



Элементы 15й группы: пниктогены

Неорганическая химия, 1 курс, 2024/2025

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								

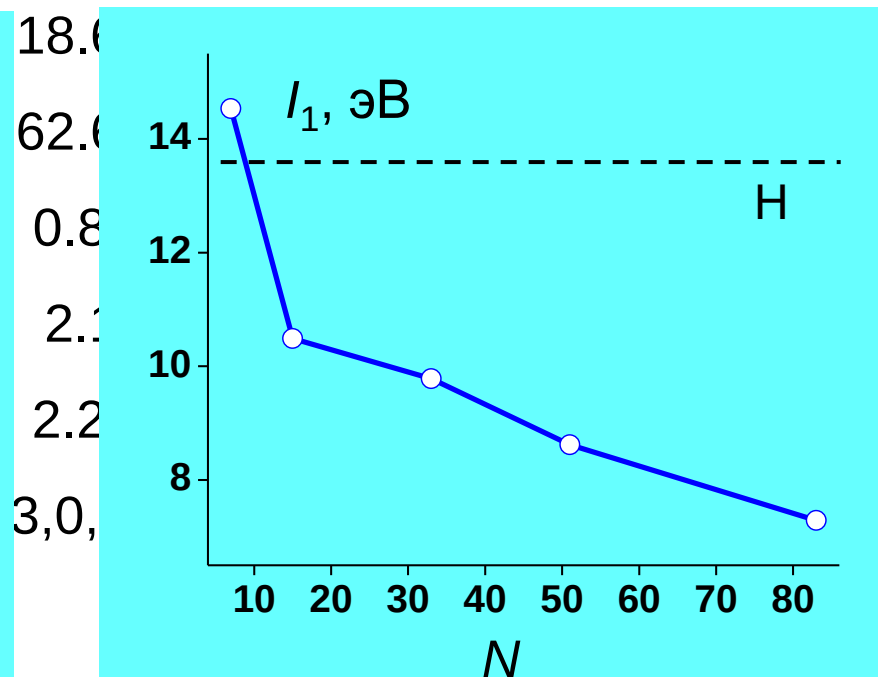
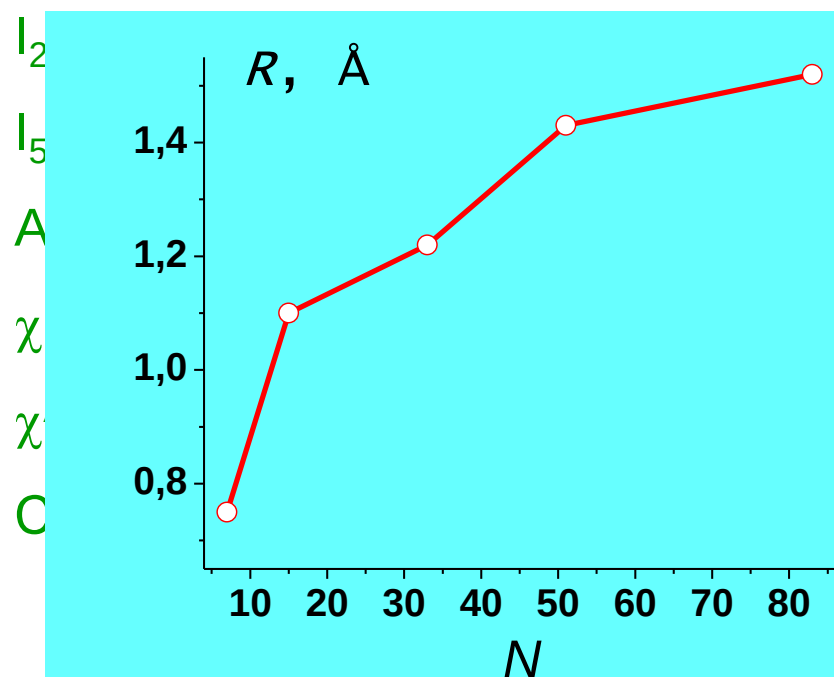
N – азот, **P** – фосфор, **As** – мышьяк, **Sb** – сурьма, **Bi** – висмут

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

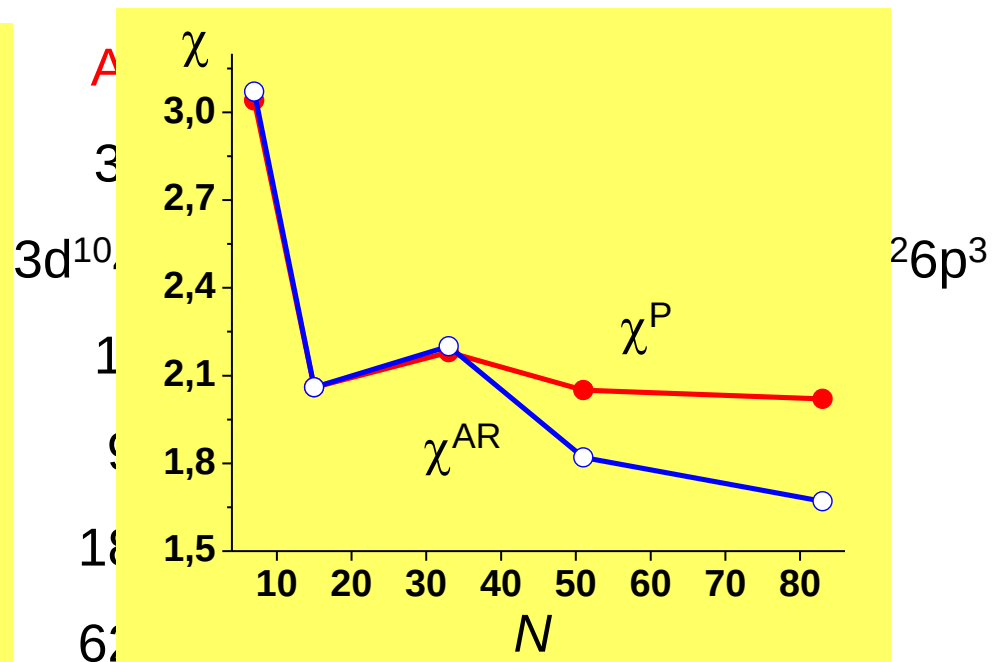
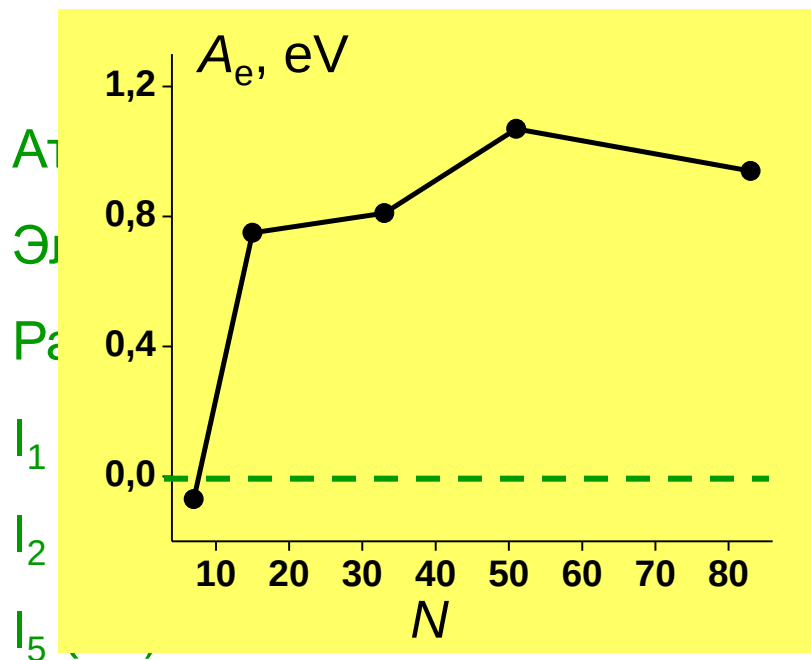
	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
I_1 (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29



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)

