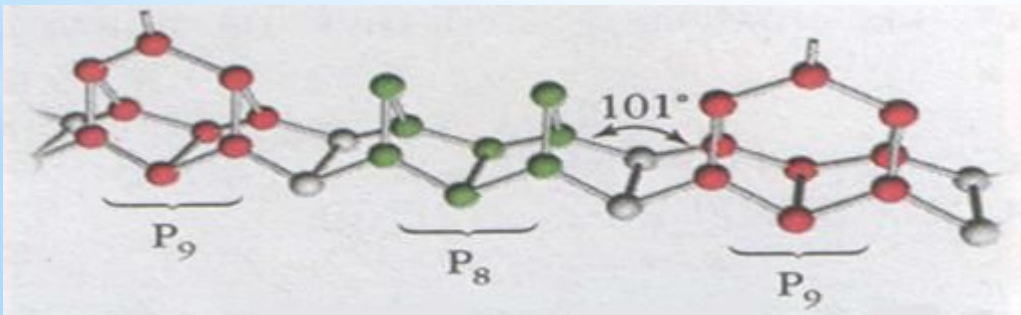
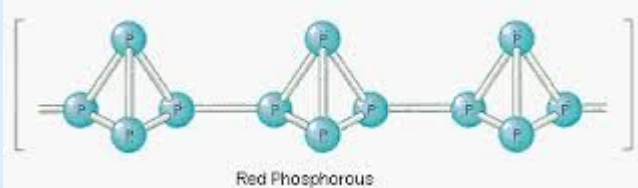
Рост металличности



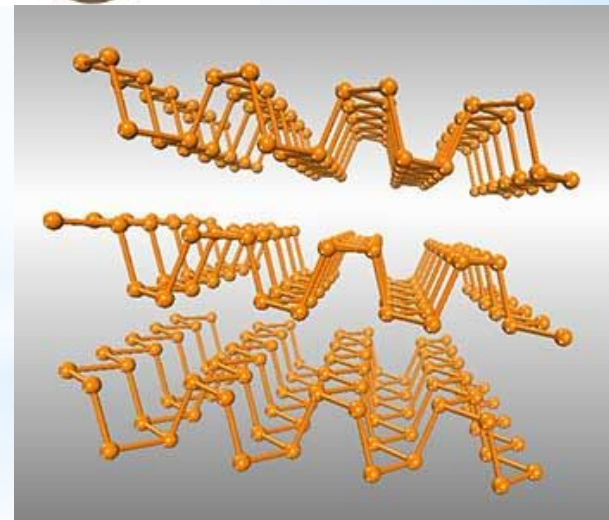
$N \equiv N$ (молекулярное соединение в любом агрегатном состоянии, кроме сверхвысоких давлений)



P_4 (молекулярное соединение в любом агрегатном состоянии, белый фосфор)

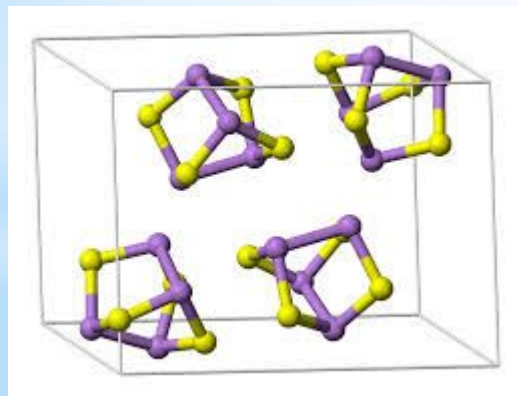
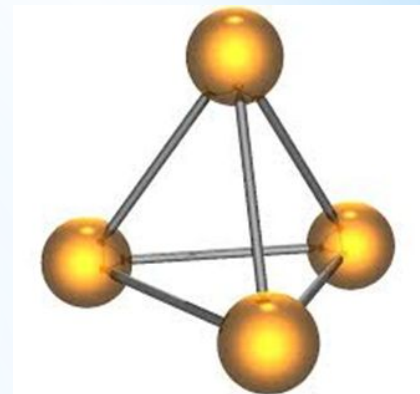


Полимеризация белого фосфора и кристаллич. структура **красного (фиолетового) фосфора**



Кристаллическая структура **черного P** (а также As и Sb)

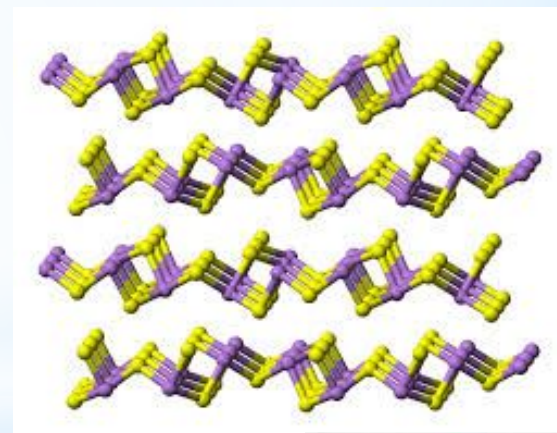
Тетраэдрические мотивы, сохраняющиеся в сложных соединениях P, As и Sb



