

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ V И VI ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Учебное пособие для вузов

Составители:
И.Я. Миттова,
Е.В. Томина,
Б.В. Сладкопевцев

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие является продолжением первых двух частей, в которых были рассмотрены Периодический закон как основа неорганической химии и химия элементов I–IV групп Периодической системы. В третьей части рассматривается химия элементов V и VI групп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Пособие призвано помочь студенту-первокурснику в изучении курса «Неорганическая химия», по сути дела являясь конспектом лекционного курса, где отображены все основные ключевые моменты, которые необходимо учесть при изучении курса.

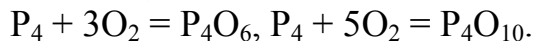
Являясь продолжением цикла пособий по курсу «Неорганическая химия», данное издание в целом сохраняет структуру и последовательность изложения материала. Описание начинается с общей характеристики группы, рассмотрения электронного строения атомов, возможных степеней окисления, общих закономерностей и особенностей свойств элементов группы. Далее следует общая характеристика простых веществ, распространённости, способов получения и химических свойств, в отдельных подразделах рассматриваются свойства соединений элементов группы. Отдельное внимание уделено применению химических элементов и их соединений в качестве разнообразных современных материалов.

Для реализации принципа наглядности в пособии приведено большое количество иллюстративного материала и таблиц, которые позволяют в компактном виде представить обширные объёмы материала и отразить основные закономерности в изменении свойств химических элементов и их соединений.

При написании использованы современные литературные источники, список которых приведён в конце пособия. Иллюстративный материал большей частью взят из учебников «Неорганическая химия» и «Химия элементов». Для иллюстрации структур некоторых веществ были использованы Интернет-ресурсы (например, ресурс www.3dchem.com).

Настоящее пособие в первую очередь предназначено для студентов первого курса химического факультета, однако, оно может быть полезным и для студентов старших курсов, в частности для магистрантов, изучающих курсы «Современная неорганическая химия» и «Современные проблемы неорганической химии» для актуализации полученных ранее знаний.

вершинах и валентными углами P–P–P, равными 60° (рис. 2). Валентный угол 60° можно объяснить образованием изогнутых связей, что должно приводить к уменьшению перекрывания p-орбиталей и, следовательно, к уменьшению энергии связывания. По этой причине молекула фосфора P₄ очень реакционноспособна. Белый фосфор легко реагирует с кислородом воздуха (самовоспламеняется):



Белый фосфор очень токсичен, имеет высокую склонность при освещении или нагревании переходить в более стабильные полимерные модификации.

Красный фосфор образуется при нагревании белого до температуры 320 °С в инертной атмосфере ($\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -16,7$ кДж/моль). Это твёрдое вещество ($t_{\text{пл.}} = 600$ °С) красного или фиолетового цвета, нерастворимое в CS₂, но растворимое в расплавленном свинце или висмуте. Цвет модификации определяется величиной кристаллов. Отдельные кристаллы красного фосфора состоят из циклических группировок P₈ и P₉, которые связаны мостиками –P–P– в трубки. Валентные углы между атомами фосфора равны примерно 100°. Такая полимерная структура красного фосфора приводит к повышению его температуры плавления, к снижению растворимости и реакционной способности по сравнению с белым фосфором.

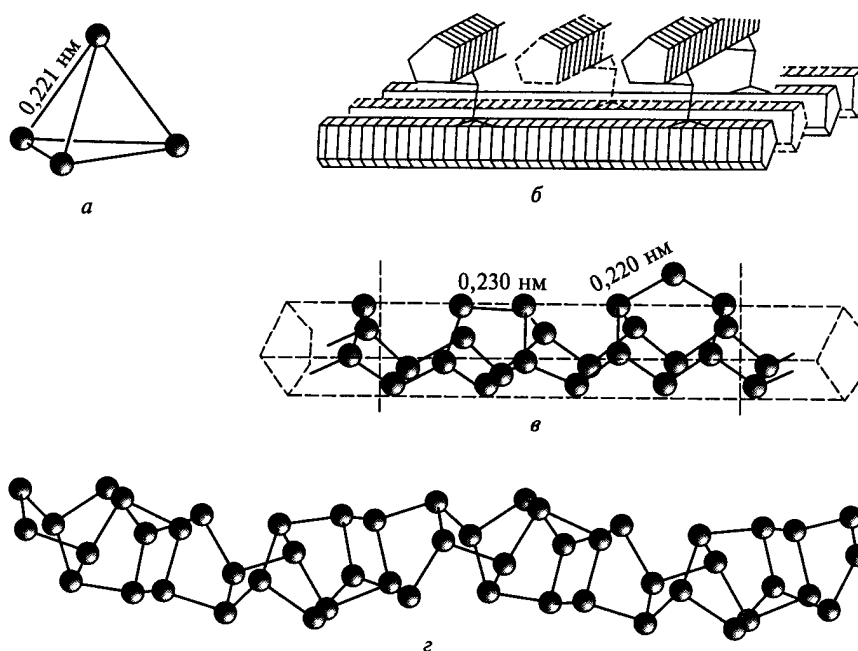


Рис. 2. Строение белого (а) и красного фосфора: расположение трубок (б) и строение одной из трубок (в); фрагмент структуры красного фосфора в фосфиде (CuI)₃P₁₂ (з) [1]

Фиолетовый фосфор, или **фосфор Гитторфа** (моноклинная модификация) образуется при медленном охлаждении $P_{\text{бел}}$ в расплаве свинца (с последующим электрохимическим удалением свинца) или висмута. Установлено, что $P_{\text{фиол}}$ – клеточные фрагменты P_9 и P_8 , связанные между собой в очень сложную трехмерную структуру.

