

# V группа периодической системы

# Распространенность и минералы

**N** – 33 место,  $N_2$ ,  $NaNO_3$  (селитра)

**P** – 13 место;  $Ca_3(PO_4)_3$  (фосфорит),  
 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH, F)_2$  (апатит)

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

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

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



# Открытие элементов

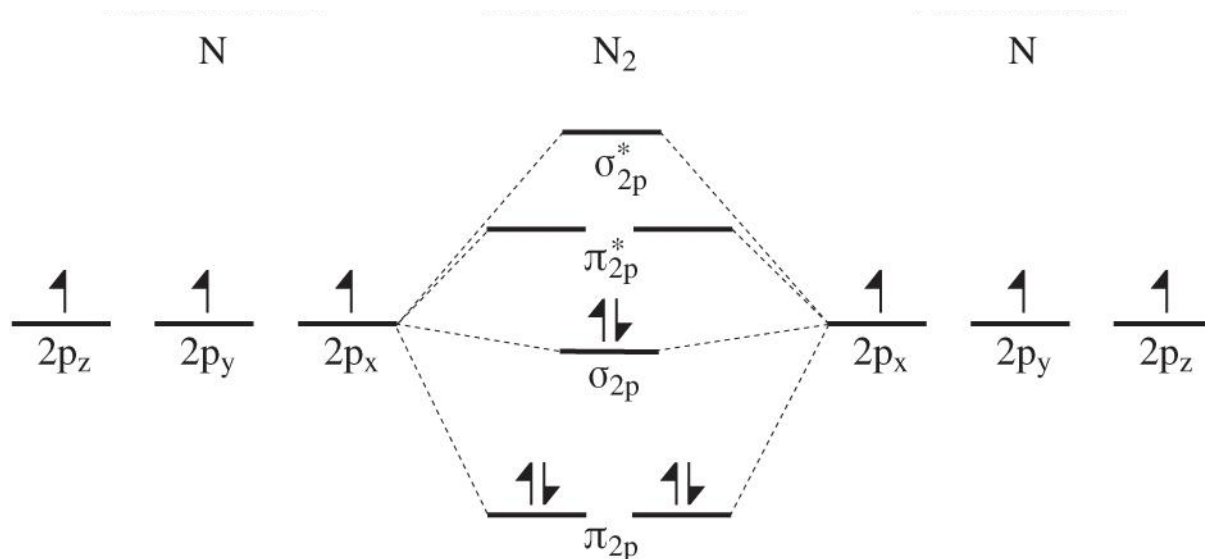
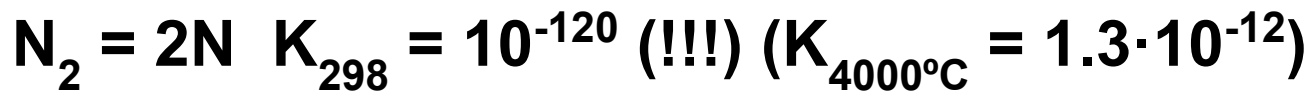
- **N** – 1772 г., англ. Кавендиш, Резерфорд + Пристли, швед Шееле, француз Лавуазье; от греч. «отрицающий жизнь»
- **P** – 1669 г., немец Бранд, от греч. «несущий огонь»
- **As** - известен давно, от греч. «принадлежность к муж. роду»
- **Sb** – известен давно, от греч. «противник уединения»
- **Bi** – известен давно, от древнегерманского слова «Wismuth» (белый металл)