AsS , минерал реальгар

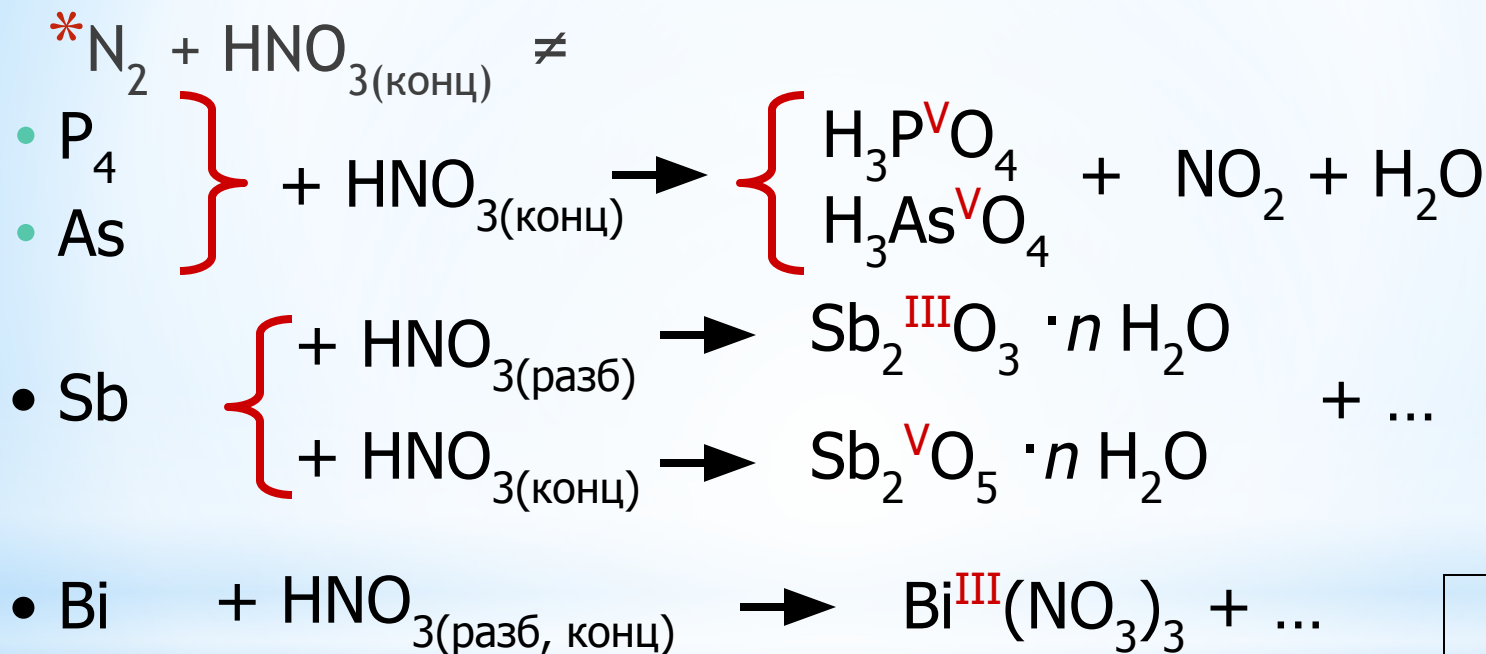


As_2S_3 ,
минерал
аурипигмент



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

Рост металличности



Мышьяк



Фосфор

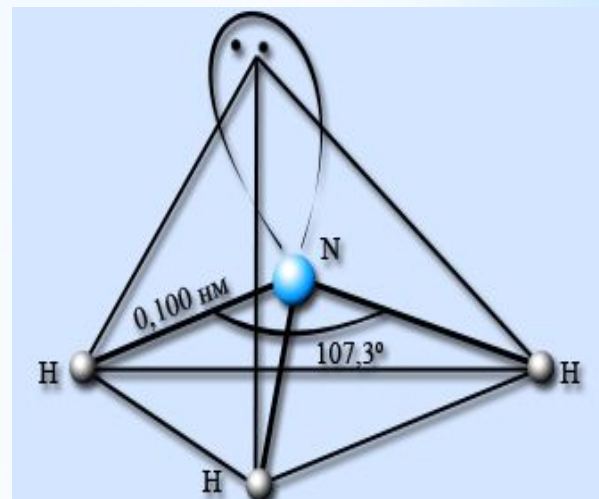
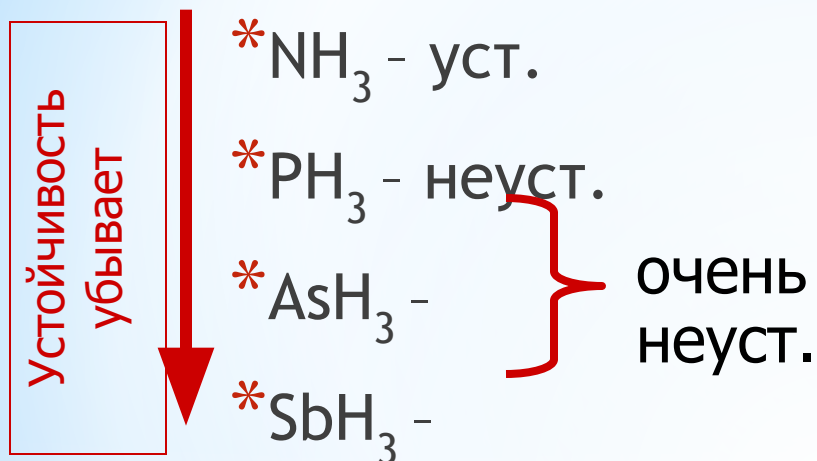