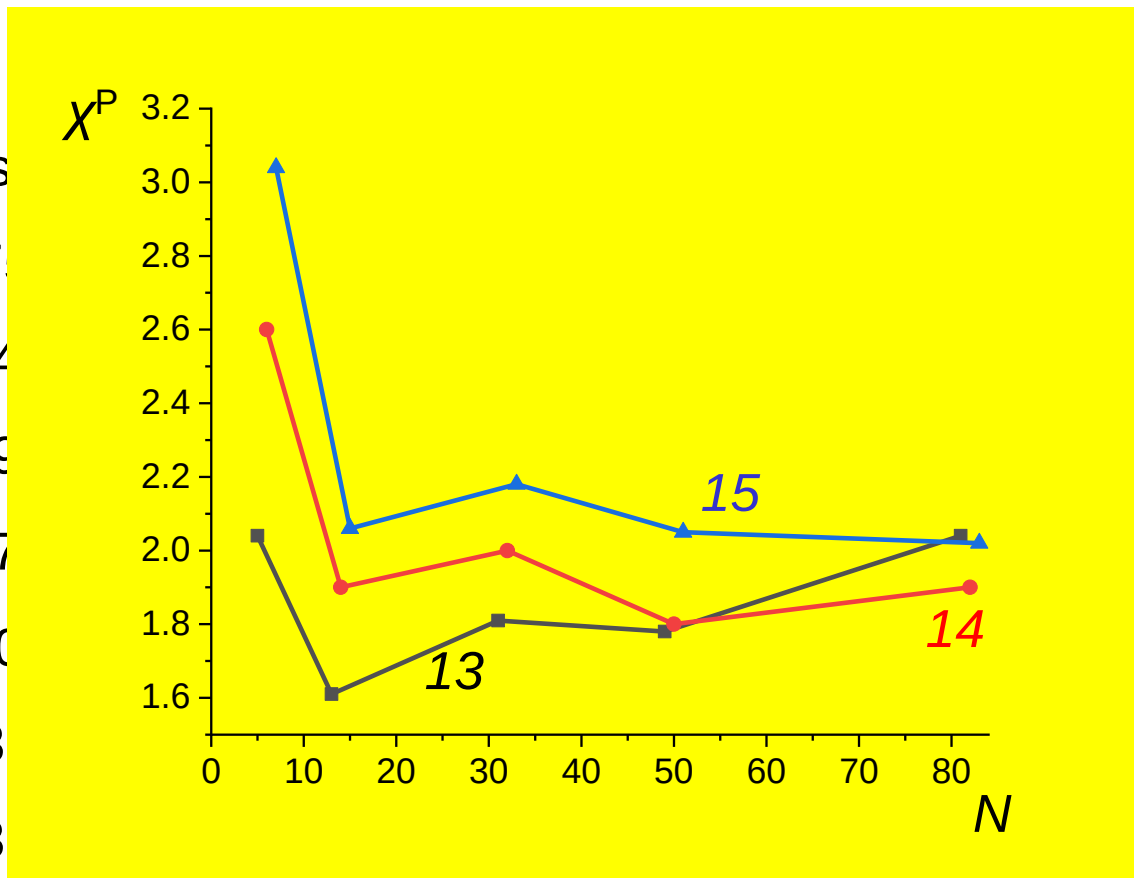
Свойства элементов



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 элементов

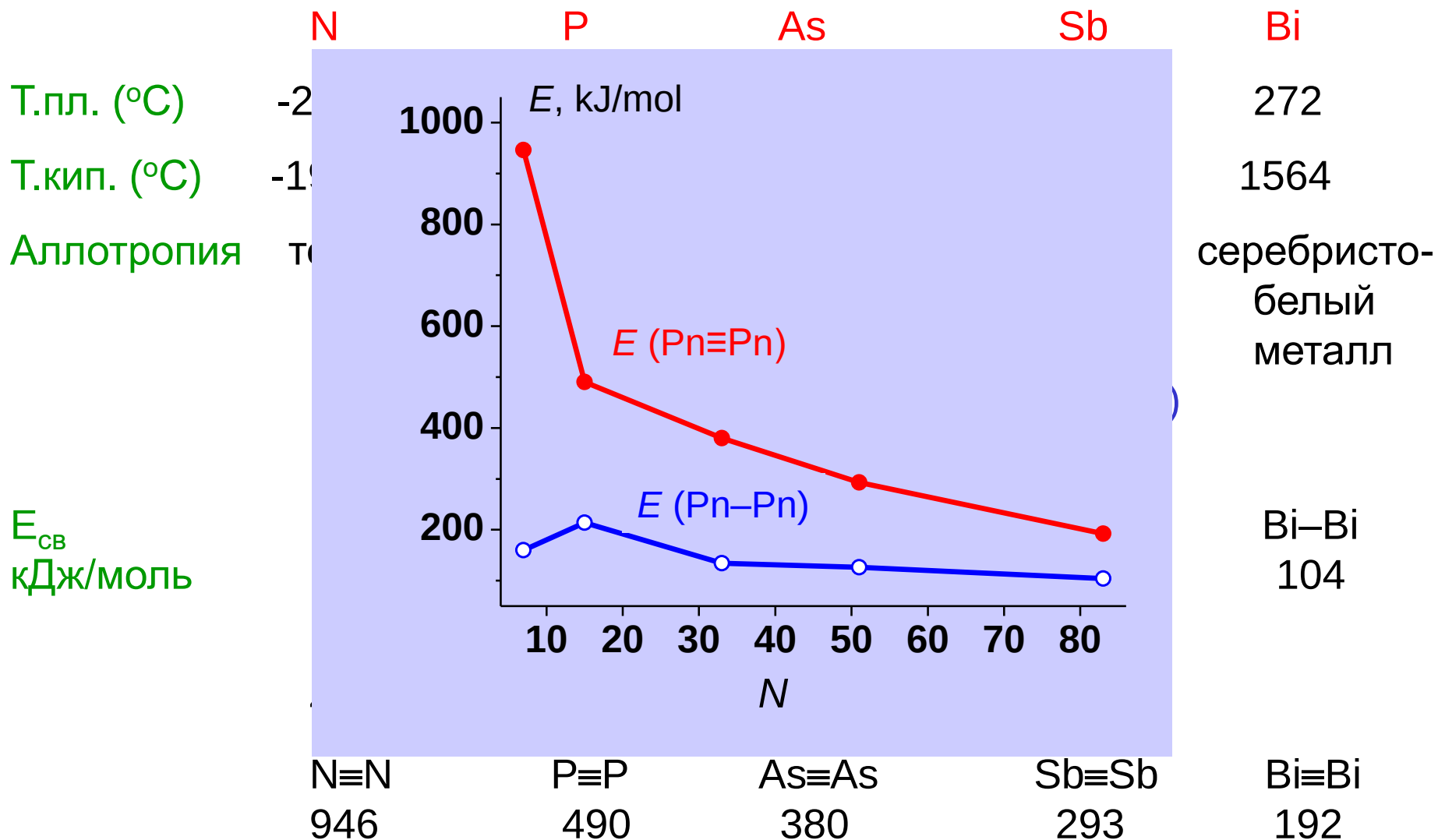
	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$5d^{10} 6s^2 6p^3$
Радиус (пм)	73	110	121	140	152
I_1 (эВ)	14.51	10.49	9.77	9.74	7.29
I_2 (эВ)	29.60	22.01	20.81	16.69	16.69
I_5 (эВ)	97.86	56.48	56.00	56.00	56.00
A_e (эВ)	-0.00	0.94	0.94	0.94	0.94
χ^P	3.04	2.06	2.00	2.02	2.02
χ^{AR}	3.04	1.67	1.67	1.67	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
E _{св} кДж/моль	N—N 160	P—P 214	As—As 134	Sb—Sb 126	Bi—Bi 104
	N=N 432				
	N≡N 946	P≡P 490	As≡As 380	Sb≡Sb 293	Bi≡Bi 192

Свойства простых веществ



Молекулярный азот

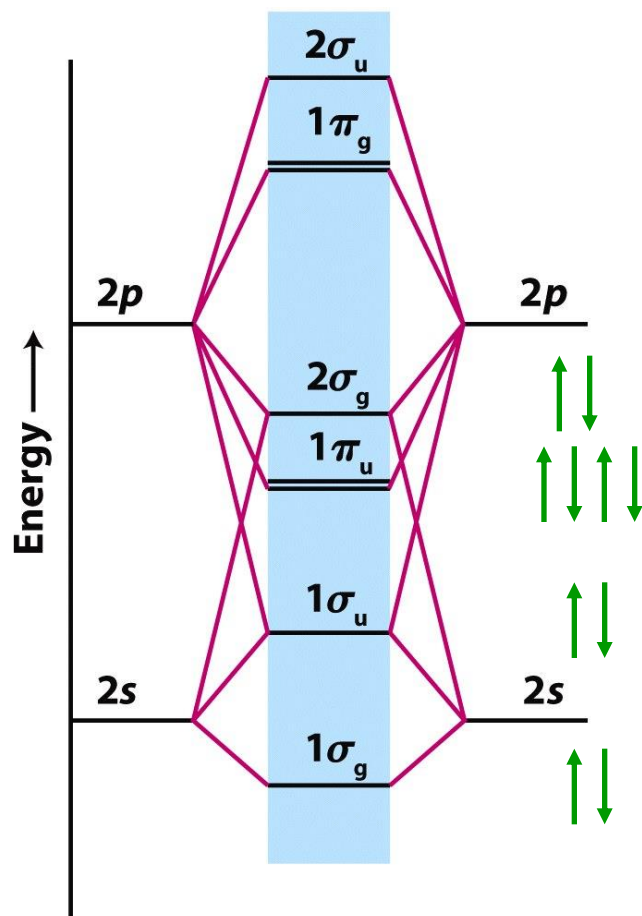
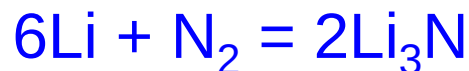


Figure 2-18
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

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



Реакции молекулярного азота

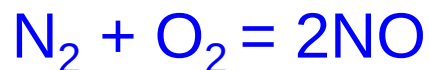
1. С металлами при нагревании



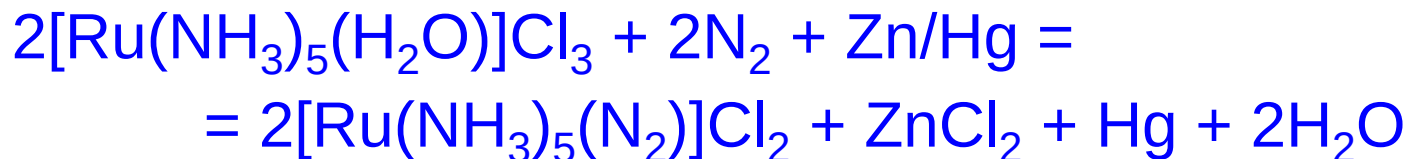
2. С H_2 на катализаторе



3. С O_2 в электрическом разряде



4. С комплексами переходных металлов



Получение и применение азота

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

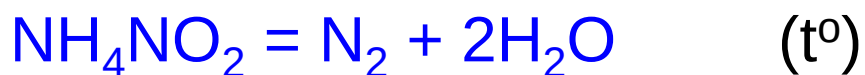
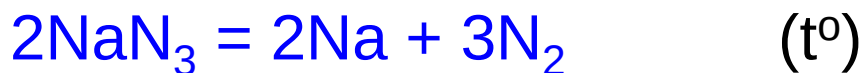
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

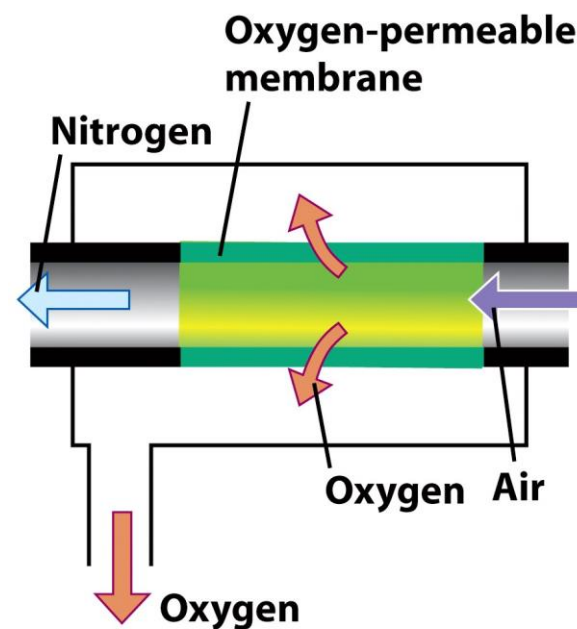


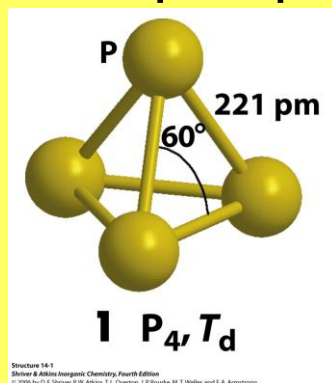
Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic
© 2006 by D. F. Shriver, P. W.



Аллотропия фосфора

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

Белый фосфор

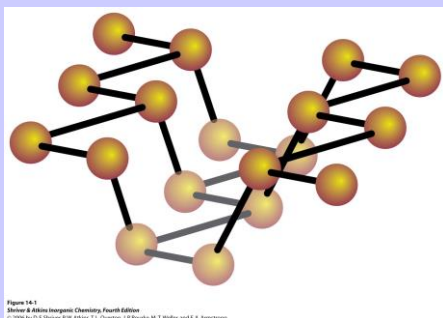


$d(P-P) =$
219-223 пм

Фосфор Гитторфа (фиолетовый)

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

Черный фосфор



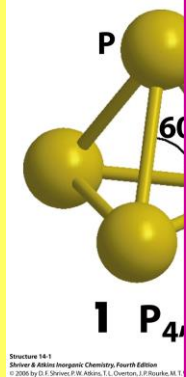
Красный фосфор
неупорядоченный вариант
фосфора Гитторфа

Фосфор
высокого давления
(кубический, ромбоэдрический)

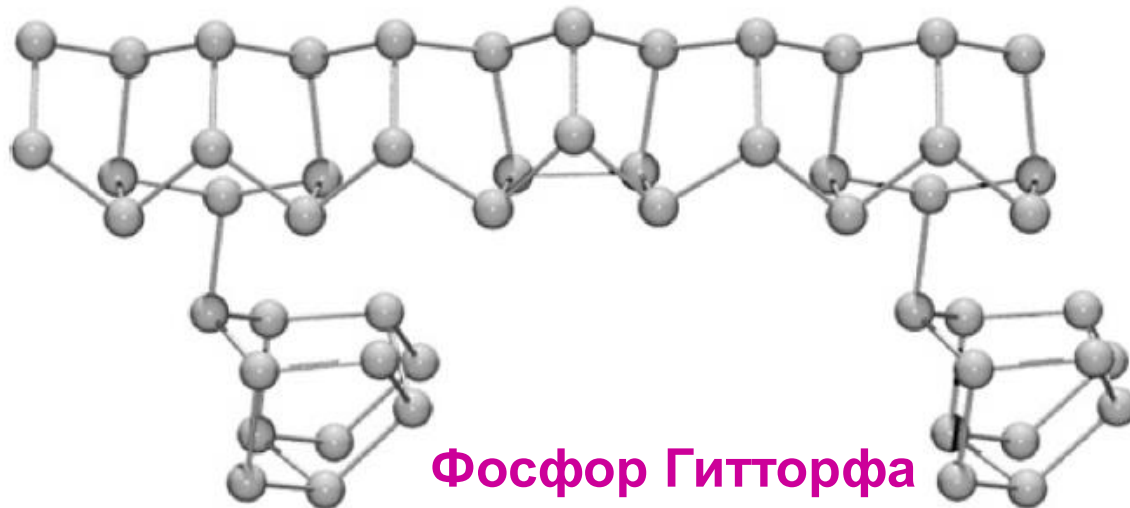
Аллотропия фосфора

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

Белый фосфор



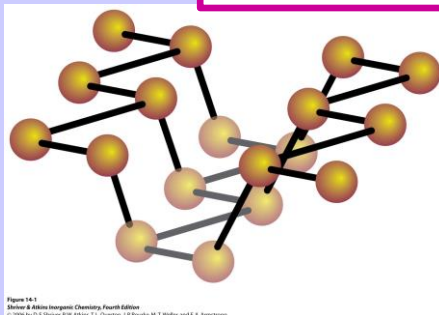
Фосфор Гитторфа



й)
структура:
в слои

сфор
й вариант
торфа

Черный



Фосфор
высокого давления
(кубический, ромбоэдрический)

Свойства аллотропов фосфора

Белый фосфор

Белое воскообразное
вещество

$d=1.83 \text{ г/см}^3$

очень мягкий

Летуч, люминофор,
самовозгорается
при 25°C

Растворим в CS_2 ,
 PCl_3 , C_6H_6 , THF, SO_2

Реагирует с OH^- ,
легко окисляется

Очень токсичен

Существует в
виде P_4

Красный фосфор

красное вещество

$d\approx 2.3 \text{ г/см}^3$

не летуч, само-
возгорается при 260°C

растворим в Hg

окисляется сильными
окислителями

мало токсичен

возгоняется с
образованием P

Черный фосфор

черные кристаллы
полупроводник

$d=2.69 \text{ г/см}^3$

твердый, хрупкий

не летуч, не горит

растворитель
неизвестен

окисляется сильными
окислителями

нетоксичен

стабилен
термодинамически

Свойства аллотропов фосфора

Белый фосфор

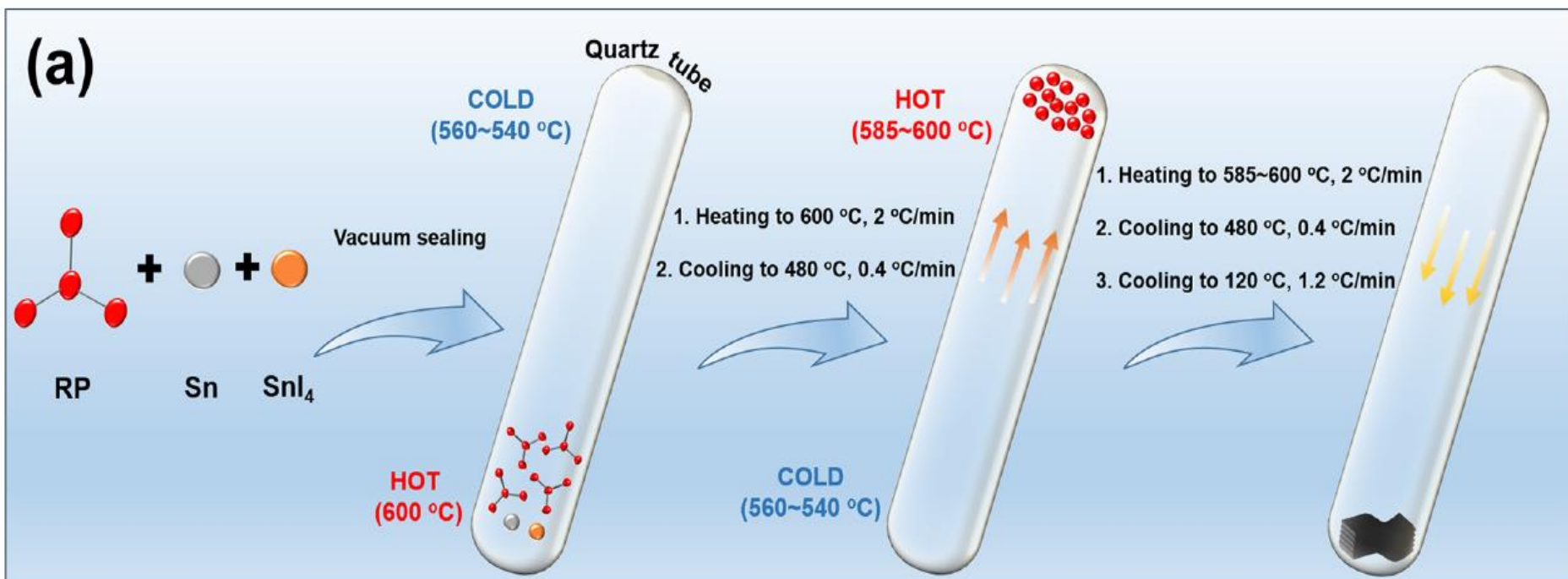
Белое воскообразное
вещество

Красный фосфор

красное вещество

Черный фосфор

черные кристаллы
полупроводник



ОЧЕНЬ ТОКСИЧЕН

МАЛО ТОКСИЧЕН

НЕТОКСИЧЕН

Существует в
виде P_4

возгоняется с
образованием P

стабилен
термодинамически

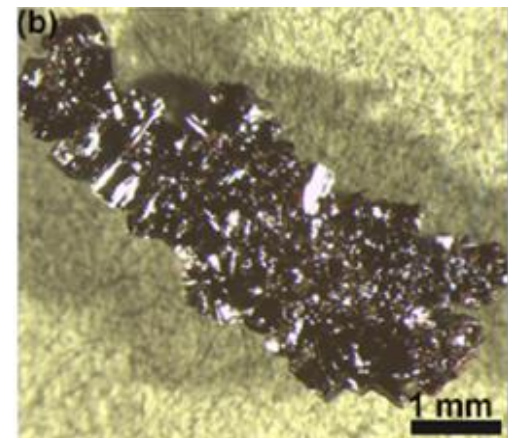
Свойства аллотропов фосфора

1. P_4 – термодинамически стандартное состояние (по определению)



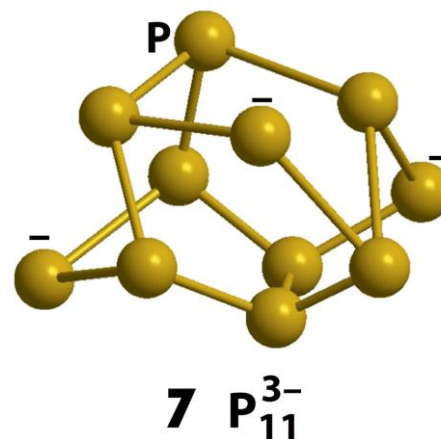
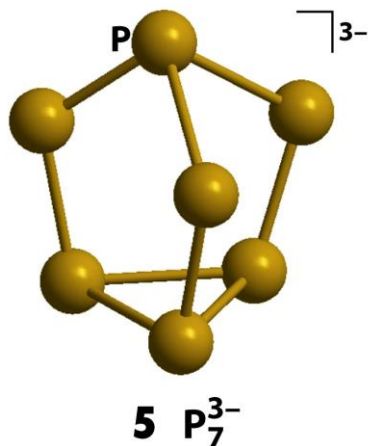
2. Черный фосфор химически инертен

3. Красный фосфор окисляется в разных условиях



Свойства аллотропов фосфора

4. Белый фосфор очень реакционноспособен



Получение и применение фосфора

Основные минералы фосфора:

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



Апатиты

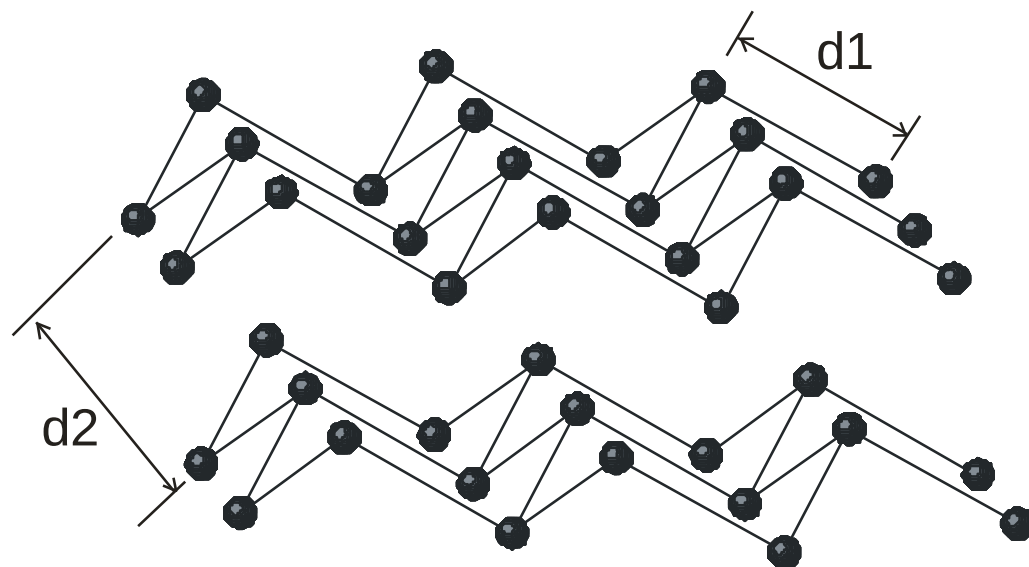


Важнейшие статьи применения:

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



Строение As, Sb, Bi



Фрагмент
кристаллической
структуры серого
мышьяка

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

Чем меньше d_2/d_1 ,
тем сильнее стремление к металлическим свойствам

Свойства As, Sb, Bi

1. Горение на воздухе



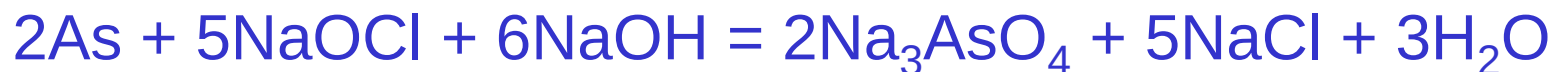
2. Реакции с кислотами-окислителями



3. Реакции с галогенами



4. Реакция Марша (только As)

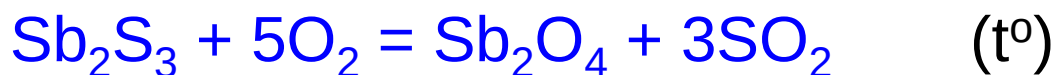


Получение и применение As, Sb, Bi

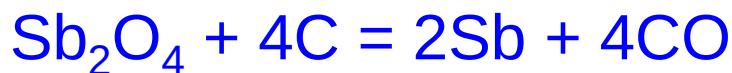
Сульфидные минералы:

As_4S_4 реальгар, FeAsS арсенопирит, Sb_2S_3 сурьмяный блеск, Bi_2S_3 висмутовый блеск, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ тетрадимит

1. Обжиг сульфидов



2. Восстановление



3. Применение

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

Гидриды пниктогенов

NH₃
N₂H₄

PH₃
P₂H₄
P₄H₂

AsH₃
As₂H₄

SbH₃

BiH₃

N₃H

NH₃

PH₃

AsH₃

SbH₃

BiH₃

аммиак

фосфин

арсин

стибин

висмутин

Т.пл., °C

-77.8

-133.5

-116.3

-88

—

Т.кип., °C

-33.4

-87.5

-62.4

-18.4

≈17

Δ_fH⁰₂₉₈,
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

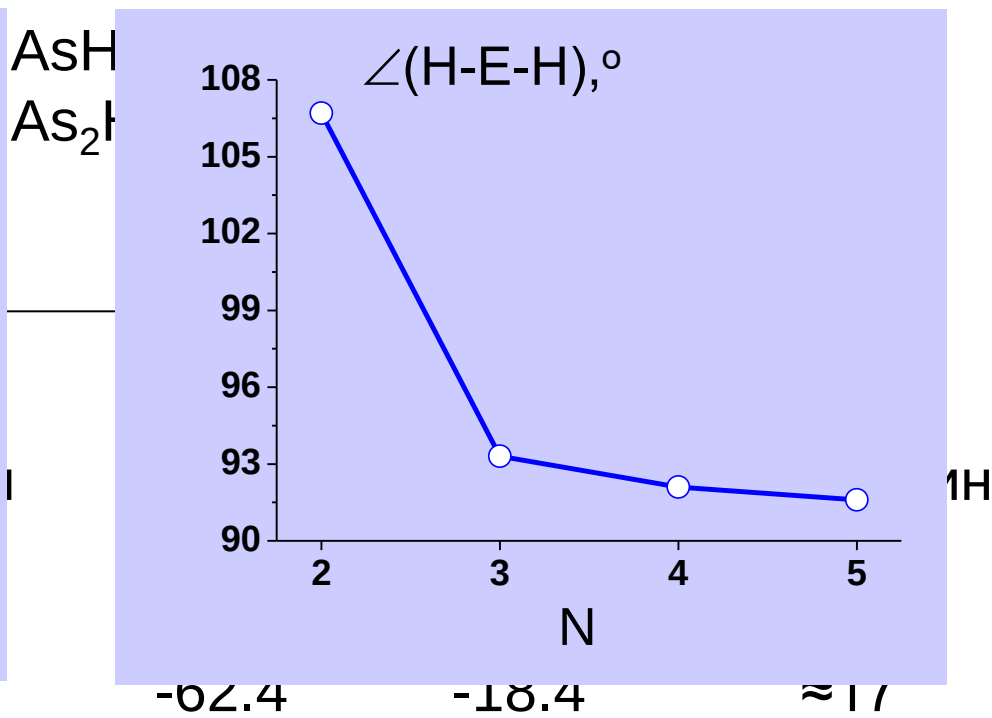
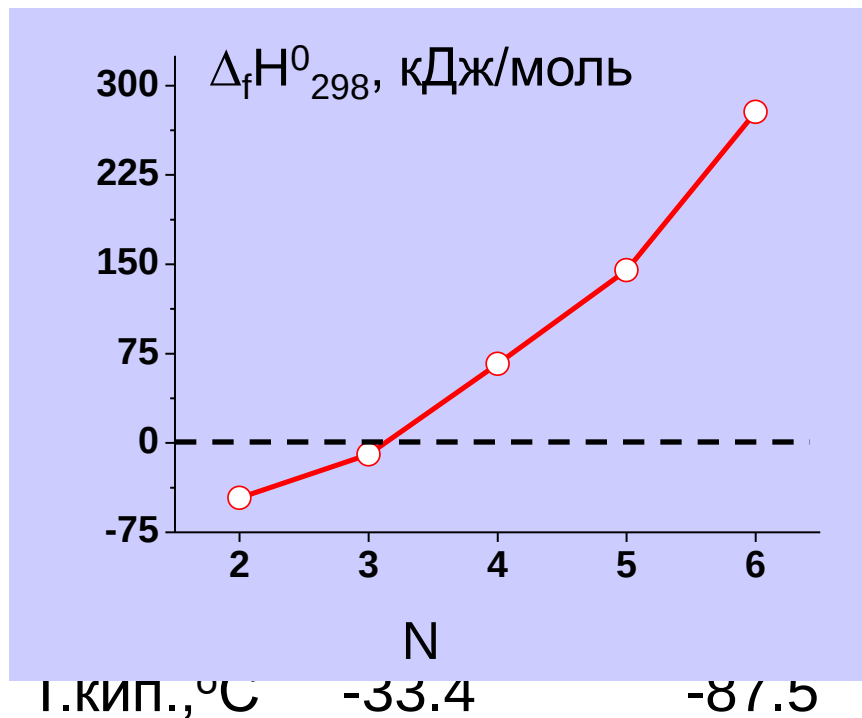
93.3

92.1

91.6

—

Гидриды пниктогенов



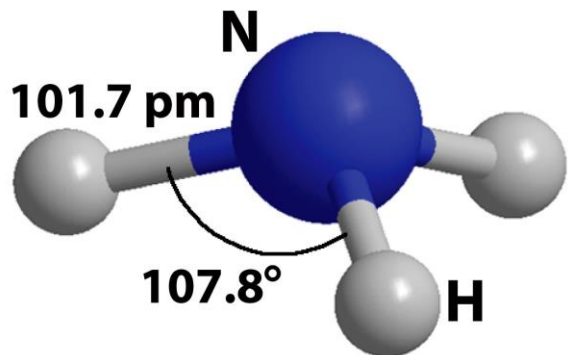
$\Delta_f H^0_{298},$ кДж/моль	-46.1	-9.6	66.4	145.1	277.8
-----------------------------------	-------	------	------	-------	-------

μ, D	1.47	0.57	0.20	0.12	—
-----------------	------	------	------	------	---

$d(\text{E-H}), \text{пм}$	101.7	142	151	170	—
----------------------------	-------	-----	-----	-----	---

$\angle(\text{H-E-H}), ^\circ$	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 $np(\text{Pn})$ и $1s(\text{H})$

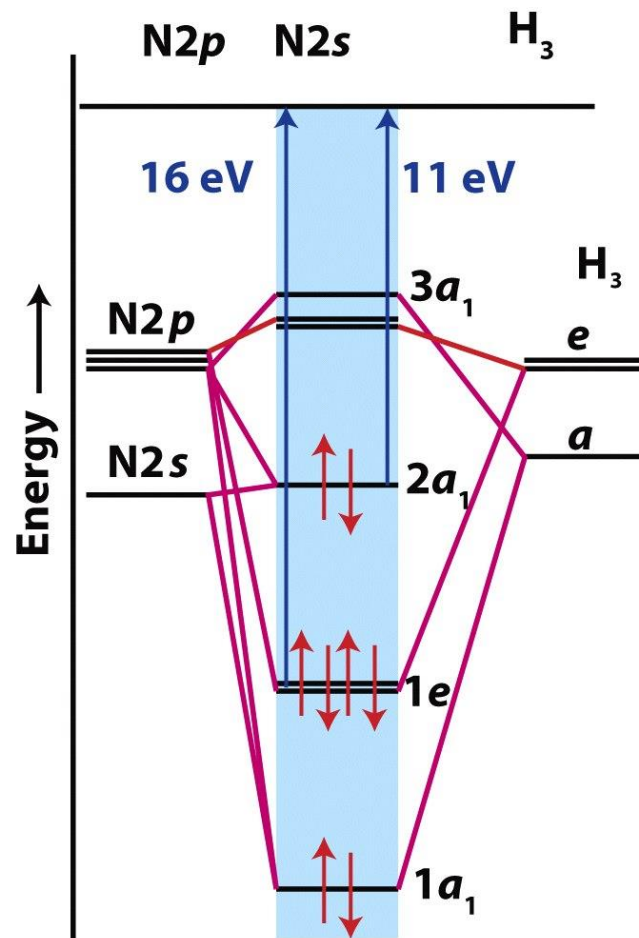
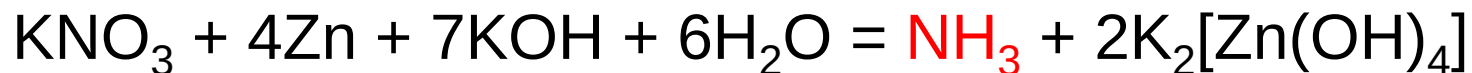
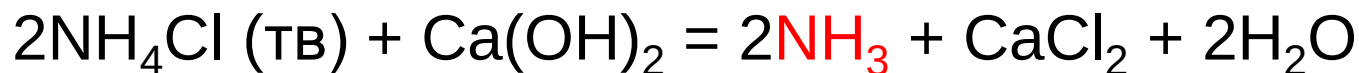


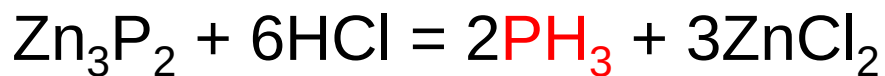
Figure 2-30
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Получение ЭН₃

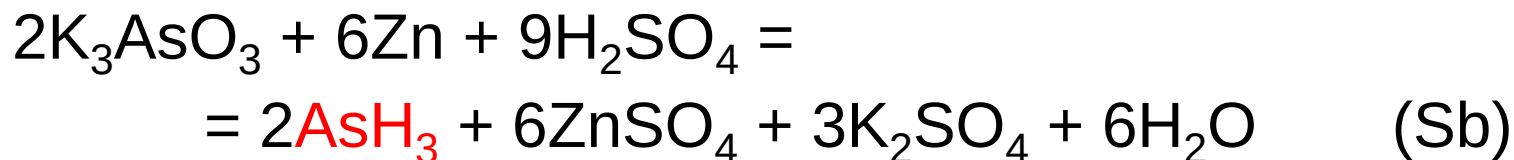
1. Получение NH₃



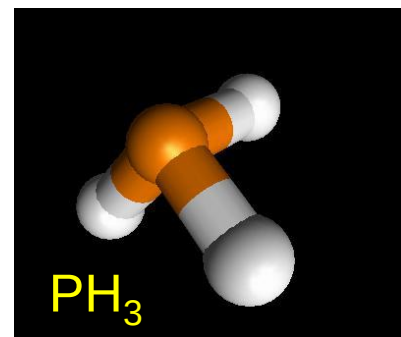
2. Получение PH₃



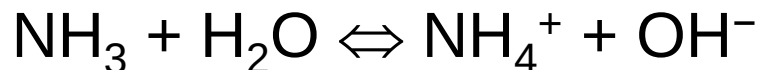
3. Получение AsH₃ и SbH₃



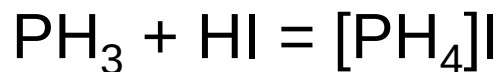
Свойства ЭН₃



1. Основания



$$\text{p}K_b = 4.75$$

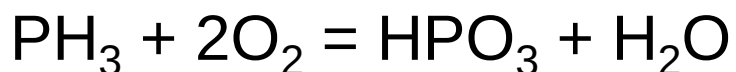


Уменьшение радиуса пниктогена

Увеличение степени sp^3 -гибридизации

Возрастание силы основания

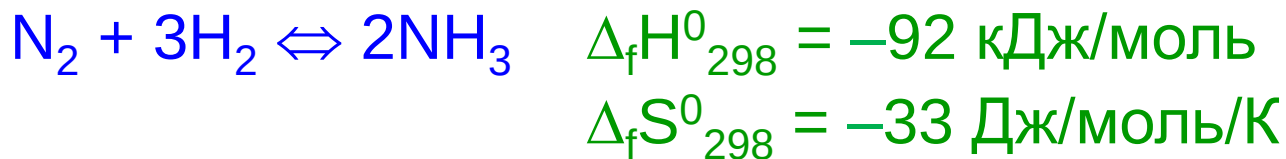
2. Окисление



(без горения!)

Получение и окисление аммиака

1. Процесс Боша-Хабера



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

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

Требования: оптимальный баланс скорость/выход

Условия:

$$P = 200 \text{ атм}$$

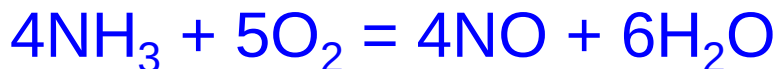
$$T = 450 \text{ }^\circ\text{C};$$



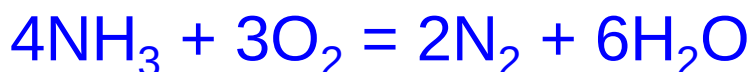
увеличение выхода

увеличение скорости

2. Направления окисления NH_3



кат. Pt/Rh (быстро)



без кат.



кат. Pt/Rh (медленно)

Выбор условий: **поток газов через катализатор**

Жидкий аммиак

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

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



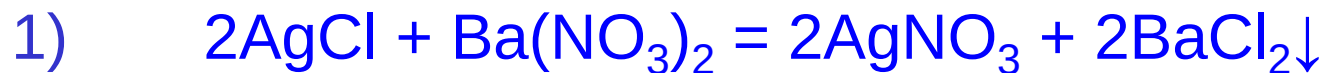
Меньшая способность растворять ионные соединения в случае отсутствия ионного взаимодействия, чем у воды

2. Растворение щелочных металлов



Жидкий аммиак

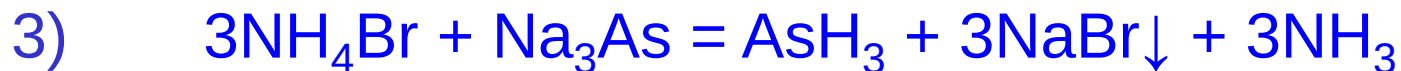
3. Реакции в жидком аммиаке:



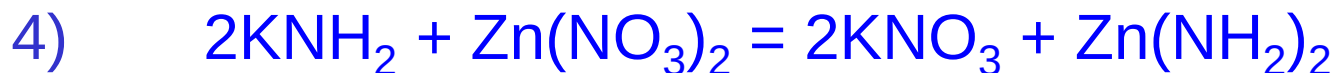
обмен



нейтрализация



кислота



основание



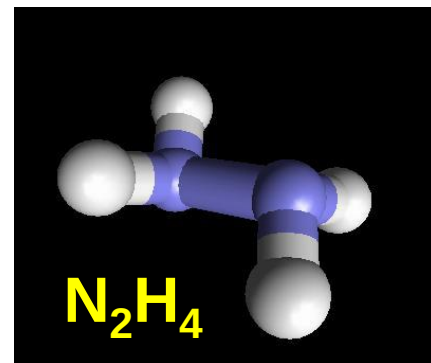
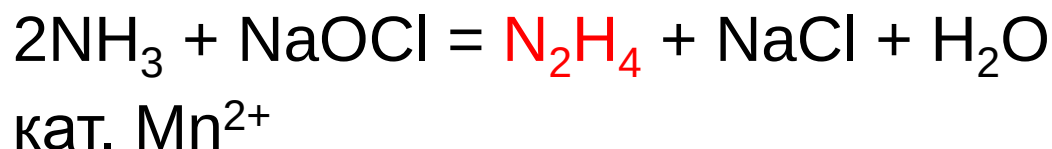
комплексобразование

Гидразин

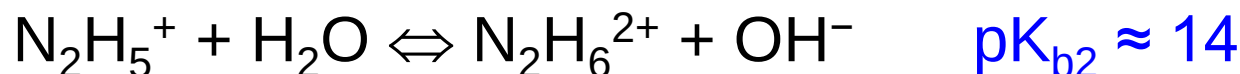
1. Гидразин N_2H_4 – бесцветная жидкость, растворимая в воде

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

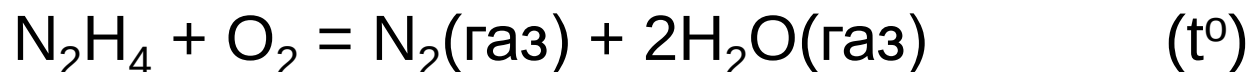
2. Получение



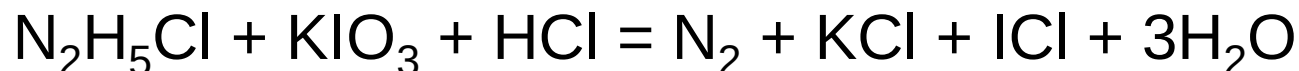
3. Основание



4. Окисление и разложение



5. Сильный восстановитель



Гидроксиламин

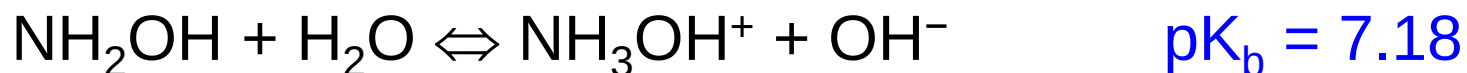
1. Гидроксиламин NH_2OH – бесцветные кристаллы,
растворимые в воде

т.пл. 33°C

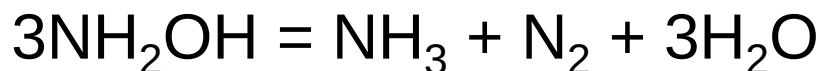
2. Получение



3. Основание



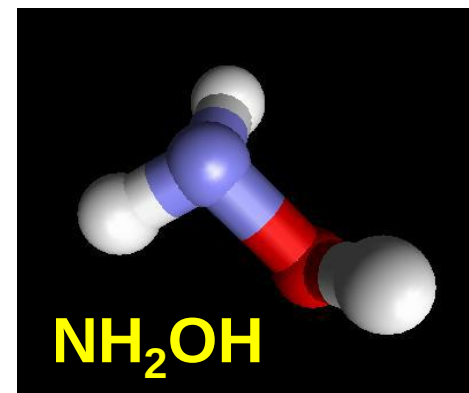
4. Разложение



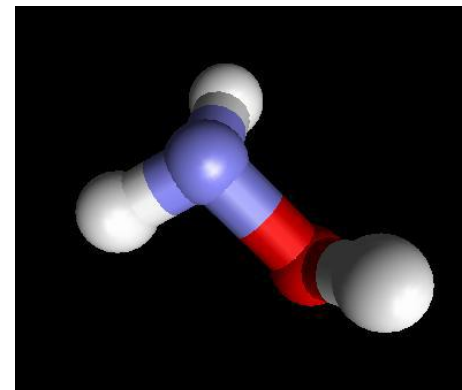
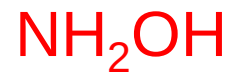
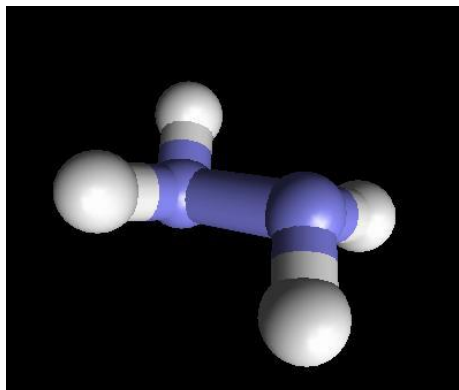
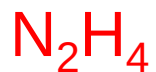
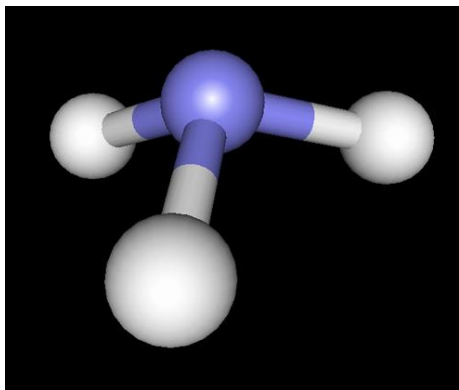
5. Восстановитель



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)

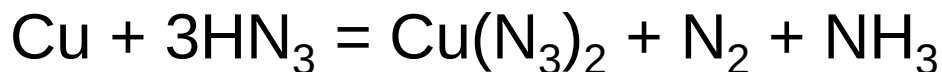
т.пл. -80°C ; т.кип. 36°C ; $\Delta_f H_{298}^0 = 265 \text{ кДж/моль}$

2. Слабая кислота

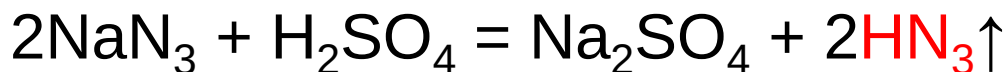


$\text{pK}_a = 4.76$

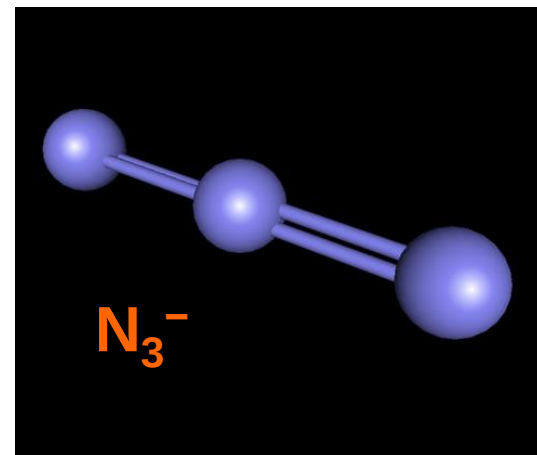
3. Окислитель



4. Получение



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



Галогениды и оксогалогениды азота

1. Азот не образует пентагалогенидов

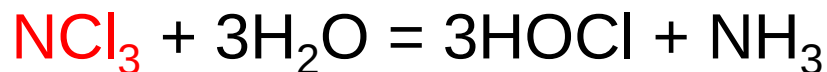
2. Наиболее устойчивый галогенид азота NF_3

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

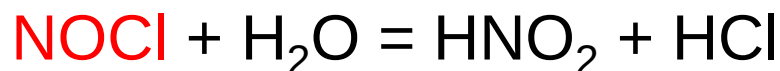
$\mu = 0.29$ D; не реагирует с H^+ и OH^-



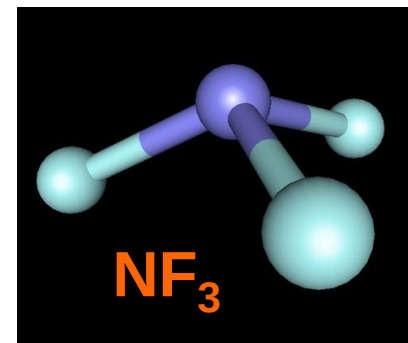
3. NF_3 NCl_3 NBr_3 NI_3



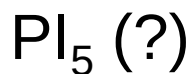
4. Нитрозилхлориды



царская водка

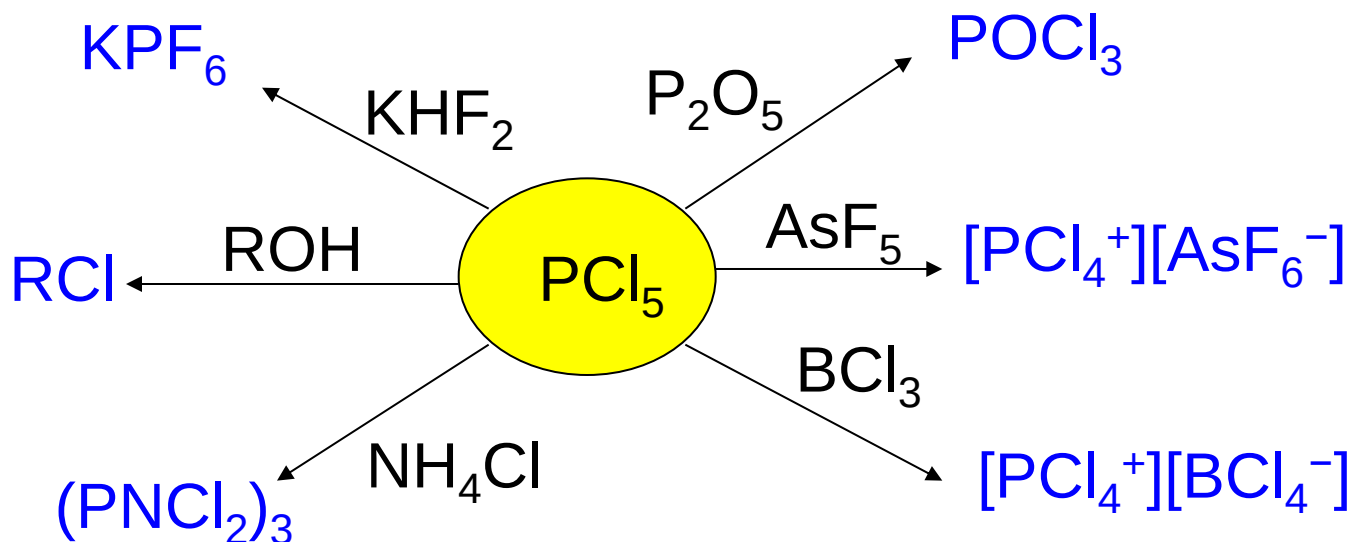


Галогениды P, As, Sb, Bi



Свойства галогенидов P(V)