# Диазот N<sub>2</sub>

T<sub>кип</sub> = -196°C, плохо растворим в воде



**Тройная связь E = 940 кДж/моль, оч. короткая, низкая поляризуемость**



# Связывание диазота N<sub>2</sub>

$N_2 + Li = Li_3N$  при комнатной T, нитриды

$N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$  при нагревании

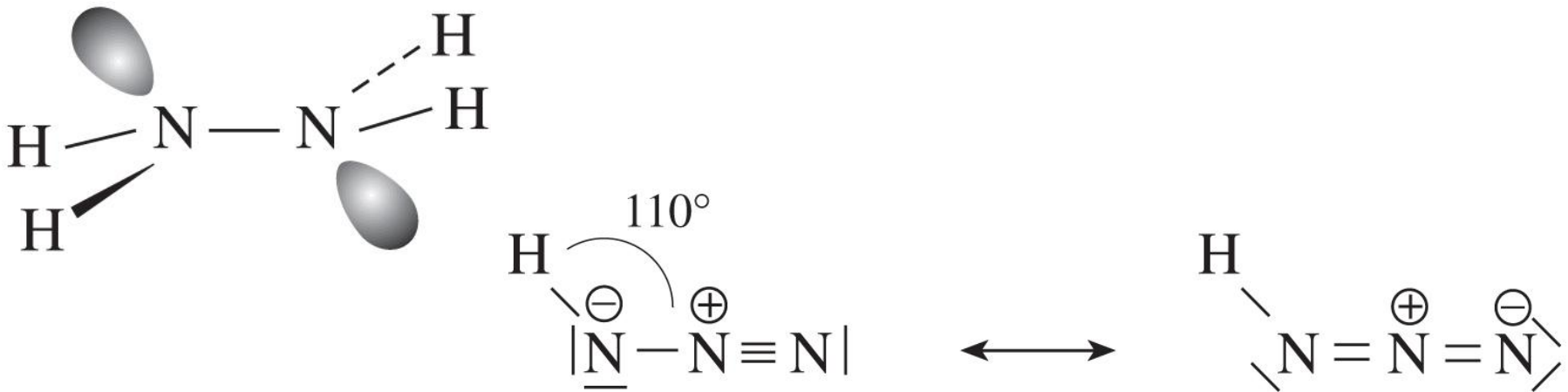
$N_2 + 3Ca = Ca_3N_2$  при нагревании

$N_2 + O_2 = 2NO$  большие затраты энергии

Превращение атмосферного азота в аммиак осуществляется микроорганизмами почвы, содержащими фермент нитрогеназу. При этом ежегодно на поверхности земли связывается около 150 млн. т азота в аммиак.

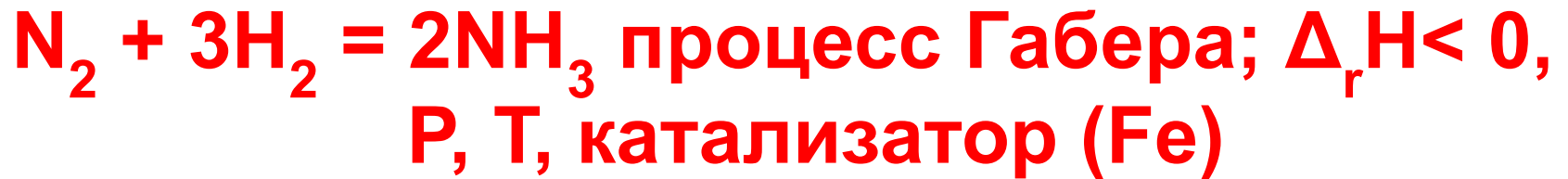
# Водородные соединения N

- -3:  $\text{NH}_3$  – аммиак
- -2:  $\text{N}_2\text{H}_4$  – гидразин
- -1:  $\text{NH}_2\text{OH}$  – гидроксилламин
- -1/3:  $\text{HN}_3$  – азотоводородная к-та



# Получение

**Промышленное получение аммиака**  
осуществляется по реакции:



на гетерогенных железных катализаторах и достигает ~ 130 млн.т в год. Эта реакция является основным источником связанного азота для производства удобрений.

# ГАБЕР (Haber), Фриц

- 9 декабря 1868 г. – 29 января 1934 г.  
Нобелевская премия по химии, 1918 г.

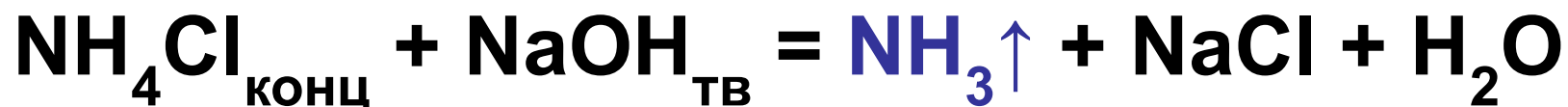




- Нобелевская премия по химии в 1918 г. была зарезервирована, но в следующем году эта премия была вручена Габеру **«за синтез аммиака из составляющих его элементов»**. «Открытия Габера, сказал в своей речи при презентации А.Г. Экстранд, член Шведской королевской академии наук, – представляются чрезвычайно важными для сельского хозяйства и процветания человечества». Вручение награды вызвало резкую критику со стороны ученых стран Антанты, которые рассматривали Габера как военного преступника, участвовавшего в создании химического оружия.