Сурьма

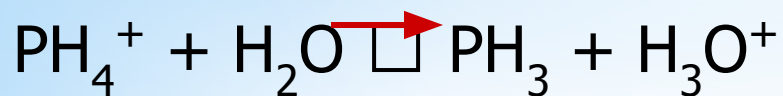
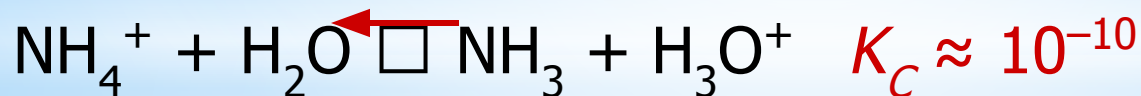
Висмут



* Водородные соединения



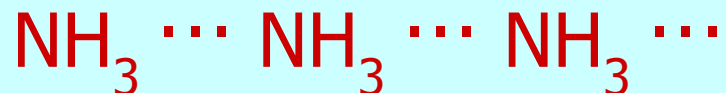
* (BiH₃)



* Водородные соединения

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

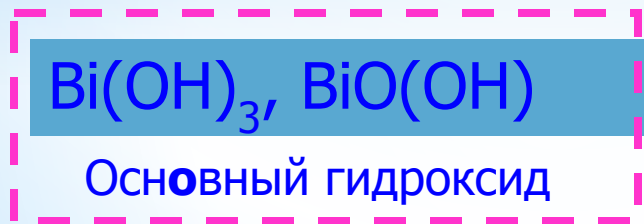
Аномалии свойств аммиака: водородные связи



* Гидроксиды, кислоты

	Э^{+III}	Э^{+V}
• N	HNO_2 (слабая к-та)	HNO_3 (сильная к-та)
• P	HPO(OH)_2	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7, (\text{HPO}_3)_x$
• As	$\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{As(OH)}_3$	H_3AsO_4
• Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (амфолит)	$\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
	$\text{Sb(NO}_3)_3$	$\text{K[Sb(OH)}_4]$
		$\text{H[Sb(OH)}_6]$ (p-p)
• Bi	$\text{Bi(OH)}_3, \text{BiO(OH)}$ Основной гидроксид	$\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Рост основности, уменьшение кислотности



* Оксиды

$\text{Э}_2\text{O}_3$	$\text{Э}_2\text{O}_5$
N_2O_3 (г, ж)	N_2O_5 (г, ж, т)
P_4O_6 (т)	P_4O_{10} (т)
As_4O_6 (т)	As_2O_5 (т)
Sb_2O_3 (т)	Sb_2O_5 (т)
Bi_2O_3 (т)	Bi_2O_5
Кислотные	Кислотные
Амфотерные	

* Степени окисления

* Ст. ок. +5: P, As, Sb

N(+5), Bi(+5) – сильные окислители

* Ст. ок. +3: P, As, Sb, Bi

N(+3) – 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 N₂
(самородный)

* Азот, фосфор

* *Нитратин* (чилийская селитра) NaNO_3



Нитратин

* *Нитрокалит* (индийская селитра) KNO_3

* *Нашатырь* NH_4Cl



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

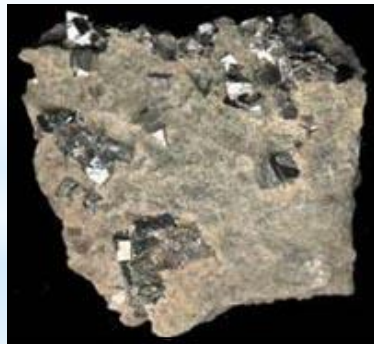
* Мышьяк, сурьма, висмут



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

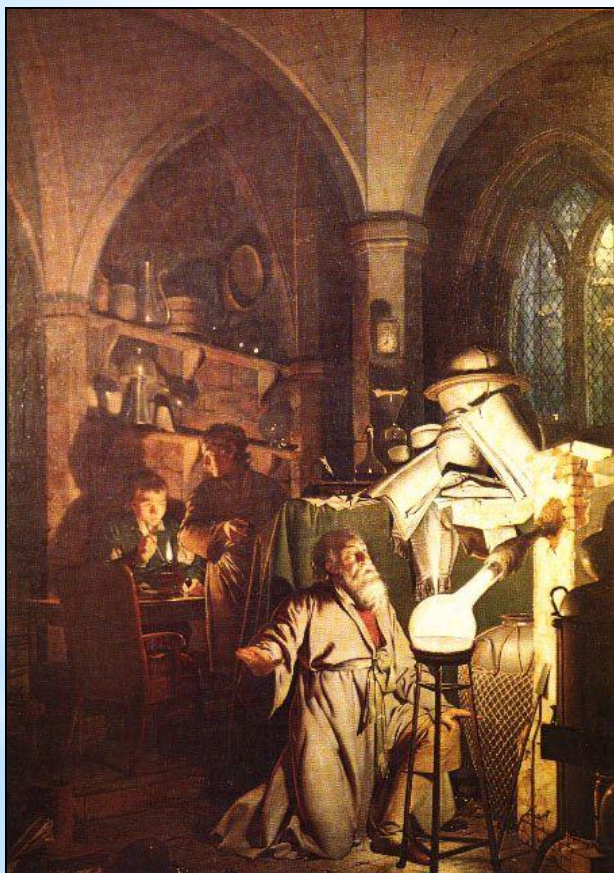
◆ Анимикит (Ag, Sb)