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



Кислота HPF_6

1. Гексафторофосфорная кислота HPF_6

существует только в растворе

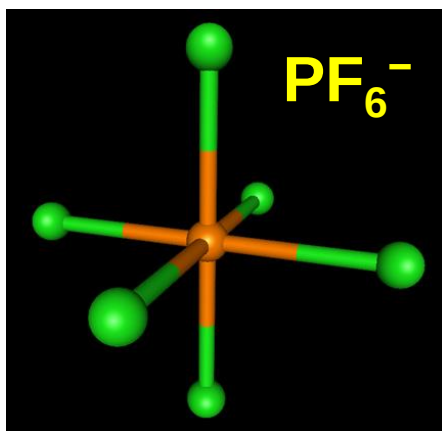


2. Получение



3. Не окислитель, не координирующий ион

4. Соли гексафторофосфаты растворимы в воде



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

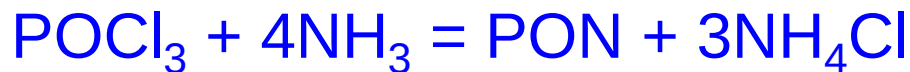
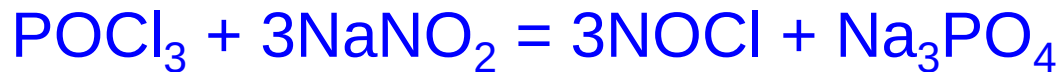
Оксохлорид фосфора

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

2. Получение

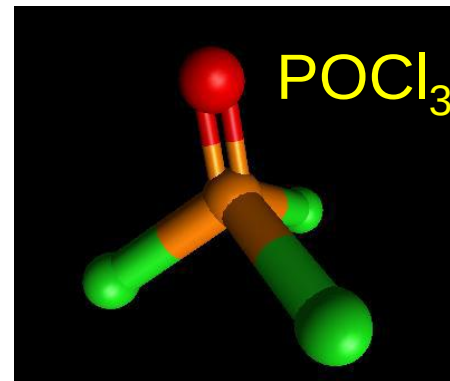


3. Свойства



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

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



Свойства галогенидов Р(III)

	PF ₃	PCl ₃	PBr ₃	PI ₃
Т.пл., °С	−152	−74	−40.5	61 (разл)
Т.кип., °С	−102	76	173.5	—
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желто-красн.
Е(Р-Х), кДж/моль	490	360	264	184
d(Р-Х), пм	156	204	222	243
∠(Х-Р-Х), °	96.5	100	101	102
Δ _f G ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	−936	−261	−156	−45

Свойства галогенидов P(III)



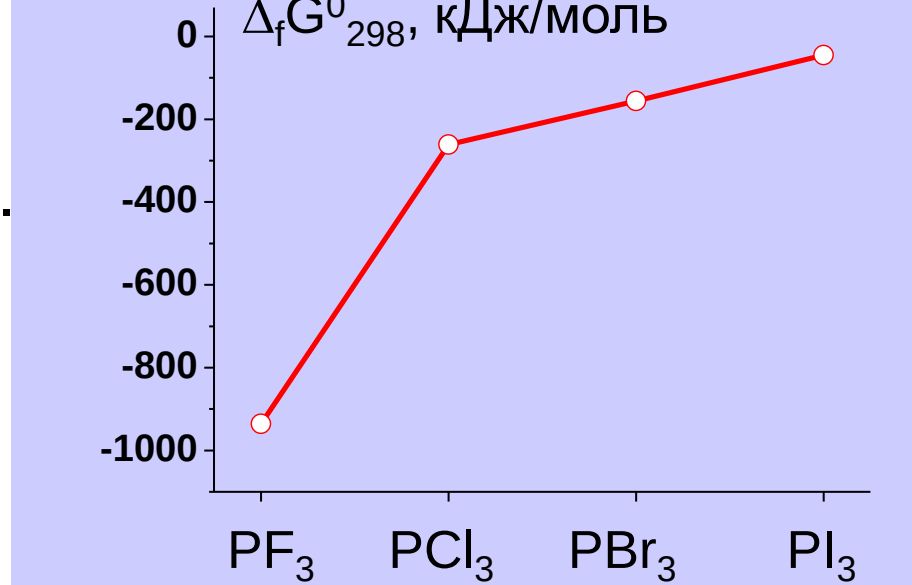
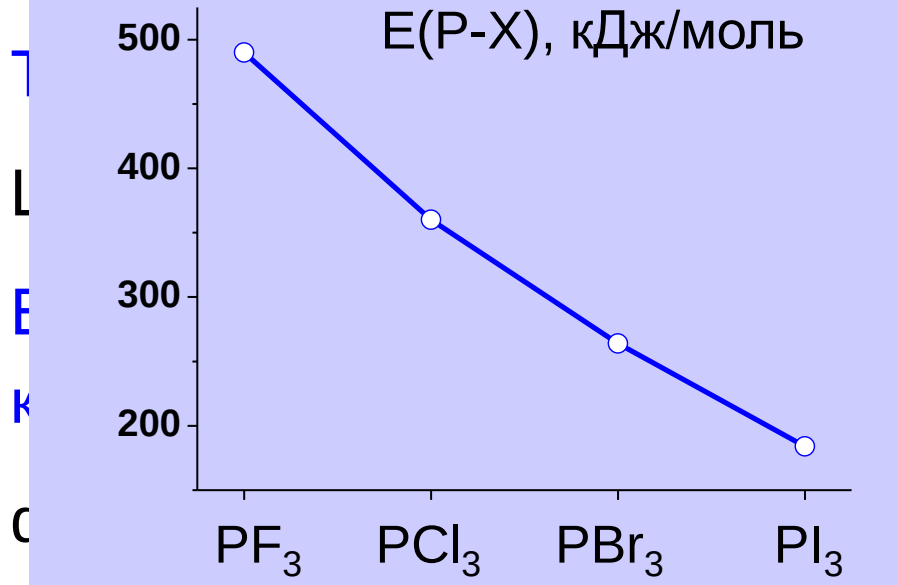
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$

-152

-74

-40,5

61 (расп)



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

96.5

100

101

102

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

-936

-261

-156

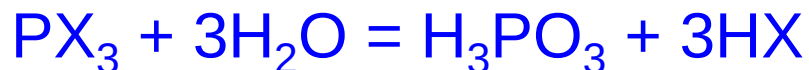
-45

кДж/моль

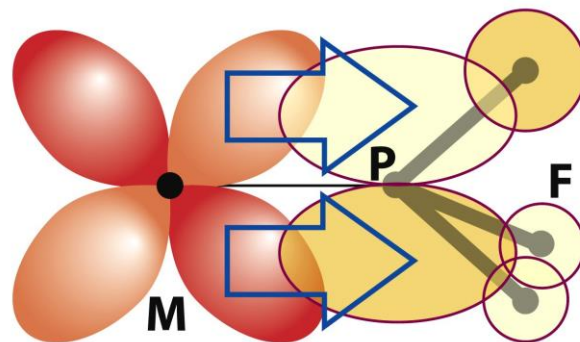
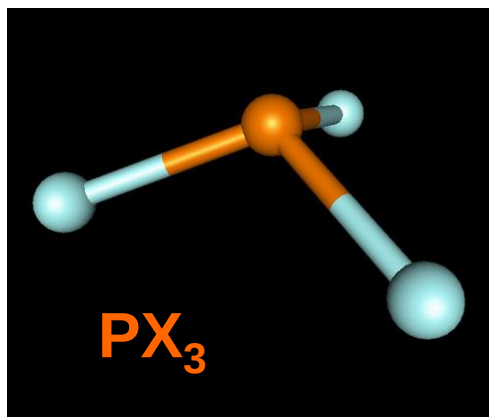
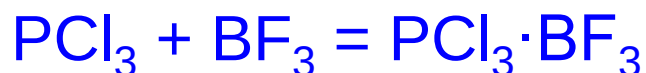
Свойства галогенидов P(III)

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

2. PCl_3 , PBr_3 , PI_3 гигроскопичны



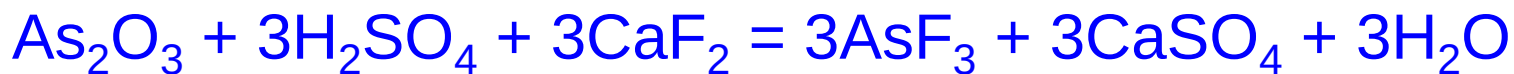
3. PCl_3 , PBr_3 , PI_3 проявляют донорные свойства:



