

Элементы 15й группы: пниктогены

Лекции 19-21

Элементы 15 группы

1 2 13 14 15 16 17 18

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

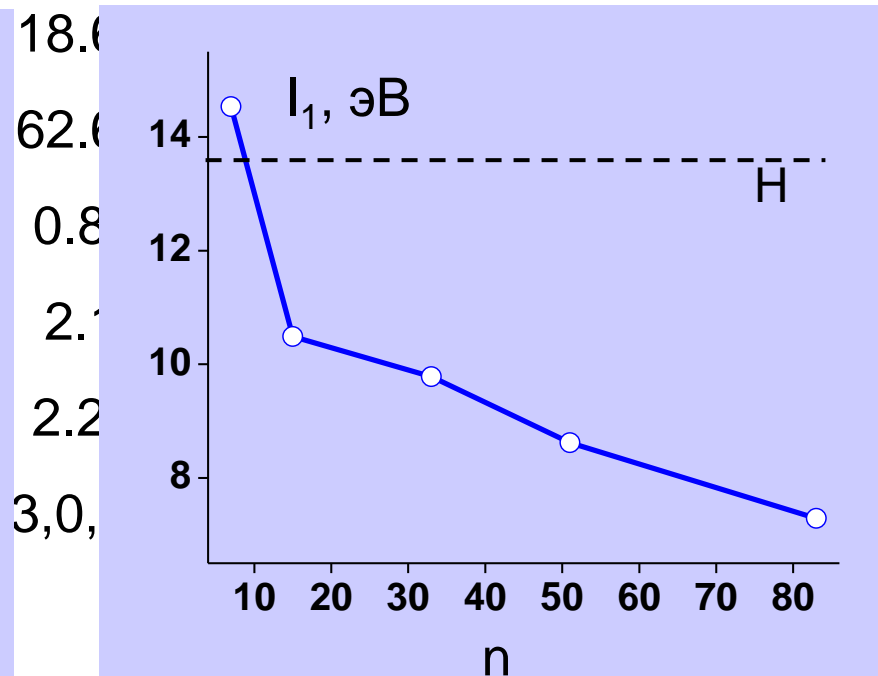
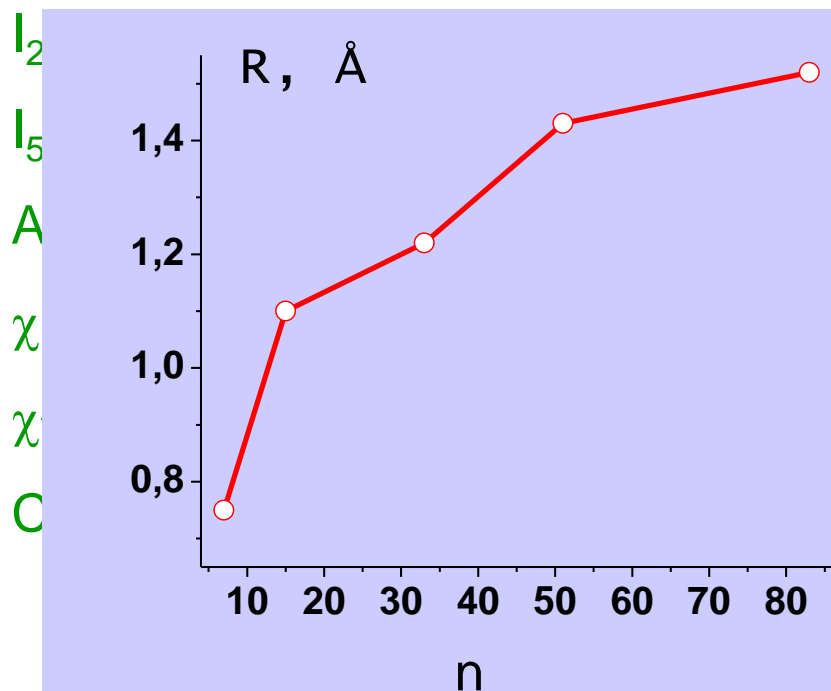
N – азот, **P** – фосфор, **As** – мышьяк, **Sb** – сурьма, **Bi** – висмут

Свойства элементов

	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	2s ² 2p ³	3s ² 3p ³	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
I ₁ (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29
I ₂ (эВ)	29.60	19.72	18.63	16.54	16.69
I ₅ (эВ)	97.89	65.02	62.63	56.00	56.00
A _e (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
χ ^P	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
χ ^{AR}	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67
C.O.	-3,-2,-1, 0,1,2, 3,4,5	-3,(-2),0, (2),3,(4),5	-3,0,3,5	-3,0,3,5	(-3),0,3,(5)

Свойства элементов

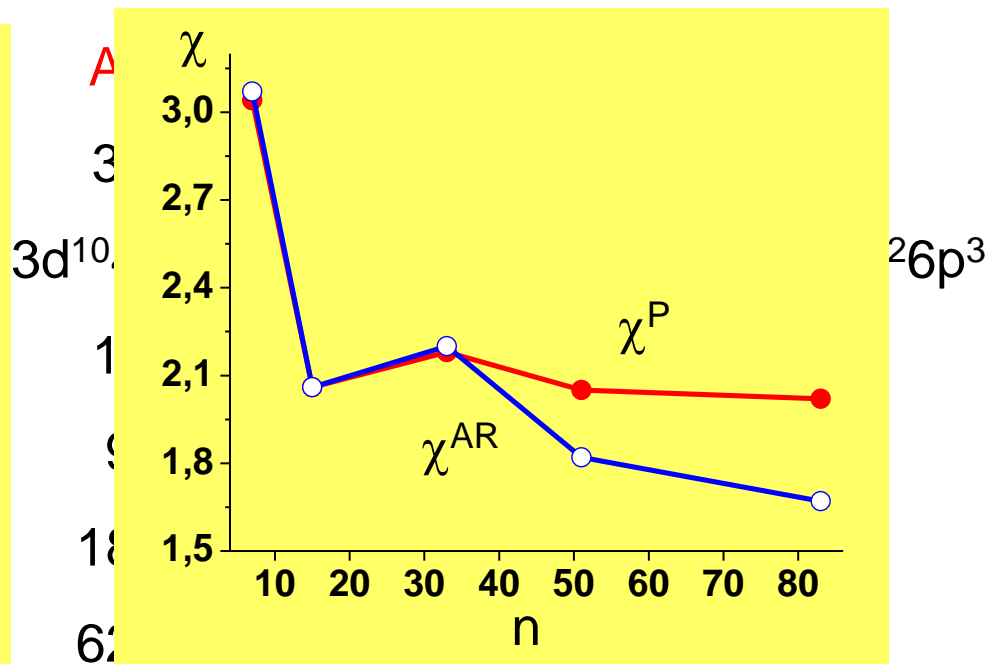
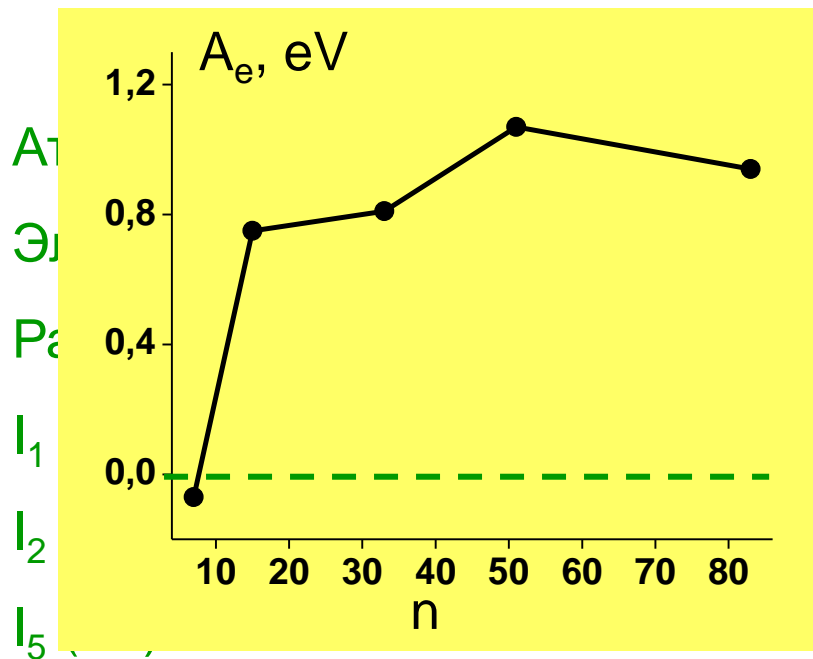
	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
I_1 (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29



Свойства элементов

	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	2s ² 2p ³	3s ² 3p ³	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
I ₁ (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29
I ₂ (эВ)	29.60	19.72	18.63	16.54	16.69
I ₅ (эВ)	97.89	65.02	62.63	56.00	56.00
A _e (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
χ ^P	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
χ ^{AR}	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67
C.O.	-3,-2,-1, 0,1,2, 3,4,5	-3,(-2),0, (2),3,(4),5	-3,0,3,5	-3,0,3,5	(-3),0,3,(5)

Свойства элементов

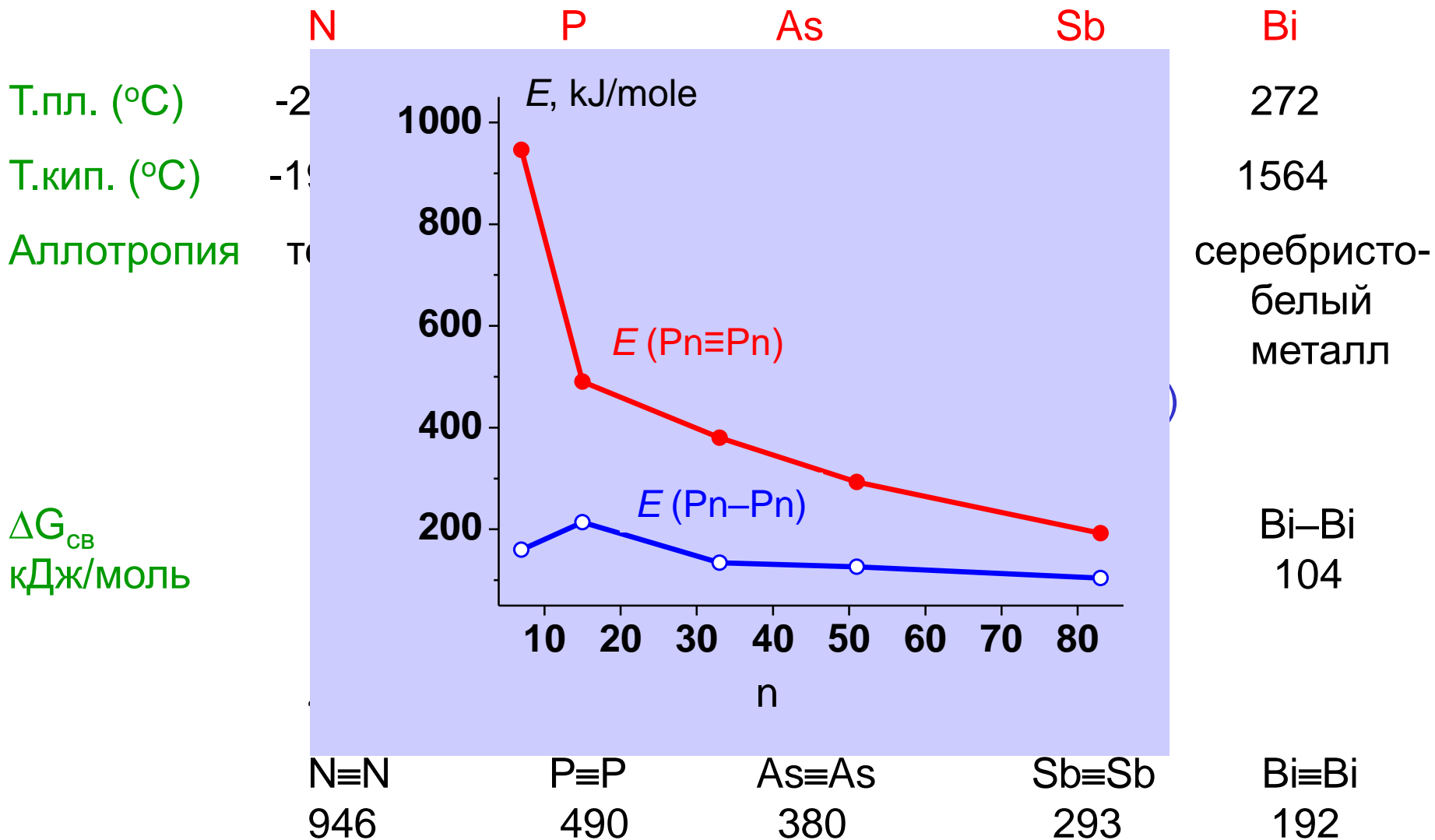


A_e (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
χ^P	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
χ^{AR}	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67
C.O.	-3,-2,-1, 0,1,2, 3,4,5	-3,(-2),0, (2),3,(4),5	-3,0,3,5	-3,0,3,5	(-3),0,3,(5)

Свойства простых веществ

	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-210	44	615(субл)	630	272
Т.кип. (°C)	-195.8	257	—	1634	1564
Аллотропия	только N ₂	белый красный черный Гитторфа	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл
$\Delta G_{\text{св}}$ кДж/моль	N–N 160	P–P 214	As–As 134	Sb–Sb 126	Bi–Bi 104
	N=N 432				
	N≡N 946	P≡P 490	As≡As 380	Sb≡Sb 293	Bi≡Bi 192