◆ Арсенопалладинит Pd_3As

◆ Геверсит $PtSb_2$

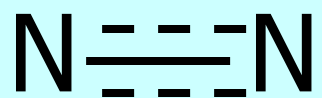
◆ Стибиопалладинит Pd_3Sb

* История открытия ЭЛЕМЕНТОВ



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



* Свойства азота

- * N_2 – бесцветный газ, без запаха и вкуса, т. пл. $-210,0\text{ }^\circ\text{C}$, т. кип. $-195,8\text{ }^\circ\text{C}$
- * малорастворим в воде и орг. р-рителях
- * энергия связи в молекуле N_2 равна 945 кДж/моль, длина связи 110 пм.

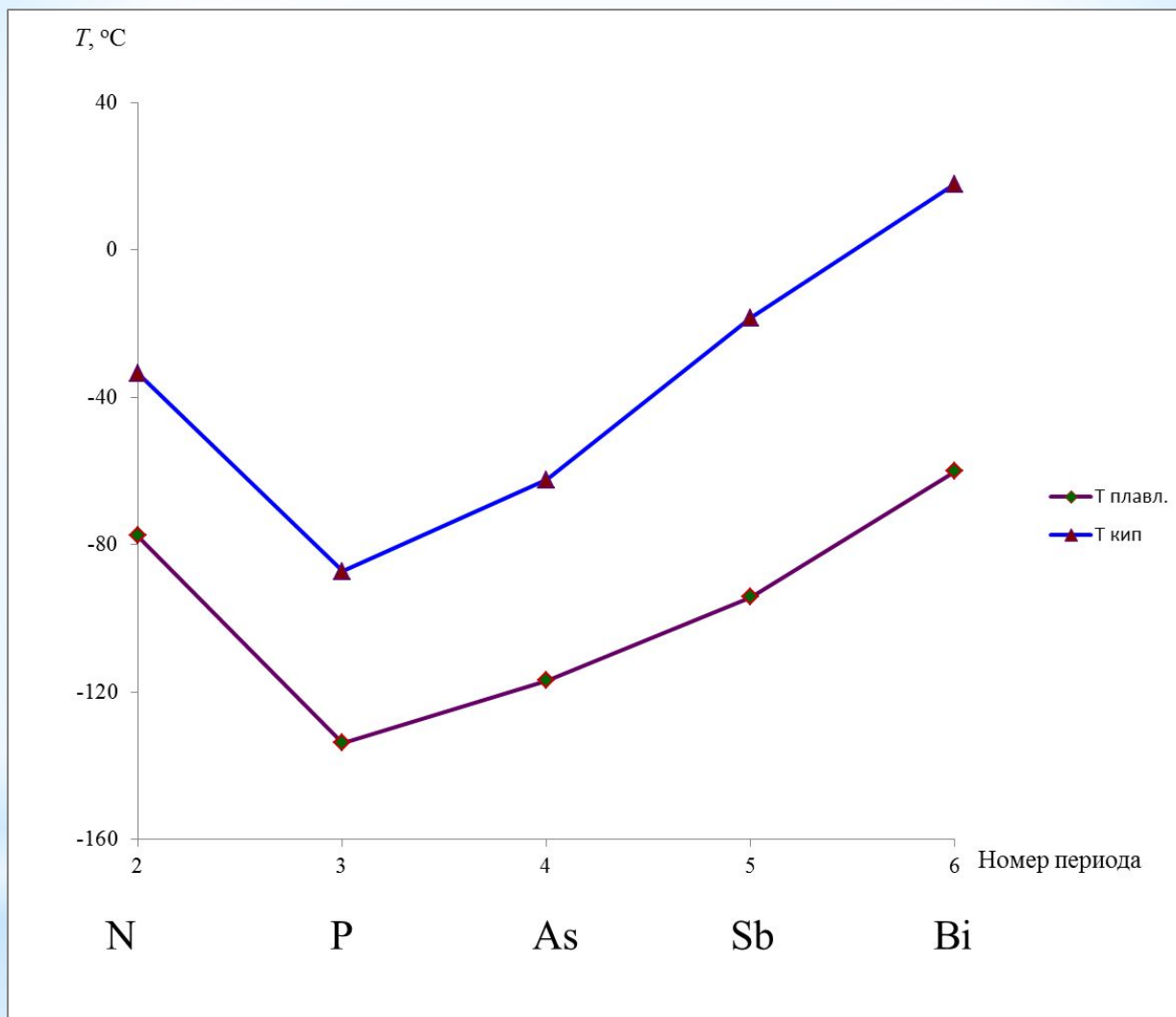


- $\text{N}_2 + \text{F}_2 \neq$
- $\text{N}_2 + 6\text{Li} = 2\text{Li}_3\text{N}$
нитрид лития
(катализатор – вода)