# Получение

Лабораторные способы:



Для получения безводного  $\text{NH}_3$   
перегоняют над щелочью

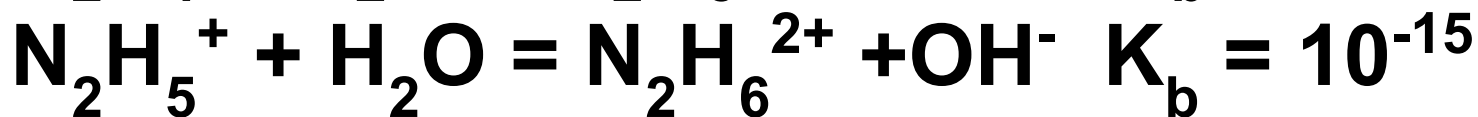
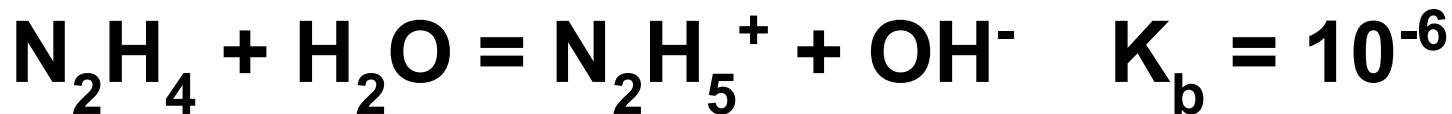
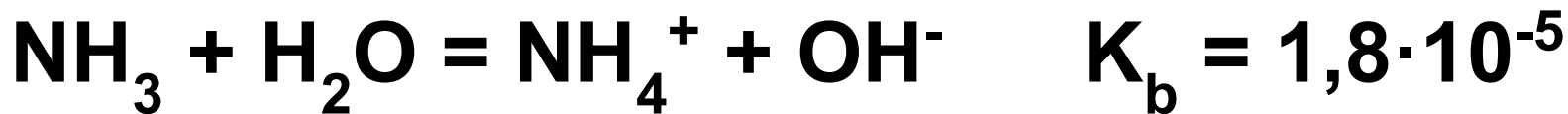


(в щелочном растворе желатина)

# Свойства

	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{кип}}$	Раств-ть в воде	$\Delta_f G^0$
$\text{NH}_3$	$-33^\circ\text{C}$	$-78^\circ\text{C}$	1v – 700v	$< 0$
$\text{N}_2\text{H}_4$	$+2^\circ\text{C}$	$+114^\circ\text{C}$	Хорошая	$> 0$

# Кислотно-основные св-ва в воде

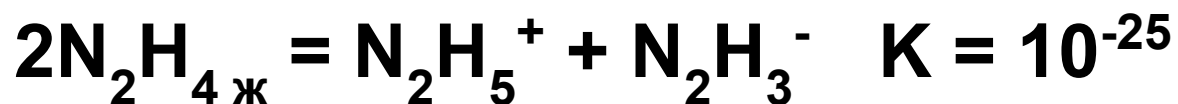


$\text{NH}_4\text{Cl}$  – хлорид аммония

$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  – хлорид гидразиния

$\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$  – дихлорид гидразиния

# Самоионизация



Соли  $\text{NaNH}_2$  (амид),  $\text{NaN}_2\text{H}_3$  (гидразинид) в воде полностью гидролизуются.

Аналогично для  $\text{Li}_2\text{NH}$  (имид),  $\text{Li}_3\text{N}$  (нитрид).