Свойства простых веществ



Молекулярный азот

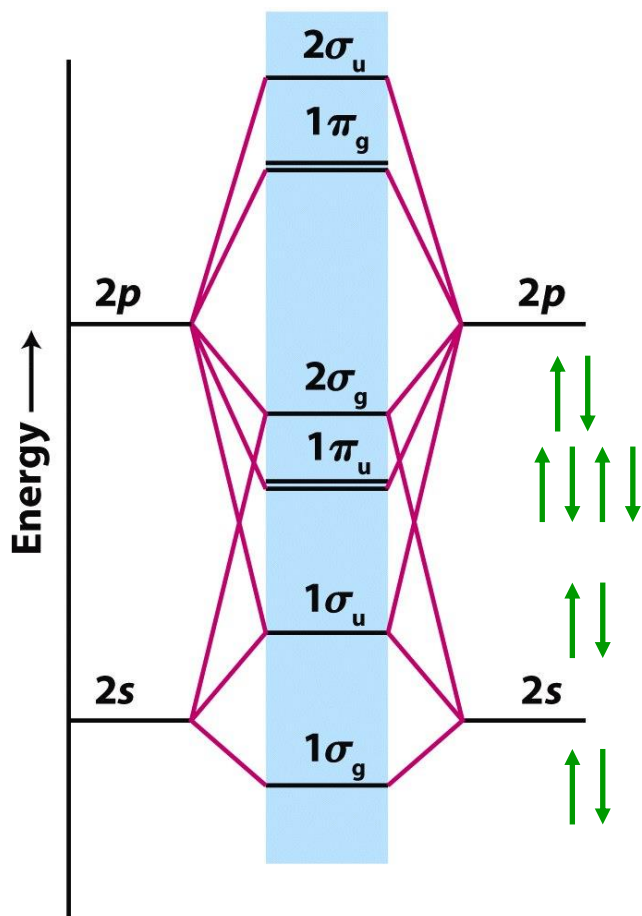
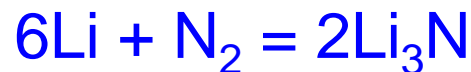


Figure 2-18
Shriver & Atkins *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

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:



Реакции молекулярного азота

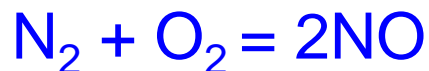
1. С металлами при нагревании



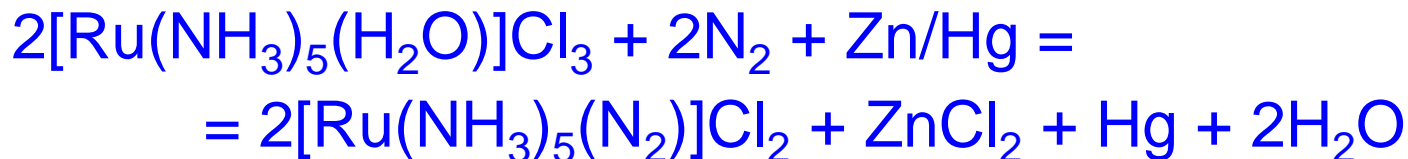
2. С H_2 на катализаторе



3. С O_2 в электрическом разряде



4. С комплексами переходных металлов



Получение и применение азота

1. Азот составляет 78% воздуха (объем) или 76% (масса)

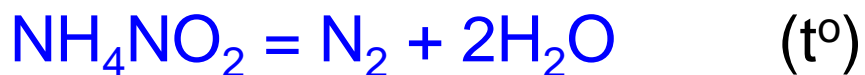
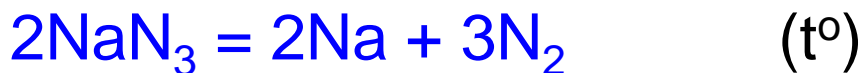
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

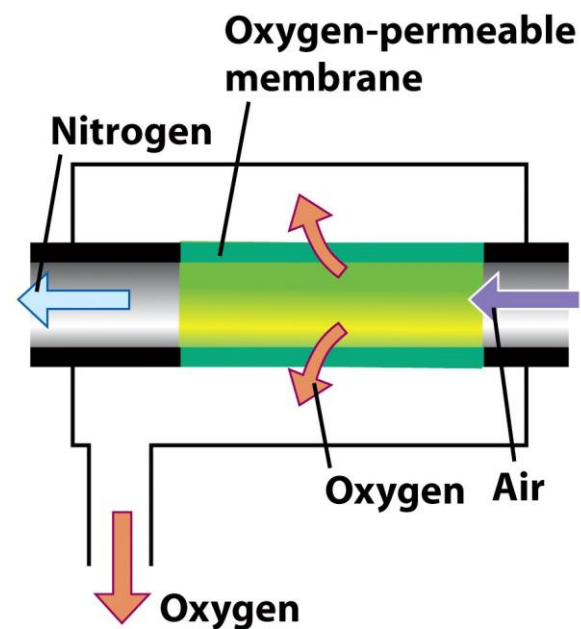


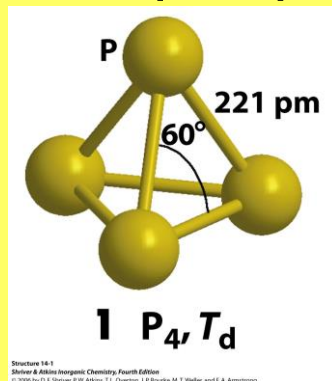
Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic
© 2006 by D. F. Shriver, P.W



Аллотропия фосфора

Элементы могут существовать в более, чем одной форме, которые называются **аллотропными модификациями** и имеют разные физические и химические свойства

Белый фосфор

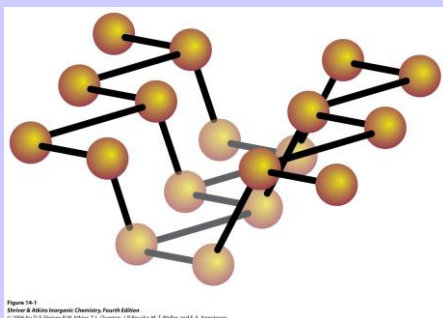


$d(\text{P-P}) =$
219-223 пм

Фосфор Гитторфа (фиолетовый)

Сложная слоистая структура:
P₇ и P₈, «сшитые» в слои

Черный фосфор



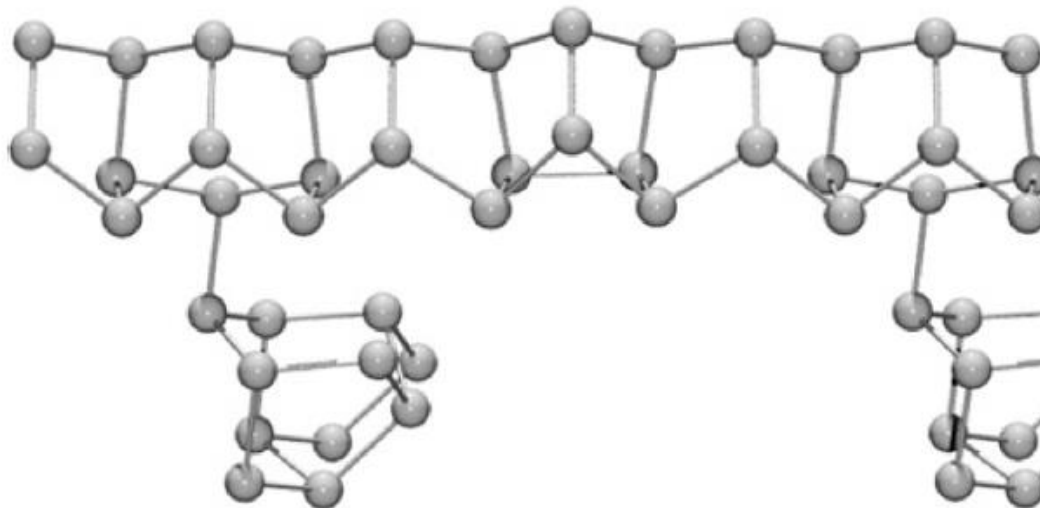
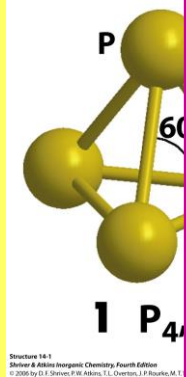
Красный фосфор
неупорядоченный вариант
фосфора Гитторфа

Фосфор
высокого давления
(кубический)

Аллотропия фосфора

Элементы могут существовать в более, чем одной форме, которые называются **аллотропными модификациями** и имеют разные физические и химические свойства

Белый фосфор

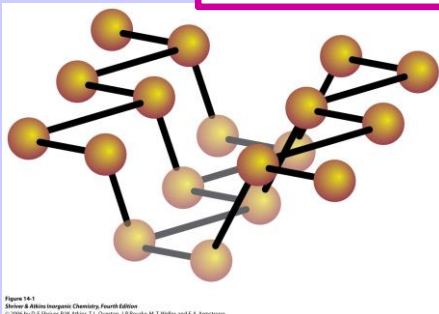


Фосфор Гитторфа

й)
структура:
в слои

ффор
й вариант
торфа

Черный



Фосфор
высокого давления
(кубический)

Свойства аллотропов фосфора

Белый фосфор

Белое воскообразное
вещество

$d=1.83 \text{ г/см}^3$

очень мягкий

Летуч, люминофор,
самовозгорается
при 25°C

Растворим в CS_2 ,
 PCl_3 , C_6H_6 , THF, SO_2

Реагирует с OH^- ,
легко окисляется

Очень токсичен

Существует в
виде P_4

Красный фосфор

красное вещество

$d\approx 2.3 \text{ г/см}^3$

не летуч, само-
возгорается при 260°C

растворим в Hg

окисляется сильными
окислителями

мало токсичен

возгоняется с
образованием P

Черный фосфор

черные кристаллы
полупроводник

$d=2.69 \text{ г/см}^3$

твердый, хрупкий

не летуч, не горит

растворитель
неизвестен

окисляется сильными
окислителями

нетоксичен

стабилен
термодинамически

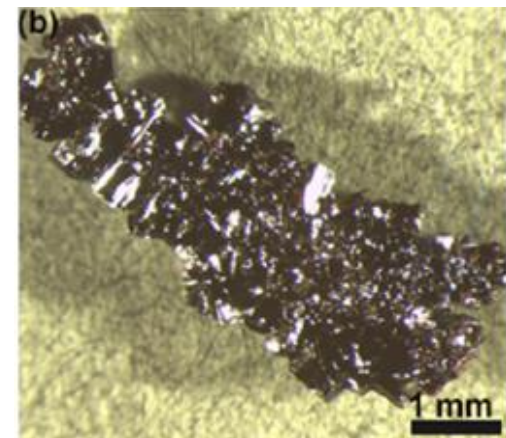
Свойства аллотропов фосфора

1. P_4 – термодинамически стандартное состояние (по определению)



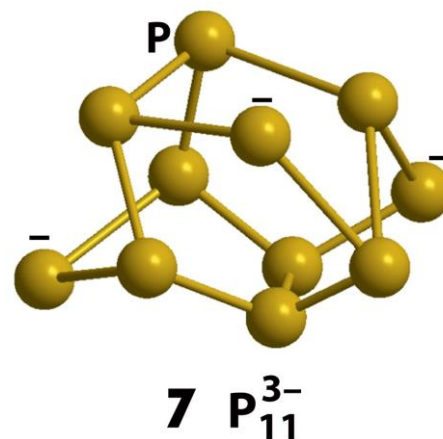
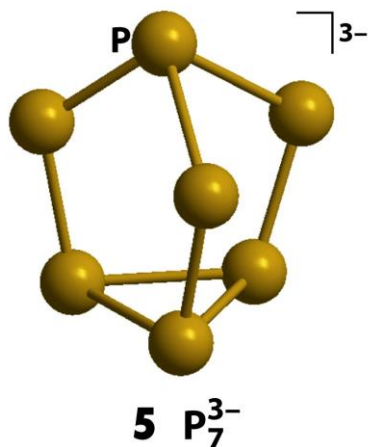
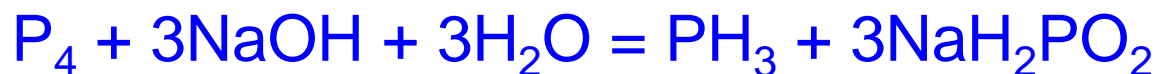
2. Черный фосфор химически инертен

3. Красный фосфор окисляется в разных условиях



Свойства аллотропов фосфора

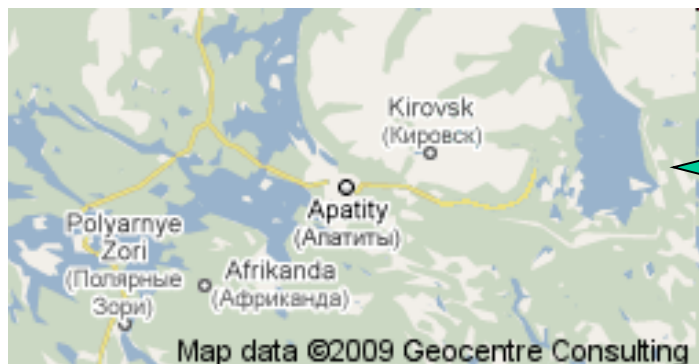
4. Белый фосфор очень реакционноспособен



Получение и применение фосфора

Основные минералы фосфора:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фосфорит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$ апатит



← АПАТИТЫ →

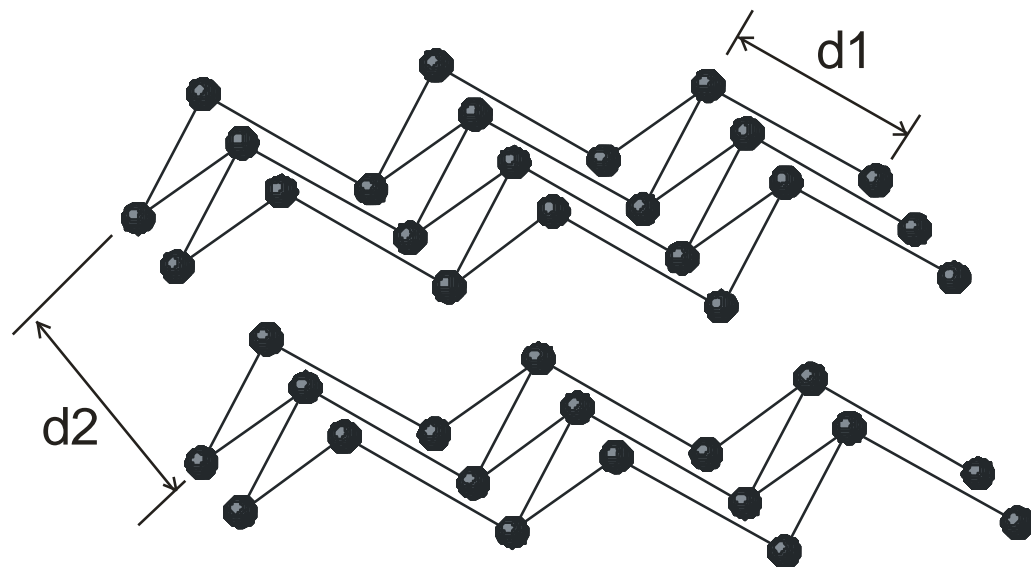


Важнейшие статьи применения:

- фосфорные удобрения
- пищевая промышленность
- химический синтез (H_3PO_4 , P_2O_5 , PCl_3)



Строение As, Sb, Bi



Фрагмент
кристаллической
структуры серого
мышьяка

Структура	d_1 , пм	d_2 , пм	d_2/d_1	E_g , эВ
P (черный)	219	388	1.77	1.5
As	251	315	1.25	1.2
Sb	287	337	1.17	0.12
Bi	310	347	1.12	—

Чем меньше d_2/d_1 ,

тем сильнее стремление к металлическим свойствам

Свойства As, Sb, Bi

1. Горение на воздухе



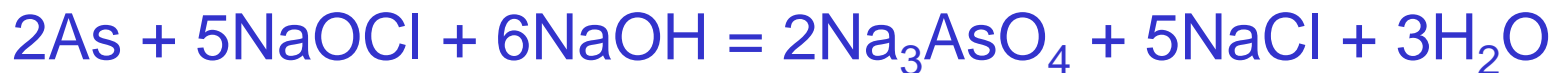
2. Реакции с кислотами-окислителями



3. Реакции с галогенами



4. Реакция Марша (только As)

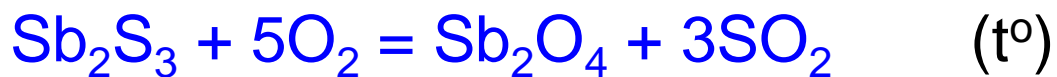


Получение и применение As, Sb, Bi

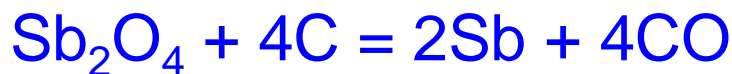
Сульфидные минералы:

As_4S_4 реальгар, $FeAsS$ арсенопирит, Sb_2S_3 сурьмяный блеск, Bi_2S_3 висмутовый блеск, Bi_2Te_2S тетрадимит

1. Обжиг сульфидов



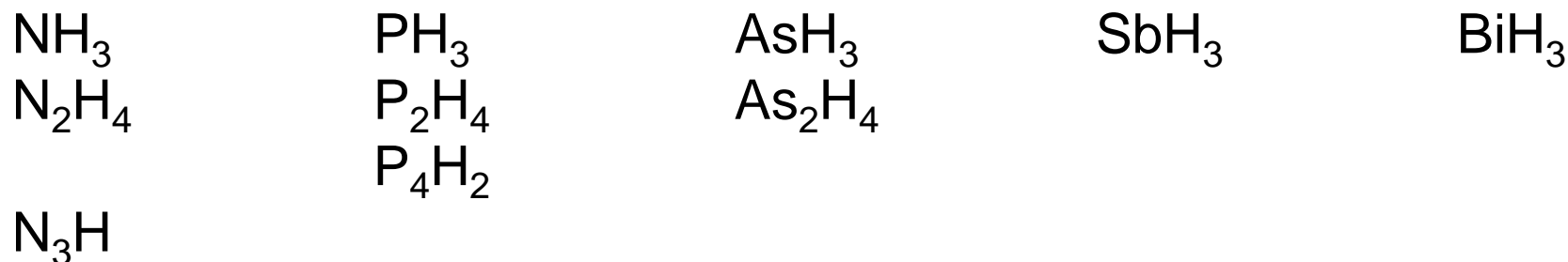
2. Восстановление



3. Применение

инсектициды, полупроводники (As), в электронной технике (Sb, Sb_2S_3 , Bi_2Te_3), в легкоплавких сплавах (Bi), в катализаторах, красителях (Bi_2O_3)

Гидриды пниктогенов



аммиак

фосфин

арсин

стибин

висмутин

Т.пл., °C

-77.8

-133.5

-116.3

-88

—

Т.кип., °C

-33.4

-87.5

-62.4

-18.4

≈17

$\Delta_f H^0_{298}$,

-46.1

-9.6

66.4

145.1

277.8

кДж/моль

μ , D

1.47

0.57

0.20

0.12

—

$d(\text{E-H})$, пм

101.7

142

151

170

—

$\angle(\text{H-E-H})$, °

107.8

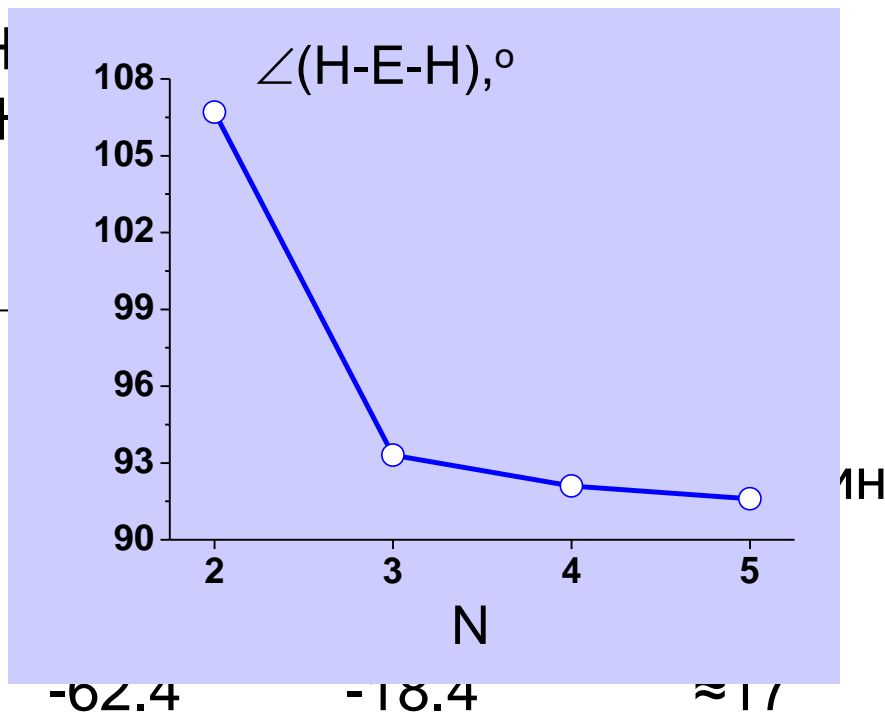
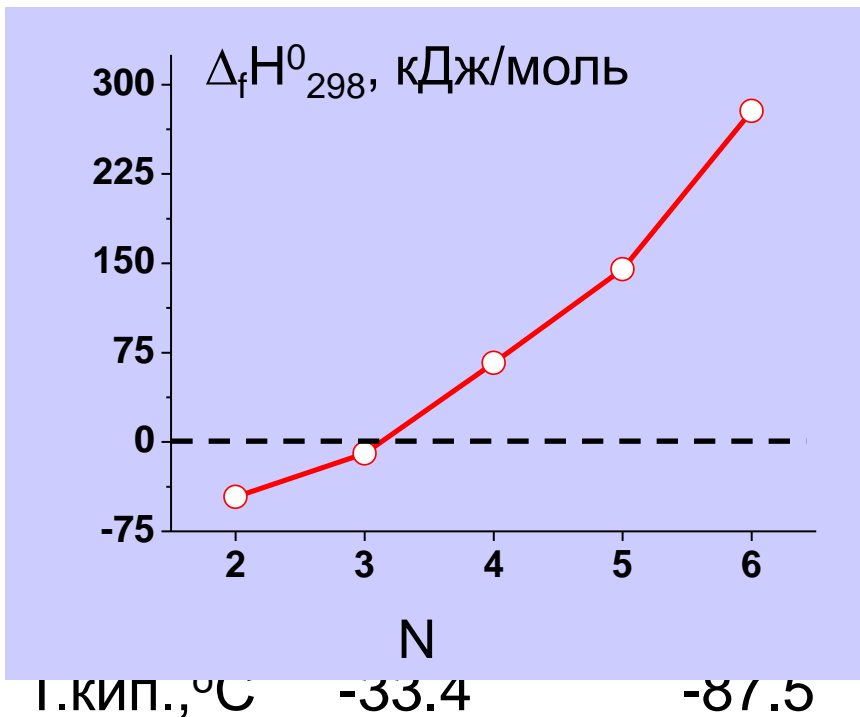
93.3

92.1

91.6

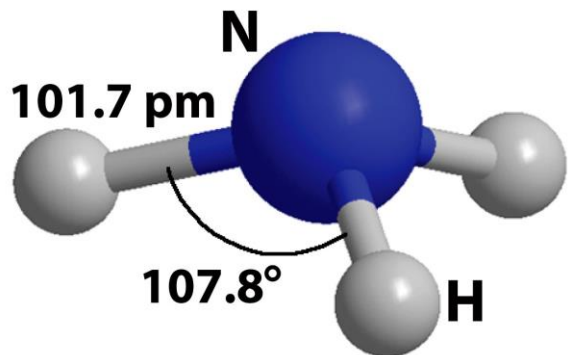
—

Гидриды пниктогенов



$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-46.1	-9.6	66.4	145.1	277.8
μ , D	1.47	0.57	0.20	0.12	—
$d(\text{E-H})$, пм	101.7	142	151	170	—
$\angle(\text{H-E-H})$, °	107.8	93.3	92.1	91.6	—

Строение ЭН₃



8 Ammonia, NH₃, C_{3v}

Structure 14-8
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Только в NH₃ существенна
гибридизация 2s и 2p орбиталей;
в PH₃, AsH₃, SbH₃ – связь между
орбиталями np(Pn) и 1s(H)

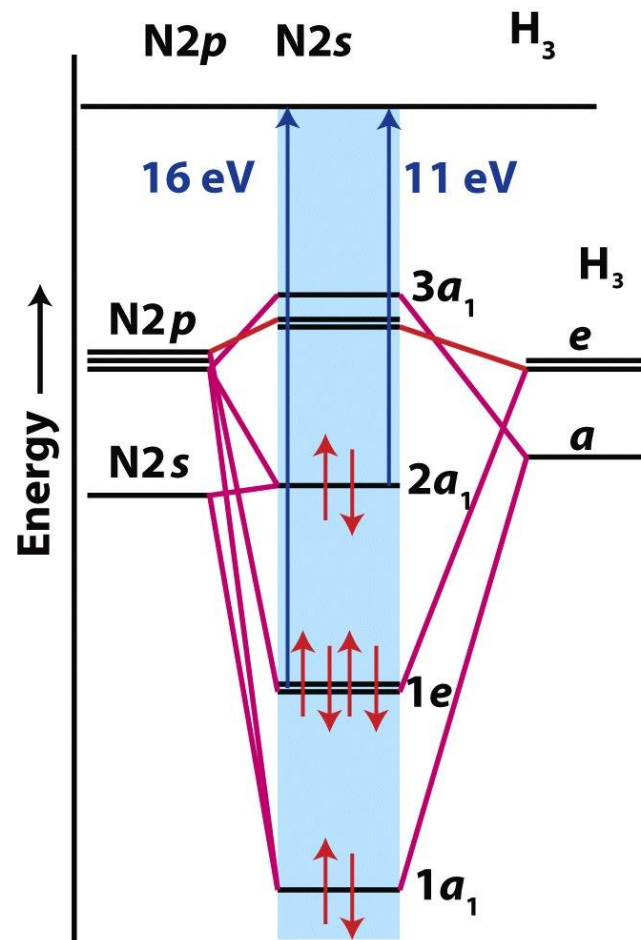
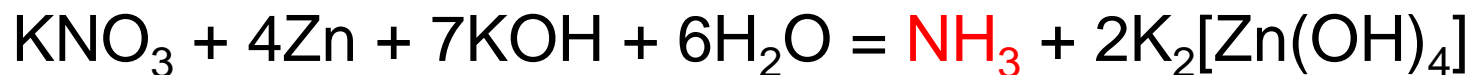
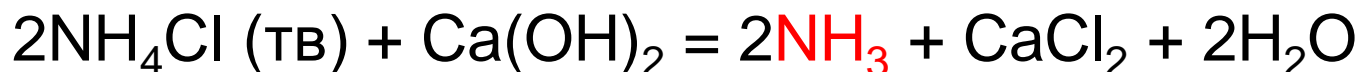


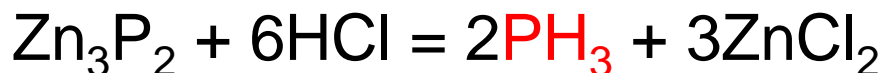
Figure 2-30
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Получение ЭН₃

1. Получение NH₃



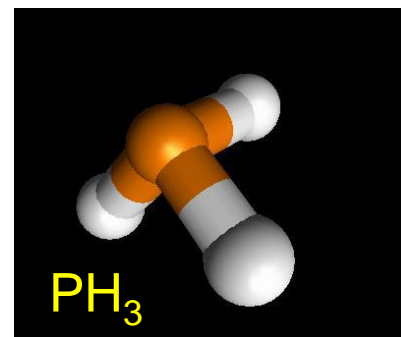
2. Получение PH₃



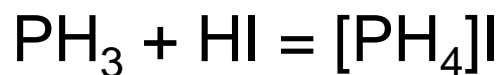
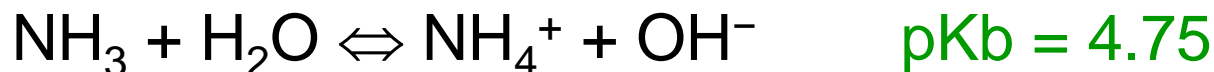
3. Получение AsH₃ и SbH₃



Свойства ЭН₃



1. Основания



Уменьшение радиуса пниктогена

Увеличение степени sp³-гибридизации

Возрастание силы основания

2. Окисление



Получение и окисление аммиака

1. Процесс Боша-Хабера



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

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

Требования: оптимальный баланс скорость/выход

Условия:

$$P = 200 \text{ атм}$$

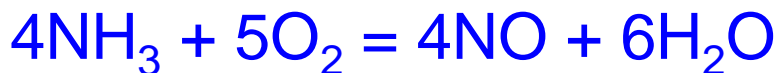
$$T = 450 \text{ }^\circ\text{C};$$



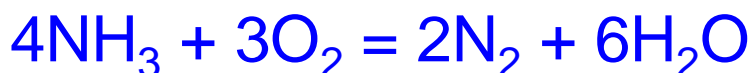
увеличение выхода

увеличение скорости

2. Направления окисления NH_3



кат. Rh/Pt (быстро)



без кат.