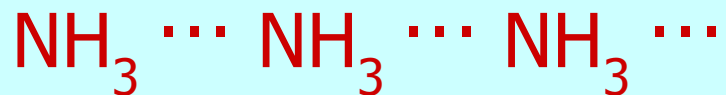
* Азот. Шкала степеней окисления

+V	$\text{N}_2\text{O}_5, \text{NO}_3^-, \text{HNO}_3, \text{NaNO}_3, \text{AgNO}_3$
+IV	$\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$
+III	$\text{N}_2\text{O}_3, \text{NO}_2^-, \text{HNO}_2, \text{NaNO}_2, \text{NF}_3$
+II	$\text{NO}, \text{N}_2\text{O}_2$
+I	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$
0	N_2
-I	$\text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_3\text{OH}^+$
-II	$\text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_5^+, \text{N}_2\text{H}_6^{2+}$
-III	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{Li}_3\text{N}, \text{Cl}_3\text{N}$

* Водородные соединения элементов V-A- группы



Аномалии свойств аммиака: водородные связи



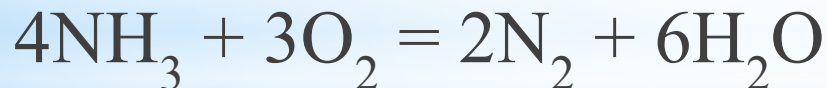
* Получение и применение азота

В промышленности:

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

В лаборатории:

- * термич. разл. NH_4NO_2 (расплав, конц. водн. р-р):
$$\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}; \quad \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- * окисление аммиака (без катализатора):



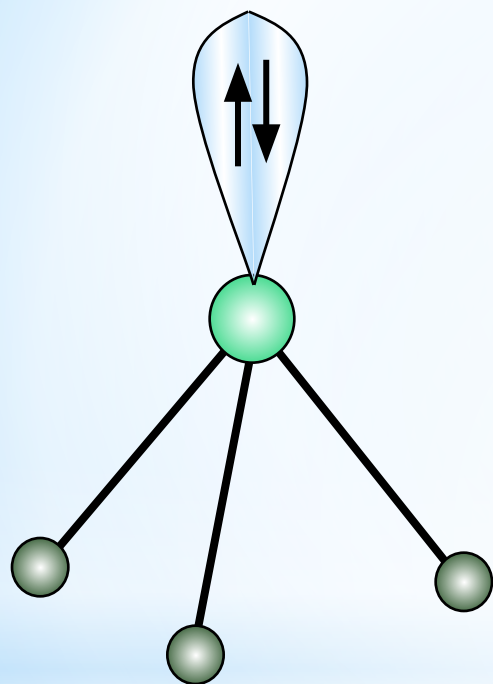
Применение

- * 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
$\Delta G^\circ_{\text{обр.}}$, 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., °С	-77,75	+1,4	+32	-80
т. кип., °С	-33,4	+113,5	+58 (вак.)	+35,7

* Аммиак

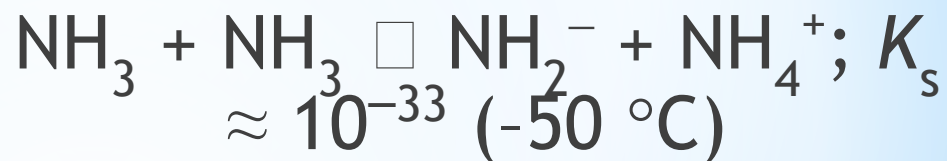


sp^3 –
гибридизация

$$\mu = 2,46 \text{ Д}$$

* NH_3 - бесцветный газ с резким запахом. Ядовит.

Автопротолиз



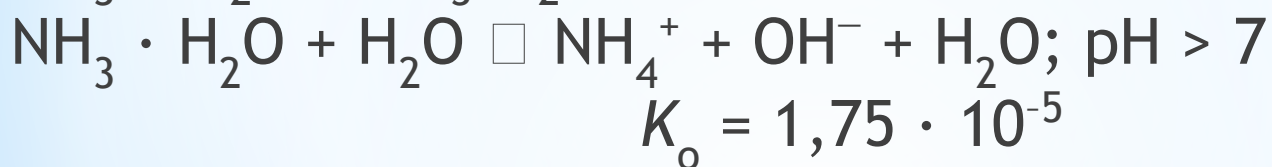
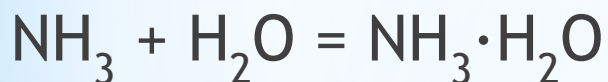
* NH_3 - активный акцептор протонов.