Черный фосфор образуется при нагревании красного фосфора в присутствии катализатора (Hg) или давлении 12 000 атм. Чёрный фосфор термодинамически устойчив при обычных условиях и существует в виде нескольких кристаллических модификаций (кубическая, ромбическая и гексагональная) (рис. 3). Например, структура гексагональной модификации похожа на слоистую структуру графита, с той разницей, что слои не плоские, а гофрированные. Более упорядоченная структура черного фосфора определяет его низкую химическую активность в сравнении с красным фосфором. При температуре $\sim 570^\circ\text{C}$ чёрный фосфор превращается в красный.

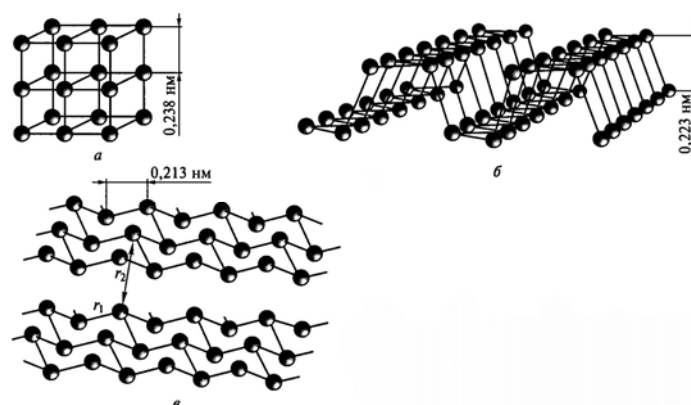
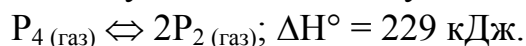


Рис. 3. Полиморфные модификации черного фосфора: а – кубическая, б – ромбическая, в – гексагональная [1]

При нагревании красного и чёрного фосфора без доступа воздуха образуется пар, состоящий из молекул P_4 , которые при температурах выше 1200°C диссоциируют на двухатомные молекулы P_2 :



При охлаждении пар конденсируется в виде белого фосфора.

У **мышьяка** и **сурьмы** имеются «неметаллические модификации» – «жёлтый мышьяк» и «жёлтая сурьма», которые по строению подобны белому фосфору и состоят из молекул As_4 и Sb_4 . Эти модификации неустойчивы и самопроизвольно превращаются соответственно в «серый мышьяк» и «серую сурьму», которые обладают металлическим блеском и электропроводностью. Слоистая структура, аналогичная чёрному фосфору, придаёт им значительную хрупкость. У **висмута** существуют только металлические модификации. В обычных условиях висмут – хрупкий, с

красноватым оттенком металл. При температурах выше 120 °С висмут приобретает ковкость и пластичность.

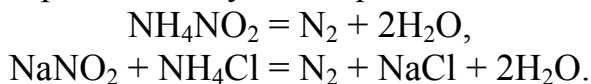
1.1.2. Нахождение в природе и получение

Основная масса азота в природе находится в земной атмосфере (78 об. %) в виде простого вещества N_2 . В связанном виде азот входит в состав белков всех растительных и животных организмов. Редко встречаются минералы азота: чилийская селитра – $NaNO_3$ и индийская селитра – KNO_3 , которые имеют биогенное происхождение. Содержание азота в земной коре – $2,5 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

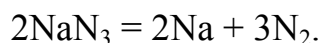
Содержание фосфора в земной коре составляет 0,1 мас. %, в свободном состоянии в природе не встречается. Основные минералы фосфора: фосфорит – $Ca_3(PO_4)_2$ и апатиты – $Ca_5(PO_4)_3X$, где $X = F, Cl, OH$. Фосфор входит в состав животных организмов и составляет минеральную часть костных тканей, а его органические производные участвуют в процессах обмена веществ и накопления энергии.

Мышьяк ($1,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %), сурьма ($2 \cdot 10^{-5}$ мас. %) и висмут ($5 \cdot 10^{-6}$ мас. %) в природе находятся в виде сульфидных минералов: As_2S_3 – аурипигмент, As_4S_4 – реальгар, Sb_2S_3 – антимонит (сурьмяный блеск), Bi_2S_3 – висмутовый блеск, $FeAsS$ – арсенопирит и др. Крайне редко эти элементы встречаются в самородном виде.

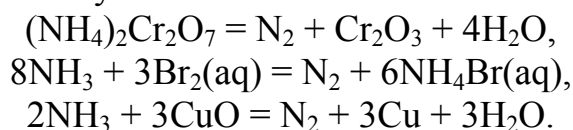
В промышленности азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха, а в лаборатории по следующим реакциям:



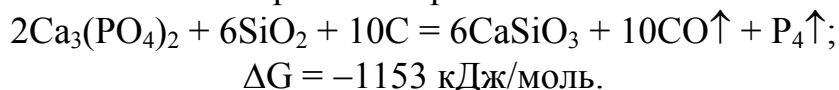
Особо чистый азот получают разложением азидов натрия или лития при 275 °С:



Другие способы получения азота:



Фосфор получают восстановлением фосфорита или апатитов коксом в присутствии песка в электропечах при 1500 °С:



Образующиеся пары фосфора конденсируются в виде белого фосфора и собираются под слоем воды. Красный фосфор получают нагреванием белого без доступа воздуха в течение нескольких часов при температуре 300÷400 °С.

Мышьяк, сурьму и висмут получают обжигом природных сульфидов с последующим восстановлением образующихся оксидов коксом: