

Элементы 15й группы: пниктогены

Неорганическая химия, 1 курс, 2026/2027

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	*d*-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
С.О.	-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

I_2

I_5

A

χ

χ

C

18.6

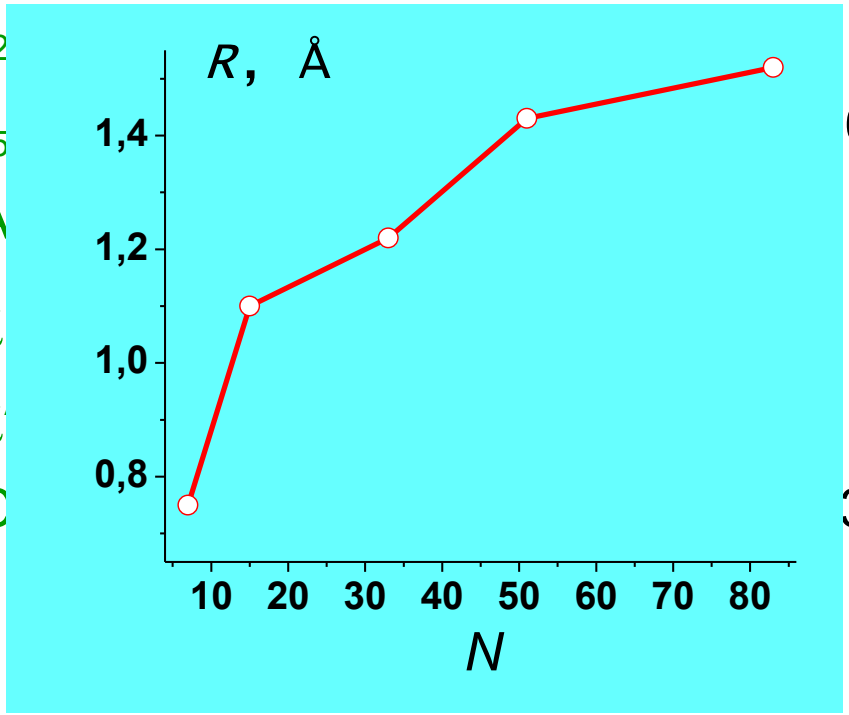
62.6

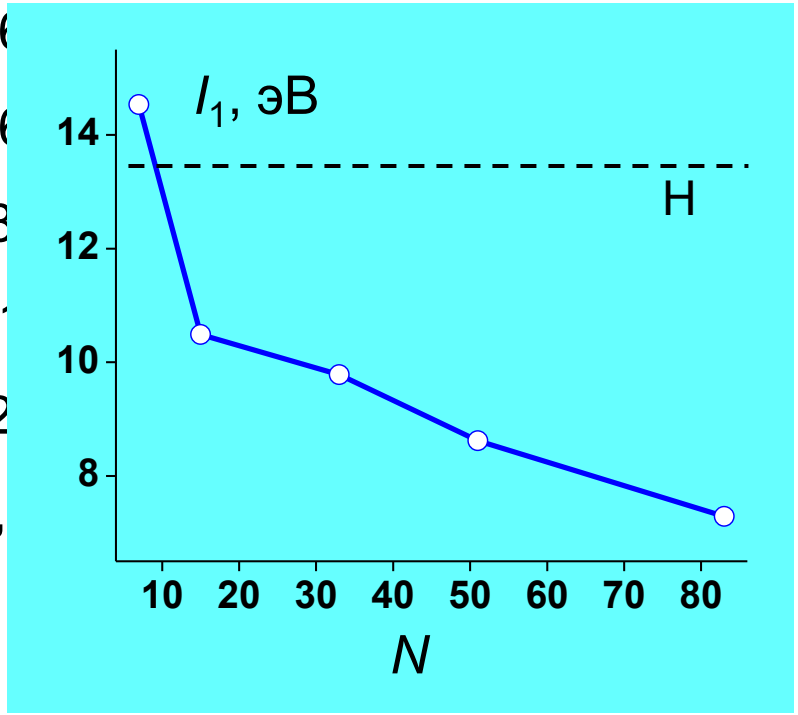
0.8

2.1

2.2

3,0,

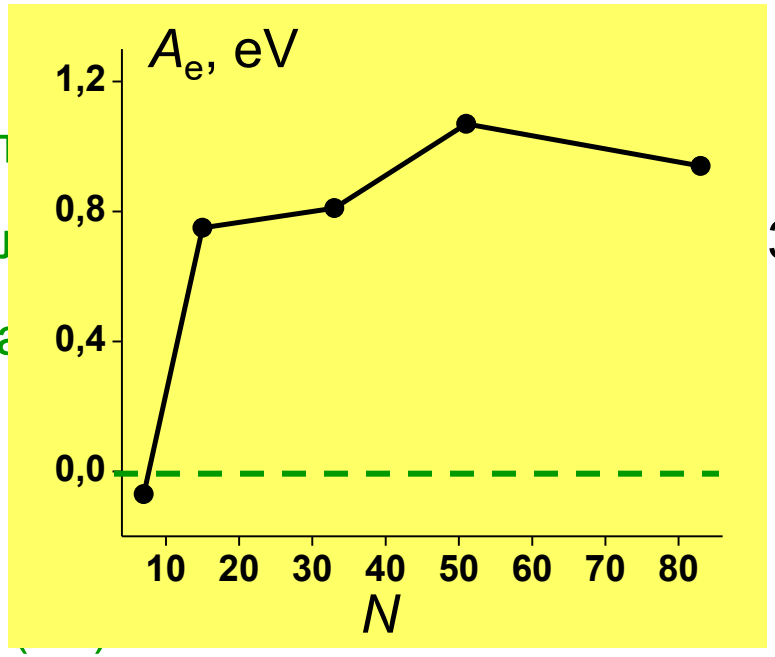


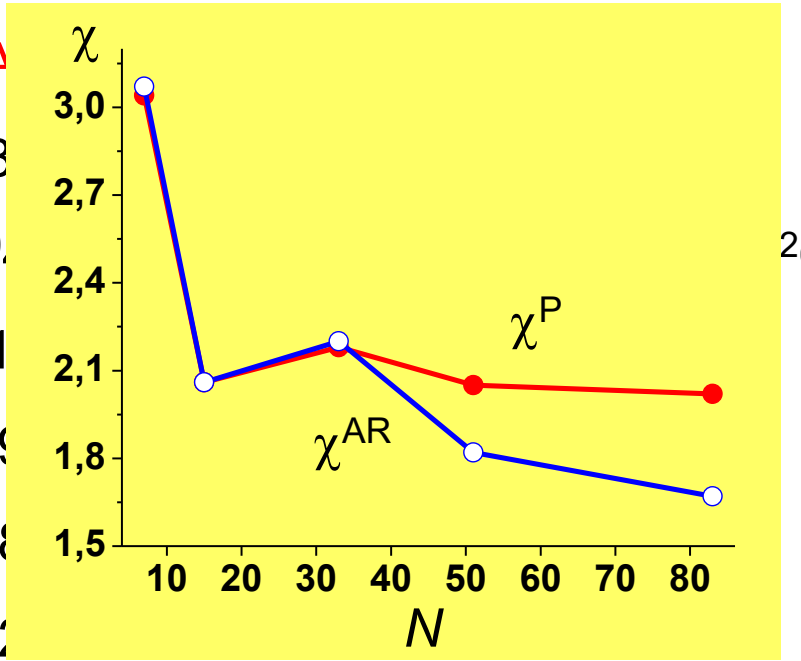


Свойства элементов

	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
С.О.	-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

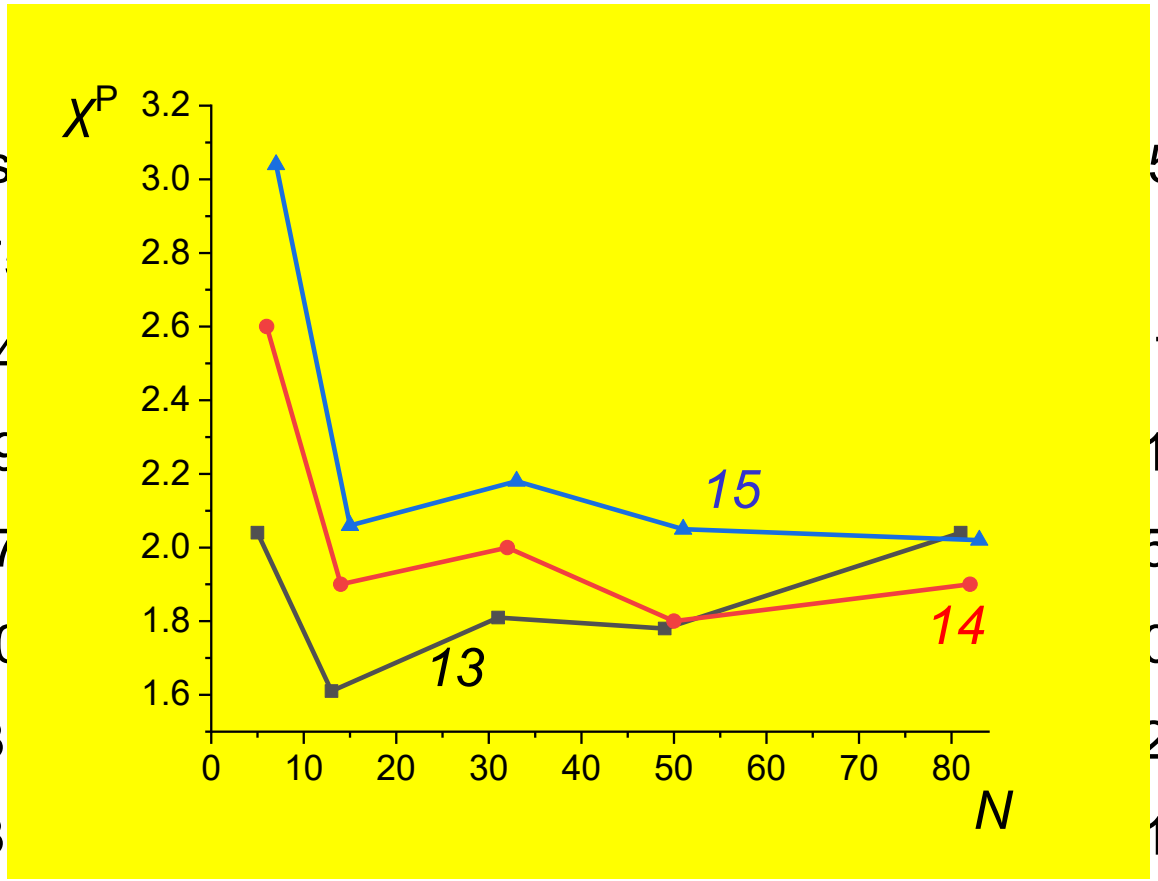




A_e (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
χ^P	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
χ^{AR}	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67
С.О.	-3,-2,-1, 0,1,2, 3,4,5	-3,(-2),0, (2),3,(4),5	-3,0,3,5	-3,0,3,5	(-3),0,3,(5)

Свойства элементов

	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер					83
Эл. Конф.	2s				$5d^{10}6s^26p^3$
Радиус (пм)	7				152
I_1 (эВ)	14				7.29
I_2 (эВ)	29				16.69
I_5 (эВ)	97				56.00
A_e (эВ)	-0				0.94
χ^P	3				2.02
χ^{AR}	3				1.67
С.О.	-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)