* Аммиак в водном растворе

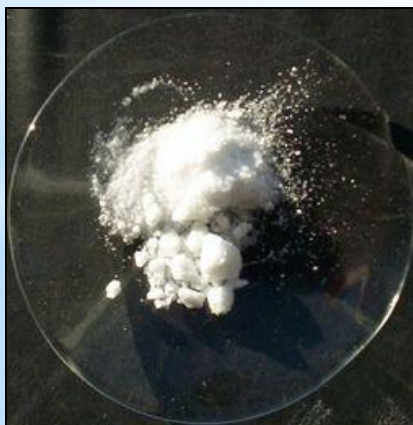
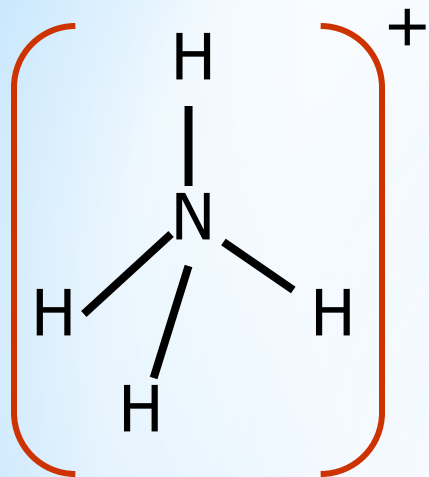
* Высокая растворимость в воде (в 1 л воды 700 л NH_3)

* Гидратация и протолиз:



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

* Соли аммония



Хлорид аммония

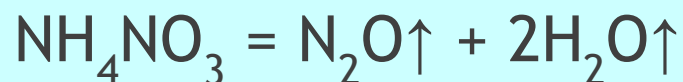
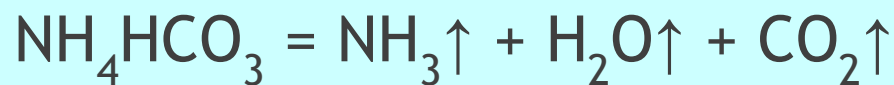
* Гидролиз



$$\text{pH} < 7$$

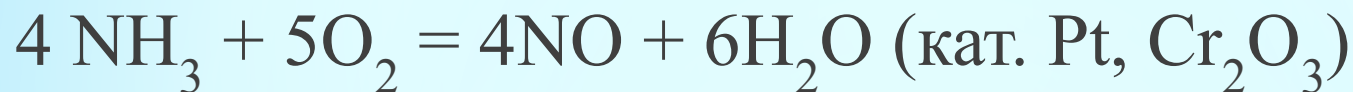
$$K_K = 5,59 \cdot 10^{-10}$$

* Термическое разложение

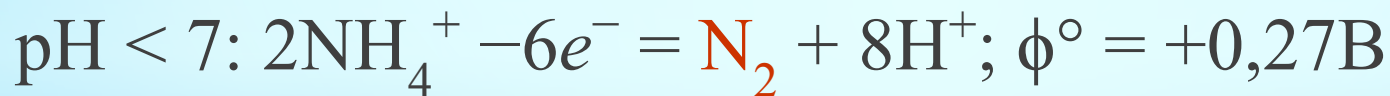
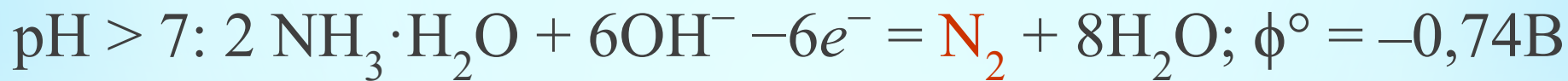


* Окислительно-восстановительные свойства

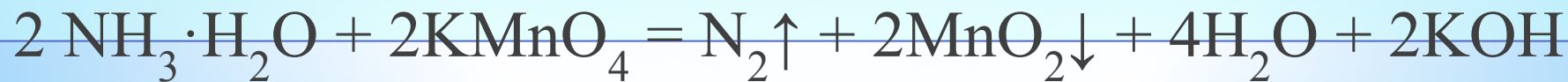
* Горение



* В водном растворе



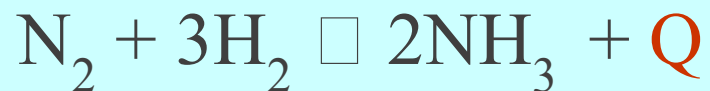
* Примеры:



* Получение аммиака

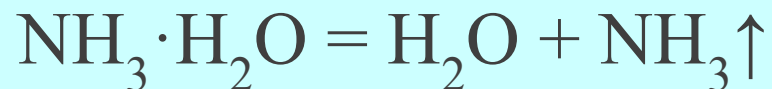


* В промышленности:



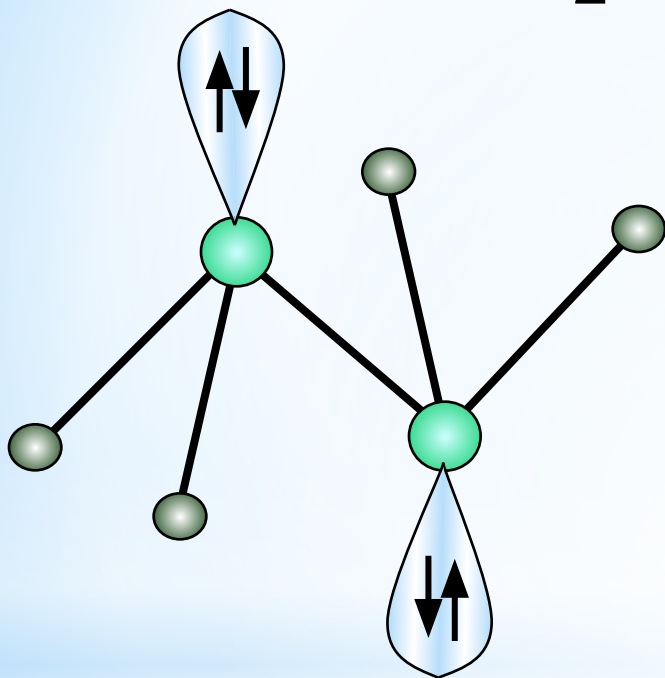
(300-500 °С, 300 атм, катализатор: Fe, Pt)