кат. Rh/Pt (медленно)

Выбор условий: **поток газов через катализатор**

Жидкий аммиак

1. Аммиак – жидкость между -77.8°C и -33.4°C

$$(\Delta T = 44.4 \text{ K})$$



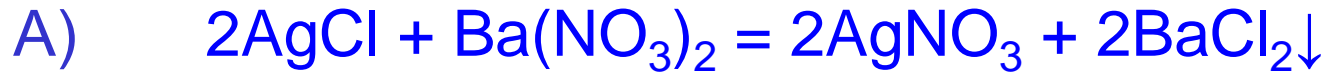
Меньшая способность растворять ионные соединения в случае отсутствия ионного взаимодействия, чем у воды

2. Растворение щелочных металлов



Жидкий аммиак

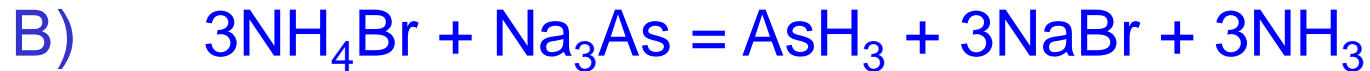
3. Реакции в жидком аммиаке:



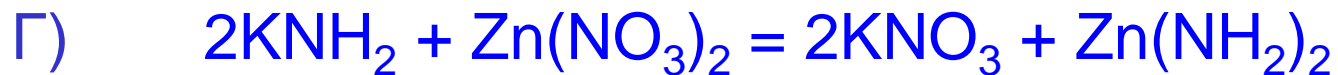
обмен



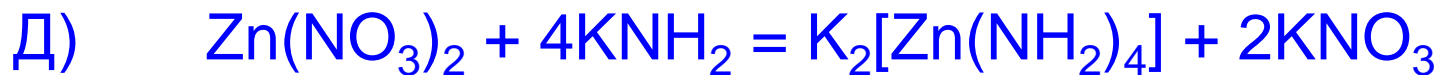
нейтрализация



кислота



основание



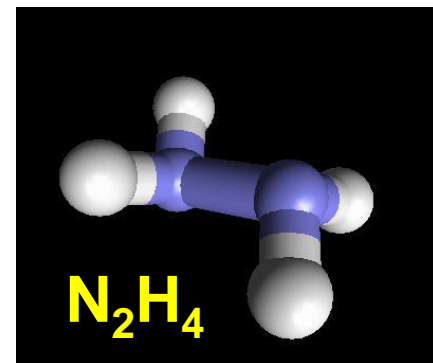
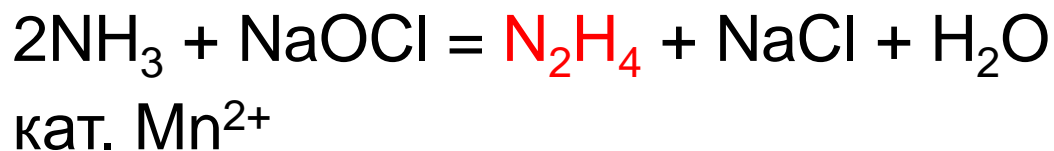
комплекс

Гидразин

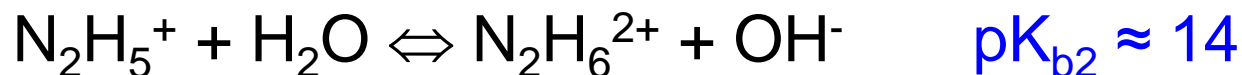
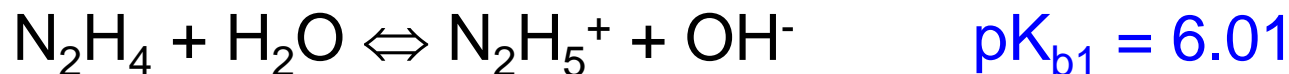
1. Гидразин N_2H_4 – бесцветная жидкость, растворимая в воде

т.пл. 2°C , т.кип. 114°C , $\Delta_f H_{298}^0 = 50.5$ кДж/моль

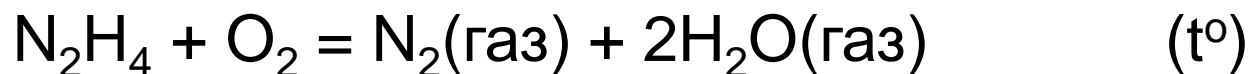
2. Получение



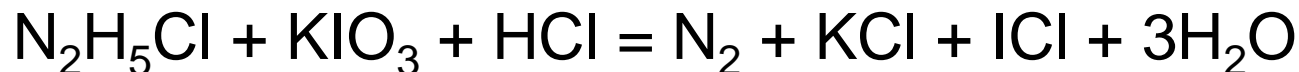
3. Основание



4. Окисление и разложение



5. Сильный восстановитель



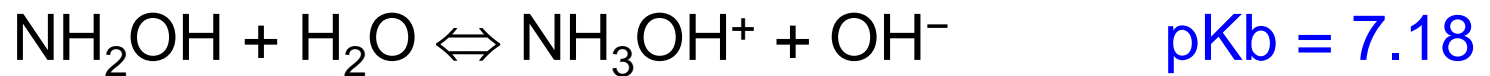
Гидроксиламин

1. Гидроксиламин NH_2OH – бесцветные кристаллы,
растворимые в воде
т.пл. 33°C

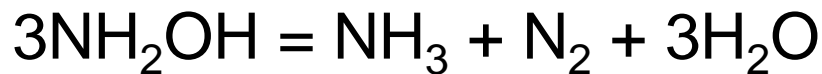
2. Получение



3. Основание



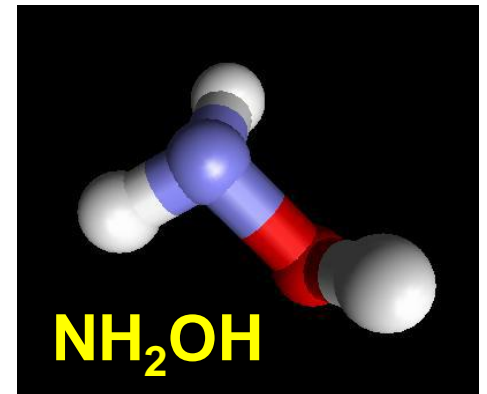
4. Разложение



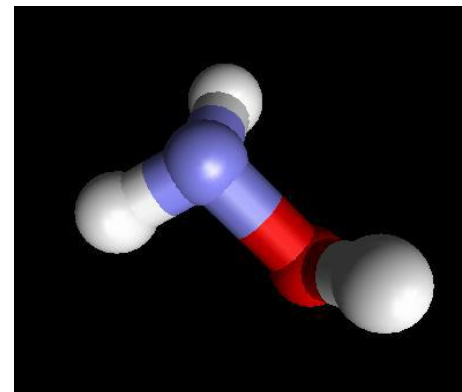
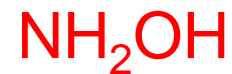
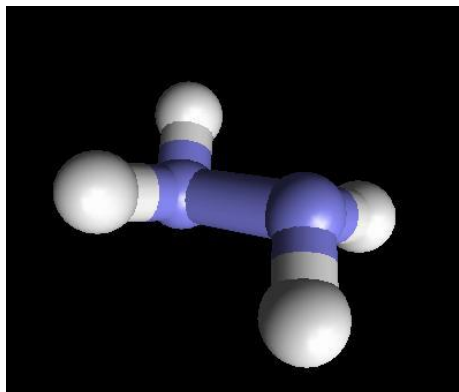
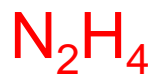
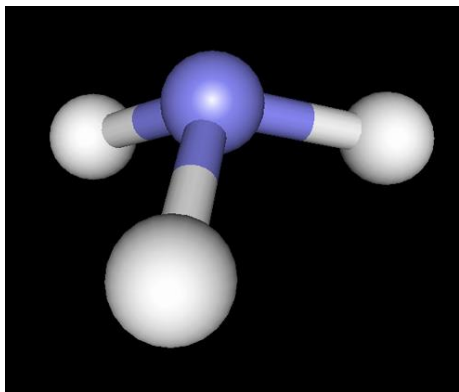
5. Восстановитель



6. Окислитель



Сравнение силы оснований



Увеличение локализации e-плотности на атоме азота

Возрастание способности присоединить H^+

Увеличение силы основания

Азотистоводородная кислота

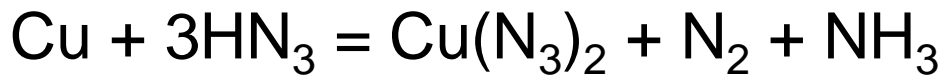
1. Азотистоводородная кислота HN_3 (бесцветная жидкость)

т.пл. -80°C ; т.кип. 36°C ; $\Delta_f H_{298}^0 = 265$ кДж/моль

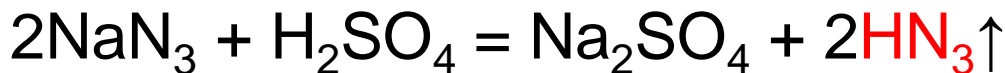
2. Слабая кислота



3. Окислитель

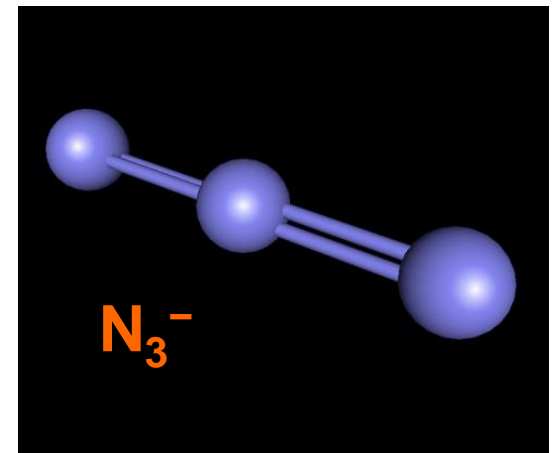


4. Получение



симметричный анион,

$d(\text{N}-\text{N}) = 116$ пм



Галогениды и оксогалогениды азота

1. Азот не образует пентагалогенидов

2. Наиболее устойчивый галогенид азота NF_3

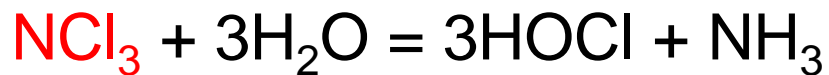
т.пл. -205°C ; т.кип. -129°C ; $\Delta_f H_{298}^0 = -132.1$ кДж/моль

$\mu = 0.29$ D; не реагирует с H^+ и OH^-

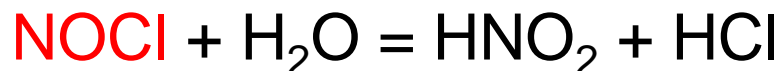


3. NF_3 NCl_3 NBr_3 NI_3

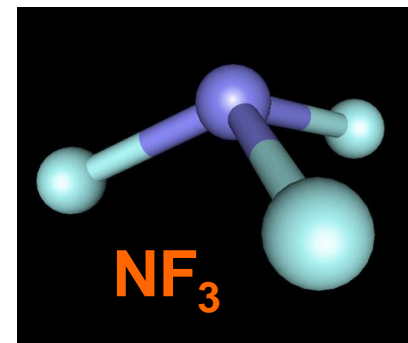
Уменьшение устойчивости



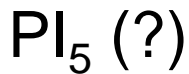
4. Нитрозилхлориды



царская водка

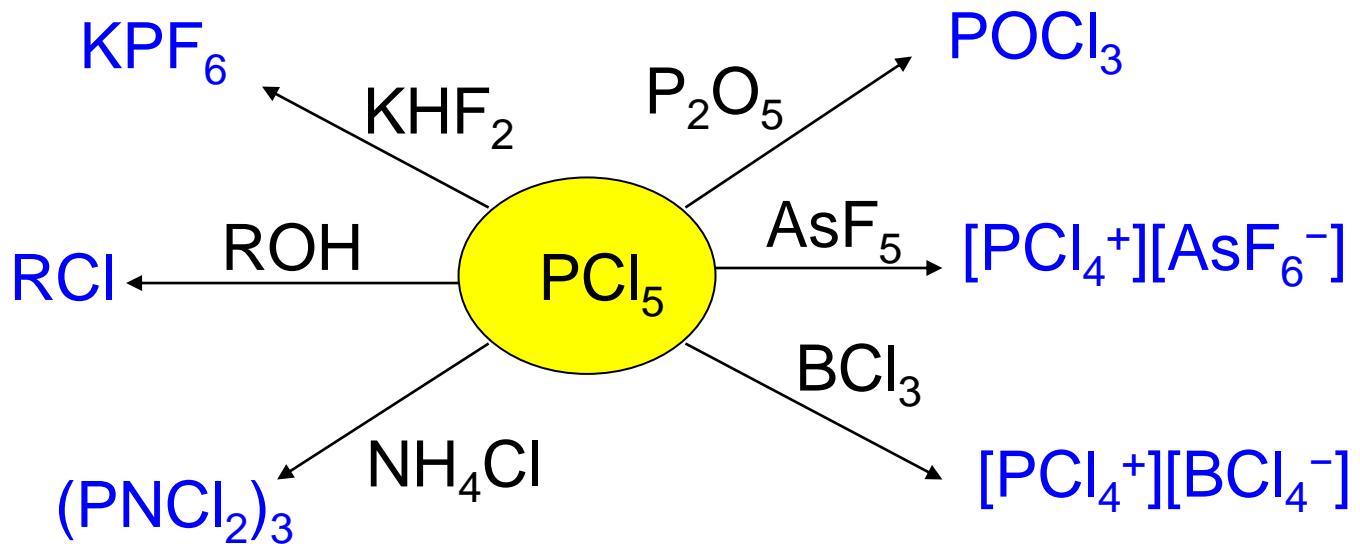


Галогениды P, As, Sb, Bi



Свойства галогенидов P(V)

PF_5	PCl_5	PBr_5	PI_5
Т.пл. -93.7°C	Т.пл. 167°C	Т.разл. 106°C	?
Т.кип. -84.6°C	бесцветное	желтое твердое	?
Бесцв. газ	твердое в-во	вещество	?
$[\text{PF}_5]$	$[\text{PCl}_4^+][\text{PCl}_6^-]$	$[\text{PBr}_4^+]\text{Br}^-$?
Галогенангидриды: $\text{PX}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HX}$			



Кислота HPF_6

1. Гексафторофосфорная кислота HPF_6

существует только в растворе

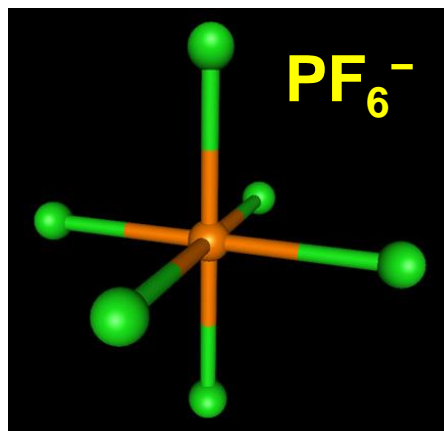


2. Получение



3. Не окислитель, не координирующий ион

4. Соли гексафторофосфаты растворимы в воде



$$d(\text{P}-\text{F}) = 160 \text{ пм}$$

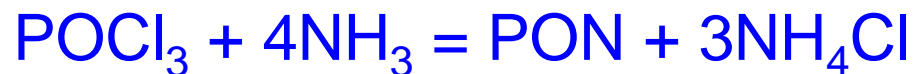
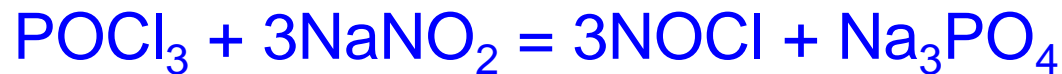
Оксохлорид фосфора

1. Оксохлорид фосфора POCl_3 – бесцветная жидкость
т.пл. 2°C ; т.кип. 105°C

2. Получение

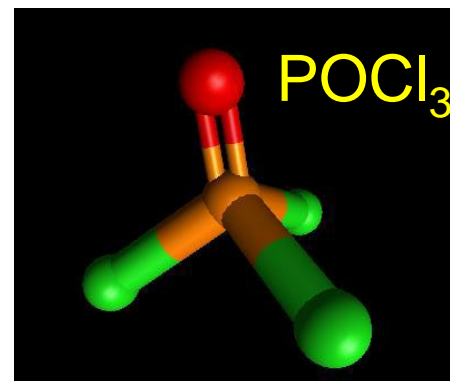


3. Свойства



$$d(\text{P}-\text{Cl}) = 199 \text{ пм}$$

$$d(\text{P}=\text{O}) = 145 \text{ пм}$$



Свойства галогенидов P(III)

	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
Т.пл., °C	-152	-74	-40.5	61 (разл)
Т.кип., °C	-102	76	173.5	—
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желто-красн.
$E(\text{P-X})$, кДж/моль	490	360	264	184
$d(\text{P-X})$, пм	156	204	222	243
$\angle(\text{X-P-X})$, °	96.5	100	101	102
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	-936	-261	-156	-45

Свойства галогенидов P(III)



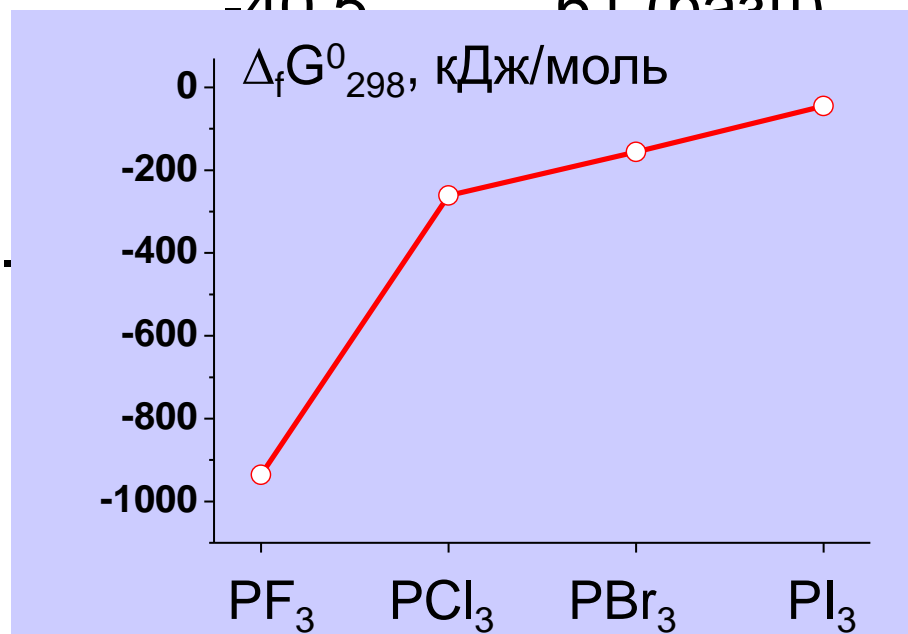
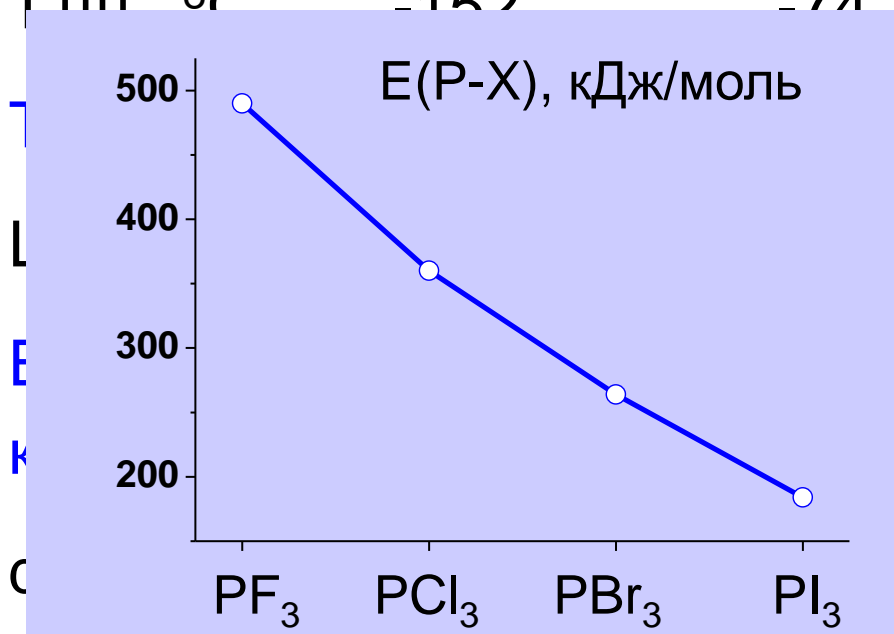
Т_{пл}, °C

-152

-74

-40.5

61 (расп)



$\angle(\text{X-P-X}), ^{\circ}$

96.5

100

101

102

$\Delta_f G^{\circ}_{298},$

-936

-261

-156

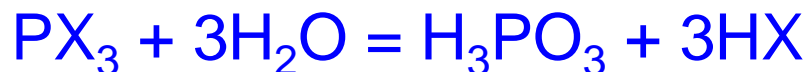
-45

кДж/моль

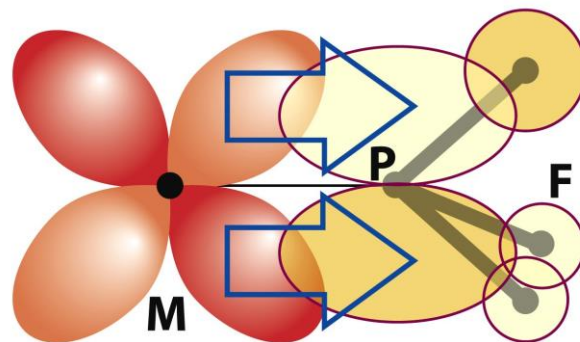
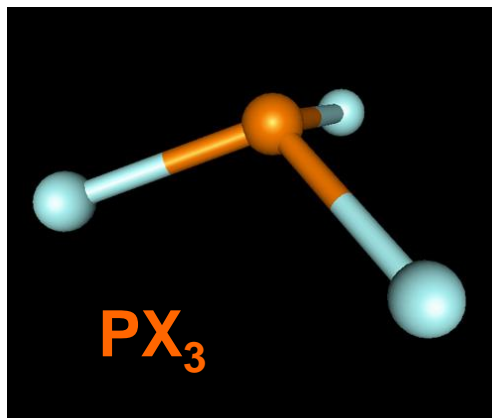
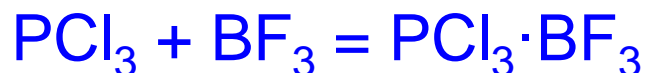
Свойства галогенидов P(III)

1. PF_3 – очень сильный яд, не взаимодействует с водой, образует прочные комплексы с d-металлами

2. PCl_3 , PBr_3 , PI_3 гигроскопичны



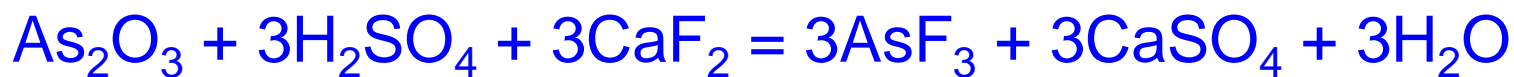
3. PCl_3 , PBr_3 , PI_3 проявляют донорные свойства:



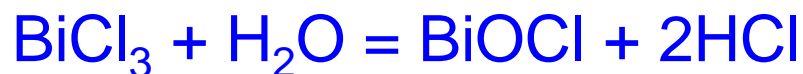
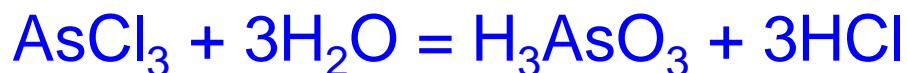
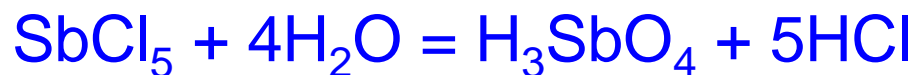
Взаимодействие d-орбиталей металла с p(π)-орбиталями фосфора в PF_3

Свойства галогенидов As, Sb, Bi

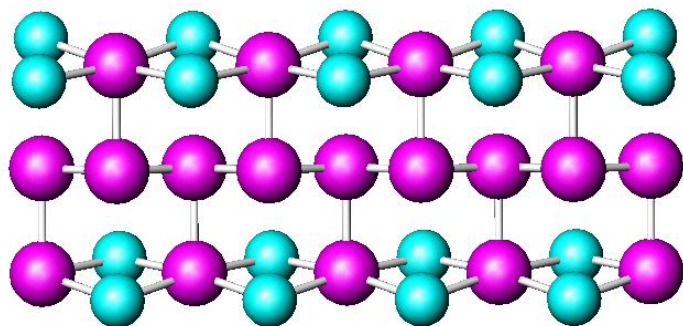
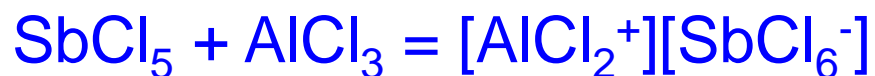
1. Все галогениды, кроме AsF_3 , SbF_3 , SbCl_3 , Bi_4Br_4 , получают прямым синтезом



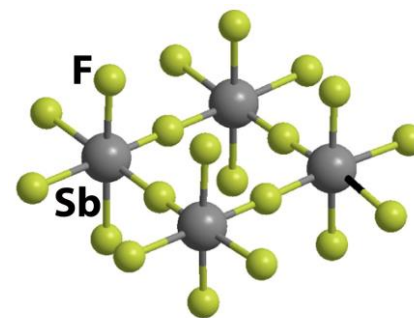
2. Все галогениды, кроме Bi_4Br_4 , Bi_4I_4 , BiI_3 , гигроскопичны



3. Все пентагалогениды – сильные кислоты Льюиса



Bi_4I_4



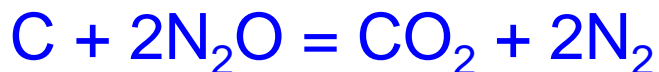
13 Sb_4F_{20}

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)
μ , D (газ)	0.16	0.16	—	0.315	—	—
Магнитные свойства	диа-	пара-	диа-	пара-	диа-	диа-

Оксиды азота

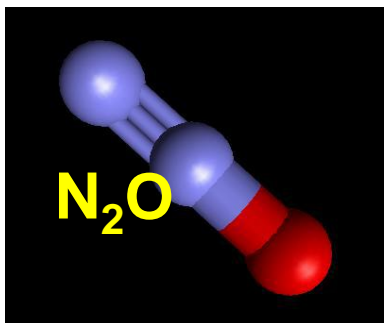
1. Закись азота, оксид азота (I) N_2O



«веселящий газ»

250°C } получение

поддерживает горение



Линейная молекула

$$d(N-N) = 113 \text{ пм}$$

$$d(N-O) = 119 \text{ пм}$$

2. Получение монооксида азота, оксида азота (II) NO



Оксиды азота

3. NO – молекула-радикал

$d(\text{N-O}) = 115 \text{ пм}$ строение: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^1 4\sigma^0$
один неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали – нет димеризации !

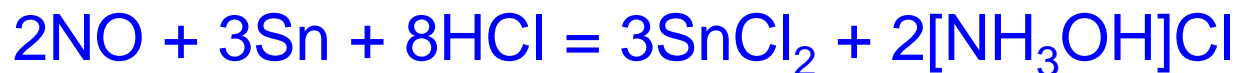


4. NO не растворяется в воде, не реагирует с H^+ и OH^-



} при н.у.

5. NO – слабый окислитель, слабый восстановитель



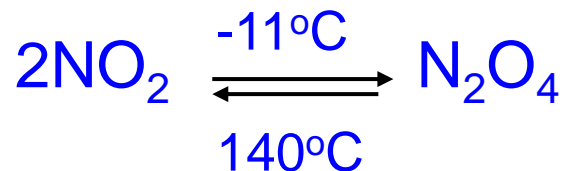
Оксиды азота

6. Азотистый ангидрид, оксид азота (III) N_2O_3

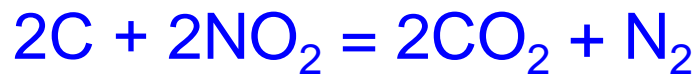
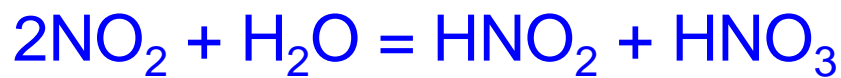


ангидрид

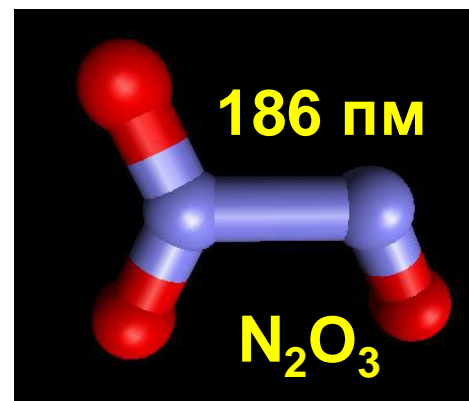
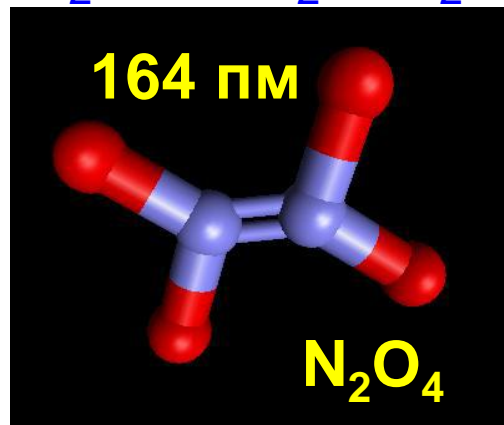
7. Оксиды азота (IV) NO_2 и N_2O_4



$$\Delta_r H^0_{298} = -55 \text{ кДж/моль}$$

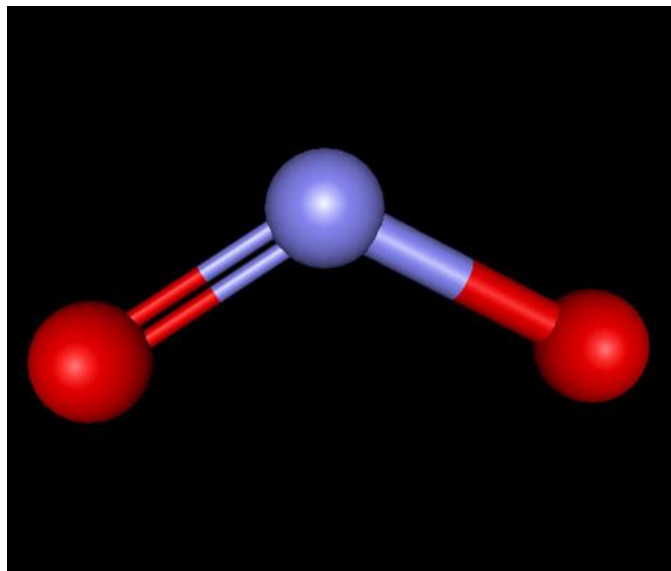


поддерживает горение



Оксиды азота

8. Димеризация NO_2



17 e⁻

1 неспаренный e⁻
на связывающей
орбитали

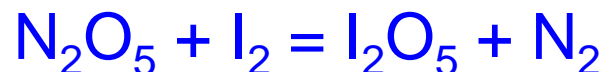


Димеризация выгодна!

9. Азотный ангидрид, оксид азота (V) N_2O_5



получение



окислитель

взрывоопасен !

Кислородные кислоты азота



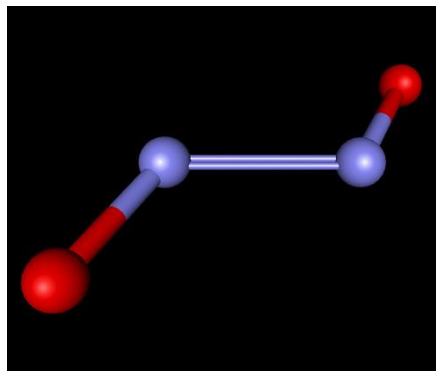
азотноватистая



Бесцветное твердое
вещество

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 8.1$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 11$$

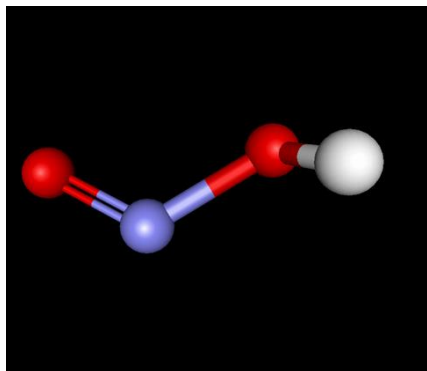


азотистая



существует только
в растворе

$$\text{pK}_{\text{a}} = 3.37$$

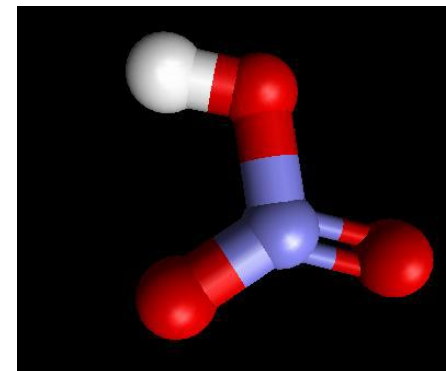


азотная

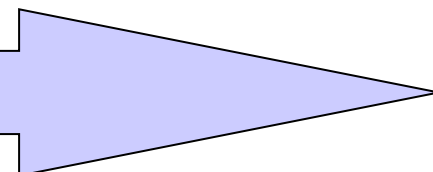


бесцветная
жидкость

$$\text{pK}_{\text{a}} = -1.64$$



Увеличение силы кислот



Азотноватистая кислота

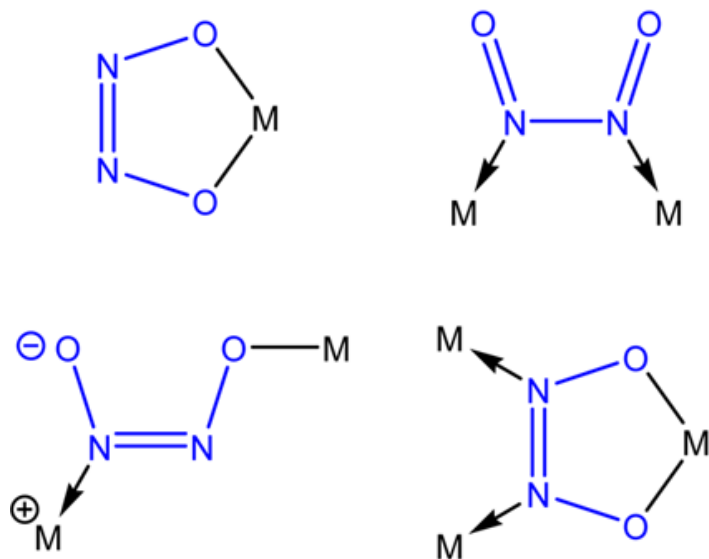
1. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ неустойчива



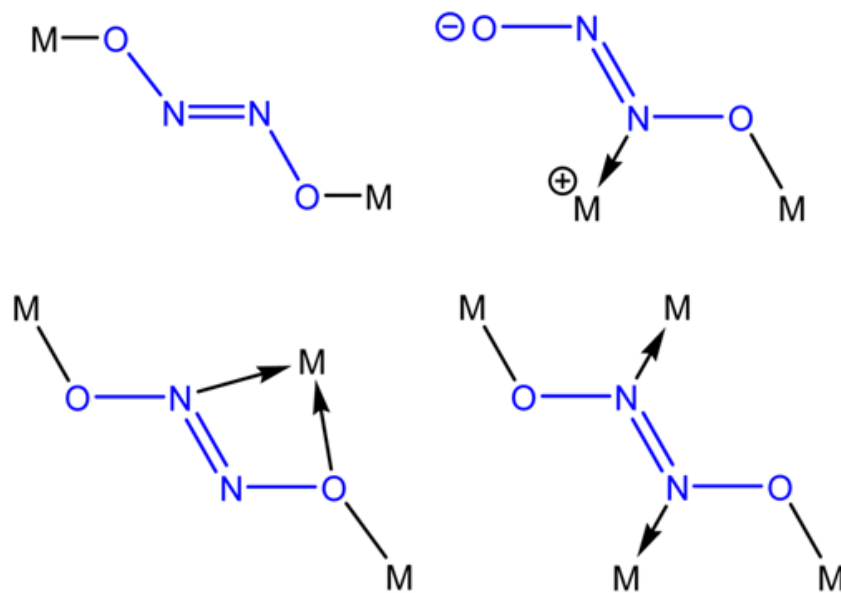
2. образует комплексы с d-металлами

Hyponitrite binding modes

cis:

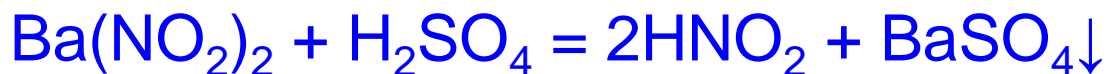


trans:

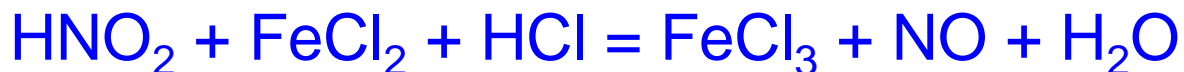


Азотистая кислота

1. Получение HNO_2



2. Red/ox свойства HNO_2



Азотная кислота

1. Безводная HNO_3 медленно разлагается при н.у.



Образует азеотроп (68%) с водой (т.кип.=120.8°C)
устойчивый при н.у.

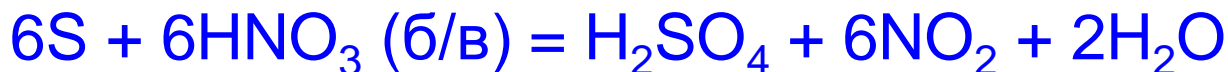
2. HNO_3 реагирует почти со всеми металлами

(кроме Au , Hf , Pt , Os , Ir , Rh , Ru)



3. Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами

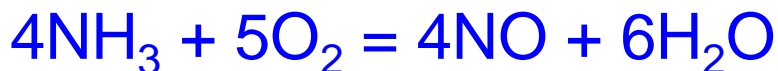
(S , Se , Te , I , ...)



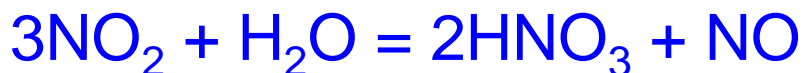
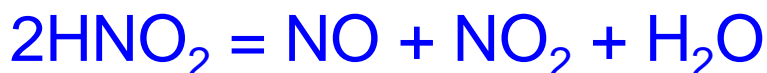
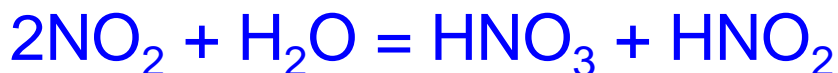
4. Концентрированная HNO_3 пассивирует
некоторые металлы (Al , Cr , Fe , ...)

Азотная кислота

5. Получение HNO_3



р, t°, кат.



6. Нитраты

растворимы в воде, разлагаются при нагревании



t°



окислители в кислой среде и в расплаве



Диаграмма Фроста для азота

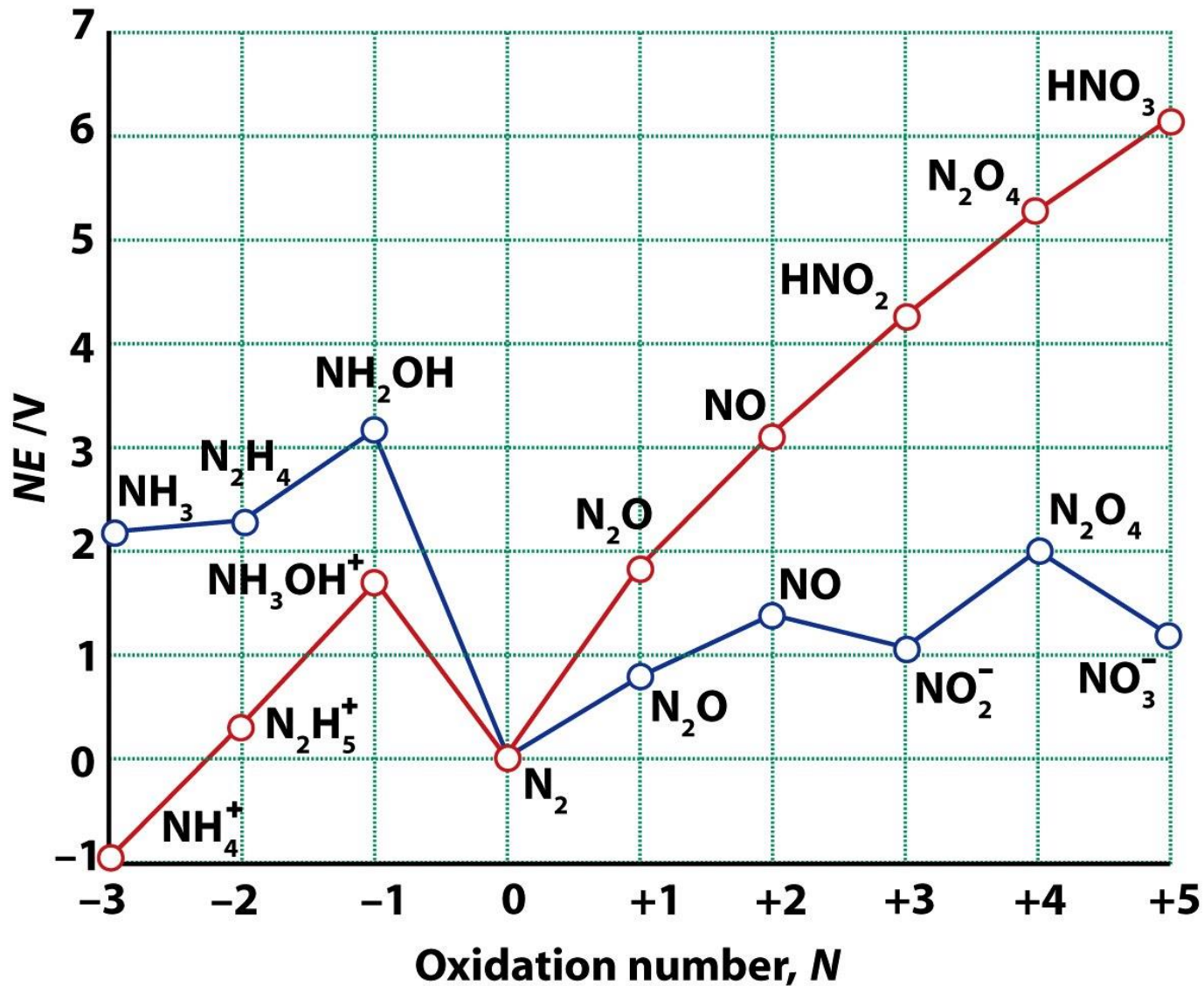


Figure 5-5

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Red/Ox способность кислот и солей

1. В кислой среде окислительные свойства в положительных с.о. выражены сильнее, чем в щелочной

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = +0.93\text{V}$$

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = +0.01\text{V}$$

2. В кислой среде восстановительные свойства в отрицательных с.о. выражены слабее, чем в щелочной

$$E^0(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = -0.23\text{V}$$

$$E^0(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) = -1.12\text{V}$$

3. В кислой среде диспропорционируют все с.о. с образованием



4. В щелочной среде NO и N₂O₄ сопропорционируют



Оксиды P, As, Sb, Bi

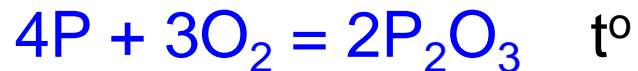
P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
т.пл. 24°C	т.субл. 205°C	т.пл. 656°C	т.пл. 820°C
т.кип. 155°C			
бесцветный	бесцветный	бесцветный	желтый
кислотный	амфотерный	амфотерный	основный
P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5
т.субл. 360°C	т.разл. 250°C	т.разл. 920°C	т.разл. ~100°C
бесцветный	бесцветный	бесцветный	коричневый
кислотный	кислотный	кислотный	кислотный

Также известны:



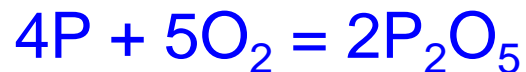
Оксиды фосфора

1. P_2O_3



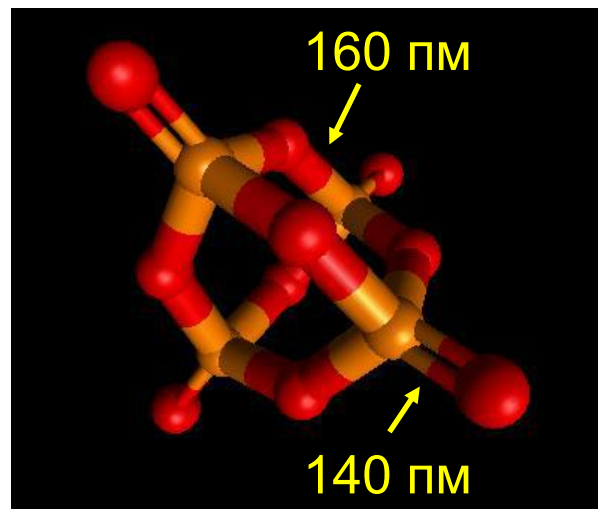
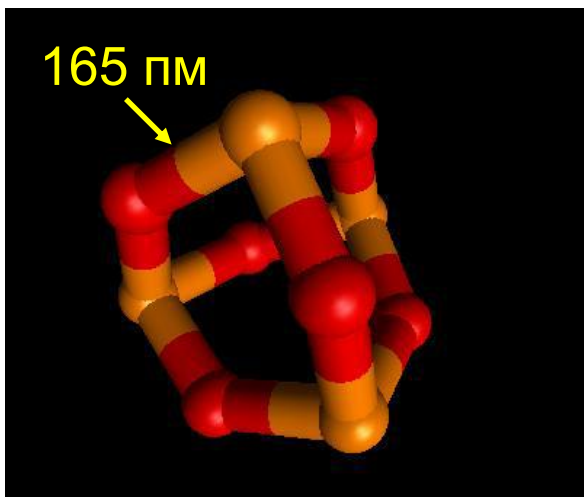
ангидрид

2. P_2O_5



ангидрид

сильнейшее водуотнимающее средство



Кислородные кислоты фосфора



с.о. +1

фосфорноватистая
гипофосфиты



с.о. +3

фосфористая
фосфиты



с.о. +4

фосфорноватая
фосфонаты



с.о. +5

фосфорная
фосфаты



с.о. +5

пирофосфорная
пирофосфаты



с.о. +5

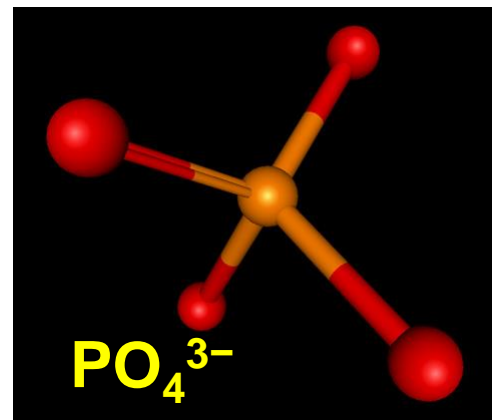
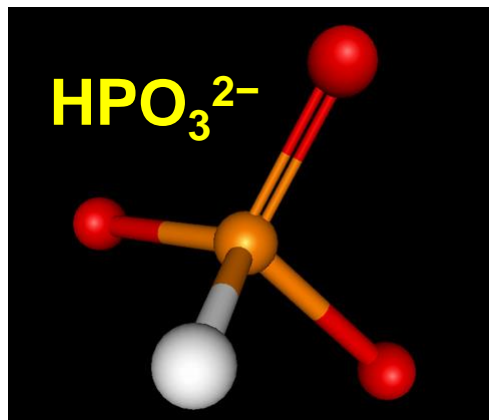
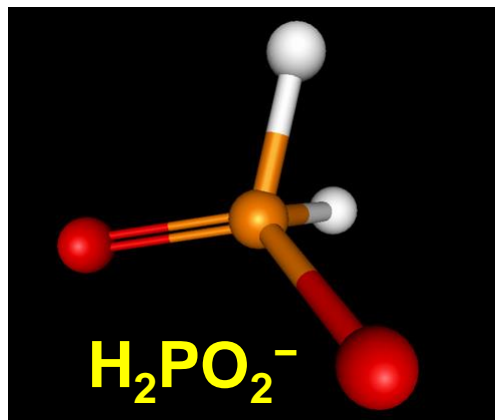
метафосфорная
полифосфаты



с.о. +5

трифосфорная
трифосфаты

Кислородные кислоты фосфора



Увеличение числа связей P-H

Уменьшение числа групп OH

Увеличение силы кислот

$\text{pK}_a = 1.24$

$\text{pK}_{a_1} = 2.00$

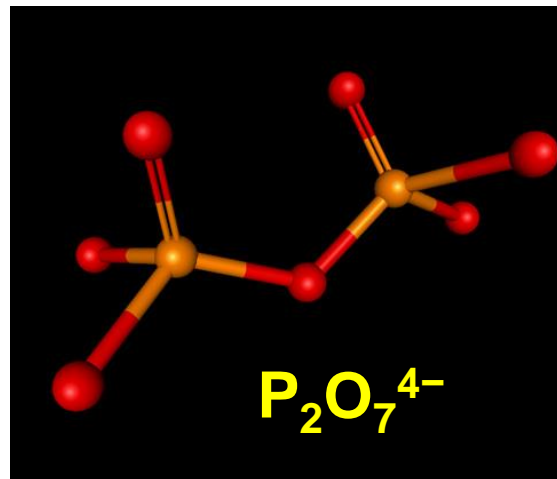
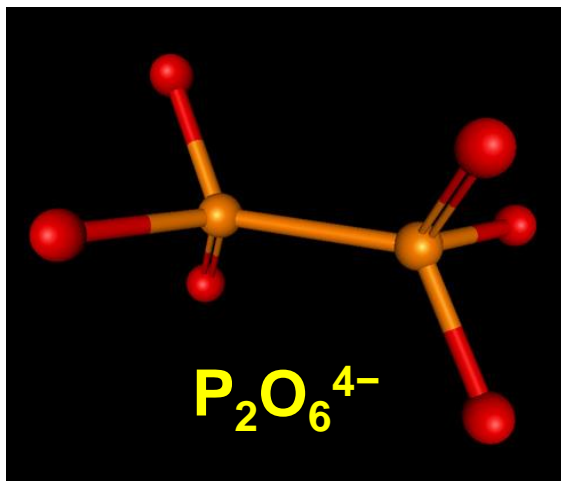
$\text{pK}_{a_2} = 6.59$

$\text{pK}_{a_1} = 2.21$

$\text{pK}_{a_2} = 7.21$

$\text{pK}_{a_3} = 12.67$

Кислородные кислоты фосфора



Увеличение силы кислот

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 2.2$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 2.8$$

$$\text{pK}_{\text{a}3} = 7.0$$

$$\text{pK}_{\text{a}4} = 10.0$$

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 0.85$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 1.49$$

$$\text{pK}_{\text{a}3} = 5.77$$

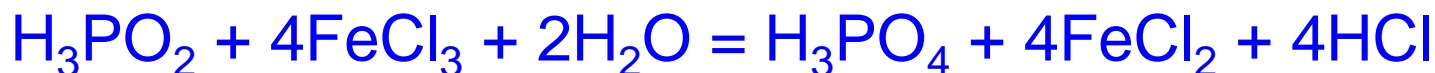
$$\text{pK}_{\text{a}4} = 8.32$$

Кислородные кислоты фосфора

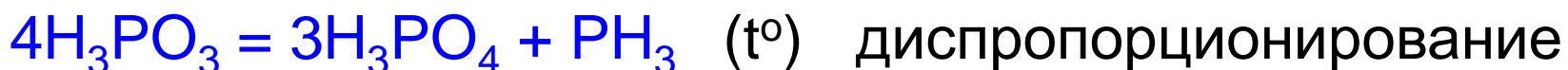
1. Фосфорноватистая кислота H_3PO_2



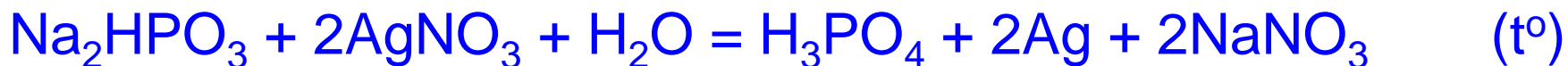
Сильный восстановитель



2. Фосфористая кислота H_3PO_3

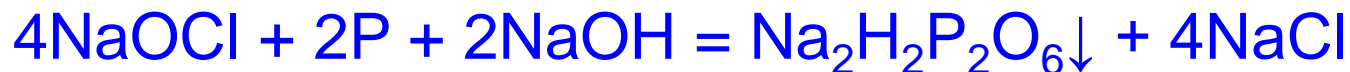


Восстановитель



Кислородные кислоты фосфора

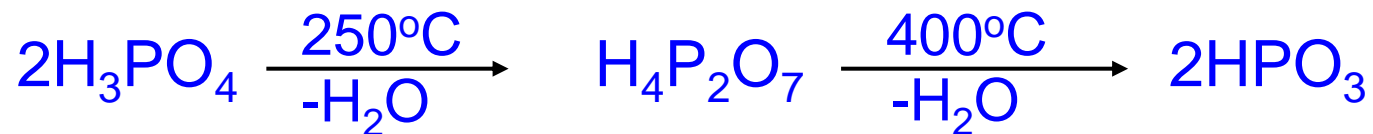
3. Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$



все соли плохо растворимы !