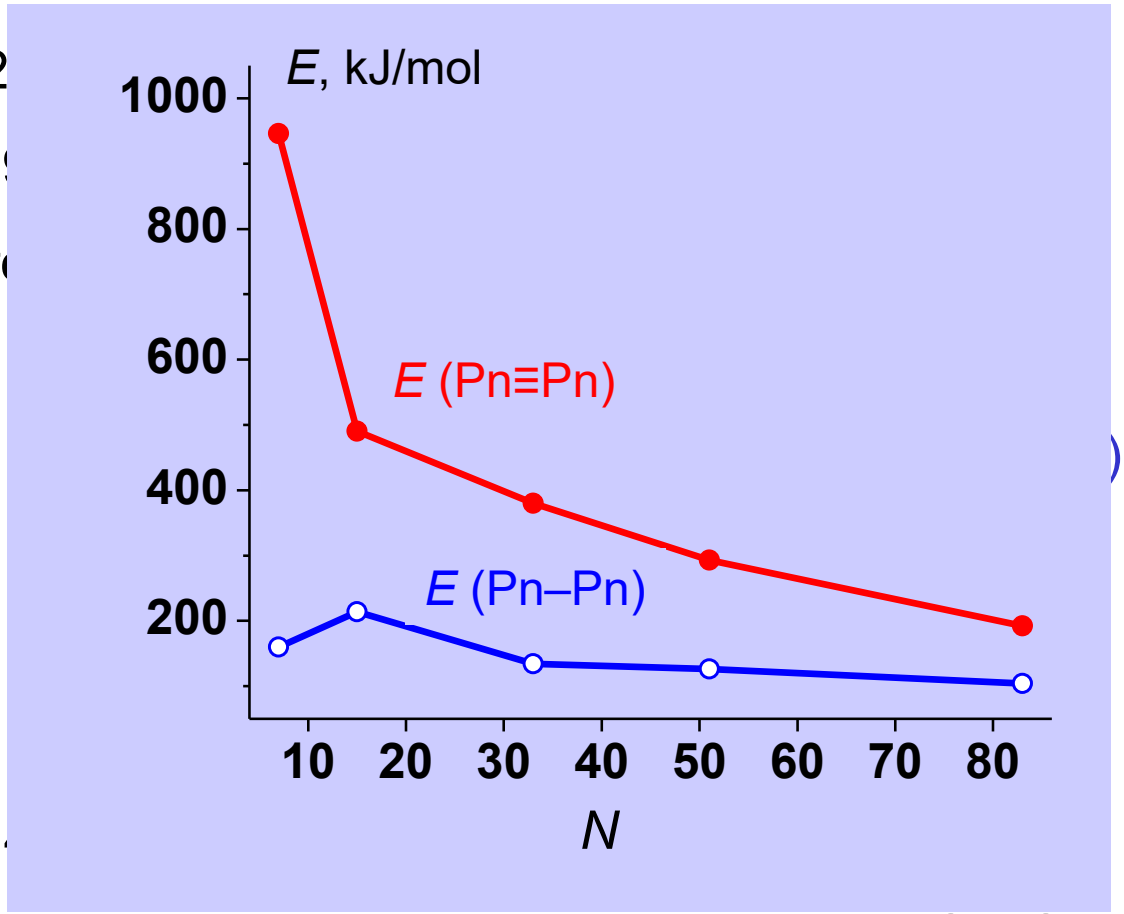


Свойства простых веществ

	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-210	44	615(субл)	630	272
Т.кип. (°C)	-195.8	257	—	1634	1564
Аллотропия	N_2, N_6	белый красный черный Гитторфа	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл
$E_{св}$	N–N	P–P	As–As	Sb–Sb	Bi–Bi
кДж/моль	160	214	134	126	104
	N=N 432				
	N≡N 946	P≡P 490	As≡As 380	Sb≡Sb 293	Bi≡Bi 192

Свойства простых веществ

	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-2				272
Т.кип. (°C)	-1				1564
Аллотропия	т				серебристо-белый металл
$E_{св}$ кДж/моль					Bi–Bi 104
	N≡N 946	P≡P 490	As≡As 380	Sb≡Sb 293	Bi≡Bi 192



Молекулярный азот

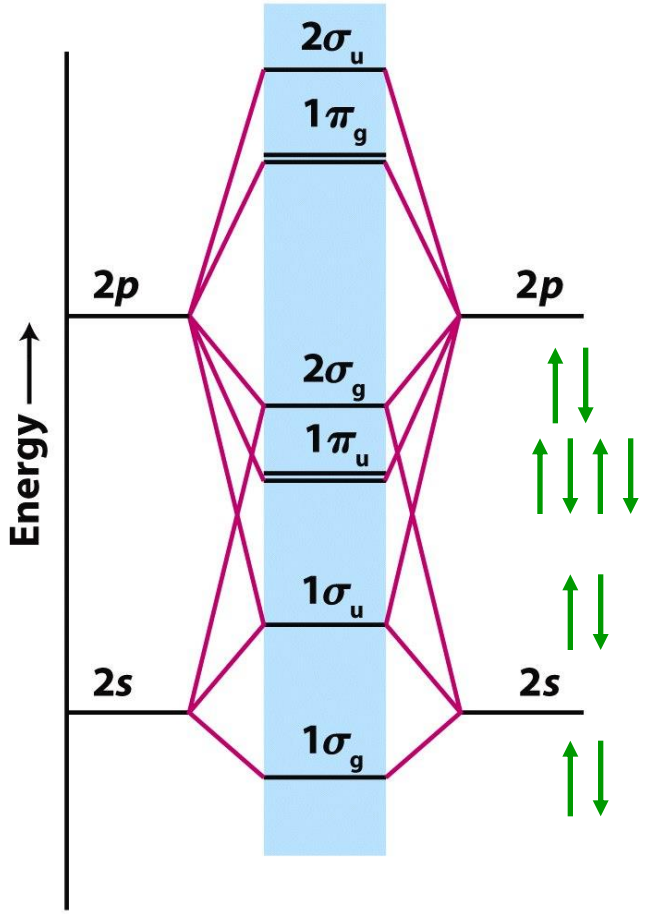


Figure 2-18
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

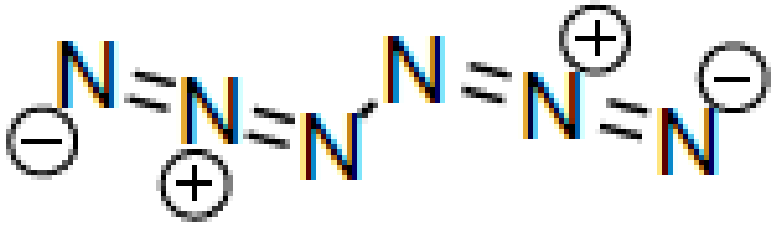
1. Молекулярное строение в паре, жидкости и твердой фазе
2. Симметричное распределение электронной плотности
3. $E_{дисс}$ = 946 кДж/моль
4. $\mu = 0$
5. Низкая реакционная способность
6. При н.у. реагирует только с Li:

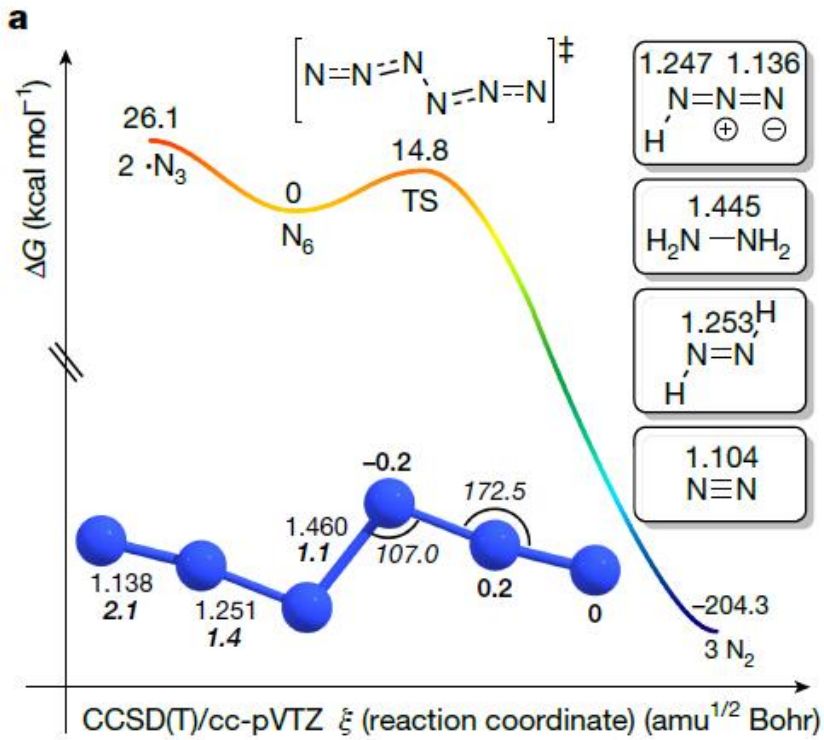
$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

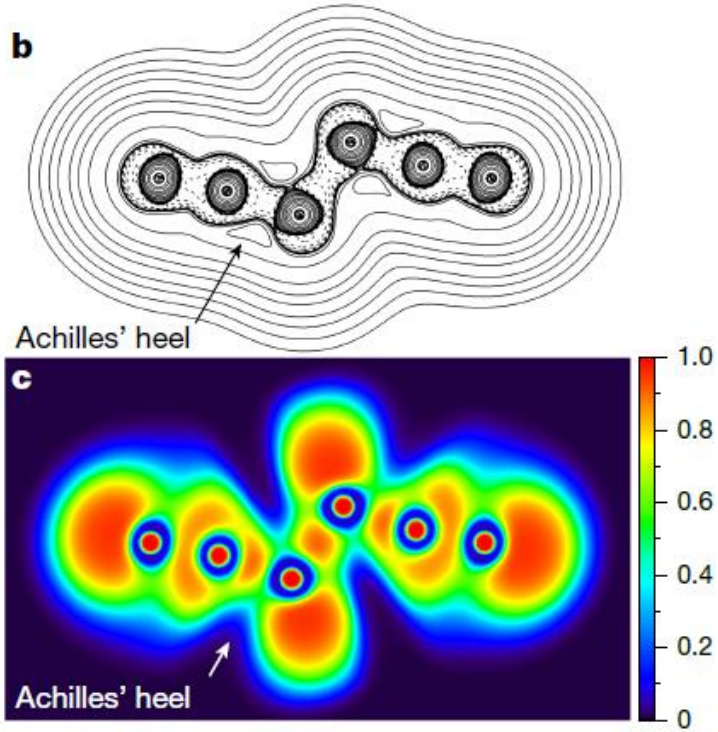
N_6 – новая форма молекулярного азота

$Br_2 + AgN_3 = BrN_3 + AgBr$

$BrN_3 + AgN_3 = N_6 + AgBr$







Nature **642** (2025), 356-360

Реакции молекулярного азота

1. С металлами при нагревании

$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$ 500°C

$2Ti + N_2 = 2TiN$ 800°C

$2Al + N_2 = 2AlN$ 900°C

2. С H_2 на катализаторе

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (процесс Боша-Габера)

3. С O_2 в электрическом разряде

$N_2 + O_2 = 2NO$

4. С комплексами переходных металлов

$2[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3 + 2N_2 + Zn/Hg =$

$= 2[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2 + ZnCl_2 + Hg + 2H_2O$

Получение и применение азота

1. Азот составляет 78% воздуха (объем) или 76% (масса)
2. Промышленное получение азота:

   фракционирование воздуха

   или

   разделение воздуха на мембранах

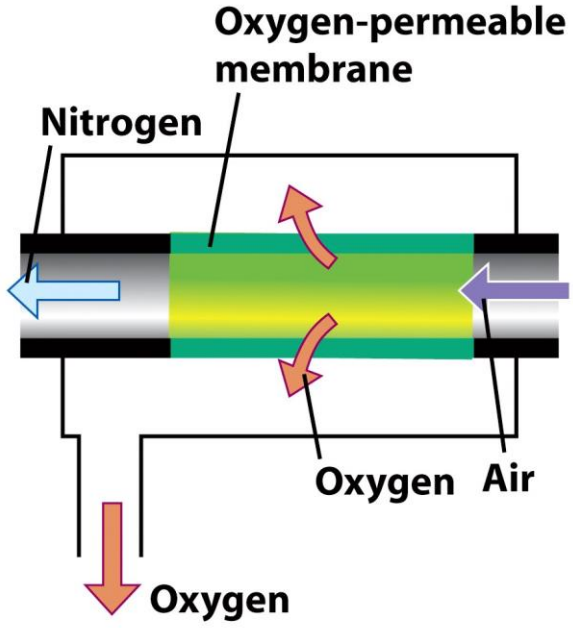


Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorgani
© 2006 by D.F. Shriver, P.W

3. Получение азота в лаборатории:

   $2NaN_3 = 2Na + 3N_2$ (t^o)

   $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$ (t^o)

4. Основное применение:

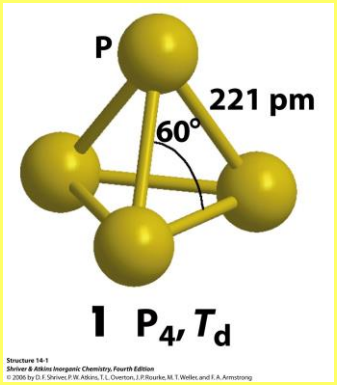
   - создание инертной атмосферы
   - синтез аммиака
   - охлаждение



Аллотропия фосфора

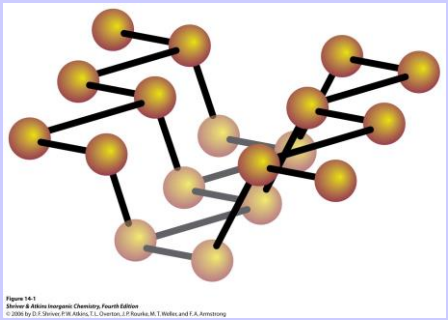
Элементы могут существовать в более, чем одной форме, которые называются аллотропными модификациями и имеют разные физические и химические свойства

Белый фосфор



d(P−P) = 219-223 пм

Черный фосфор



Фосфор Гитторфа (фиолетовый)

Сложная слоистая структура: P_7 и P_8, «сшитые» в слои

Красный фосфор

неупорядоченный вариант фосфора Гитторфа

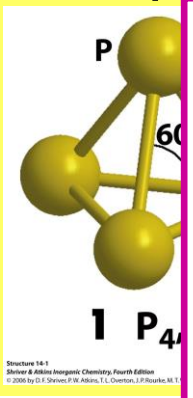
Фосфор высокого давления

(кубический, ромбоэдрический)

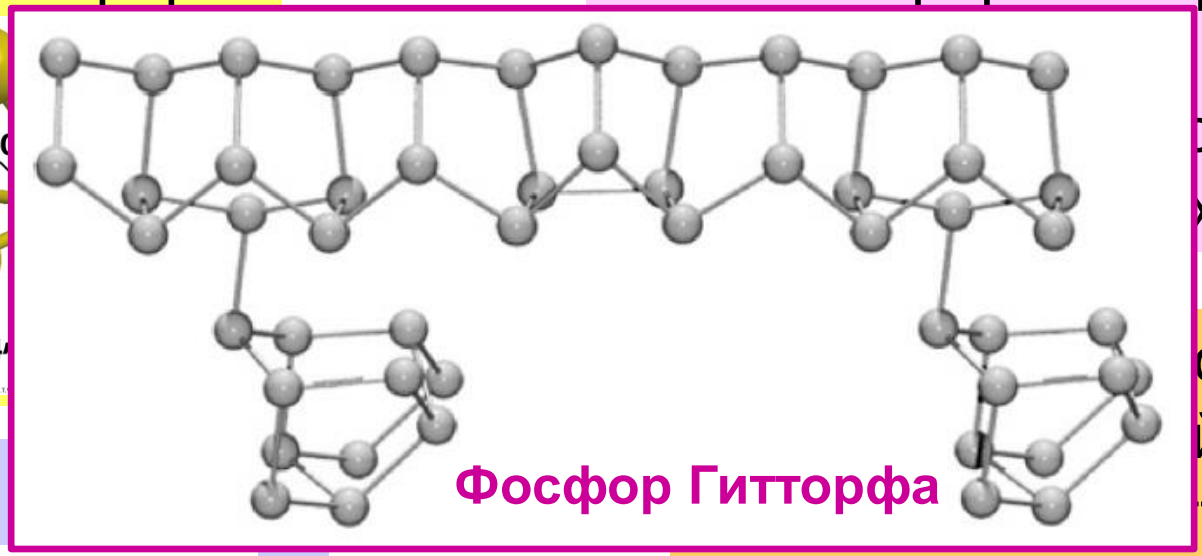
Аллотропия фосфора

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

Белый фосфор



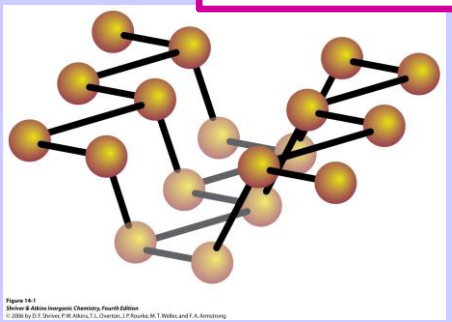
Фосфор Гитторфа



й)
структура:
в слои

сфор
й вариант
торфа

Черный



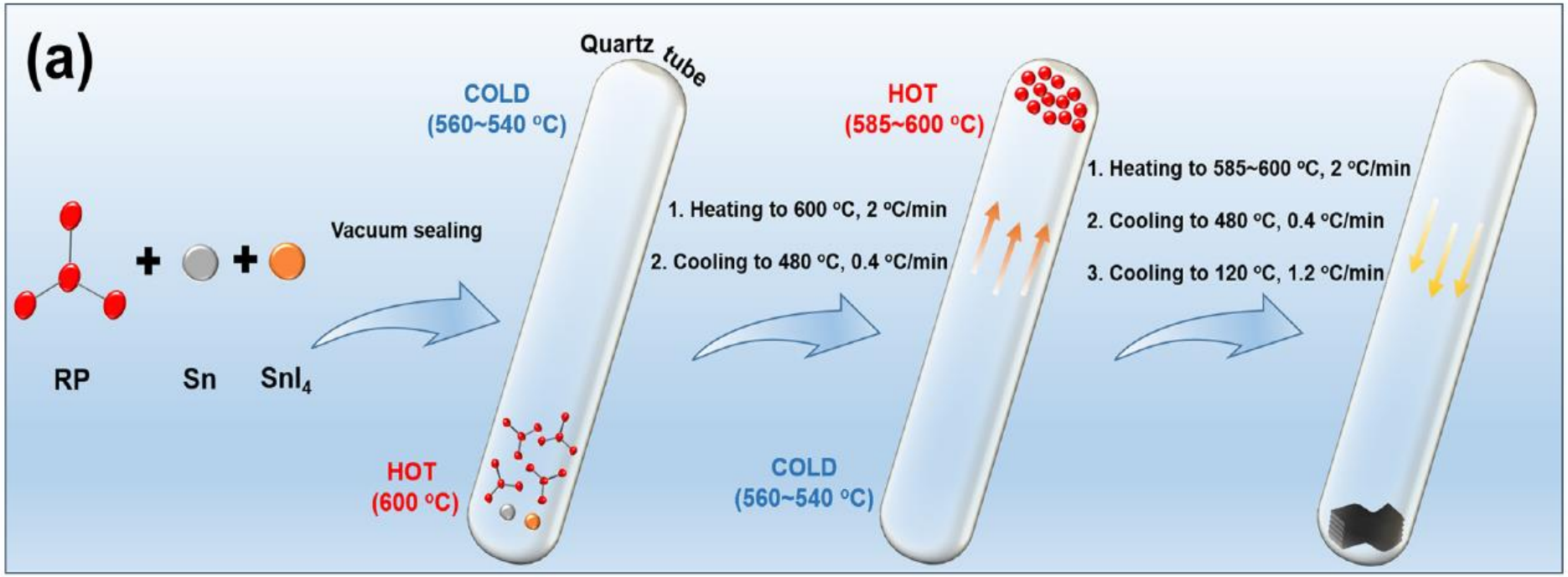
Фосфор
высокого давления
(кубический, ромбоэдрический)

Свойства аллотропов фосфора

Белый фосфор	Красный фосфор	Черный фосфор
Белое воскообразное вещество	красное вещество	черные кристаллы полупроводник
d=1.83 г/см^3 очень мягкий	d≈2.3 г/см^3	d=2.69 г/см^3 твердый, хрупкий
Летуч, люминофор, самовозгорается при 25^{o}C	не летуч, самовозгорается при 260^{o}C	не летуч, не горит
Растворим в CS_2, PCl_3, C_6H_6, THF, SO_2	растворим в Hg	растворитель неизвестен
Реагирует с OH^-, легко окисляется	окисляется сильными окислителями	окисляется сильными окислителями
Очень токсичен	мало токсичен	нетоксичен
Существует в виде P_4	возгоняется с образованием P	стабилен термодинамически

Свойства аллотропов фосфора

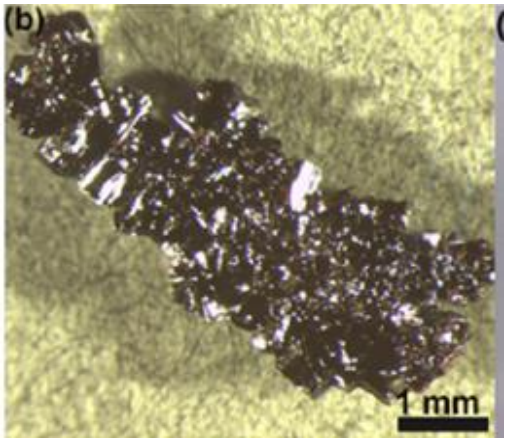
Белый фосфор	Красный фосфор	Черный фосфор
Белое воскообразное вещество	красное вещество	черные кристаллы полупроводник
Очень токсичен	Мало токсичен	нетоксичен
Существует в виде P_4	возгоняется с образованием P	стабилен термодинамически



Свойства аллотропов фосфора

1. P_4 – термодинамически стандартное состояние (по определению)

$$P_{черный} \xleftarrow{-39.3\ кДж/моль} 1/4P_4 \xrightarrow{-17.6\ кДж/моль} P_{красный}$$



2. Черный фосфор химически инертен

3. Красный фосфор окисляется в разных условиях

$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$ (+ PCl_3)

$2P + 5CuSO_4 + 8H_2O = 5Cu + 2H_3PO_4 + 5H_2SO_4$

$6P + 5KClO_3 = 3P_2O_5 + 5KCl$ механоактивация

Свойства аллотропов фосфора

4. Белый фосфор очень реакционноспособен

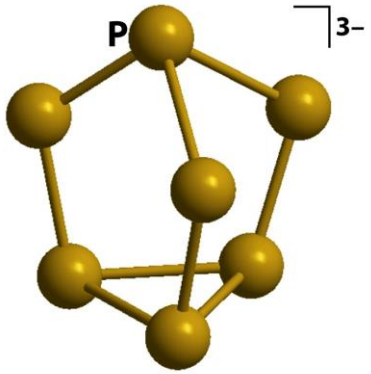
$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5$ самовозгорание

$P_4 + 3NaOH + 3H_2O = PH_3 + 3NaH_2PO_2$

$P_4 + 20HNO_3$ (конц) $= 4H_3PO_4 + 20NO_2 + 4H_2O$

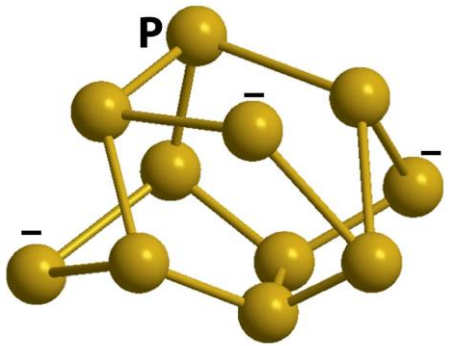
$4P_4 + 2Na = Na_2P_{16}$ в растворе ДМФ

$7P_4 + 12Na = 4Na_3P_7$ в диглиме



5 P_7^{3-}

Structure 14-5
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

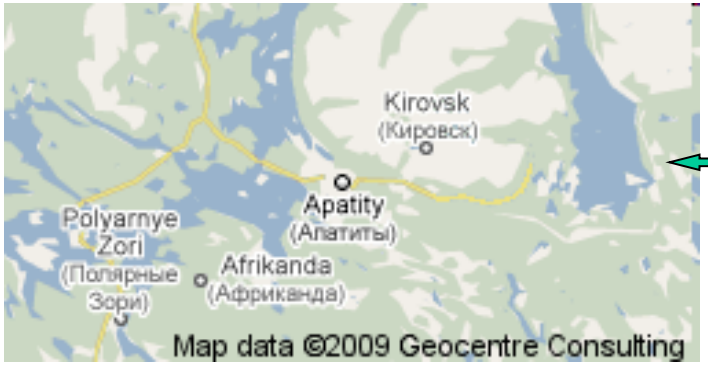


7 P_{11}^{3-}

Structure 14-7
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 и применение фосфора

Основные минералы фосфора:
$Ca_3(PO_4)_2$ фосфорит, $Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$ апатит



Апатиты



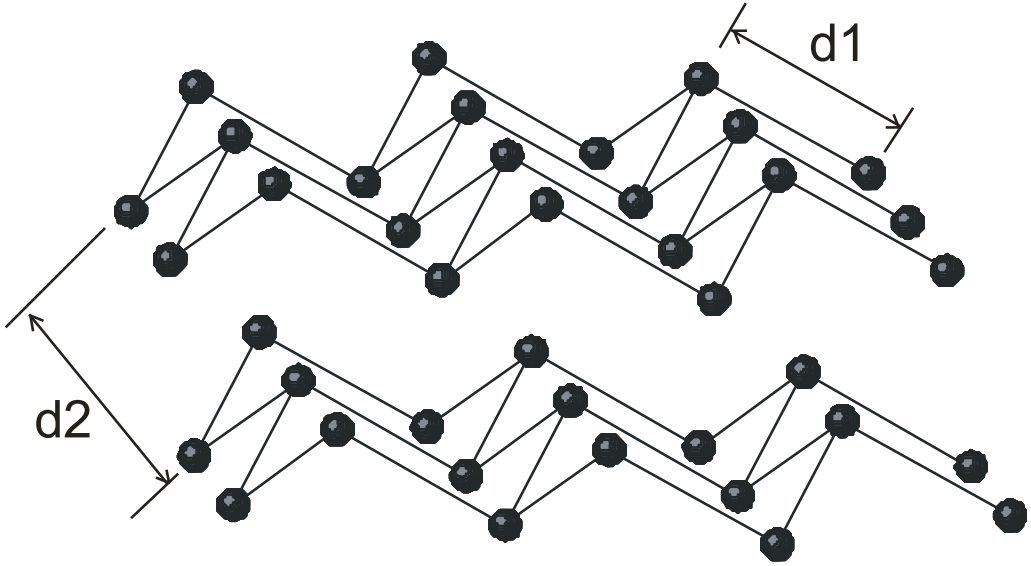
$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4 \quad (1400^oC)$$

<u>Важнейшие статьи применения</u>:

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



Строение As, Sb, Bi



Фрагмент кристаллической структуры серого мышьяка

Структура	d1, пм	d2, пм	d2/d1	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 d2/d1,

тем сильнее стремление к металлическим свойствам

Свойства As, Sb, Bi

1. Горение на воздухе

$4As + 3O_2 = 2As_2O_3$ (Bi)

$2Sb + 2O_2 = Sb_2O_4$ $[Sb^{III}Sb^{V}O_4]$

2. Реакции с кислотами-окислителями

$As + 5HNO_3$ (конц) $= H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$ (Sb)

$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$

3. Реакции с галогенами

$2As + 5F_2 = 2AsF_5$ (Sb)

$2Bi + 3Cl_2 = 2BiCl_3$

4. Реакция Марша (только As)

$2As + 5NaOCl + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$

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

$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$ (t^o) (As_4S_4, Bi_2S_3)

$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$ (t^o)

2. Восстановление

$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$ (t^o) (Bi)

$Sb_2O_4 + 4C = 2Sb + 4CO$

3. Применение

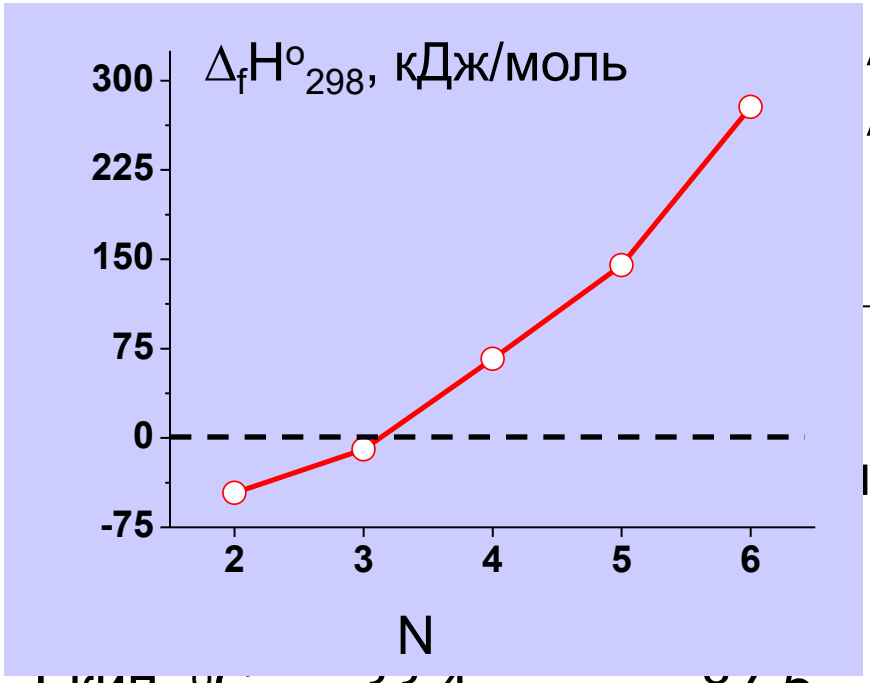
инсектициды, полупроводники (As), в электронной технике (Sb, Sb_2S_3, Bi_2Te_3), в легкоплавких сплавах (Bi), в катализаторах, красителях (Bi_2O_3)

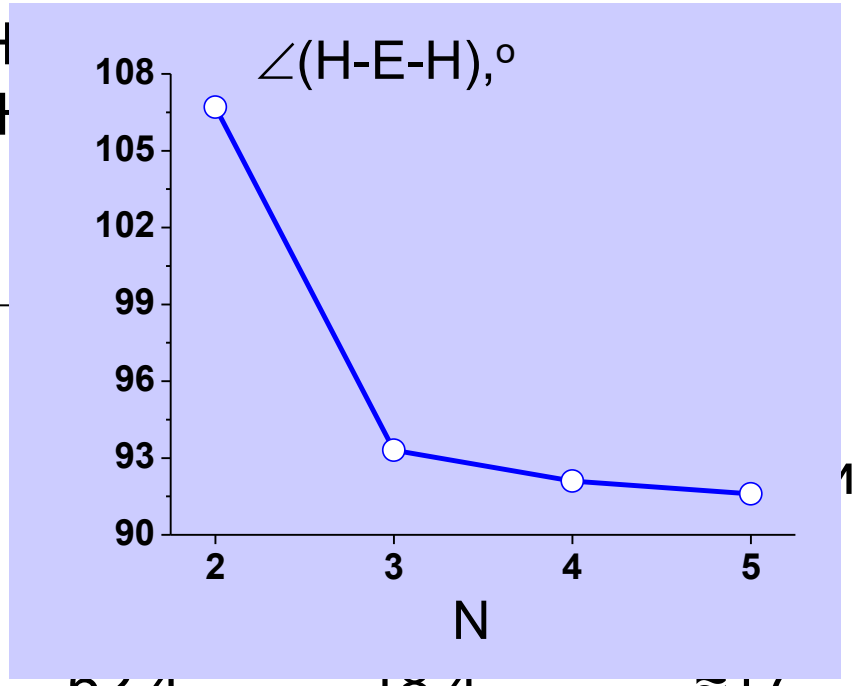
Гидриды пниктогенов

NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
N_2H_4	P_2H_4	As_2H_4		
	P_4H_2			
N_3H				

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
	аммиак	фосфин	арсин	стибин	висмутин
Т.пл.,°С	-77.8	-133.5	-116.3	-88	–
Т.кип.,°С	-33.4	-87.5	-62.4	-18.4	≈17
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	-46.1	-9.6	66.4	145.1	277.8
μ, D	1.47	0.57	0.20	0.12	–
d(E-H), пм	101.7	142	151	170	–
∠(H-E-H),°	107.8	93.3	92.1	91.6	–

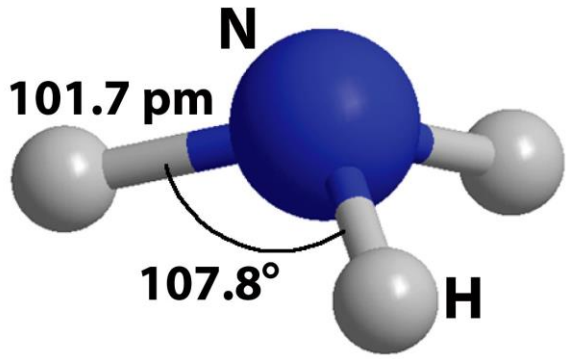
Гидриды пниктогенов





Т.кип.,°С	-33.4	-87.5	-62.4	-18.4	≈17
$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	-46.1	-9.6	66.4	145.1	277.8
μ, D	1.47	0.57	0.20	0.12	–
d(E-H), пм	101.7	142	151	170	–
∠(H-E-H),°	107.8	93.3	92.1	91.6	–

Строение $ЭH_3$



8 Ammonia, NH_3, 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 NH_3 существенна гибридизация 2*s* и 2*p* орбиталей; в PH_3, AsH_3, SbH_3 – связь между орбиталями n*p*(Pn) и 1*s*(H)

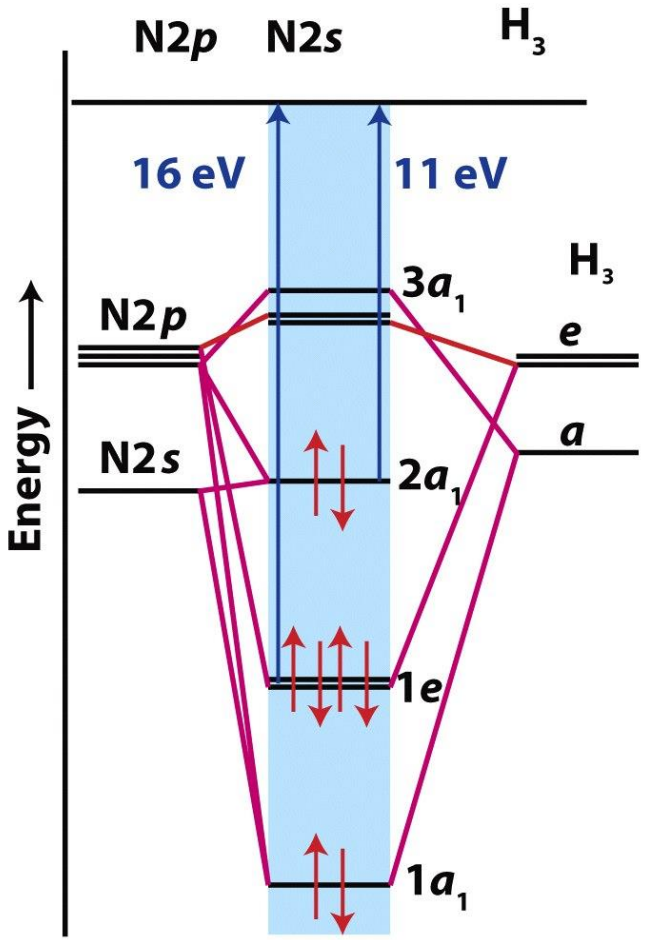


Figure 2-30
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Получение $ЭH_3$

1. Получение NH_3

$Mg_3N_2 + 6H_2O = 2NH_3 + 3Mg(OH)_2$ кат. OH^-

$2NH_4Cl$ (тв) $+ Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$

$KNO_3 + 4Zn + 7KOH + 6H_2O = NH_3 + 2K_2[Zn(OH)_4]$

2. Получение PH_3

$Zn_3P_2 + 6HCl = 2PH_3 + 3ZnCl_2$

$[PH_4]I + KOH = PH_3 + KI + H_2O$

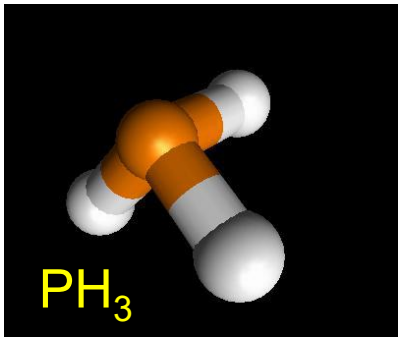
$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$ (+ P_2H_4)

3. Получение AsH_3 и SbH_3

$2K_3AsO_3 + 6Zn + 9H_2SO_4 =$

$= 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3K_2SO_4 + 6H_2O$ (Sb)

Свойства $ЭH_3$



1. Основания

$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$ $pK_b = 4.75$

$PH_3 + HI = [PH_4]I$

NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3

Уменьшение радиуса пниктогена

Увеличение степени sp^3-гибридизации

Возрастание силы основания

2. Окисление

$PH_3 + 2O_2 = HPO_3 + H_2O$ (без горения!)

Получение и окисление аммиака

1. Процесс Боша-Хабера

$N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$ $\Delta_f H^o_{298} = -92$ кДж/моль

$\Delta_f S^o_{298} = -33$ Дж/моль/К

$\Delta_r S^o < 0$!

Требования: оптимальный баланс скорость/выход

Условия:

$P = 200$ атм $T = 450\ ^oC$;

кат. $Fe_3O_4 + Al_2O_3 + K_2O + SiO_2$

увеличение выхода увеличение скорости

2. Направления окисления NH_3

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ кат. Pt/Rh (быстро)

$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ без кат.

$2NH_3 + 2O_2 = NH_4NO_3 + H_2O$ кат. Pt/Rh (медленно)

Выбор условий: поток газов через катализатор

Жидкий аммиак

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

(ΔT = 44.4 K)

$2NH_3 \Leftrightarrow NH_4^+ + NH_2^-$ $pK_{am} = 26.3$; $\varepsilon = 25.0$

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

2. Растворение щелочных металлов

$K \xrightarrow{NH_3\ (ж)} K^+_{solv} + e^-_{solv}$ электропроводность!

$4K + 9Ge \xrightarrow[en]{NH_3\ (ж)} K_4Ge_9 \cdot en$ соли Цинтля

Жидкий аммиак

3. Реакции в жидком аммиаке:

1) $2AgCl + Ba(NO_3)_2 = 2AgNO_3 + 2BaCl_2\downarrow$

обмен

2) $NH_4Br + KNH_2 = 2NH_3 + KBr\downarrow$

нейтрализация

3) $3NH_4Br + Na_3As = AsH_3 + 3NaBr\downarrow + 3NH_3$

кислота

4) $2KNH_2 + Zn(NO_3)_2 = 2KNO_3 + Zn(NH_2)_2$

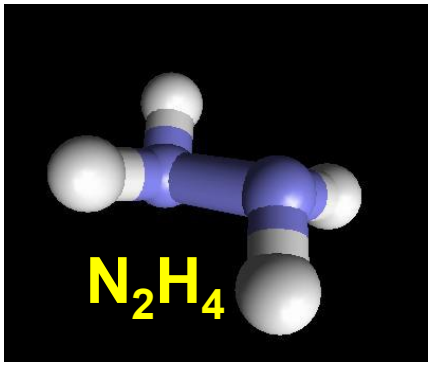
основание

5) $Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 = K_2[Zn(NH_2)_4]$

комплексообразование

Гидразин

1. Гидразин N_2H_4 – бесцветная жидкость, растворимая в воде, т.пл. 2 °C, т.кип. 114 °C, $\Delta_f H^o_{298}$ = 50.5 кДж/моль



2. Получение

$$2NH_3 + NaOCl = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

кат.: Mn^{2+}

3. Основание

$$N_2H_4 + H_2O \Leftrightarrow N_2H_5^+ + OH^- \qquad pK_{b1} = 6.01$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \Leftrightarrow N_2H_6^{2+} + OH^- \qquad pK_{b2} \approx 14$$

4. Окисление и разложение

$$N_2H_4 + O_2 = N_2(\text{газ}) + 2H_2O(\text{газ}) \qquad (t^o)$$

$$3N_2H_4 = N_2 + 4NH_3$$

$$N_2H_4 = N_2 + 2H_2 \qquad (\text{кат.})$$

5. Сильный восстановитель

$$N_2H_5Cl + KIO_3 + HCl = N_2 + KCl + ICl + 3H_2O$$

Гидроксиламин

1. Гидроксиламин NH_2OH – бесцветные кристаллы, растворимые в воде

   т.пл. 33 °C

2. Получение

   $6H^+ + HNO_3 + 6e^- = NH_2OH + 2H_2O$ электролиз

3. Основание

   $NH_2OH + H_2O \Leftrightarrow NH_3OH^+ + OH^-$ $pK_b = 7.18$

4. Разложение

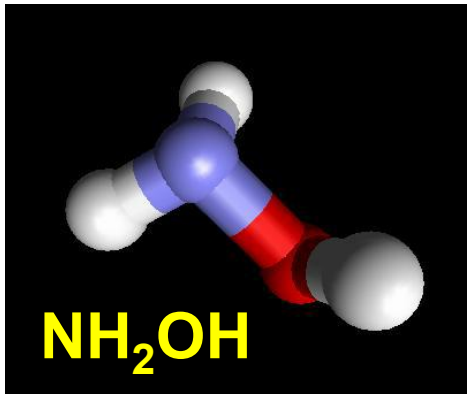
   $3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O$

5. Восстановитель

   $2NH_2OH + I_2 = N_2 + 2HI + 2H_2O$

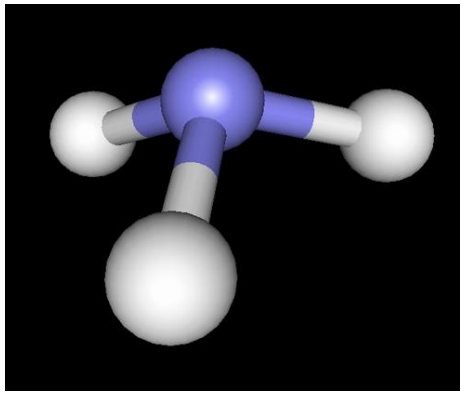
6. Окислитель

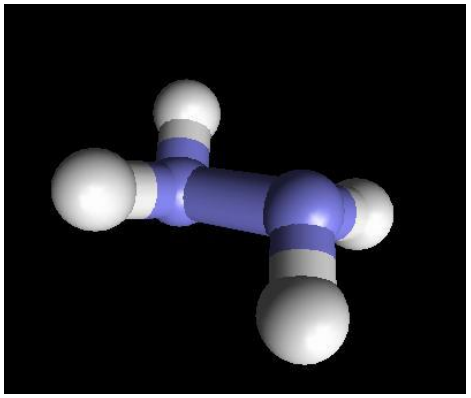
   $[NH_3OH]Cl + FeCl_2 + 2HCl = NH_4Cl + FeCl_3 + H_2O$

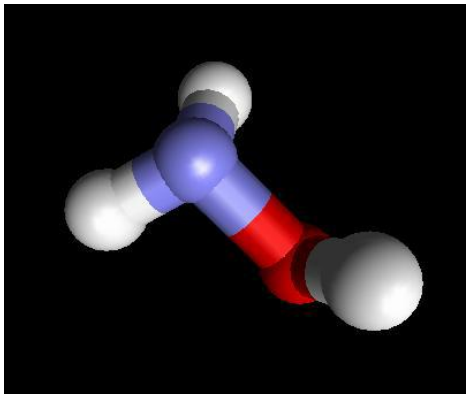


Сравнение силы оснований

NH_3 N_2H_4 NH_2OH







Увеличение локализации е-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; $\Delta_f H^o_{298}$ = 265 кДж/моль

2. Слабая кислота

   $HN_3 \Leftrightarrow H^+ + N_3^-$ pKa = 4.76

3. Окислитель

   $Cu + 3HN_3 = Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3$

4. Получение

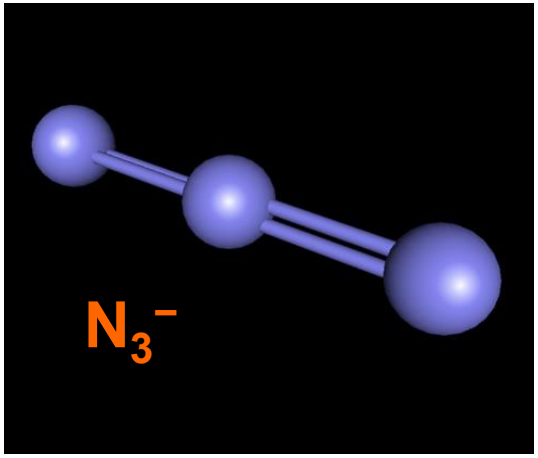
   $2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$ 200 °C

   $2NaN_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HN_3\uparrow$

N_3^-

симметричный анион,

d(N–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; $\Delta_f H^o_{298}$ = −132.1 кДж/моль

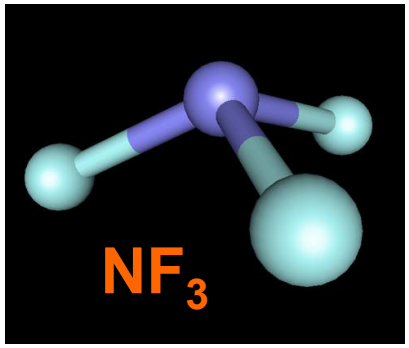
μ = 0.29 D; не реагирует с H^+ и OH^-

$4NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3NH_4F$ кат. Cu

3. NF_3 NCl_3 NBr_3 NI_3

Уменьшение устойчивости

$NCl_3 + 3H_2O = 3HOCl + NH_3$



4. Нитрозилгалогениды

$2NO + X_2 = 2NOX$ (X = F, Cl, Br)

$NOCl + H_2O = HNO_2 + HCl$

$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$ царская водка

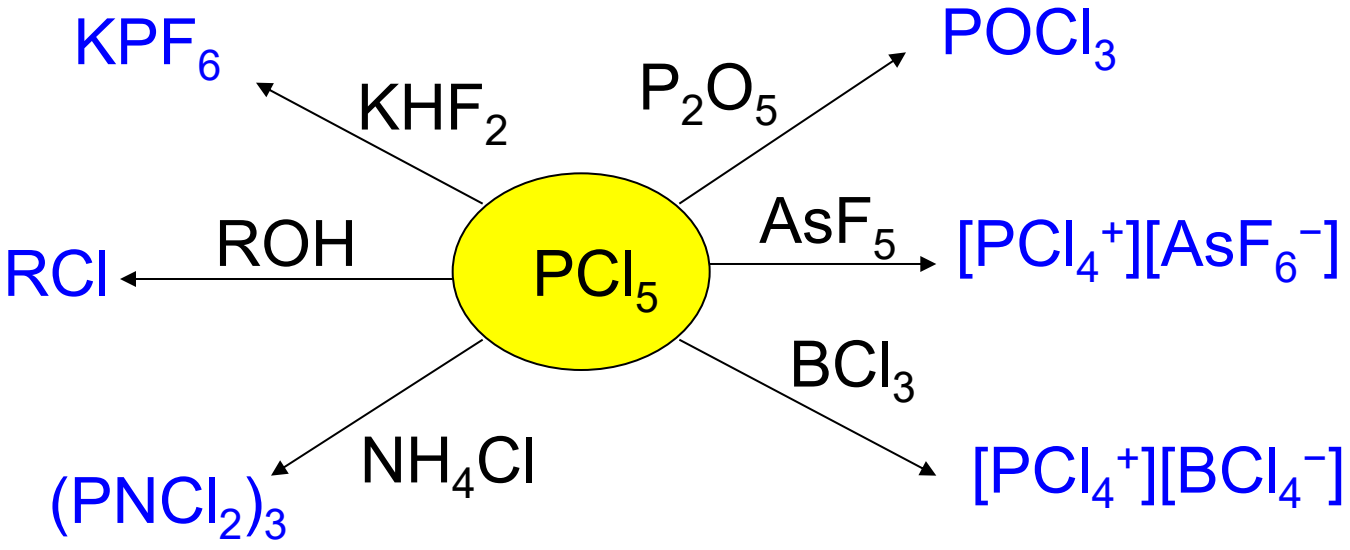
Галогениды P, As, Sb, Bi

P_2F_4 PF_3 PF_5	AsF_3 AsF_5	SbF_3 SbF_5	BiF_3 BiF_5
P_2Cl_4 PCl_3 PCl_5	$AsCl_3$ $AsCl_5$	$SbCl_3$ $SbCl_5$	$BiCl_3$
P_2Br_4 PBr_3 PBr_5	$AsBr_3$	$SbBr_3$ $SbBr_5$	Bi_4Br_4 $BiBr_3$
P_2I_4 PI_3 PI_5 (?)	AsI_3	SbI_3	Bi_4I_4 BiI_3

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	?
$[PF_5]$	$[PCl_4^+][PCl_6^-]$	$[PBr_4^+]Br^-$	?

Галогенангидриды: $PX_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HX$



Кислота HPF_6

1. Гексафторофосфорная кислота HPF_6

   существует только в растворе

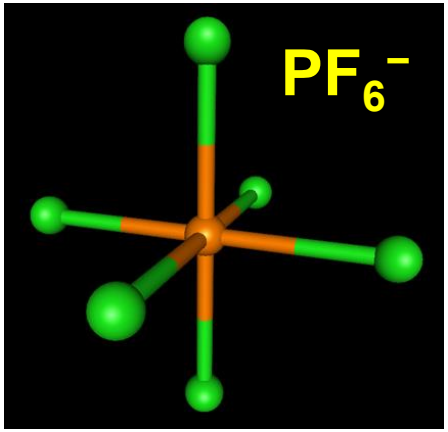
   $HPF_6 \Leftrightarrow H^+ + PF_6^-$ $\qquad$ $pKa \approx -10$

2. Получение

   $H_3PO_4 + 6HF(конц) = HPF_6 + 4H_2O$

3. Не окислитель, не координирующий ион

4. Соли гексафторофосфаты растворимы в воде



d(P–F) = 160 пм

Оксохлорид фосфора

1. Оксохлорид фосфора $POCl_3$ – бесцветная жидкость

   т.пл. 2 °C; т.кип. 105 °C

2. Получение

   $2PCl_3 + O_2 = 2POCl_3$ (t°)

   $3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$ (t°)

3. Свойства

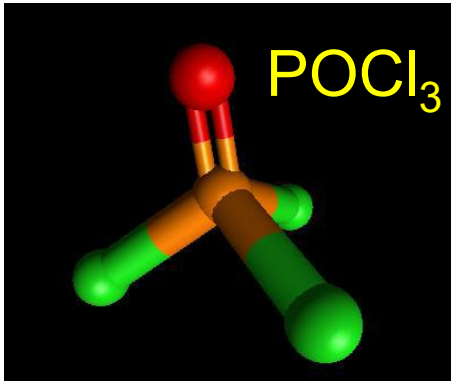
   $POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$ гидролиз

   $POCl_3 + 3NaNO_2 = 3NOCl + Na_3PO_4$

   $POCl_3 + 4NH_3 = PON + 3NH_4Cl$

d(P–Cl) = 199 пм

d(P=O) = 145 пм

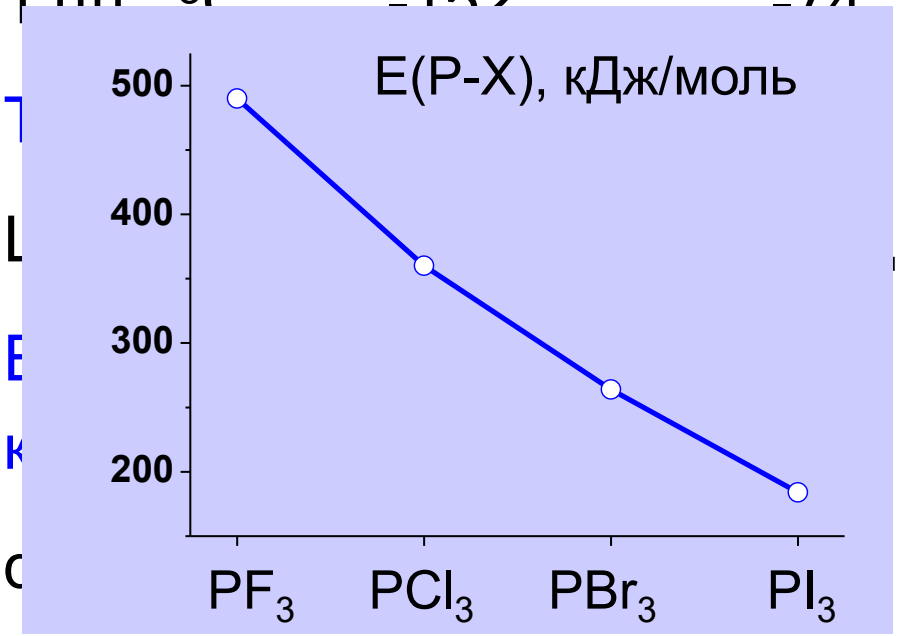


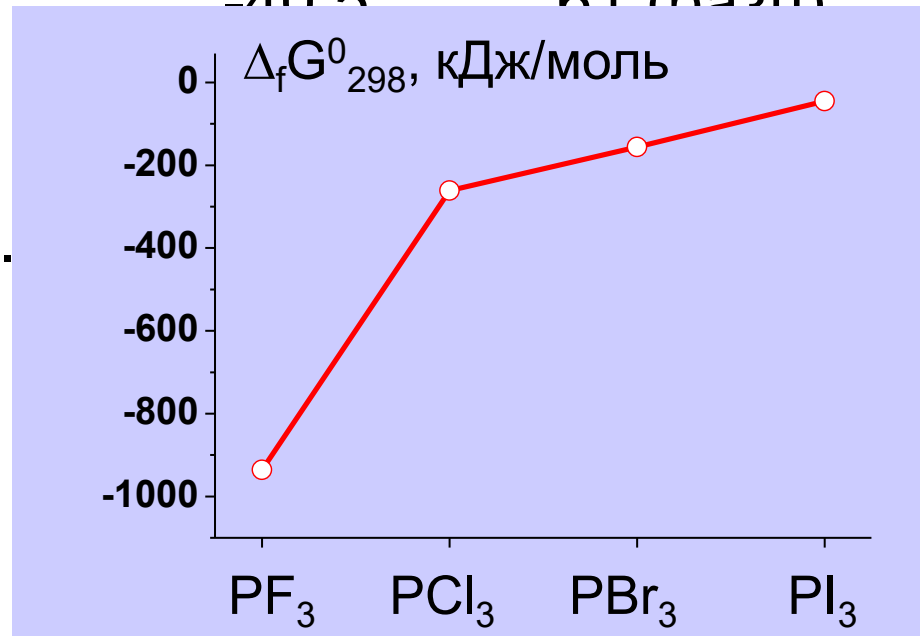
Свойства галогенидов P(III)

	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(P-X), кДж/моль	490	360	264	184
d(P-X), пм	156	204	222	243
∠(X-P-X), °	96.5	100	101	102
$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	−936	−261	−156	−45

Свойства галогенидов P(III)

	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
Т пл., °С	-152	-74	-40.5	61 (разл)
Т				
L				в.
E				
к				
с				
∠(X-P-X), °	96.5	100	101	102
$\Delta_f G^o_{298}$, кДж/моль	−936	−261	−156	−45





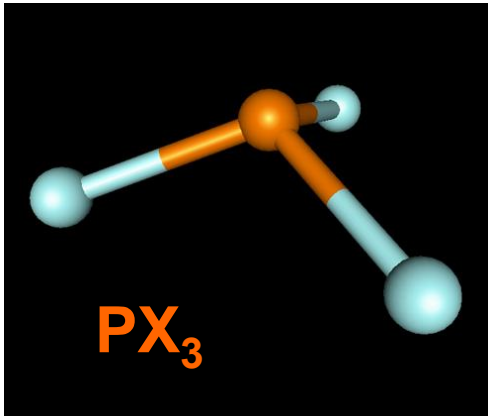
Свойства галогенидов P(III)

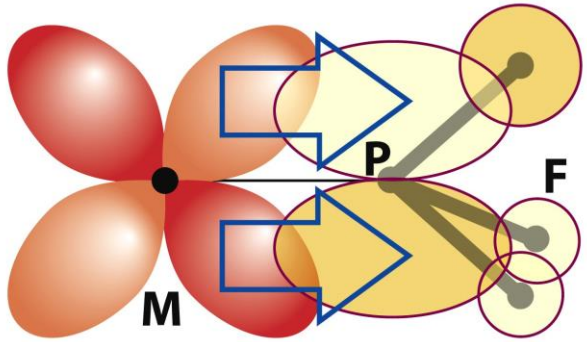
1. PF_3 – очень сильный яд, не взаимодействует с водой, образует прочные комплексы с d-металлами
2. PCl_3, PBr_3, PI_3 гигроскопичны

$$PX_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HX$$

3. PCl_3, PBr_3, PI_3 проявляют донорные свойства:

$$PCl_3 + BF_3 = BF_3 \cdot PCl_3$$





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

$$As_2O_3 + 3H_2SO_4 + 3CaF_2 = 3AsF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

$$4BiBr_3 + 8Bi = 3Bi_4Br_4$$ в инертной атмосфере

2. Все галогениды, кроме Bi_4Br_4, Bi_4I_4, BiI_3, гигроскопичны, BiF_3 нерастворим в воде

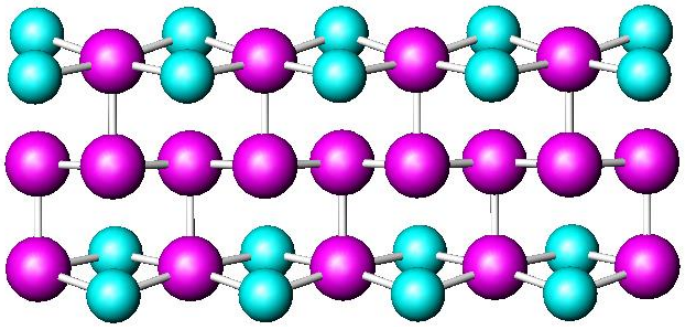
$$SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HCl$$

$$AsCl_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3HCl$$

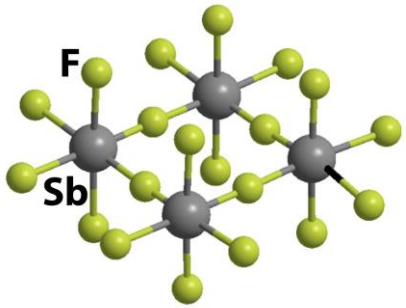
$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

3. Все пентагалогениды – сильные кислоты Льюиса

$$SbCl_5 + AlCl_3 = [AlCl_2^+][SbCl_6^-]$$



Bi_4I_4



13 Sb_4F_{20}

Structure 14-13
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

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
$\Delta_f H°_{298}$, 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-

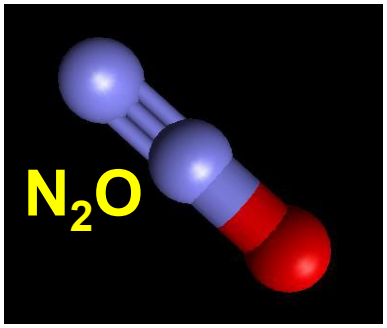
Оксиды азота

1. Закись азота, оксид азота(I) N_2O «веселящий газ»

$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$ 250 °C

$NH_2OH + HNO_2 = N_2O + 2H_2O$ } получение

$C + 2N_2O = CO_2 + 2N_2$ поддерживает горение



Линейная молекула
d(N−N) = 113 пм
d(N−O) = 119 пм

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

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ 1000 °C, кат. (пром.)

$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + I_2 + 2NO$ } в лаборатории

Оксиды азота

3. NO – молекула-радикал

d(N–O) = 115 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 – димеризация не выгодна !

$$NO^- \xleftarrow{+\ e^-} NO \xrightarrow{-\ e^-} NO^+$$

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

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

} при н.у.

5. NO – слабый окислитель, слабый восстановитель

$$2NO + 3Sn + 8HCl = 3SnCl_2 + 2[NH_3OH]Cl$$

$$2NO + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Оксиды азота

6. Азотистый ангидрид, оксид азота(III) N_2O_3

$NO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O_3$

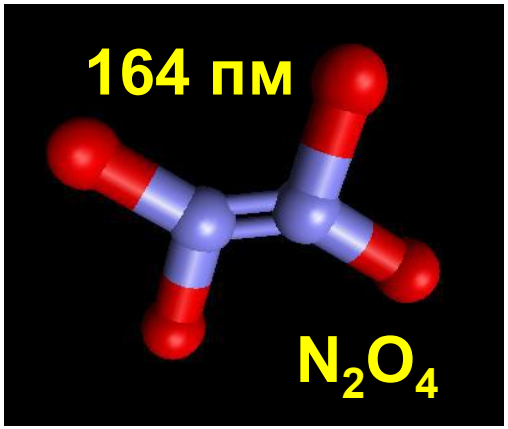
$N_2O_3 + H_2O \Leftrightarrow 2HNO_2$ ангидрид

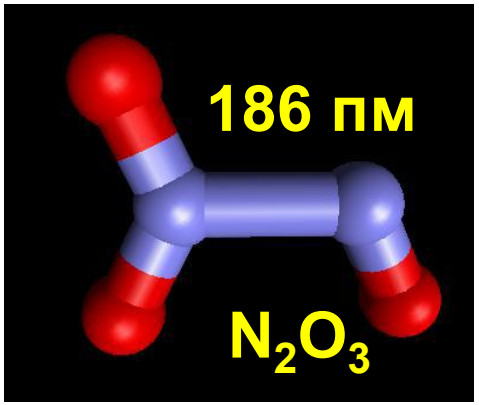
7. Оксиды азота(IV) NO_2 и N_2O_4

$2NO_2 \underset{140^oC}{\overset{-11^oC}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$ $\Delta_rH^o_{298} = -55$ кДж/моль

$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$

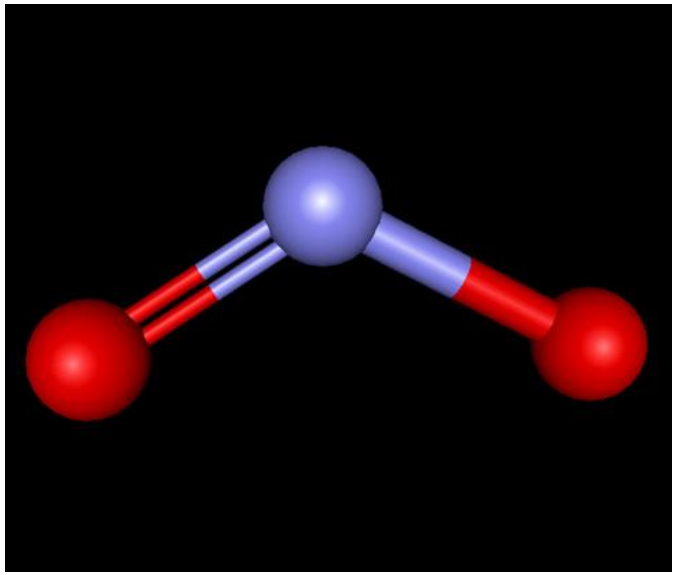
$2C + 2NO_2 = 2CO_2 + N_2$ поддерживает горение





Оксиды азота

8. Димеризация NO_2



NO_2

17 e^-

1 неспаренный e^- на связывающей орбитали

Димеризация выгодна!

9. Азотный ангидрид, оксид азота (V) N_2O_5

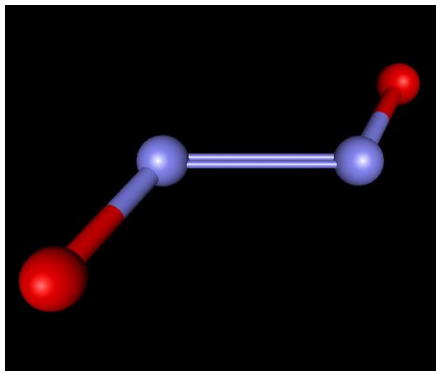
$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$ получение

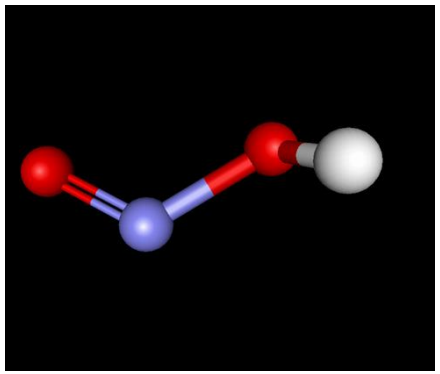
$N_2O_5 + I_2 = I_2O_5 + N_2$ окислитель

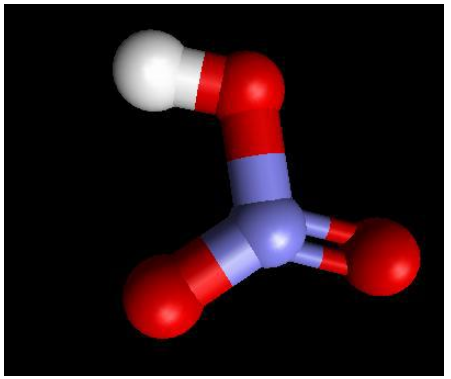
взрывоопасен !