* В лаборатории (при нагревании):



* Гидразин

N_2H_4



sp^3, sp^3 –гибридизация

$$\mu = 1,85 \text{ Д}$$

* N_2H_4 - бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость.

* Автопротолиз:



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

* N_2H_4 неограниченно растворим в воде, образует гидрат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$ (т.пл. $-52^\circ C$, т.кип. $+118^\circ C$)

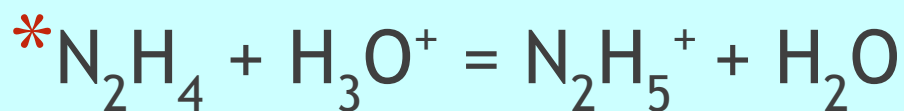
* Протолиз в водном растворе:



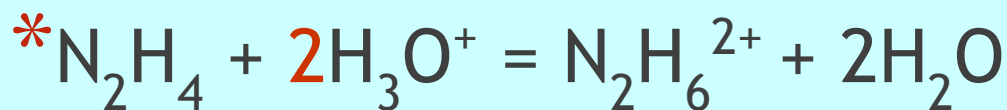
$$pH > 7; K_o = 1,70 \cdot 10^{-6}$$

* Протоноакцепторные свойства

* N_2H_4 - акцептор протонов (две неподеленные пары электронов):



катион гидразиния(1+)

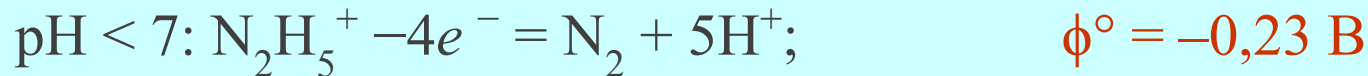
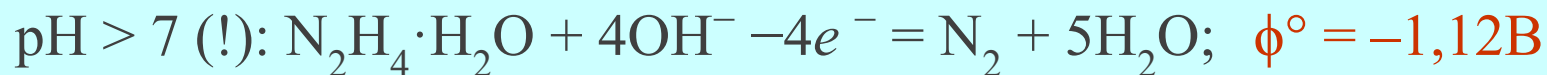


катион гидразиния(2+)

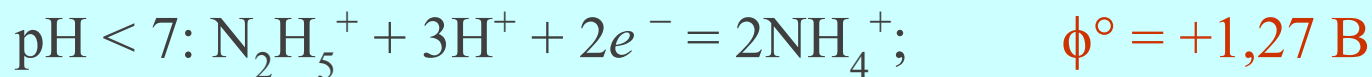
* Соли: $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$, $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{SO}_4$, $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$ (получ. в изб.к-ты)



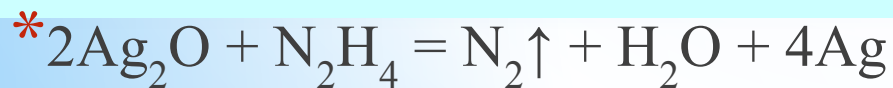
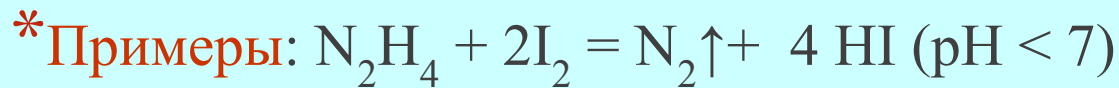
* Гидразин как **восстановитель** (сильный, удобный, особенно при $\text{pH} > 7$)



* Редкие случаи действия гидразина как слабого **окислителя**



* Восстановительные свойства гидразина ярче выражены в щелочной среде, а окислительные – в кислотной. Основное значение для химии имеют восстановительные свойства (щелочная среда!)

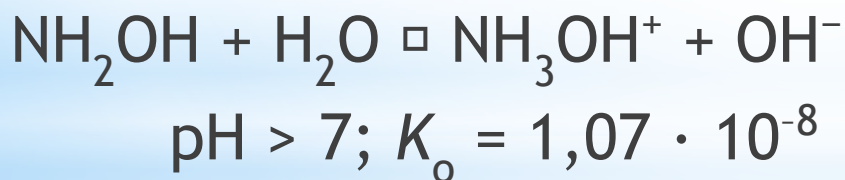


* Гидроксиламин NH₂OH

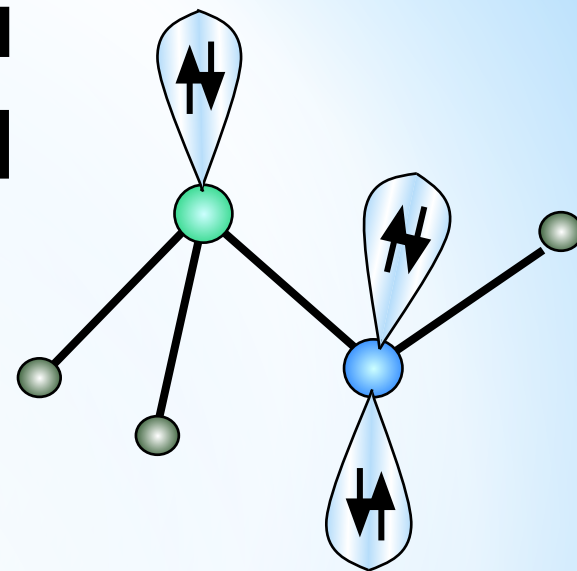
* NH₂OH - бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы; т. пл. +32 °С, т. разл. ≈ 100 °С.

* Хорошо растворим в воде, образует NH₂OH · H₂O.

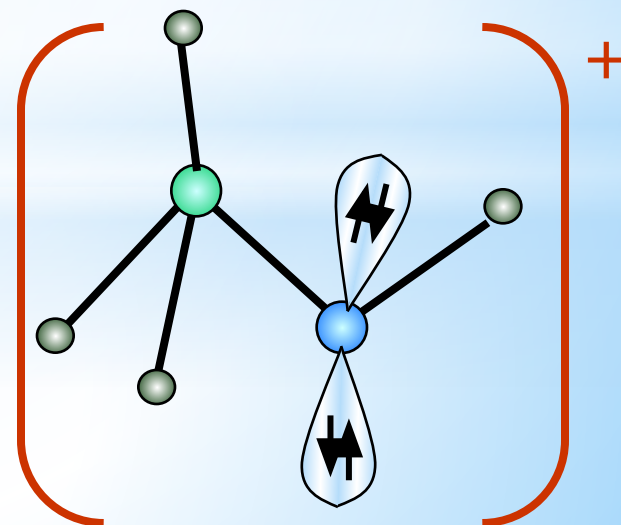
* **Протолиз** в водном р-ре:



* Катион гидроксиламиния NH₃OH⁺ образует соли типа (NH₃OH)Cl, (NH₃OH)₂SO₄ ...

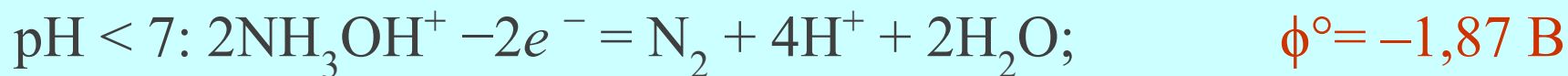
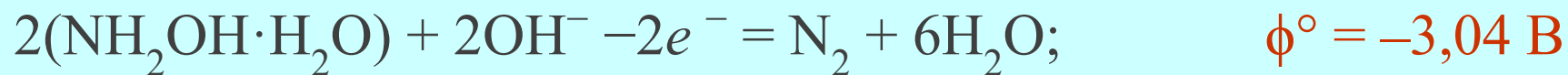


sp^3, sp^3 –гибридизация



* Гидроксиламин как **восстановитель**

pH > 7:



* Гидроксиламин как **окислитель**

pH > 7:

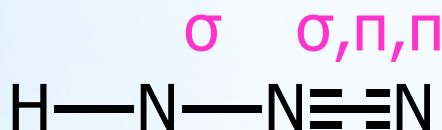


* **Получение:** пропускание смеси NO и H₂ через суспензию катализатора (Pt) в разб. HCl, электролиз разбавленной HNO₃

* Азидоводород HN_3



тип гибридизации sp^2, sp



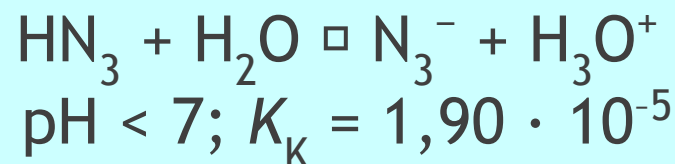
тип гибридизации $sp,$
 sp

$$\mu = 0,85 \text{ Д}$$

Таутомерия

* HN_3 - бесцветная летучая жидкость, неограниченно растворимая в воде (при содержании в растворе свыше 3% масс. - взрывоопасен).

* **Протолиз** в водн. р-ре:



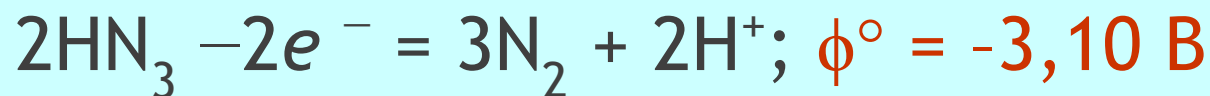
* Азид-анион N_3^- имеет линейную форму.

* Соли MN_3 подвергаются гидролизу ($\text{pH} > 7$).

* Соли MN_3 ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu} \dots$) взрывоопасны (разл. на металл и N_2). Растворимые соли очень ядовиты (как CN^-).

* 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:

