

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							

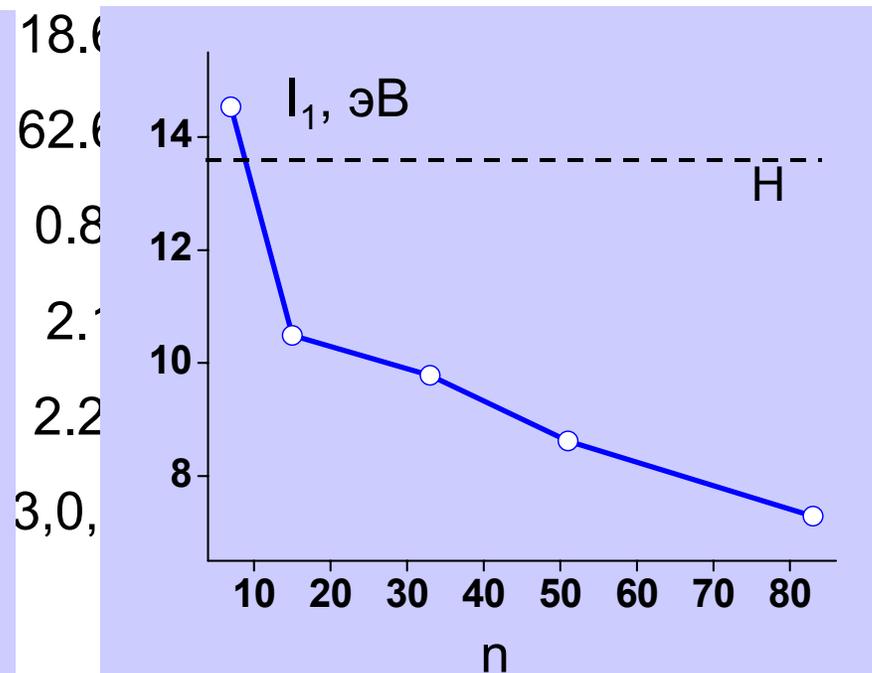
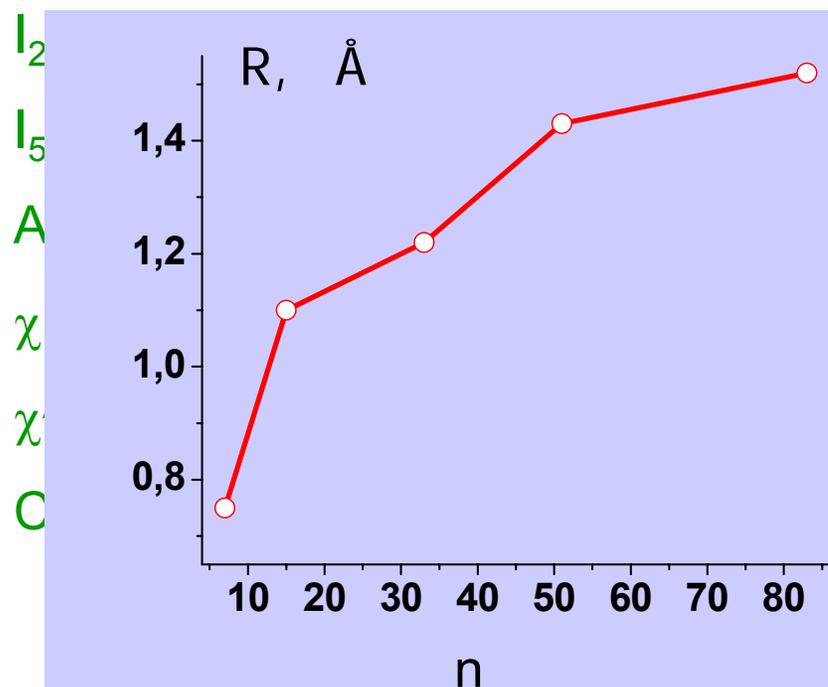
N – азот, **P** – фосфор, **As** – мышьяк, **Sb** – сурьма, **Bi** – висмут

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

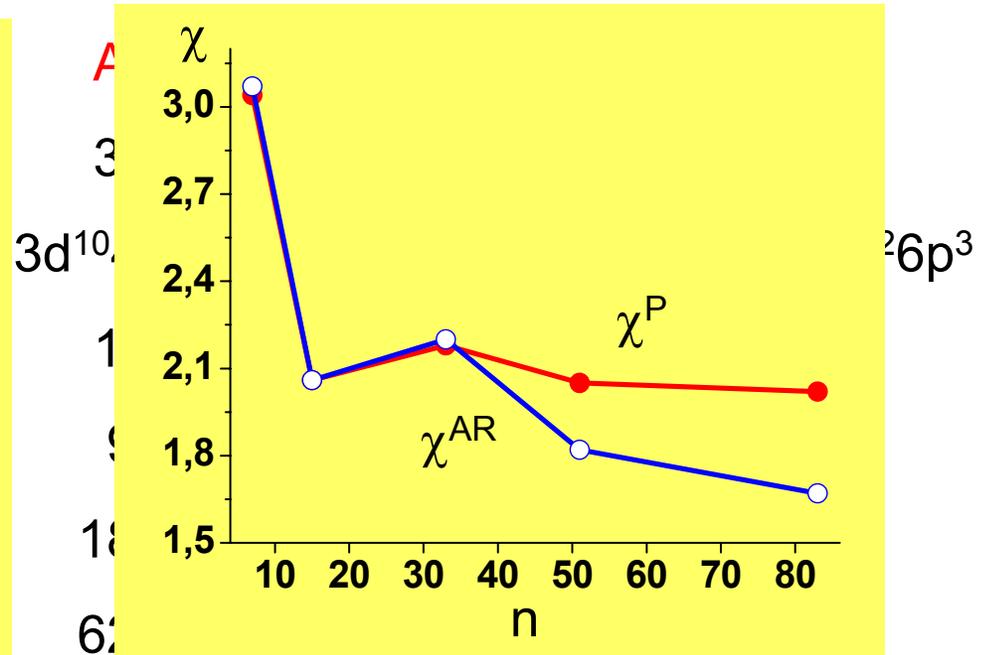
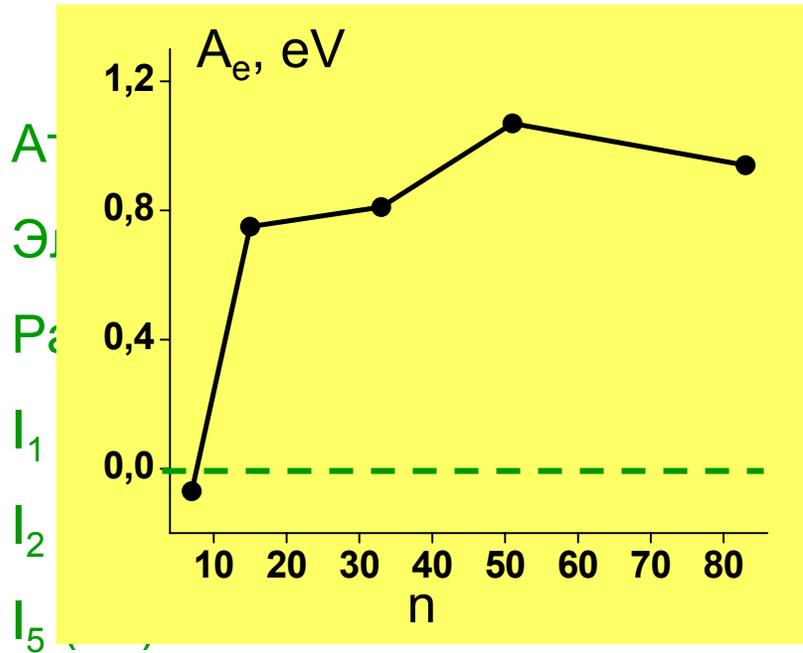
	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
I_1 (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29



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

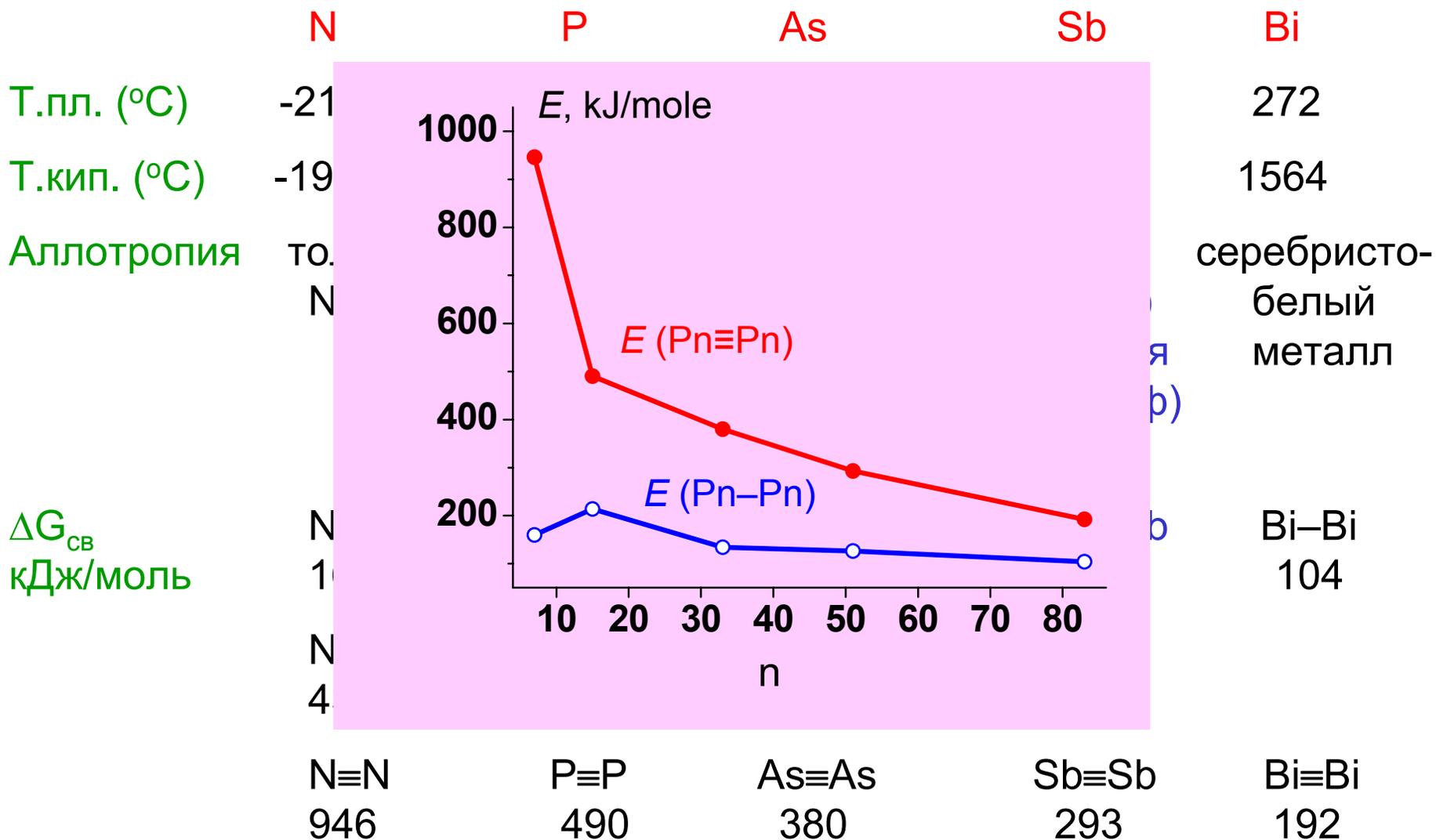


A_e (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
χ^P	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
χ^{AR}	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67
C.O.	-3,-2,-1, 0,(1),(2), 3,(4),5	-3,(-2),0, (2),3,(4),5	-3,0,3,5	-3,0,3,5	(-3),0,3,(5)

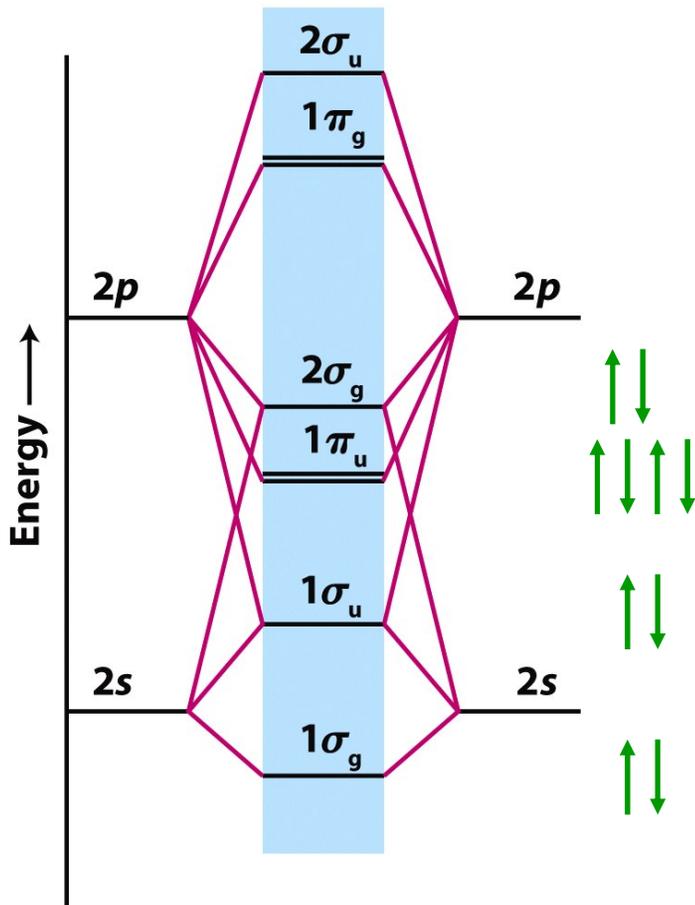
Свойства простых веществ

	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

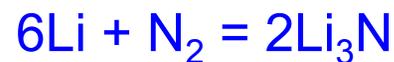
Свойства простых веществ



Молекулярный азот



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:

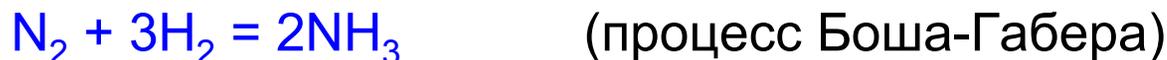


Реакции молекулярного азота

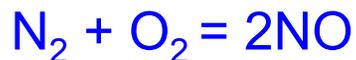
1. С металлами при нагревании



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 (по объему) или 76% (по массе)

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

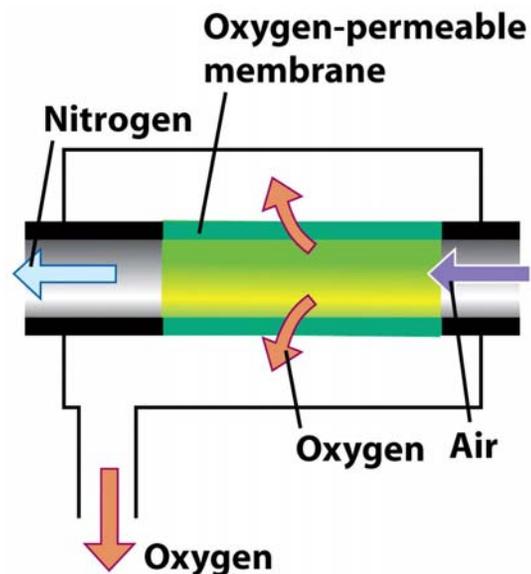


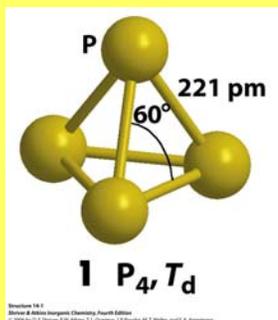
Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



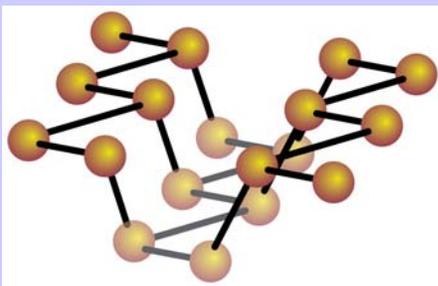
Аллотропия фосфора

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

Белый фосфор



Черный фосфор



Фосфор Гитторфа
(фиолетовый)

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

$d(\text{P-P}) =$
219-223 пм

Красный фосфор
неупорядоченный вариант
фосфора Гитторфа

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 , ТГФ, 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

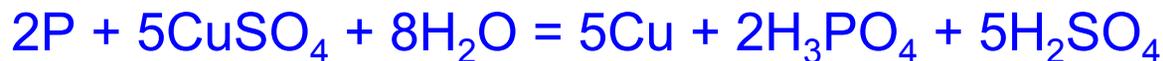
1. P_4 – термодинамически стандартное состояние по определению



2. Белый фосфор очень реакционноспособен



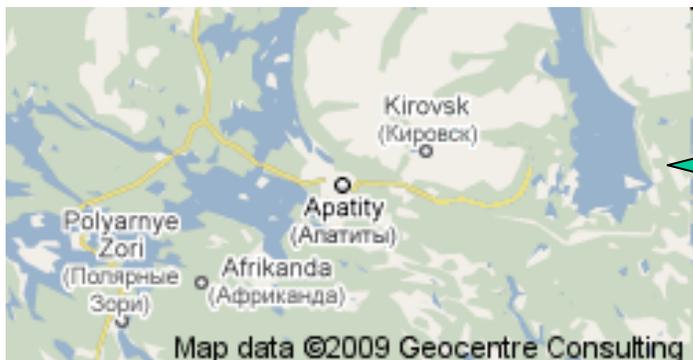
3. Красный фосфор окисляется в разных условиях



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

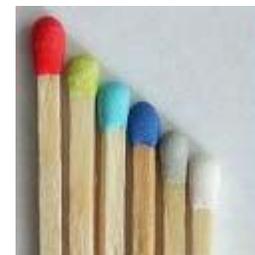


← Апатиты →

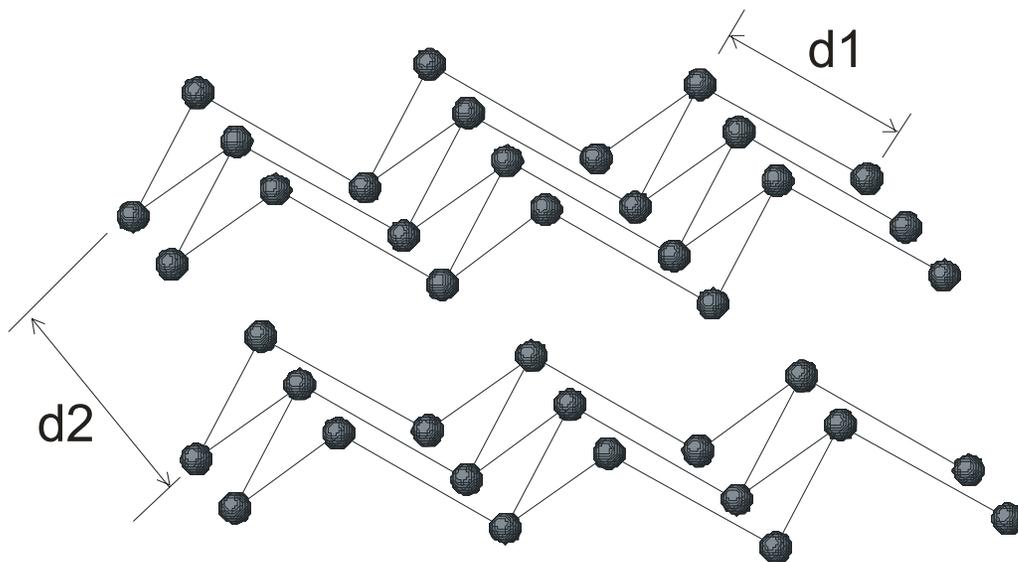


Важнейшие статьи применения:

- 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 больше стремление к металлическим свойствам

Свойства As, Sb, Bi

1. Горение на воздухе



2. Реакции с кислотами-окислителями



3. Реакции с галогенами



4. Реакция Марша



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)

в легкоплавких сплавах (Bi), в катализаторах, красителях (Bi_2O_3)