Кислородные кислоты азота

$H_2N_2O_2$	HNO_2	HNO_3
азотноватистая	азотистая	азотная
N^{+1}	N^{+3}	N^{+5}
Бесцветное твердое вещество	существует только в растворе	бесцветная жидкость
$pK_{a1} = 8.1$ $pK_{a2} = 11$	$pK_a = 3.37$	$pK_a = -1.34$







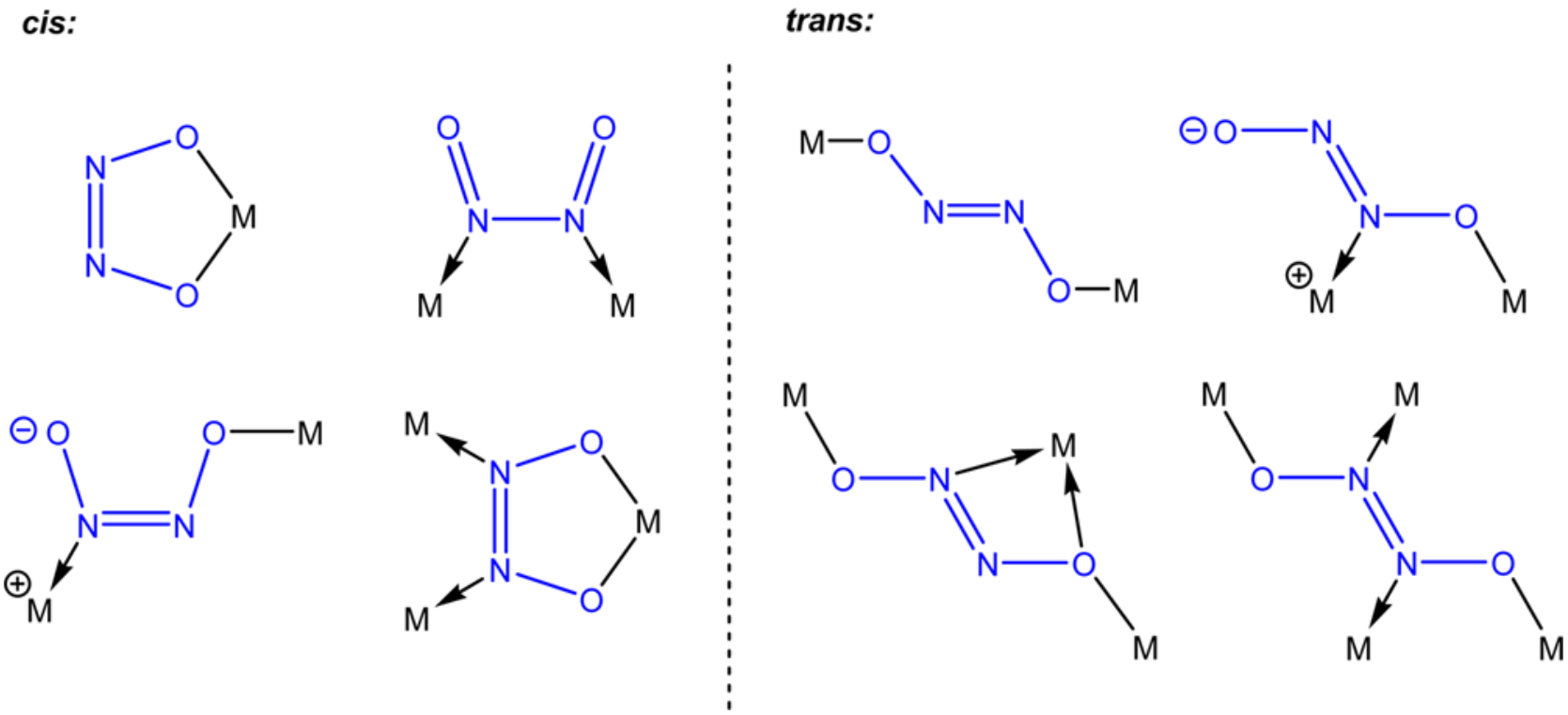
Увеличение силы кислот

Азотноватистая кислота

1. $H_2N_2O_2$ неустойчива

$$H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O$$

2. образует комплексы с d-металлами



Азотистая кислота

1. Получение HNO_2

$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + BaSO_4\downarrow$

$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$

$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$ медленно

2. Red/ox свойства HNO_2

$HNO_2 + Br_2 + H_2O = 2HBr + HNO_3$

$E^0(NO_2^-/N_2O) = +0.15$ В $E^0(HNO_2/N_2O) = +1.30$ В

$HNO_2 + FeCl_2 + HCl = FeCl_3 + NO + H_2O$

$2HNO_2 + 2SnCl_2 + 8HCl = 3H_2O + 2H_2SnCl_6 + N_2O$

$NaNO_2 + 3Zn + 5NaOH + 5H_2O = 3Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$

Азотная кислота

1. Безводная HNO_3 медленно разлагается при н.у.

$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2$

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, Ta, Pt, Os, Ir, Rh, Ru)

$8Fe + 30HNO_3\ (р) = 8Fe(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$

$Sn + 4HNO_3\ (к) = SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$

3. Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами

(S, Se, Te, I, …)

$6S + 6HNO_3\ (б/в) = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$

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

Азотная кислота

5. Получение HNO_3

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ p, t^o, кат.

$2NO + O_2 = 2NO_2$ $(2NO_2 \Leftrightarrow N_2O_4)$

$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$

$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$

$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$

6. Нитраты

растворимы в воде, разлагаются при нагревании

$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$ t^o

$2Cd(NO_3)_2 = 2CdO + 2NO_2 + O_2$

$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$

окислители в кислой среде и в расплаве

MnO_2 (тв) + 2KOH (ж) + KNO_3 (ж) = $K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$

Диаграмма Фроста для азота

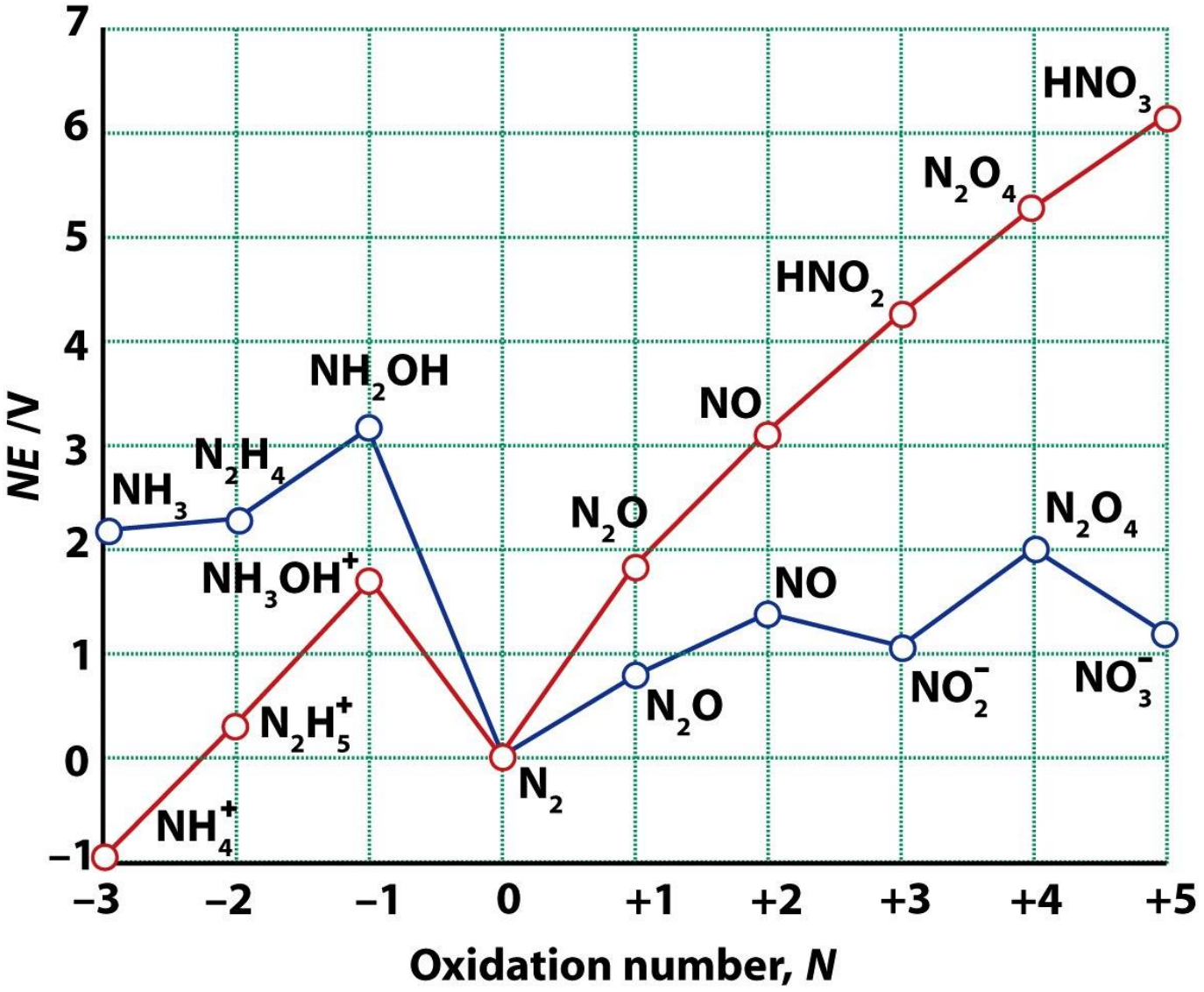


Figure 5-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Red/Ox способность кислот и солей

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

$E^0(NO_3^-/HNO_2) = +0.93$ В

$E^0(NO_3^-/NO_2^-) = +0.01$ В

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

$E^0(N_2/N_2H_5^+) = -0.23$ В

$E^0(N_2/N_2H_4) = -1.12$ В

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

N_2, HNO_3, NH_4^+

4. В щелочной среде NO и N_2O_4 сопропорционируют

$2NO + N_2O_4 + 4OH^- = 4NO_2^- + 2H_2O$

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: P_4O_7 $(3P_2O_3 \cdot P_2O_5)$

P_4O_8 $(P_2O_3 \cdot P_2O_5)$ Sb_2O_4 $(Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5)$

P_4O_9 $(P_2O_3 \cdot 3P_2O_5)$

Оксиды фосфора

1. P_2O_3

$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$ t^o

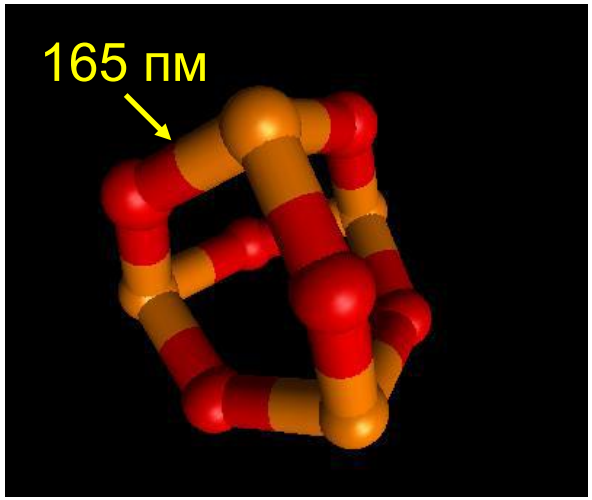
$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$ ангидрид

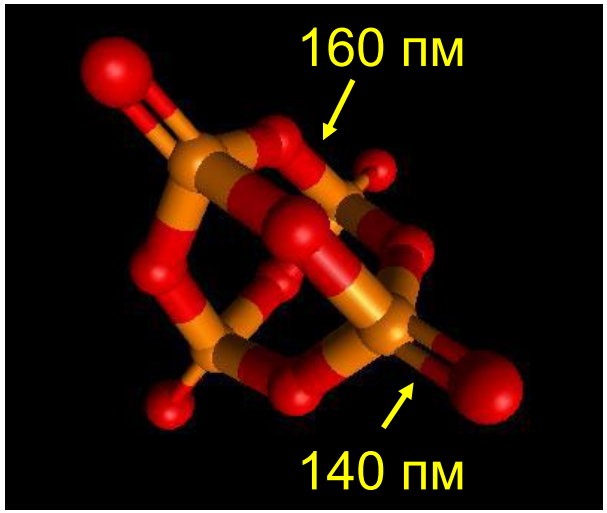
2. P_2O_5

$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ ангидрид

сильнейшее водоотнимающее средство





Кислородные кислоты фосфора

H_3PO_2
с.о. +1
фосфорноватистая
гипофосфиты

H_3PO_3
с.о. +3
фосфористая
фосфиты

$H_4P_2O_6$
с.о. +4
фосфорноватая
фосфонаты

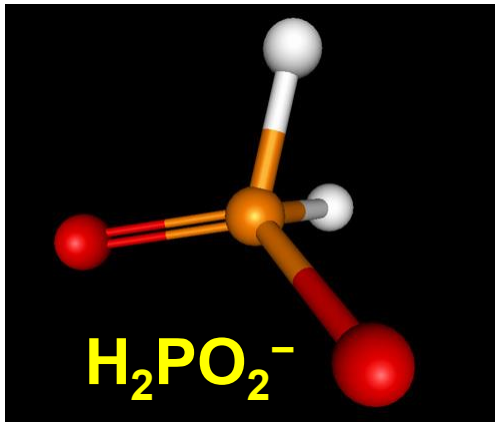
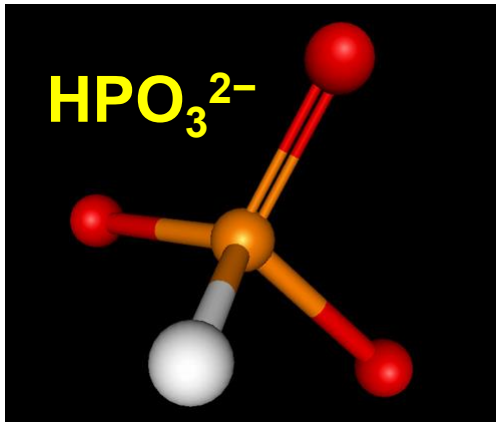
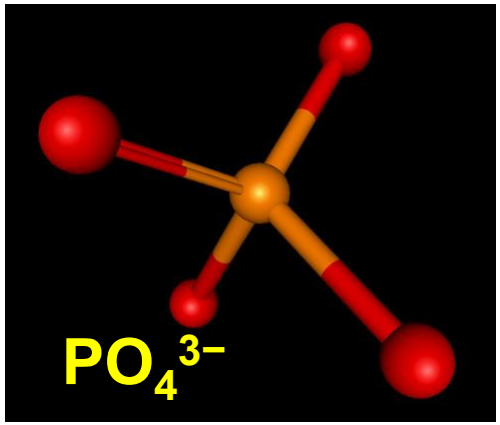
H_3PO_4
с.о. +5
фосфорная
фосфаты

$H_4P_2O_7$
с.о. +5
пирофосфорная
пирофосфаты

$(HPO_3)_n$ [n = 3,4]
с.о. +5
метафосфорная
полифосфаты

$H_5P_3O_{10}$
с.о. +5
трифосфорная
трифосфаты

Кислородные кислоты фосфора

H_3PO_2	H_3PO_3	H_3PO_4
		
$pKa = 1.24$	$pKa_1 = 2.00$ $pKa_2 = 6.59$	$pKa_1 = 2.21$ $pKa_2 = 7.21$ $pKa_3 = 12.67$

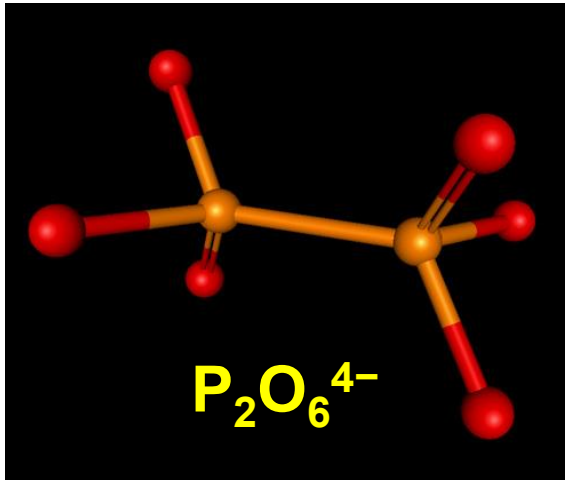
Увеличение числа связей P–H

Уменьшение числа групп OH

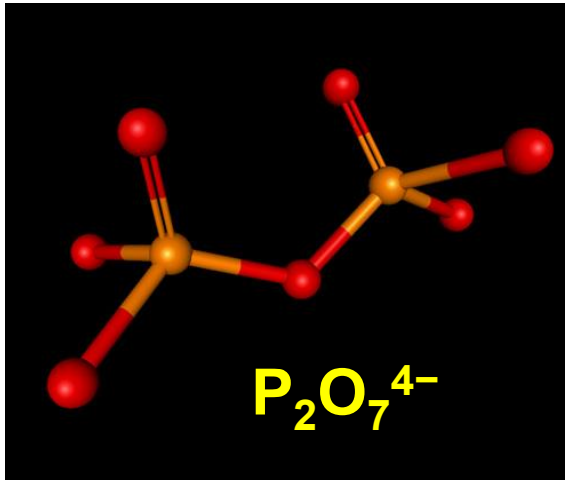
Увеличение силы кислот

Кислородные кислоты фосфора

$H_4P_2O_6$



$H_4P_2O_7$



Увеличение силы кислот

$pKa_1 = 2.2$	$pKa_1 = 0.85$
$pKa_2 = 2.8$	$pKa_2 = 1.49$
$pKa_3 = 7.0$	$pKa_3 = 5.77$
$pKa_4 = 10.0$	$pKa_4 = 8.32$

Кислородные кислоты фосфора

1. Фосфорноватистая кислота H_3PO_2

$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = 2H_3PO_2 + BaSO_4\downarrow$ получение

$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$ (t^o) диспропорционирование

Сильный восстановитель

$H_3PO_2 + 4FeCl_3 + 2H_2O = H_3PO_4 + 4FeCl_2 + 4HCl$

$NaH_2PO_2 + 4AgNO_3 + 2H_2O = H_3PO_4 + 4Ag + NaNO_3 + 3HNO_3$

2. Фосфористая кислота H_3PO_3

$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$

$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$ (t^o) диспропорционирование

Восстановитель

$Na_2HPO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2Ag + 2NaNO_3$ (t^o)

Кислородные кислоты фосфора

3. Фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$

$$4NaOCl + 2P + 2NaOH = Na_2H_2P_2O_6\downarrow + 4NaCl$$

<u>все</u> соли плохо растворимы !

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3 \qquad 25^oC$$

4. Пирофосфорая и метафосфорная кислоты $H_4P_2O_7$, HPO_3

$$2H_3PO_4 \xrightarrow[-H_2O]{250^oC} H_4P_2O_7 \xrightarrow[-H_2O]{400^oC} 2HPO_3$$

$$Na_4P_2O_7 + 4AgNO_3 = Ag_4P_2O_7\downarrow + 4NaNO_3$$

Кислородные кислоты фосфора

5. Фосфорная кислота H_3PO_4

не окислитель, не разлагается

$E^o(H_3PO_4/H_3PO_3) = -0.29$ В

$H_2PO_4^-$ — все соли растворимы

HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} — растворимы только соли ЩМ, кроме Li

$Na_3PO_4 + 3AgNO_3 = 3NaNO_3 + Ag_3PO_4\downarrow$ ПР = 10^{-20}

$Ag_3PO_4 + 3HNO_3 = H_3PO_4 + 3AgNO_3$

$12(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 51HNO_3 + 7H_3PO_4 =$
$= 7(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot 3H_2O + 51NH_4NO_3 + 15H_2O$

Оксиды As, Sb, Bi

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

   $As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$
3. Все оксиды, кроме Bi_2O_3, растворимы в щелочах

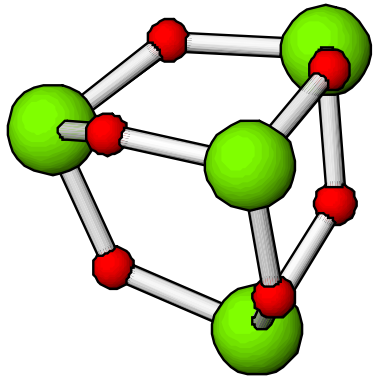
   $As_2O_3 + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O$
4. Все оксиды, кроме As_2O_5, растворимы в кислотах

   $Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

   $Sb_2O_5 + 12HCl = 2H[SbCl_6] + 5H_2O$
5. As_2O_5, Sb_2O_5, Bi_2O_5 – (сильные) окислители

   $Bi_2O_5 >> Sb_2O_5 = As_2O_5 (>> P_2O_5)$

   Sb_2O_5 (тв) + 10HCl (к) = $2SbCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$



Sb_2O_3

Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

H_3AsO_3 мышьяковистая кислота $pKa_1 = 9.2$	$Sb(OH)_3$ гидроксид сурьмы (III)	$Bi(OH)_3$ гидроксид висмута (III)
H_3AsO_4 мышьяковая кислота $pKa_1 = 2.25$ $pKa_2 = 6.77$ $pKa_3 = 11.60$	H_3SbO_4 сурьмяная кислота $pKa_1 = 4.39$	—

Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

1. H_3AsO_4 – кислота, $Bi(OH)_3$ – основание,
остальные амфотерны

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

$E^0(H_3AsO_4/H_3AsO_3) = +0.56$ В

$E^0(H_3SbO_4/SbO^+) = +0.58$ В

3. Только H_3AsO_4 можно получить из ангидрида

$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$

$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Sb(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2$

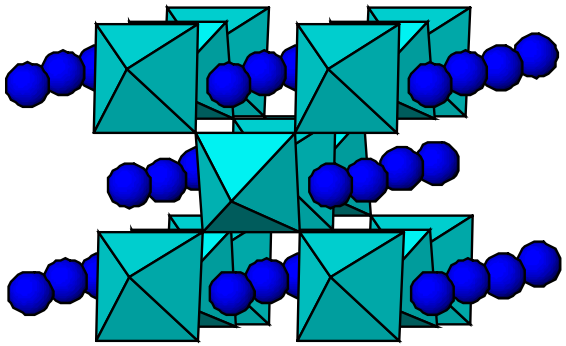
Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

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

Sb_2O_4 $BaBiO_3 \equiv Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$

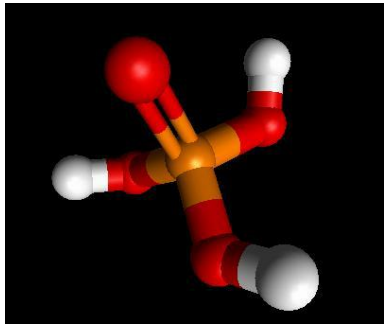
5. Полимеризация H_3AsO_4

$$H_3AsO_4 \xrightarrow{t^o} H_5As_3O_{10} \xrightarrow{t^o} HAsO_3$$



$BaBiO_3$

Сравнение кислородных кислот



H_3PO_4 H_3AsO_4 H_3SbO_4

Увеличение радиуса пниктогена

Ослабление π-связи

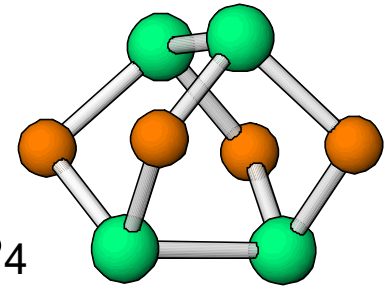
Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

Сульфиды P, As, Sb, Bi

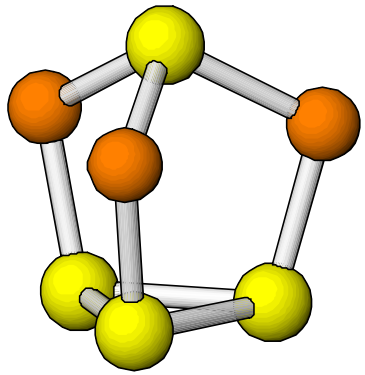
+2	P_4S_4	As_4S_4	—	Bi_2S_2
+3	P_4S_6	As_4S_6	Sb_2S_3	Bi_2S_3
+5	P_4S_{10}	As_2S_5	Sb_2S_5	—

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

   $P_4 + 10S = P_4S_{10}$ 220^oC изоструктурен P_4O_{10}

   $4P + 3S = P_4S_3$ 200^oC

2. Только сульфиды фосфора гигроскопичны

   $P_4S_{10} + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2S$

   но $P_4S_3 + H_2O \not=$

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 P_4S_{10} растворяются в растворах $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2S_2$

$$3(NH_4)_2S + Sb_2S_5 = 2(NH_4)_3SbS_4$$

$$3(NH_4)_2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_3$$

$$3(NH_4)_2S_2 + As_2S_3 = 2(NH)_3AsS_4 + S$$

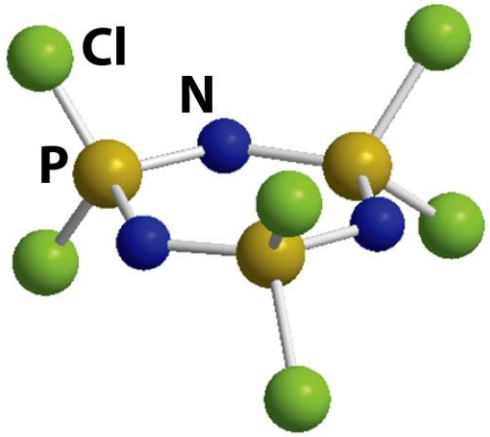
6. Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием HNO_3 (конц)

$$As_2S_3 + 28HNO_3\ (конц) = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O$$

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

Фосфазены

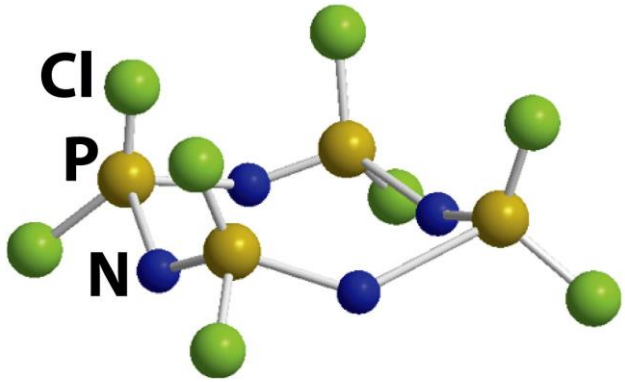
$PCl_5 + NH_4Cl = PNCl_2 + 4HCl$ (C_6H_5Cl)



25 $(Cl_2PN)_3$

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 $(Cl_2PN)_4$

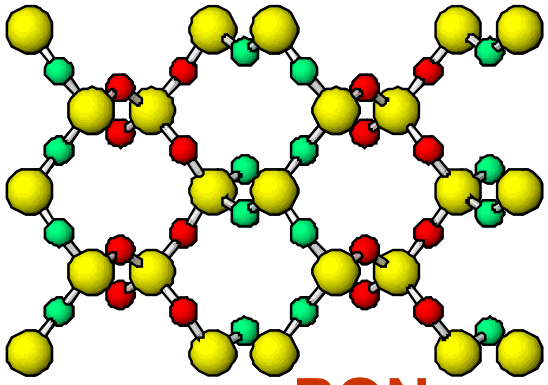
Structure 14-26
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

$(PNCl_2)_3 + 6H_2O = [PN(OH)_2]_3 + 6HCl$

$(PNCl_2)_3 + 6NH_3$ (ж) $= [PN(NH_2)_2]_3 + 6HCl$

$POCl_3 + NH_3 = PON + 3HCl$

устойчив до 750°C, нерастворим



PON

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.