# Нитриды

- **Ионные**  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Zn}_3\text{N}_2$

Полностью гидролизуются водой



- **Ковалентные**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ , в том числе со структурой алмаза  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$

Инертные (**нет гидролиза**), термически стабильные

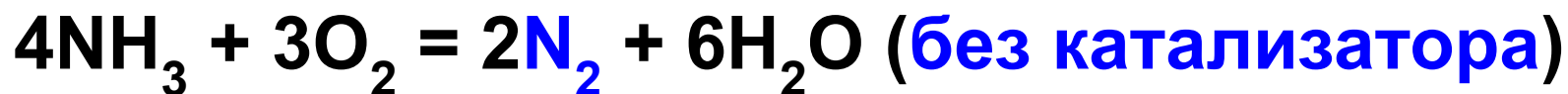
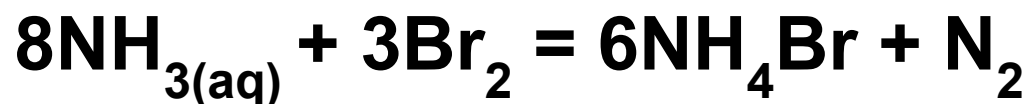
- **Металлоподобные**  $\text{TiN}_x$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$

Инертные, тугоплавкие, твердые

Катализаторы, полупроводники, конструкц. материалы

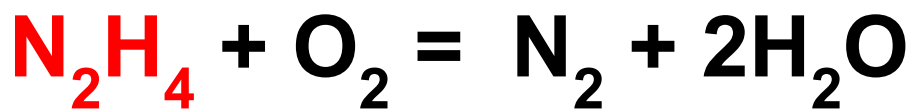
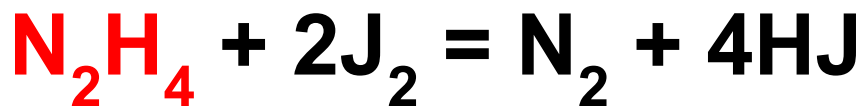
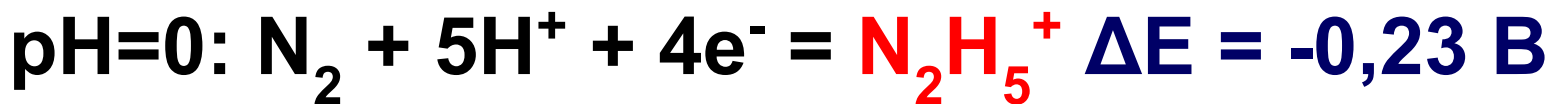
# Ох-red реакции

**NH<sub>3</sub>** – слабый восстановитель



# Ох-red реакции

$\text{N}_2\text{H}_4 - \Delta_f G^0 > 0$ , стабилен, т.к. кинетически инертен; хороший восстановитель:

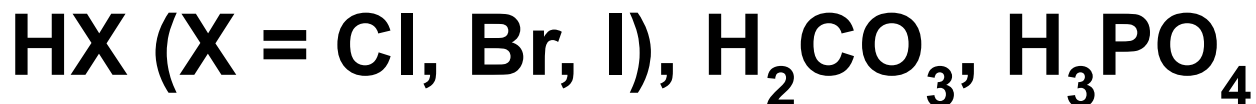


(алкилгидразины - ракетное топливо)

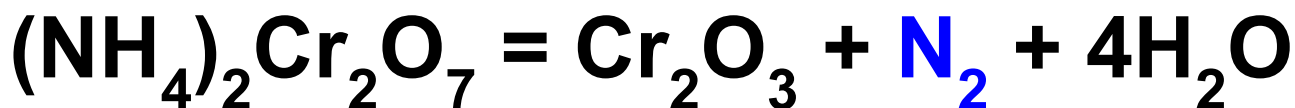


# Термолиз солей аммония

- Соли кислот не окислителей

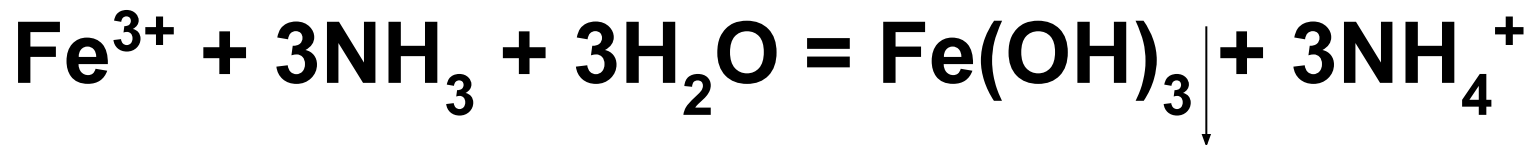


- Соли кислот окислителей

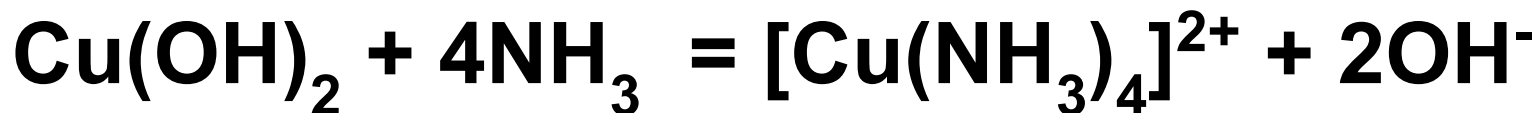
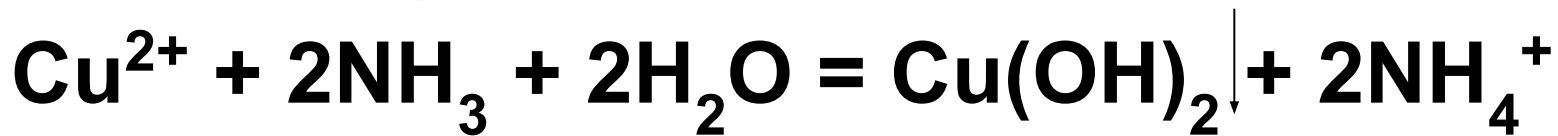


# Комплексы

$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  большее  
сродство к O, чем к N



$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  большее  
сродство к N, чем к O



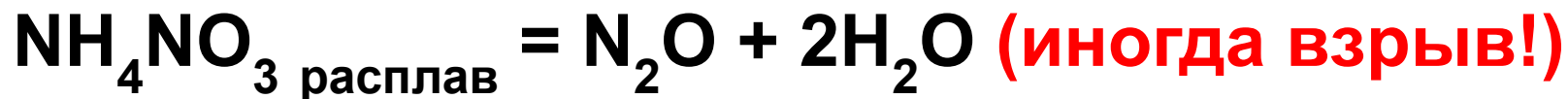
# Кислородные соединения N

(все оксиды азота эндотермичны!!!)

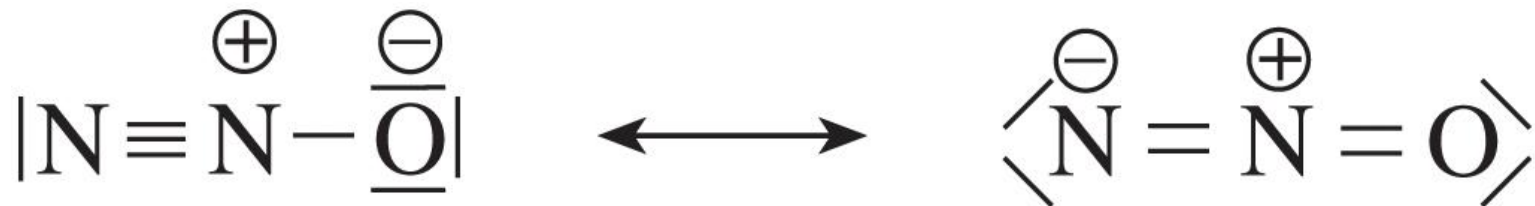
	+1	+2	+3	+4	+5
Оксид	$N_2O$	$NO$	$N_2O_3$	$NO_2$ $N_2O_4$	$N_2O_5$
К-та	нет	нет	$HNO_2$	нет	$HNO_3$
Соли	нет	нет	$NaNO_2$	нет	$NaNO_3$

# Кислородные соединения $N^{+1}$

$N_2O$  – б/ц газ, мало реакц. способен, н/р в воде



Должен быть сильным окислителем (поддерживает горение), но инертен (кинетика)



# Кислородные соединения $N^{+2}$

$NO$  - б/ц газ, реакц.способен, н/р в воде, парамагнитный

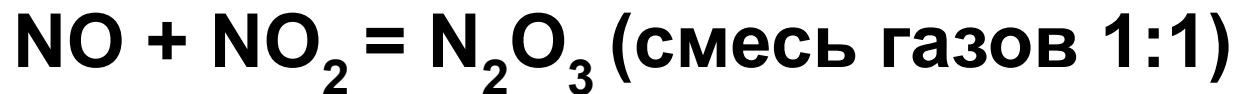


А) Медиатор и регулятор функций организма - снижение давления, передача нервных импульсов, иммунная