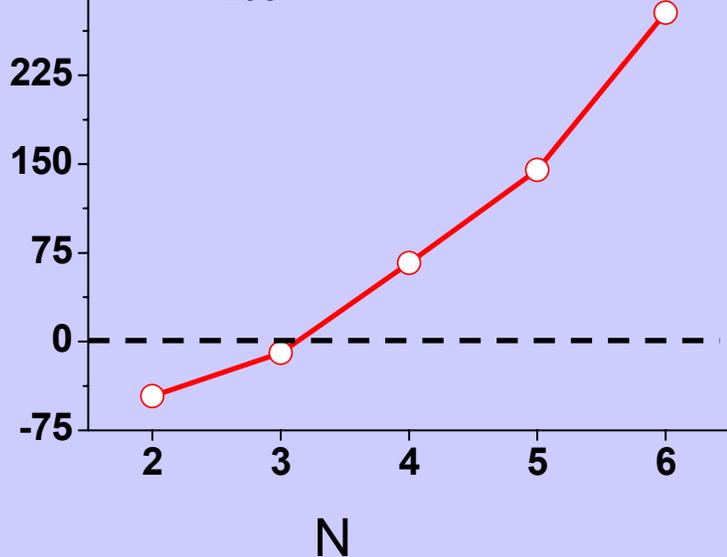
Гидриды пниктогенов

NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SH ₃	BiH ₃
N ₂ H ₄	P ₂ H ₄	As ₂ H ₄		
N ₃ H	P ₄ H ₂			

	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
Δ _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(E-H), пм	101.7	142	151	170	—
∠(H-E-H), °	107.8	93.3	92.1	91.6	—

Гидриды пниктогенов

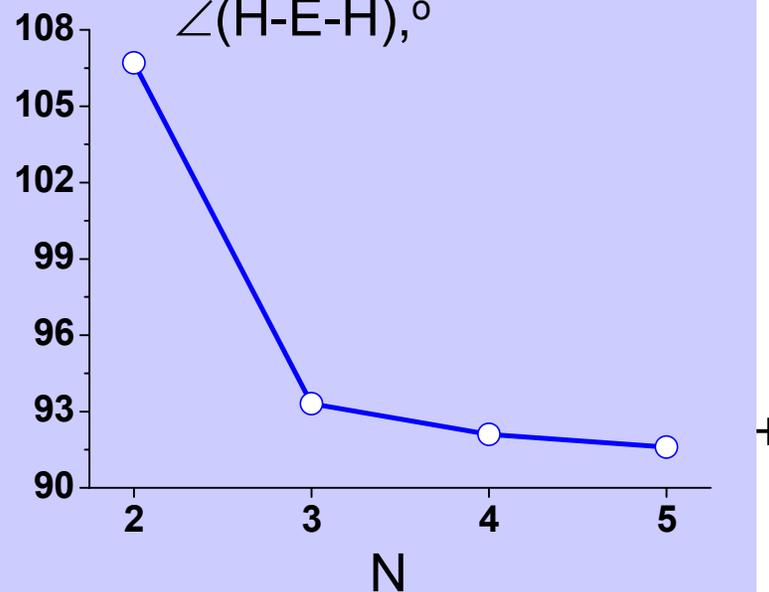
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль



AsH₃
As₂H₄

иН
.5

$\angle(\text{H-E-H})$, °



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

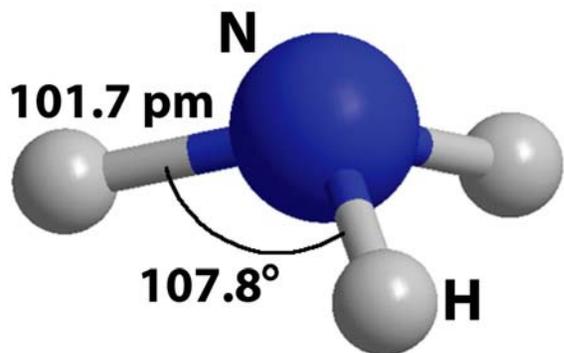
93.3

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)

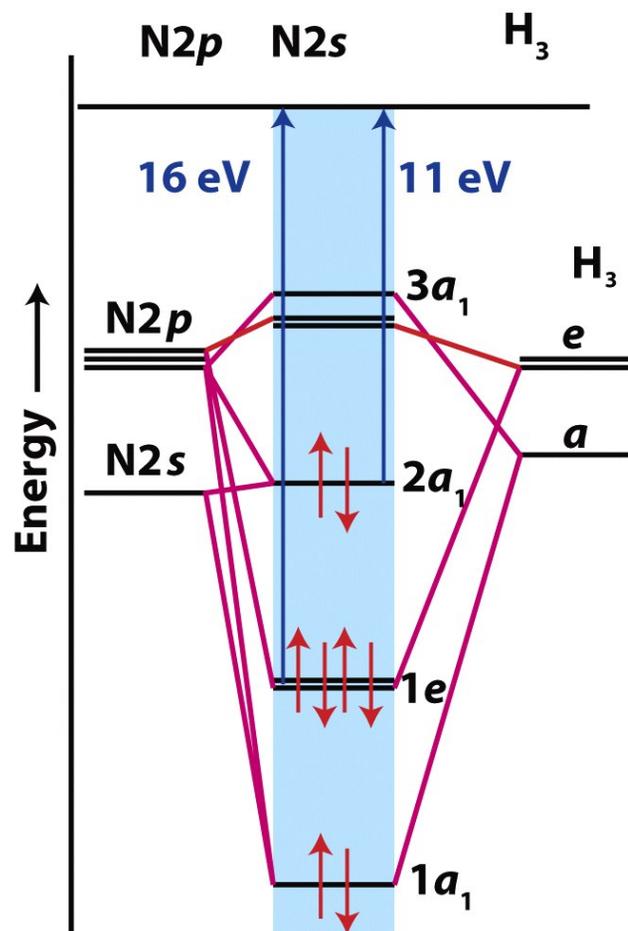
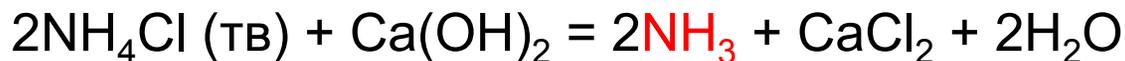


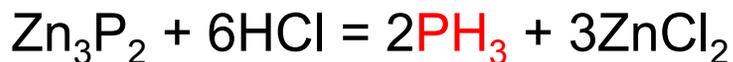
Figure 2-30
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Получение ЭН₃

1. Получение NH₃



2. Получение PH₃

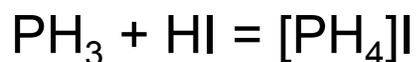


3. Получение AsH₃ и SbH₃

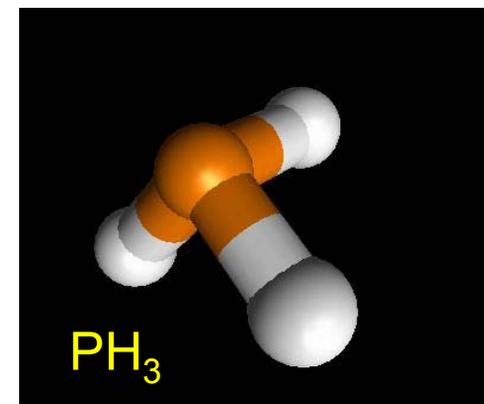
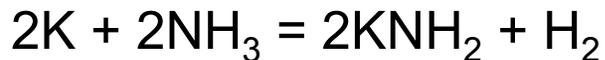
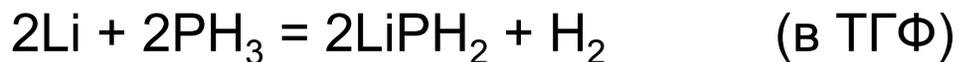


Свойства ЭН₃

1. Основания



2. Кислоты



3. Окисление



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. Реакции в жидком аммиаке:



3. Растворение щелочных металлов



Получение и окисление аммиака

1. Процесс Боша-Хабера



$$\Delta_f H^0_{298} = -92 \text{ кДж/моль}$$

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

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

Требования: оптимальный баланс скорость/выход

Условия:

$$P = 200 \text{ атм}$$

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



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**

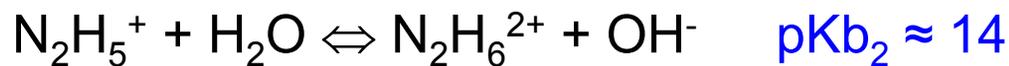
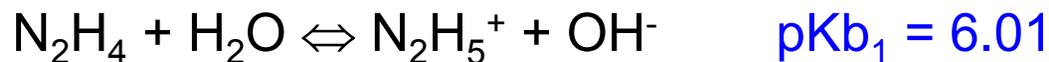
Гидразин

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

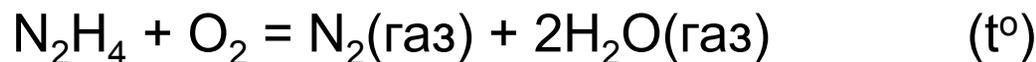
2. Получение



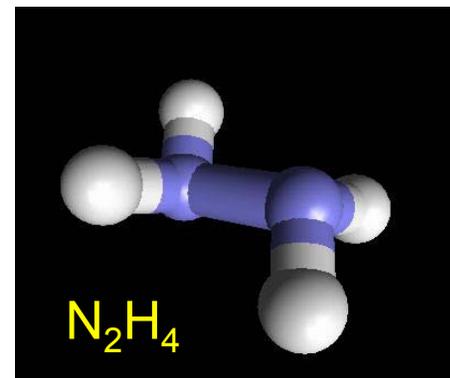
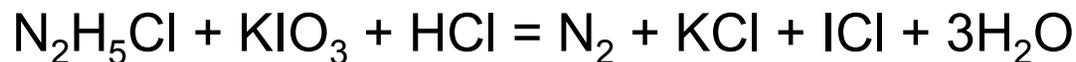
3. Основание



4. Окисление и разложение



5. Сильный восстановитель



Гидроксиламин

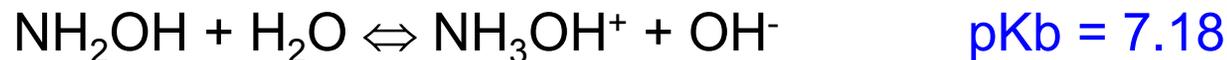
1. Гидроксиламин NH_2OH – бесцветные кристаллы,
растворимые в воде

т.пл. 33°C

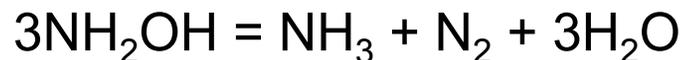
2. Получение



3. Основание



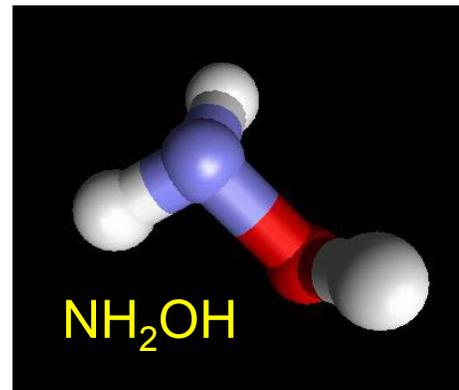
4. Разложение



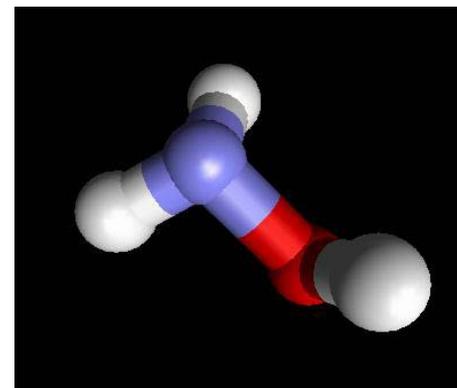
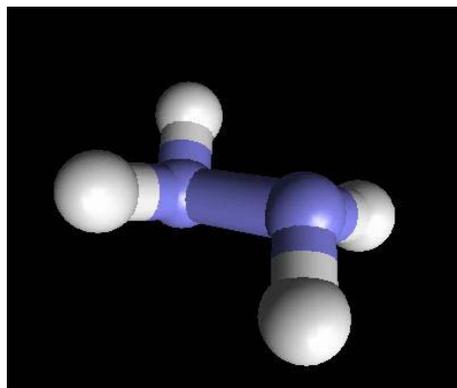
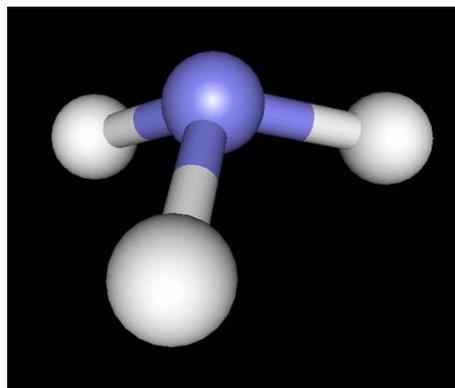
5. Восстановитель



6. Окислитель



Сравнение силы оснований



Увеличение локализации e-плотности на атоме азота

Возрастание способности присоединить H⁺

Увеличение силы основания

Азотистоводородная кислота

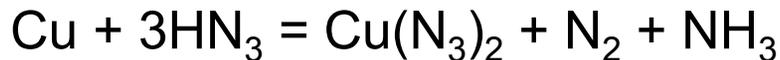
1. Азотистоводородная кислота HN_3 – бесцветная жидкость

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

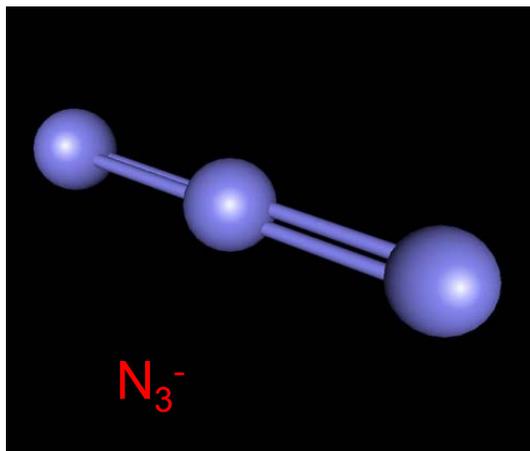
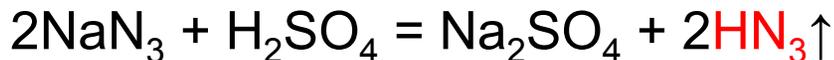
2. Слабая кислота



3. Окислитель



4. Получение



N_3^-
симметричный анион,
 $d(\text{N}-\text{N}) = 116$ пм

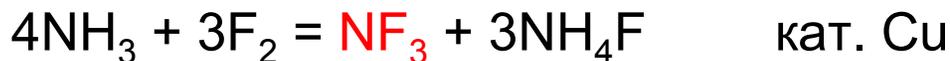
Галогениды и оксогалогениды азота

1. Азот не образует пентагалогенидов

2. Наиболее устойчивый галогенид азота NF_3

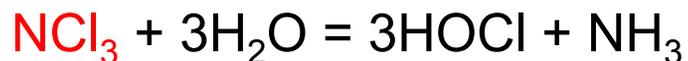
т.пл. -205°C ; т.кип. -129°C ; $\mu = 0.29 \text{ D}$; $\Delta_f H_{298}^0 = -132.1 \text{ кДж/моль}$

не реагирует с H^+ и OH^-

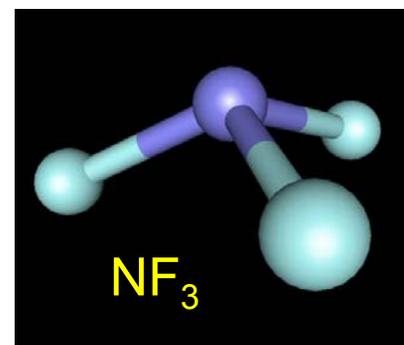
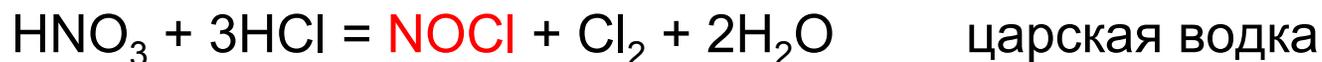


3. NF_3 NCl_3 NBr_3 NI_3

Уменьшение устойчивости



4. Нитрозилхлориды



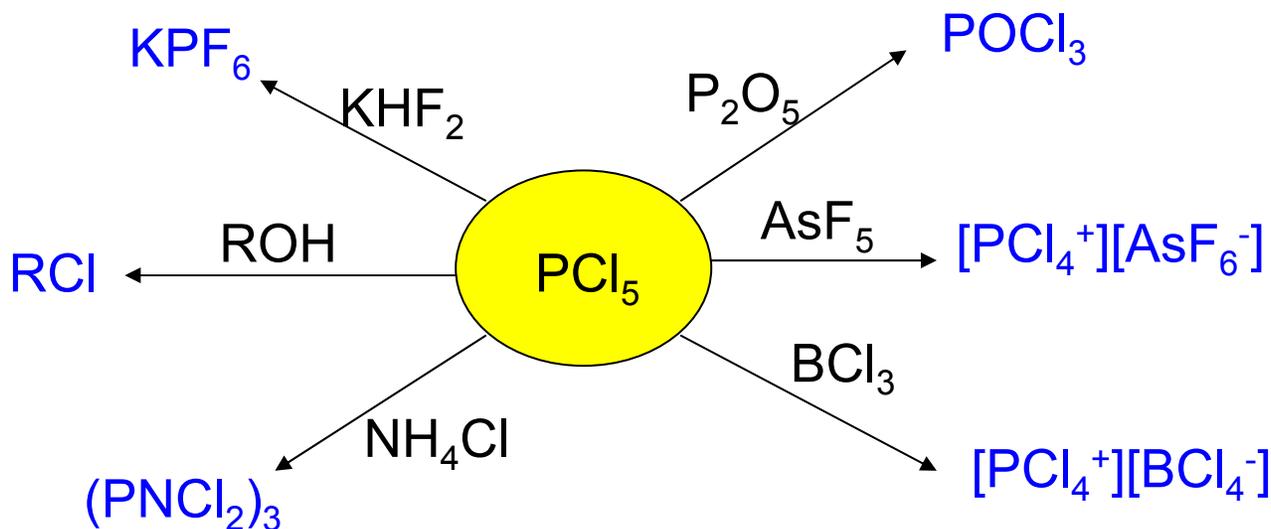
Галогениды P, As, Sb, Bi

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 и оксохлорид фосфора

1. Гексафторофосфорная кислота HPF_6

существует только в растворе



2. Получение



3. Не окислитель, не координирующий ион

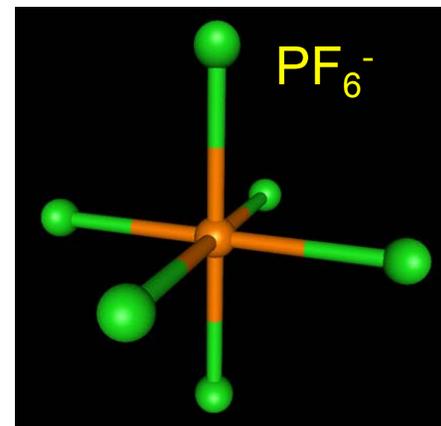
4. Оксохлорид фосфора POCl_3 – бесцветная жидкость

т.пл. 2°C ; т.кип. 105°C

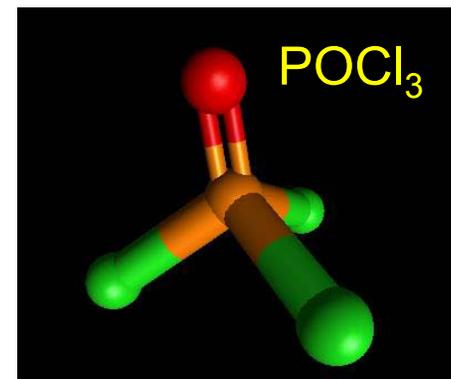
5. Получение



6. Свойства



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

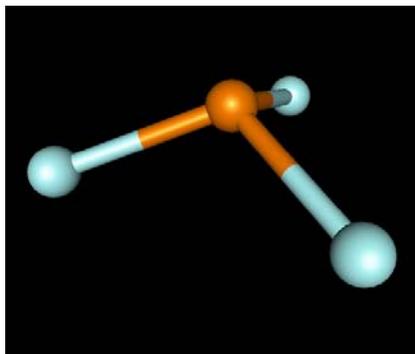


$d(\text{P}-\text{Cl}) = 199 \text{ пм}$

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

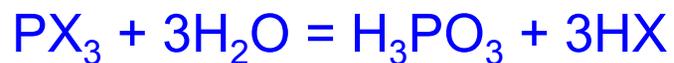
Свойства галогенидов P(III)

	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

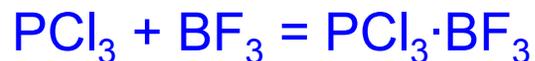


PF_3 – очень сильный яд

PCl_3 , PBr_3 , PI_3 гигроскопичны



Проявляют донорные свойства:



Свойства галогенидов P(III)



Т.пл., °C

-152

-74

-40.5

61 (разл)

Т.к

Цв

E(F

кД

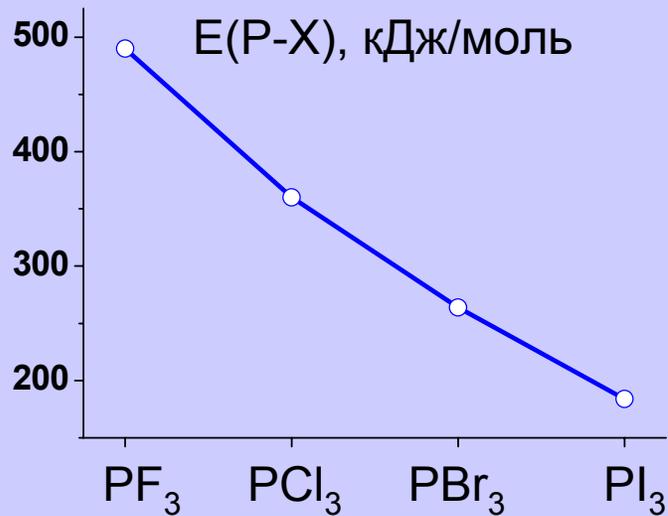
d(F

∠(°

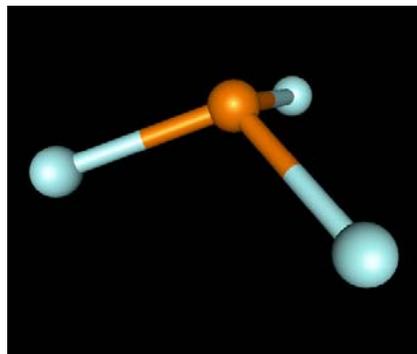
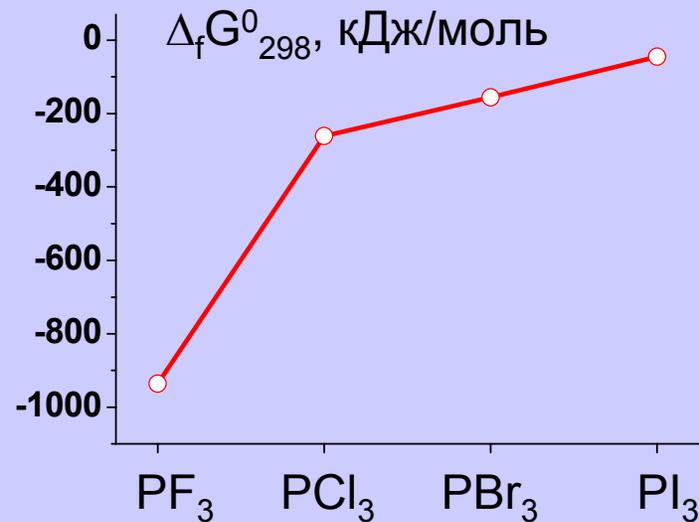
Δ_fG

кДж/моль

E(P-X), кДж/моль

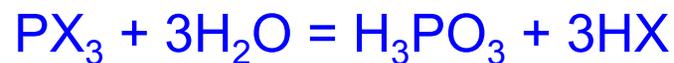


Δ_fG⁰₂₉₈, кДж/моль

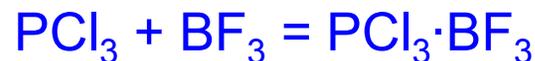


PF_3 – очень сильный яд

PCl_3 , PBr_3 , PI_3 гигроскопичны

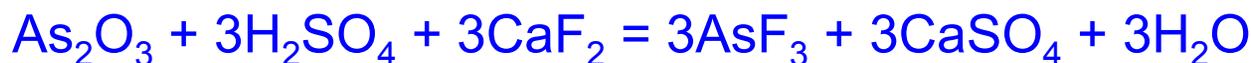


Проявляют донорные свойства:

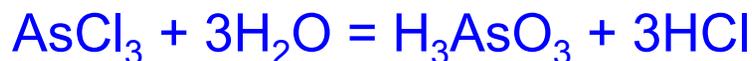
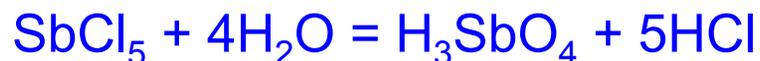


Свойства галогенидов As, Sb, Bi

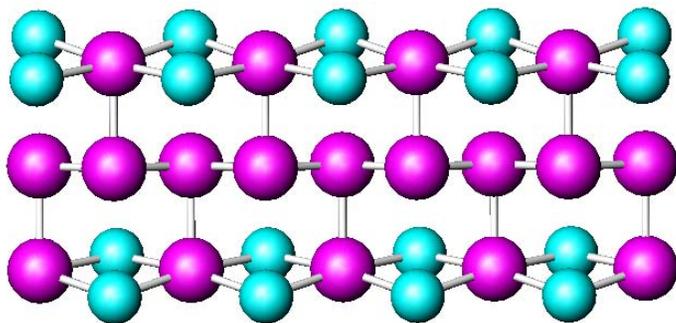
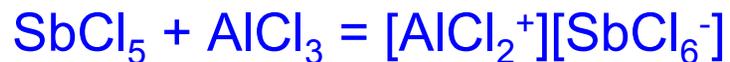
1. Все галогениды, кроме AsF_3 , SbF_3 , SbCl_3 , Bi_4Br_4 , получают
прямым синтезом



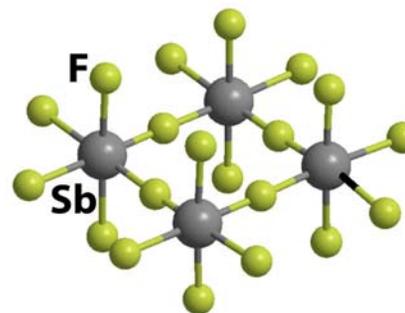
2. Все галогениды, кроме Bi_4Br_4 , Bi_4I_4 , BiI_3 , гигроскопичны



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

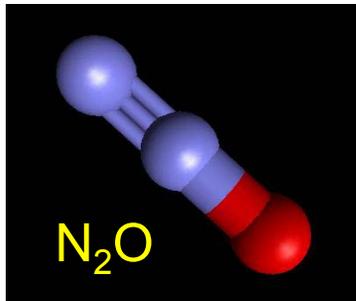


«веселящий газ»

250°C

} получение

поддерживает горение

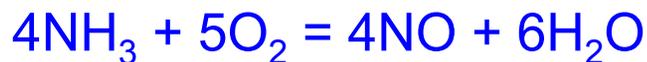


Линейная молекула

$d(N-N) = 113 \text{ пм}$

$d(N-O) = 119 \text{ пм}$

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



1000°C, кат. (пром. получение)



} в лаборатории

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 !

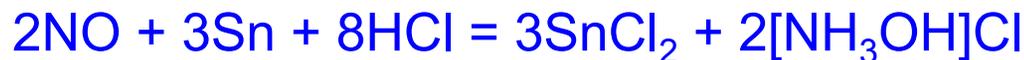


4. NO не растворяется в воде, не реагирует с кислотами и щелочами



} при н.у.

5. NO – слабый окислитель, слабый восстановитель



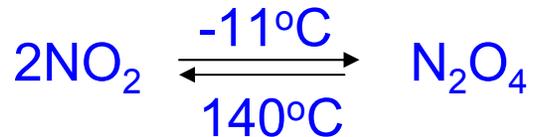
Оксиды азота

6. Азотистый ангидрид, оксид азота (III) N_2O_3

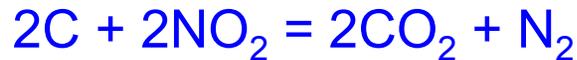
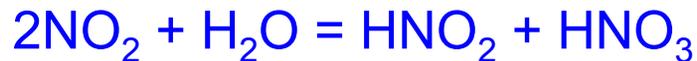


ангидрид

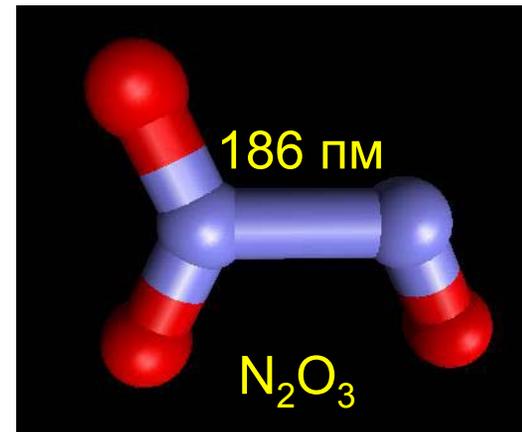
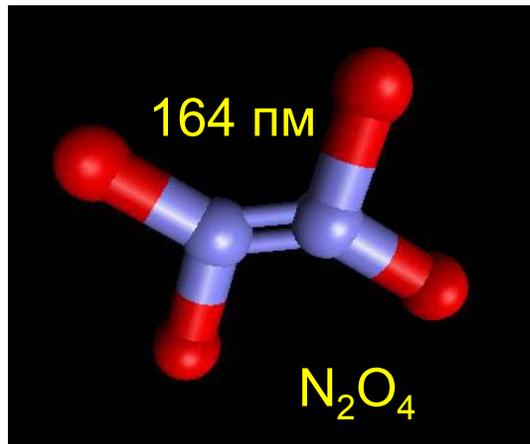
7. Оксиды азота (IV) NO_2 и N_2O_4



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

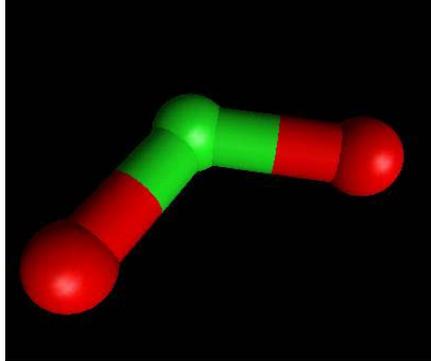


поддерживает горение

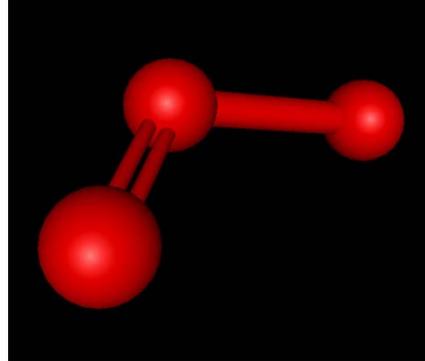


Оксиды азота

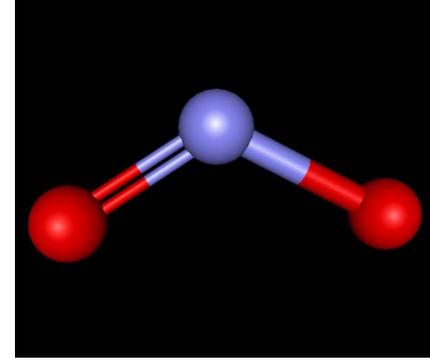
8. Димеризация NO₂



1 неспаренный e⁻
на разрыхляющей
орбитали

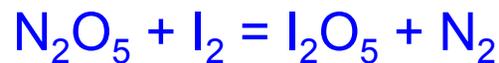
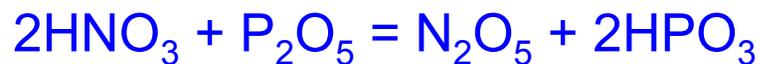


нет неспаренных e⁻



1 неспаренный e⁻
на связывающей
орбитали

9. Азотный ангидрид, оксид азота (V) N₂O₅



получение

окислитель

взрывоопасен !

Кислородные кислоты азота



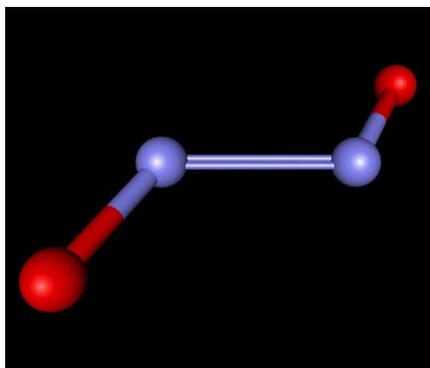
азотноватистая



Бесцветное твердое
вещество

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

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

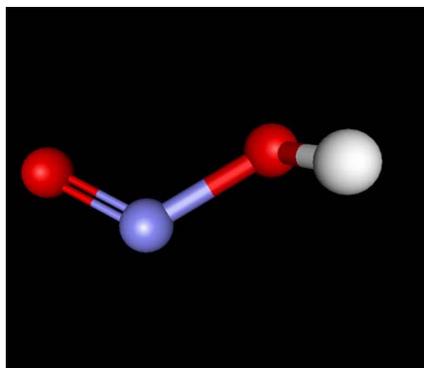


азотистая



существует только
в растворе

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

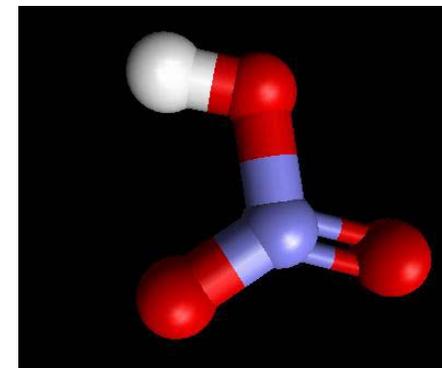


азотная



бесцветная жидкость

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



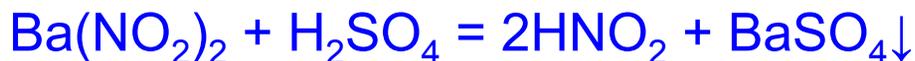
Увеличение силы кислот

Кислородные кислоты азота

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



2. Получение HNO_2



3. 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 , Ta , Hf , Re , 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



p, t°, кат.



6. Нитраты

растворимы в воде, разлагаются при нагревании



окислители в кислой среде и в расплаве



Диаграмма Фроста для азота

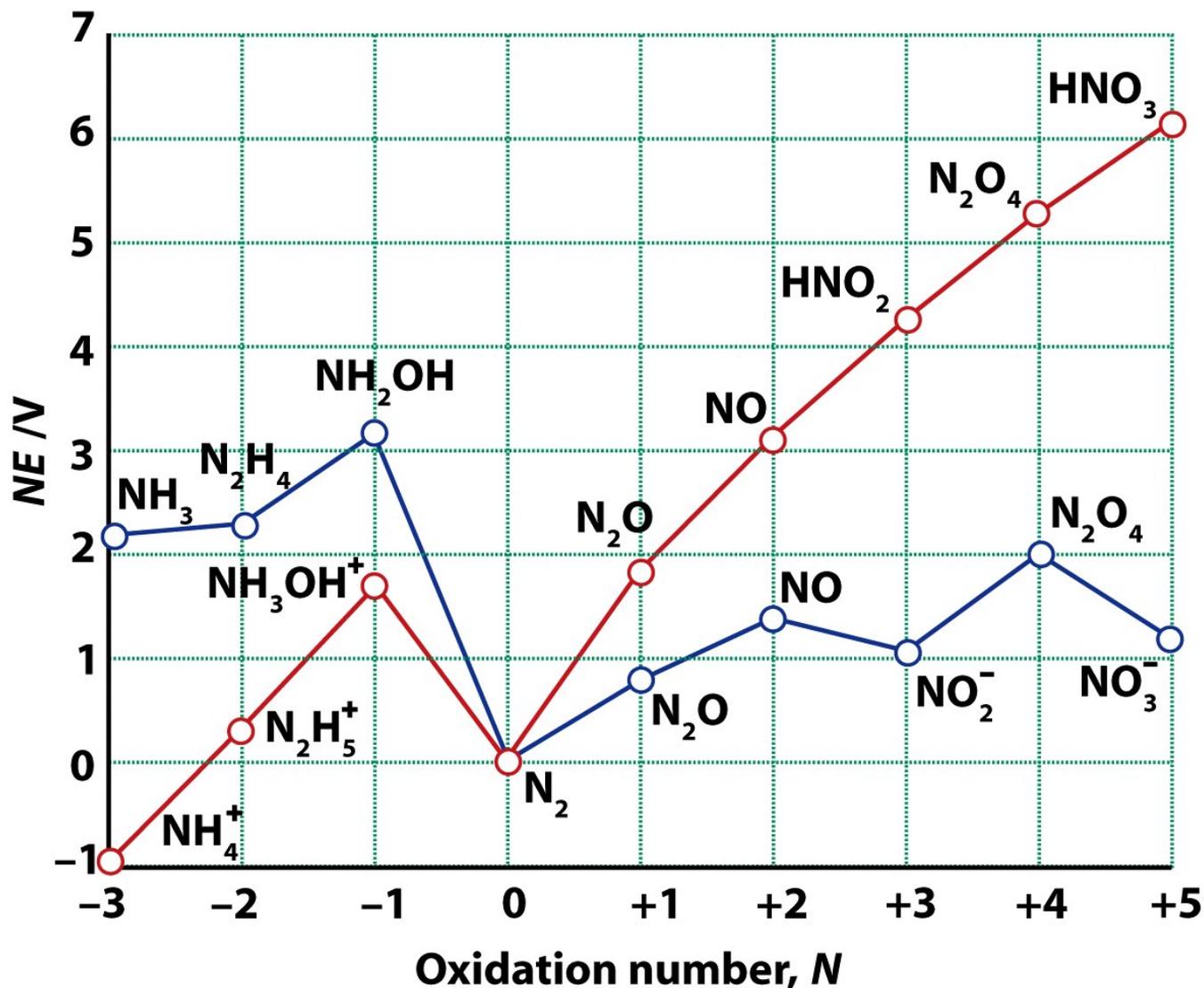


Figure 5-5

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

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

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

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

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

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

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



4. В щелочной среде NO и N₂O₄ сопропорционируют



Оксиды P, As, Sb, Bi



т.пл. 24°C

т.кип. 155°C

бесцветный

кислотный



т.субл. 205°C

бесцветный

амфотерный



т.пл. 656°C

бесцветный

амфотерный



т.пл. 820°C

желтый

основный



т.субл. 360°C

бесцветный

кислотный



т.разл. 250°C

бесцветный

кислотный



т.разл. 920°C

бесцветный

кислотный



т.разл. ~100°C

коричневый

кислотный

Также известны:



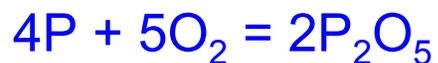
Оксиды фосфора

1. P_2O_3



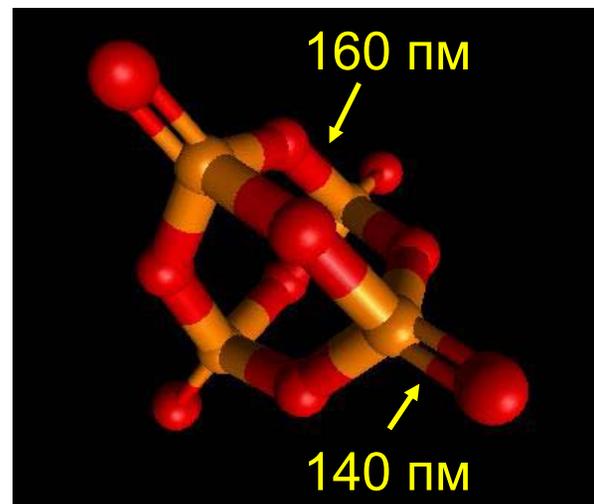
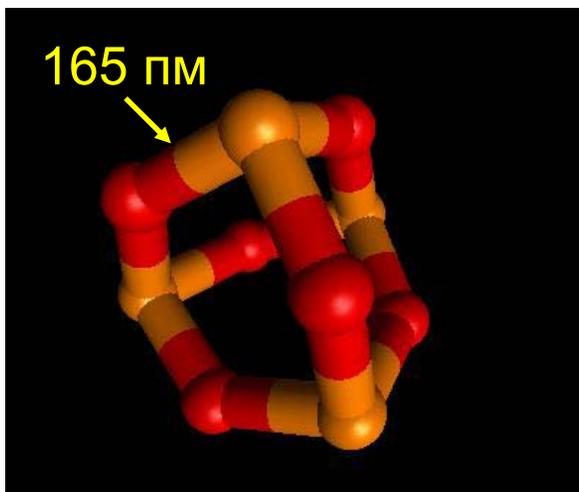
ангидрид

2. P_2O_5



ангидрид

сильнейшее водоотнимающее средство

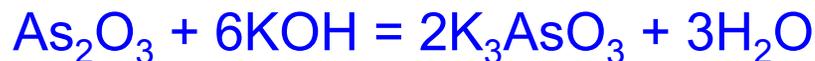


Оксиды As, Sb, Bi

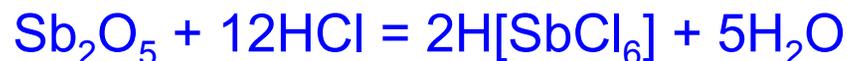
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме As_2O_5 , плохо растворимы в воде



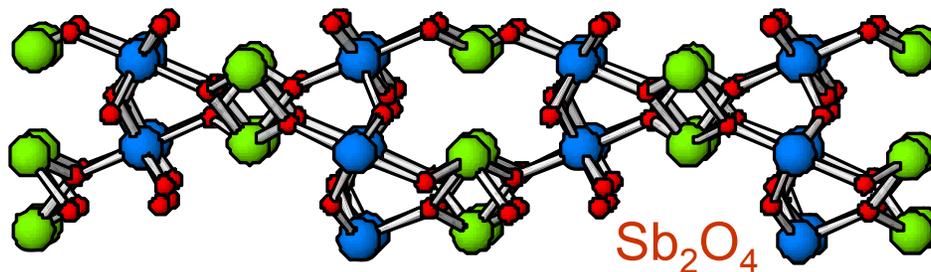
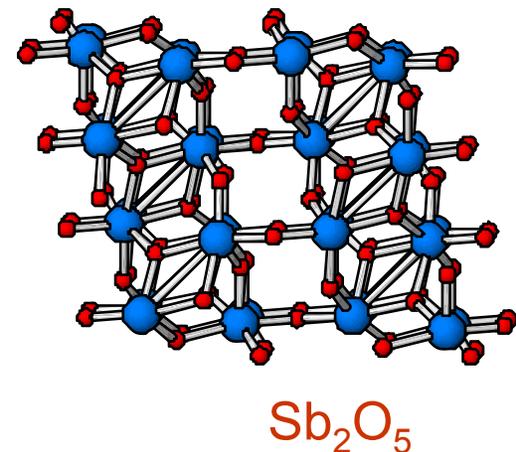
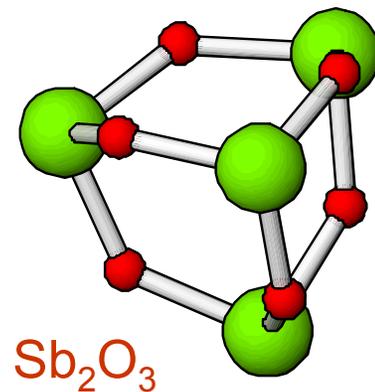
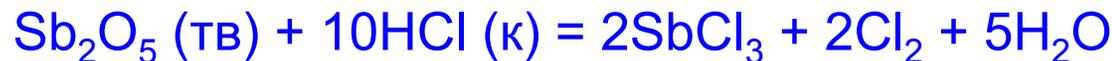
3. Все оксиды, кроме Bi_2O_3 , растворимы в щелочах



4. Все оксиды, кроме As_2O_5 , растворимы в кислотах



5. As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 – сильные окислители



Кислородные кислоты фосфора



с.о. +1

фосфорноватистая
гипофосфиты



с.о. +3

фосфористая
фосфиты



с.о. +4

фосфорноватая
фосфонаты



с.о. +5

фосфорная
фосфаты



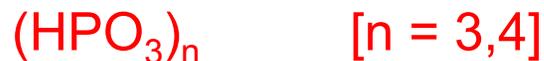
с.о. +5

пирофосфорная
пирофосфаты



с.о. +5

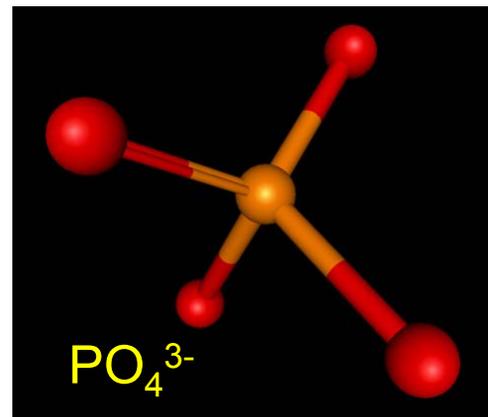
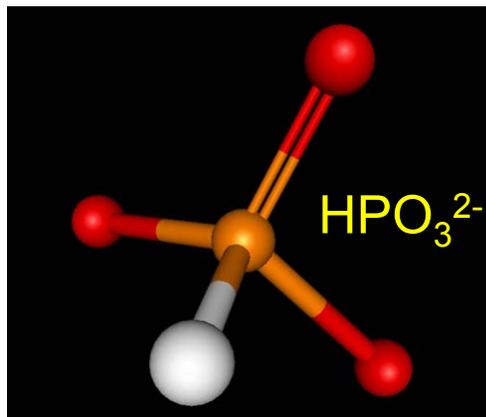
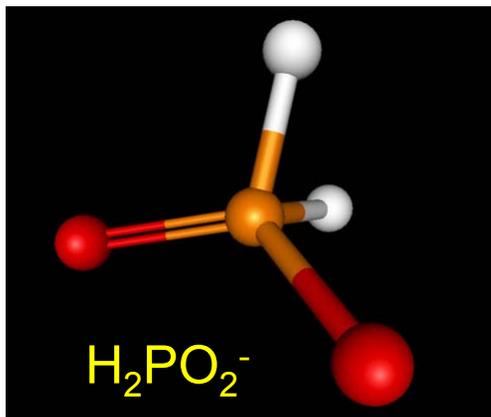
трифосфорная
трифосфаты



с.о. +5

метафосфорная
полифосфаты

Кислородные кислоты фосфора



Увеличение числа связей P-H

Уменьшение числа групп OH

Увеличение силы кислот

$\text{pK}_a = 1.24$

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

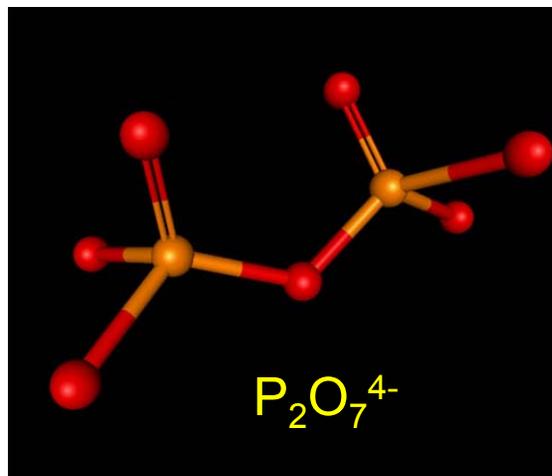
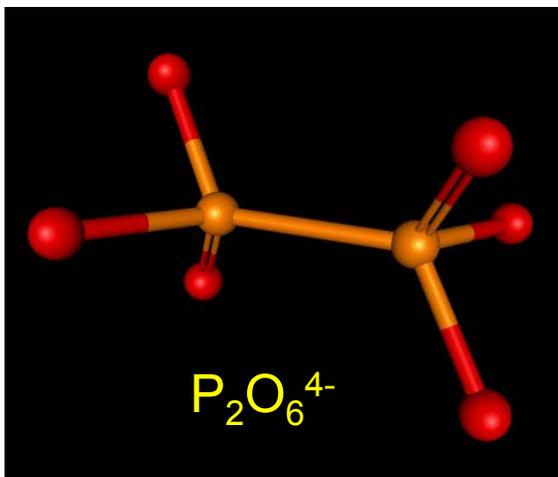
$\text{pK}_{a_2} = 6.59$

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

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

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

Кислородные кислоты фосфора



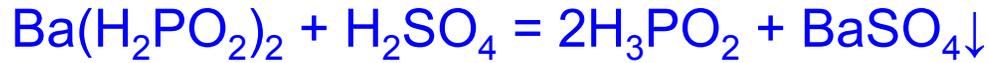
Увеличение силы кислот

$\text{pK}_{\text{a}1} = 2.2$
 $\text{pK}_{\text{a}2} = 2.8$
 $\text{pK}_{\text{a}3} = 7.0$
 $\text{pK}_{\text{a}4} = 10.0$

$\text{pK}_{\text{a}1} = 0.85$
 $\text{pK}_{\text{a}2} = 1.49$
 $\text{pK}_{\text{a}3} = 5.77$
 $\text{pK}_{\text{a}4} = 8.32$

Кислородные кислоты фосфора

1. Фосфорноватистая кислота H_3PO_2



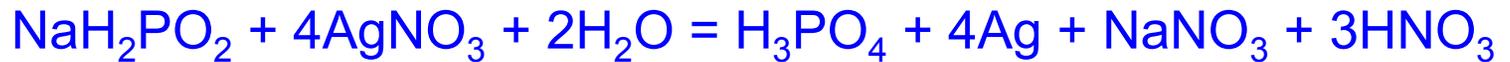
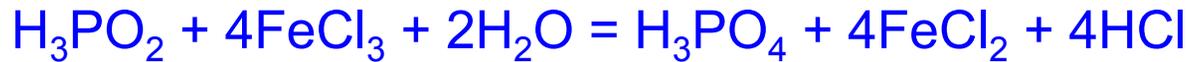
получение



(t°)

диспропорционирование

Сильный восстановитель



2. Фосфористая кислота H_3PO_3



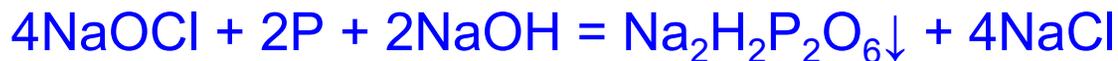
(t°)

диспропорционирование

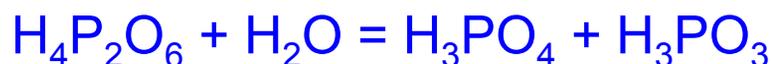
Восстановитель



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



все соли плохо растворимы !



25°C

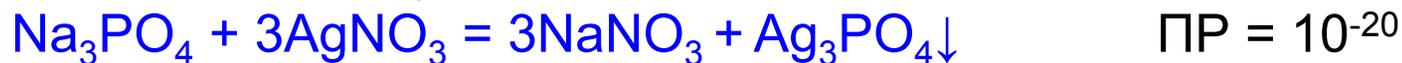
Кислородные кислоты фосфора

4. Фосфорная кислота H_3PO_4

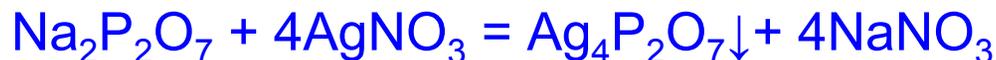
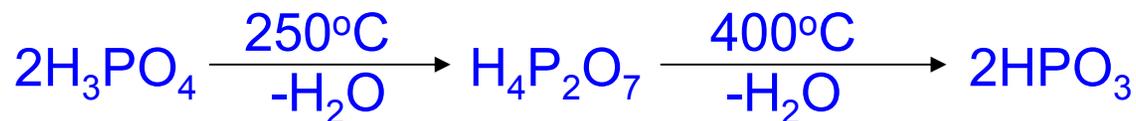
не окислитель, не разлагается

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

H_2PO_4^-
 HPO_4^{2-}
 PO_4^{3-} } все соли растворимы
растворимы только
соли ЩМ, кроме Li



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



Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi



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



гидроксид
сурьмы (III)



гидроксид
висмута (III)



мышьяковая
кислота
 $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.25$
 $\text{pK}_{\text{a}2} = 6.77$
 $\text{pK}_{\text{a}3} = 11.60$



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

—

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

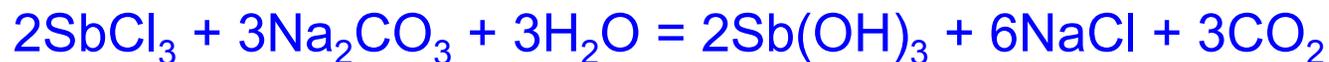
Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

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

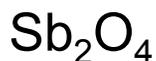
$$E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = +0.56 \text{ B}$$

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

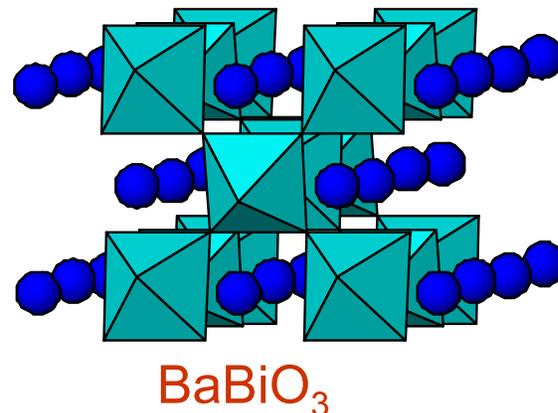
3. Только H_3AsO_4 можно получить из ангидрида



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

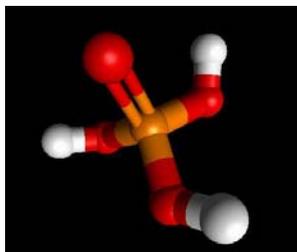


5. Полимеризация H_3AsO_4



Сравнение кислородных кислот

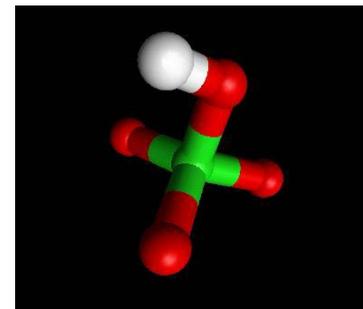
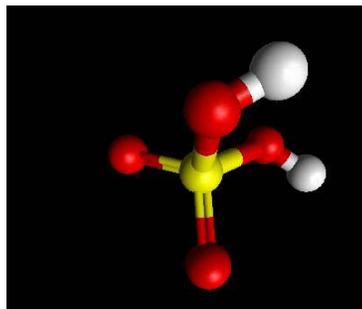
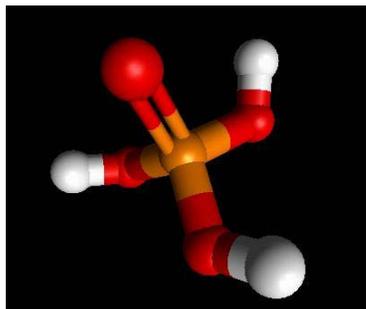
Сравнение
в группе:



Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

Сравнение в периоде:



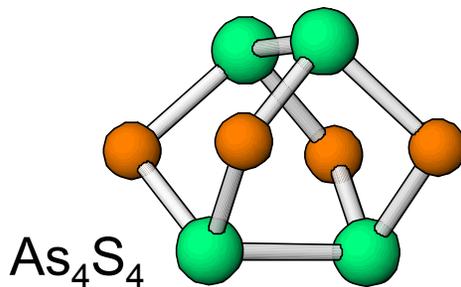
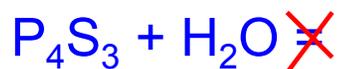
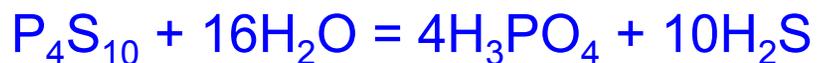
Увеличение силы кислот

Усиление окислительной способности

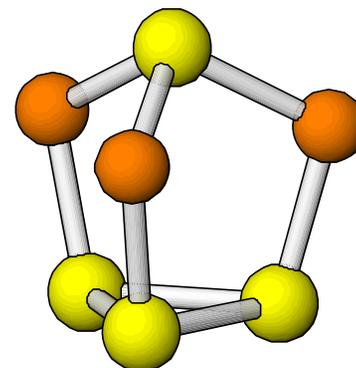
Сульфиды P, As, Sb, Bi

+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



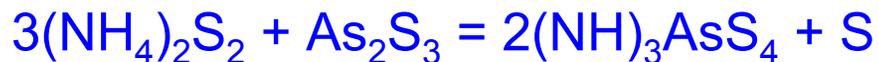
реальгар



P_4S_3

Сульфиды P, As, Sb, Bi

1. Все сульфиды фосфора растворимы в CS_2
2. Нагревание сульфидов фосфора приводит к отщеплению S до образования P_4S_3
3. Сульфиды **As**, **Sb**, а также P_4S_{10} растворяются в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$

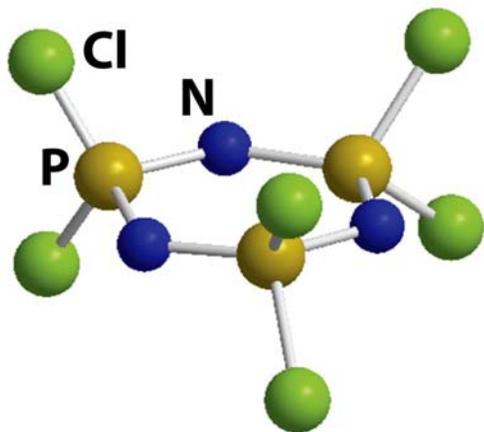


4. Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием HNO_3 (конц)



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

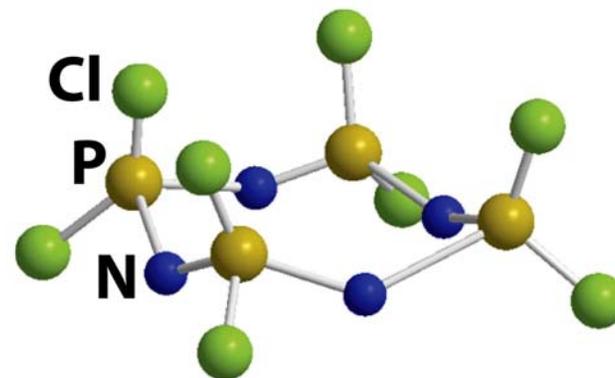
Фосфазены



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

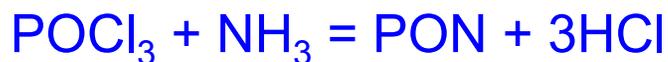
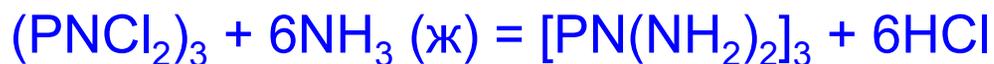
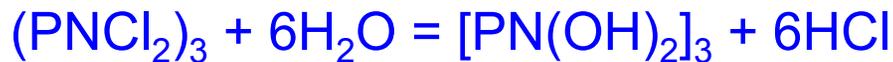
Structure 14-25
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

π-СВЯЗЬ
ароматичность

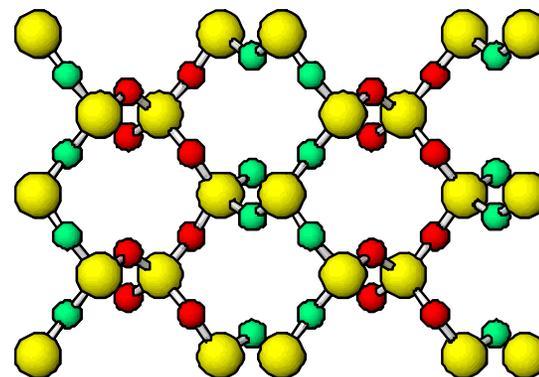


26 $(\text{Cl}_2\text{PN})_4$

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



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 $Bi > N > Sb = As > P$.