4. Пиррофосфорная и метафосфорная кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HPO_3



Кислородные кислоты фосфора

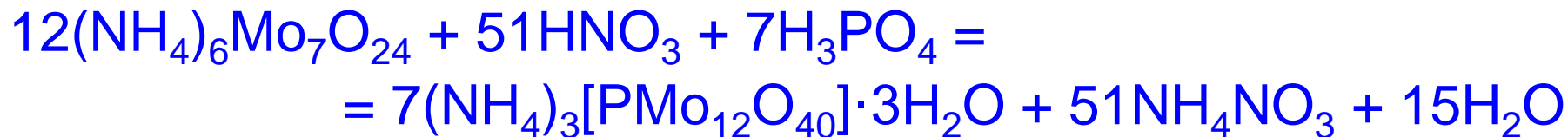
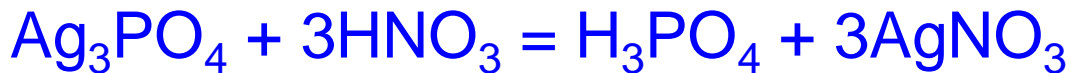
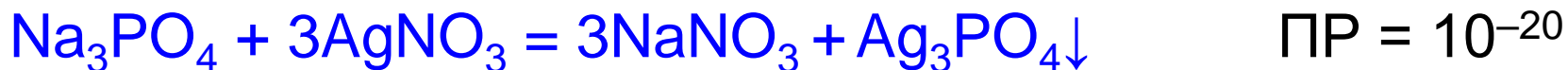
5. Фосфорная кислота H_3PO_4

не окислитель, не разлагается

$$E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0.29 \text{ В}$$

H_2PO_4^- все соли растворимы

$\left. \begin{array}{l} \text{HPO}_4^{2-} \\ \text{PO}_4^{3-} \end{array} \right\}$ растворимы только
соли ЩМ, кроме Li

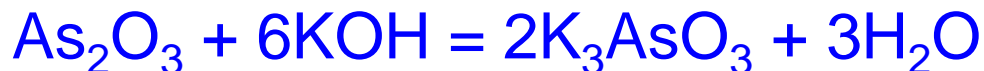


Оксиды As, Sb, Bi

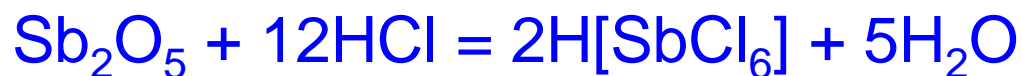
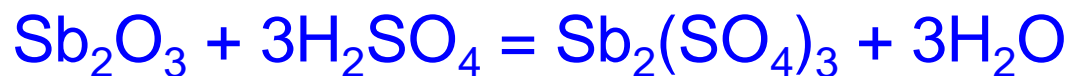
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме As_2O_5 , плохо растворимы в воде



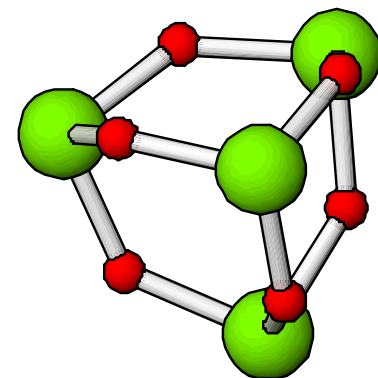
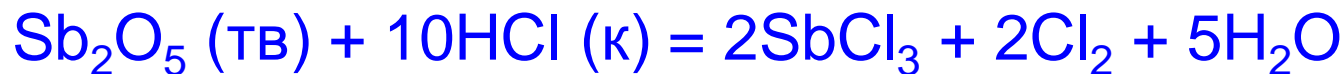
3. Все оксиды, кроме Bi_2O_3 , растворимы в щелочах



4. Все оксиды, кроме As_2O_5 , растворимы в кислотах



5. As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 – (сильные) окислители



Sb_2O_3

Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi



мышьяковистая

кислота

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 9.2$$



гидроксид

сурьмы (III)



гидроксид

висмута (III)



мышьяковая

кислота

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 2.25$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 6.77$$

$$\text{pK}_{\text{a}3} = 11.60$$



сурьяная

кислота

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 4.39$$

—

Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

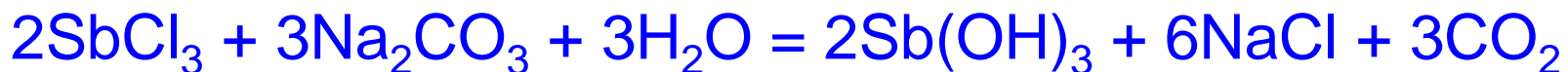
1. H_3AsO_4 – кислота, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – основание,
остальные амфотерны

2. H_3AsO_4 , H_3SbO_4 – окислители средней силы,
их соли не окислители

$$E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = +0.56 \text{ В}$$

$$E^0(\text{H}_3\text{SbO}_4/\text{SbO}^+) = +0.58 \text{ В}$$

3. Только H_3AsO_4 можно получить из ангидрида

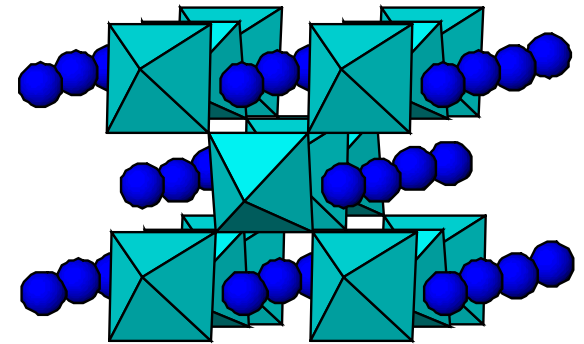
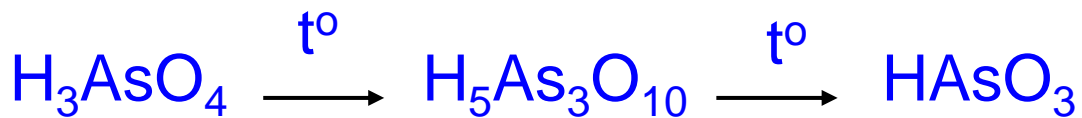


Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

4. Для **Sb** и **Bi** типичны смешанно-валентные оксиды и их производные

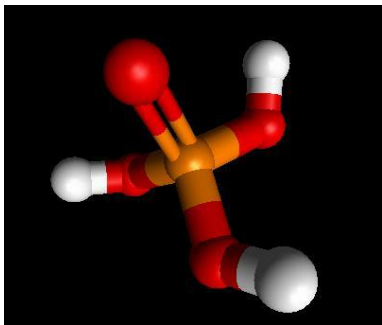


5. Полимеризация H_3AsO_4



BaBiO₃

Сравнение кислородных кислот



Увеличение радиуса пниктогена

Ослабление π -связи

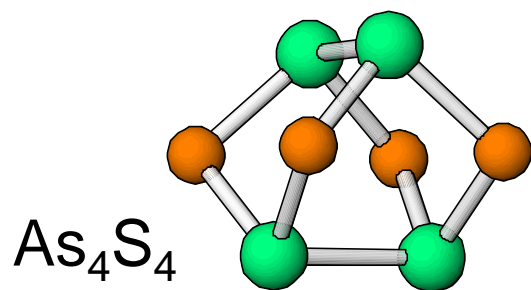
Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

Сульфиды P, As, Sb, Bi

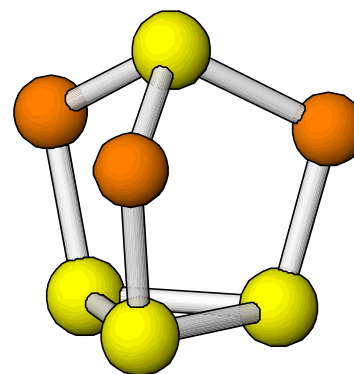
+2	P_4S_4	As_4S_4	—	Bi_2S_2
+3	P_4S_6	As_4S_6	Sb_2S_3	Bi_2S_3
+5	P_4S_{10}	As_2S_5	Sb_2S_5	—

Также известны P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_9



As_4S_4

реальгар



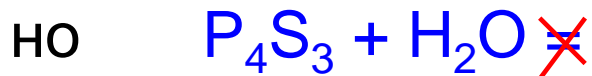
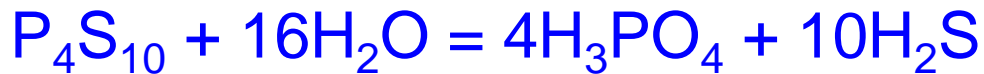
P_4S_3

Сульфиды P, As, Sb, Bi

1. Все сульфиды получают прямым синтезом



2. Только сульфиды фосфора гигроскопичны

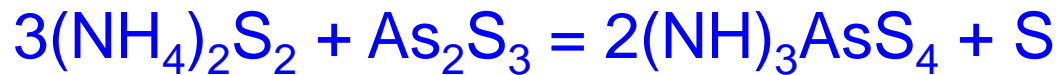
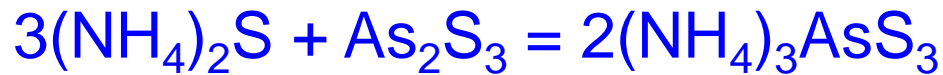


3. Все сульфиды фосфора растворимы в CS_2

4. Нагревание сульфидов фосфора приводит к отщеплению S до образования P_4S_3

Сульфиды P, As, Sb, Bi

5. Сульфиды **As, Sb**, а также **P₄S₁₀** растворяются в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$

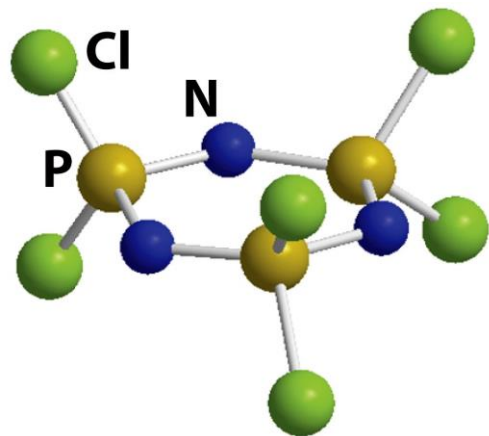


6. Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием HNO_3 (конц)



7. Сульфиды **As, Sb, Bi** не растворяются в кислотах-неокислителях

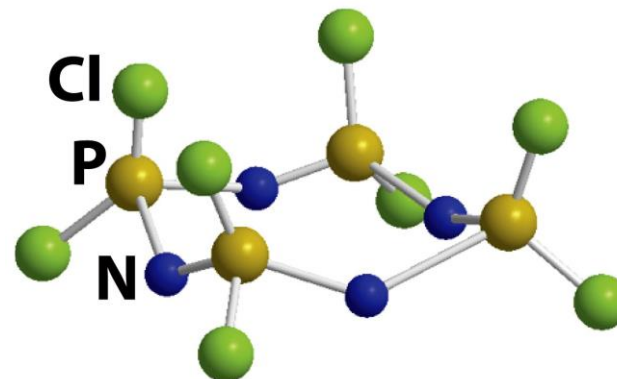
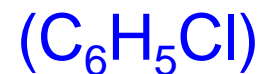
Фосфазены



25 $(\text{Cl}_2\text{PN})_3$

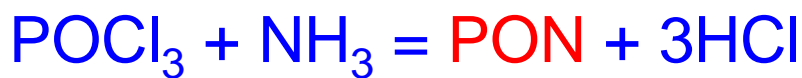
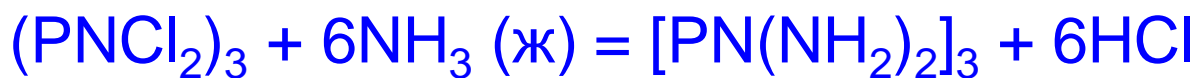
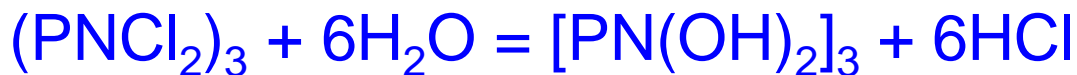
Structure 14-25
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

π-СВЯЗЬ
ароматичность

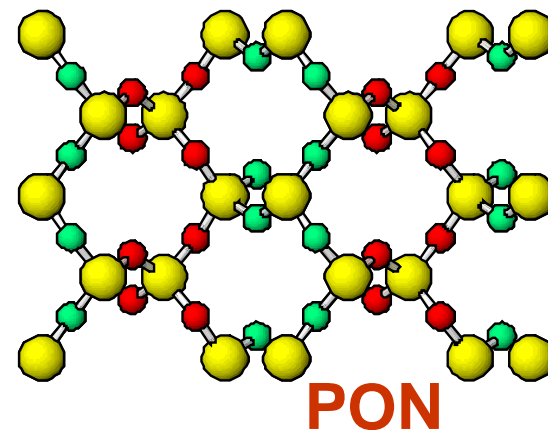


26 $(\text{Cl}_2\text{PN})_4$

Structure 14-26
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



устойчив до 750°C, нерастворим



Общие закономерности

1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Висмут – типичный металл.
2. Вниз по группе увеличиваются координационные числа от 3 для азота до 9 для висмута.
3. Все элементы, кроме азота полиморфны. Для азота характерны кратные связи, для других элементов – катенация ($P > As > Sb > Bi$).
4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, ослабевают их основные свойства. Резко уменьшается устойчивость отрицательных с.о.
5. Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов и сила кислородных кислот, увеличивается ионность галогенидов.
6. В ряду $P - As - Sb - Bi$ уменьшается устойчивость оксоанионов, увеличивается устойчивость катионов.
7. Окислительная способность в высшей с.о. изменяется по ряду $Bi >> N > Sb = As >> P$.