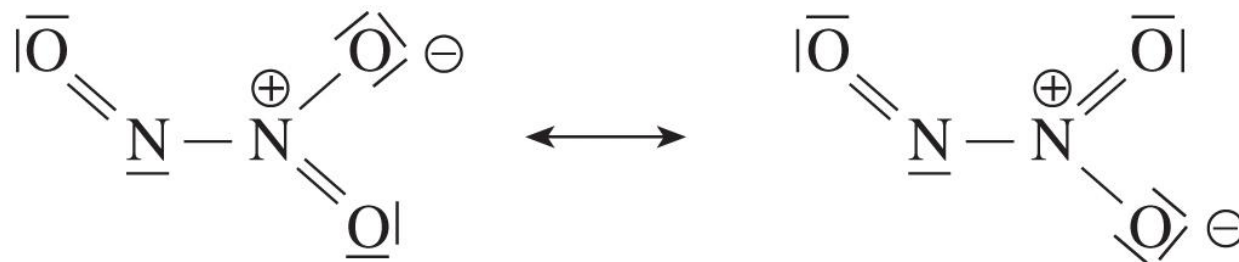
Б) ЭКОЛОГИЯ



# Кислородные соединения $N^{+3}$



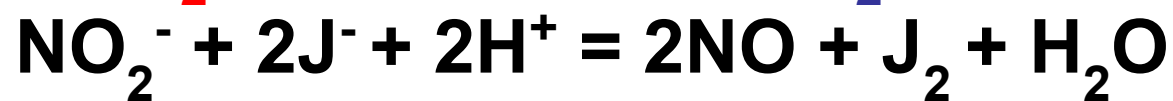
$N_2O_3$  – образует синюю жидкость ( $T_{\text{пл.}} = -100^\circ\text{C}$ ),  
в газе диссоциирует на NO и  $NO_2$



# Кислородные соединения N<sup>+3</sup>

ДВОЙСВЕННОСТЬ Ох-Red СВОЙСТВ:

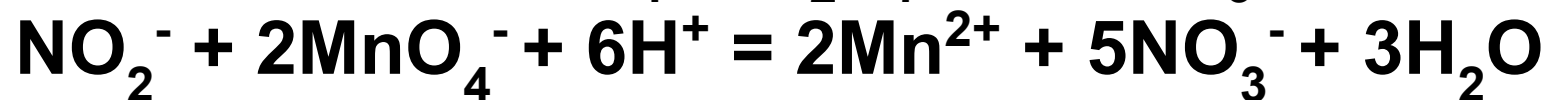
**HNO<sub>2</sub>** – сильный (и быстрый) окислитель



**HNO<sub>2</sub>** – восстановитель



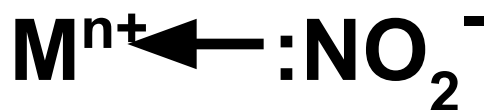
Окисляется MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> до NO<sub>3</sub><sup>-</sup>



# Кислородные соединения N<sup>+3</sup>

Донорные свойства NO<sub>2</sub><sup>-</sup>:

Нитро-



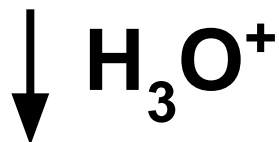
Нитрито-



**изомеры**



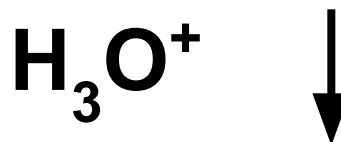
желтый



Устойчив



коричневый

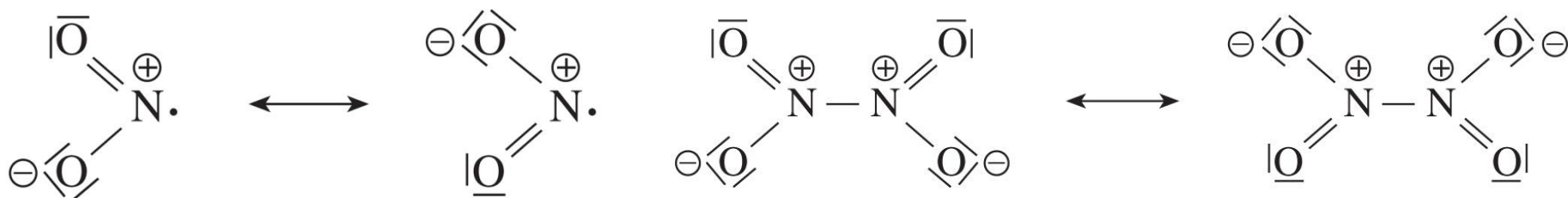
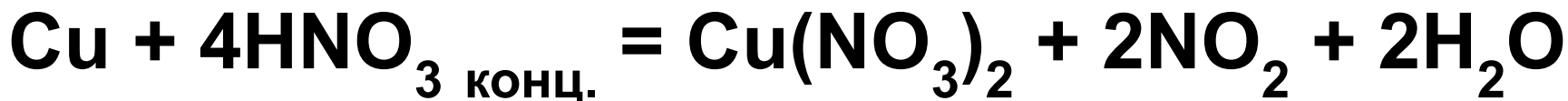
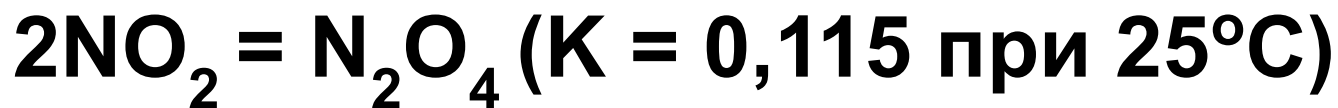




# Кислородные соединения $N^{+4}$

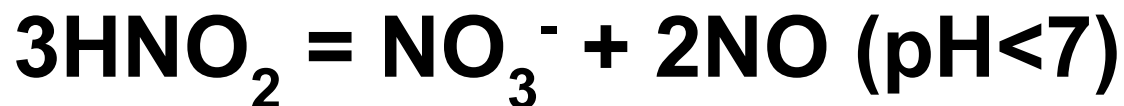
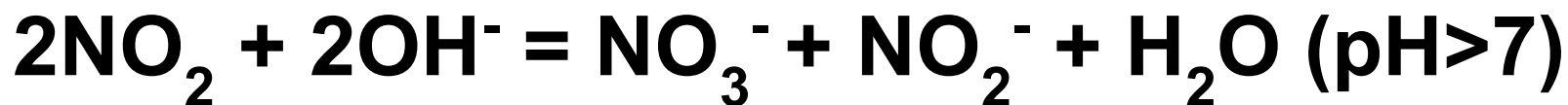
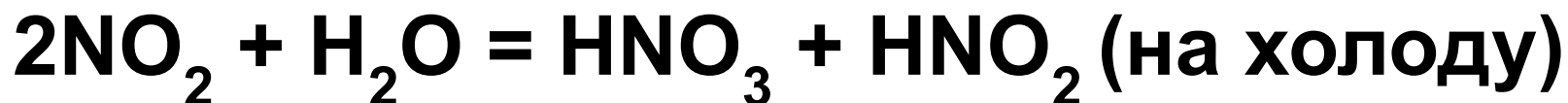
$NO_2$  – бурый, реакционноспособный, парамагнитный газ, ядовит

$N_2O_4$  – бесцветный, диамагнитный,  $T_{пл} = -11^\circ C$



# Кислородные соединения $N^{+4}$

Диспропорционирование:



# Кислородные соединения $N^{+5}$

$N_2O_5$  – б/ц тв., неустойчив,  $[NO_2]^+[NO_3]^-$ ,  
в газе  $O_2N-O-NO_2$ , сильный окислитель



$HNO_3$  – сильный окислитель

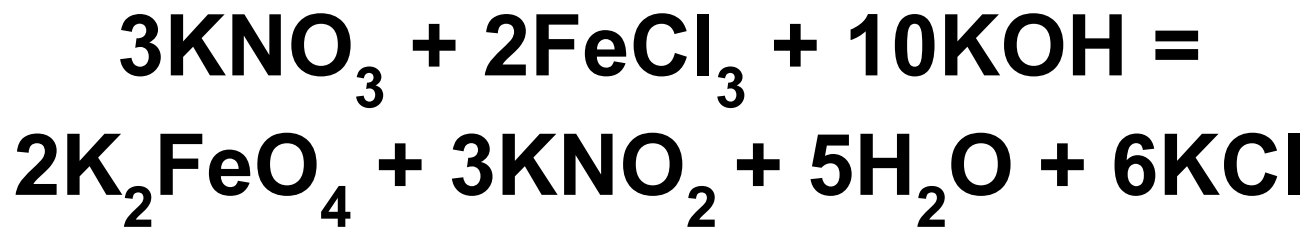
**Нитраты** – сильные окислители только  
в расплавах

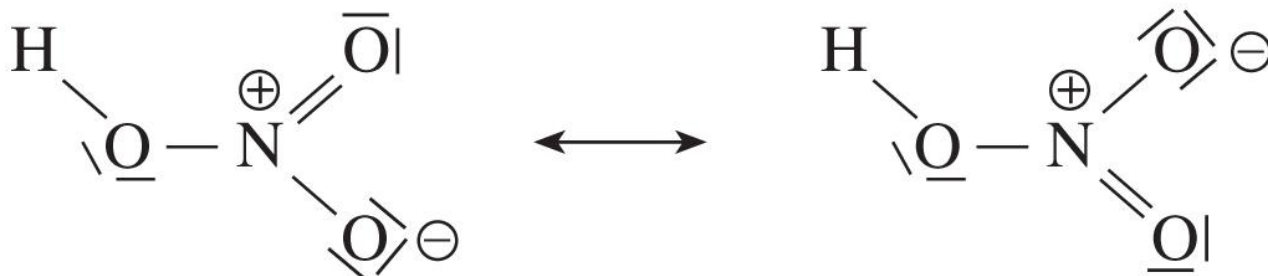
# Кислородные соединения $N^{+5}$

$NO_3^-$  в нейтральной среде не обладает окислительными свойствами!



**Нитраты** – сильные окислители в расплавах!





Конц.  $\text{HNO}_3$  окисляет S, P, C,  $\text{J}_2$  с образованием  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HJO}_3$

**Продукты восстановления  $\text{HNO}_{3 \text{ разб.}}$  зависят от C, T и от восстановителя (почти всегда смесь!!!)**



# Разложение нитратов при T



Щелочные и Щелочноземельные металлы и др.  
(в ряду напряжений левее **Mg**)



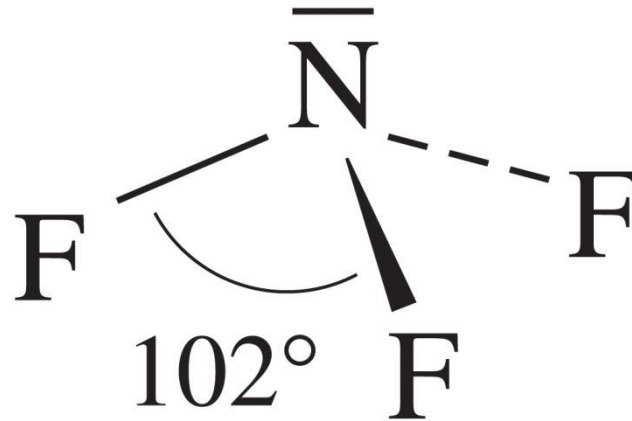
(от **Mg** до **Cu**)



(правее **Cu**)

# Галогениды N

$\text{NF}_3$  – УСТОЙЧИВ,  $\Delta_f G^0 < 0!!!$



$\text{NCl}_3$  – взрывчатая, летучая жидкость

$\text{NBr}_3$  – очень неустойчив

$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$  – ЧРЕЗВЫЧАЙНО ВЗРЫВООПАСЕН

# Галогениды N

Гидролиз:  $\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HClO}$

$\text{NO}\Gamma$  ( $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) нитрозилгалогениды

$\text{NO}\Gamma + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{H}\Gamma$

$\text{NO}_2\Gamma$  ( $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}$ ) нитрилгалогениды

$\text{NO}_2\Gamma + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{H}\Gamma$

## Солеобразные соединения

$[\text{NO}]^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{HSO}_4^-$ ) соли нитрозония

$[\text{NO}_2]^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{HSO}_4^-$ ) соли нитрония

$[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$  нитрат нитрония