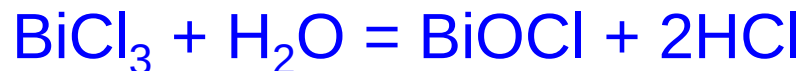
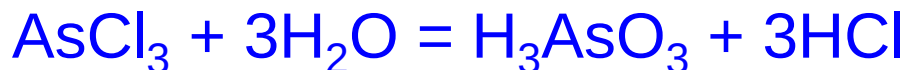
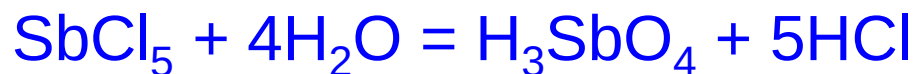
Взаимодействие d-орбиталей металла с p(π)-орбиталями фосфора в PF_3

Свойства галогенидов As, Sb, Bi

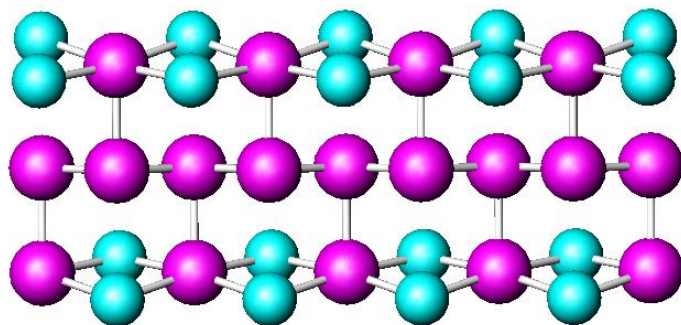
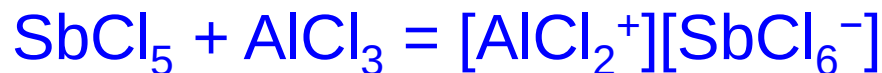
1. Все галогениды, кроме AsF_3 , SbF_3 , SbCl_3 , Bi_4Br_4 , получают прямым синтезом



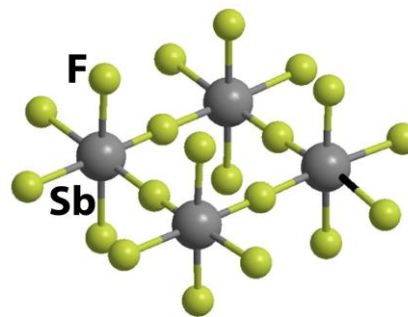
2. Все галогениды, кроме Bi_4Br_4 , Bi_4I_4 , BiI_3 , гигроскопичны



3. Все пентагалогениды – сильные кислоты Льюиса



Bi_4I_4



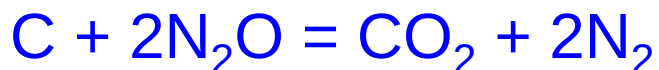
13 Sb_4F_{20}

Оксиды азота

	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
с.о.	+1	+2	+3	+4	+4	+5
Т.пл., °C	-90.7	-163.7	-101	—	-11	32.4 (субл)
Т.кип., °C	-88.7	-151.8	3.5 (разл)	—	21.2	—
Цвет	бесцв	бесцв	синий	бурый	бесцв	бесцв
$\Delta_f H_{298}^0$, 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

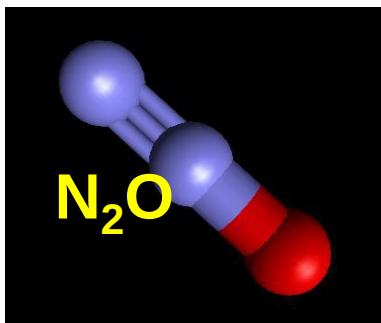
1. Закись азота, оксид азота (I) N_2O



«веселящий газ»

250°C } получение

поддерживает горение

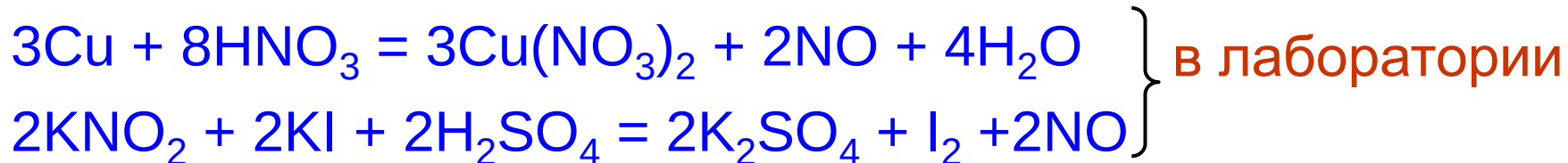


Линейная молекула

$d(\text{N}-\text{N}) = 113 \text{ пм}$

$d(\text{N}-\text{O}) = 119 \text{ пм}$

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



} в лаборатории

Оксиды азота

3. NO – молекула-радикал

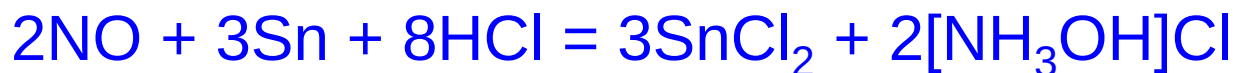
$d(\text{N}-\text{O}) = 115 \text{ пм}$ строение: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$ **$2\pi^1$** $4\sigma^0$
один неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали – димеризация не выгодна !



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



5. NO – слабый окислитель, слабый восстановитель



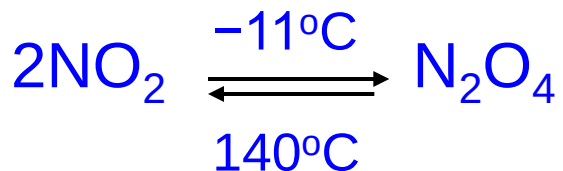
Оксиды азота

6. Азотистый ангидрид, оксид азота (III) N_2O_3

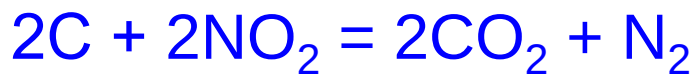
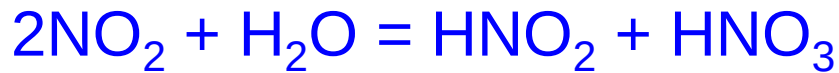


ангидрид

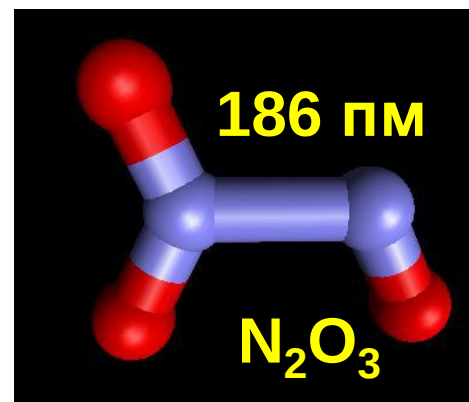
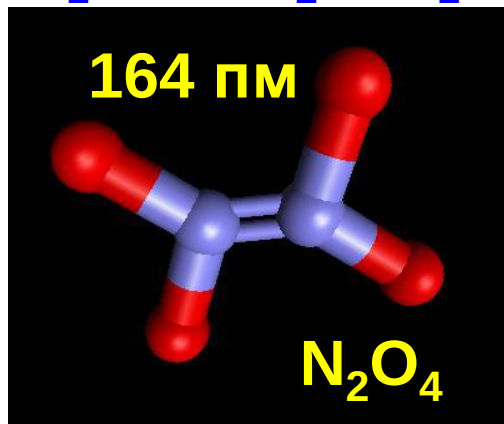
7. Оксиды азота (IV) NO_2 и N_2O_4



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

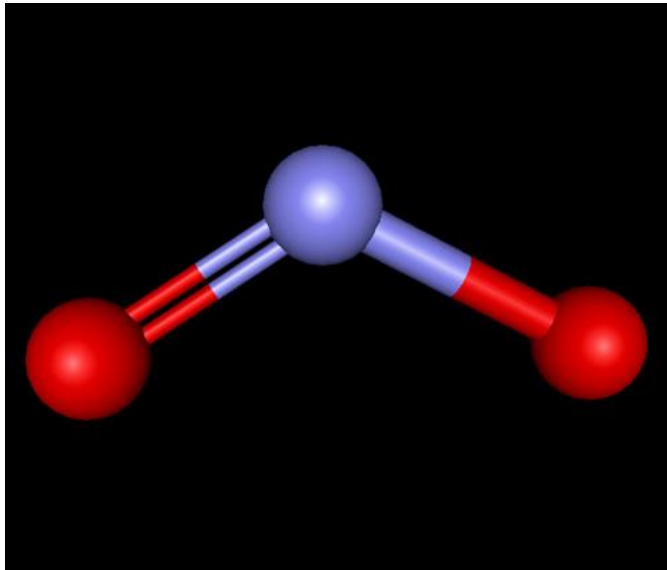


поддерживает горение



Оксиды азота

8. Димеризация NO_2



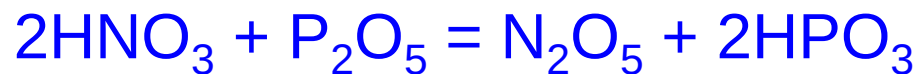
17 e^-

1 неспаренный e^-
на связывающей
орбитали

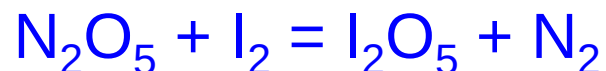


Димеризация выгодна!

9. Азотный ангидрид, оксид азота (V) N_2O_5



получение



окислитель

взрывоопасен !

Кислородные кислоты азота



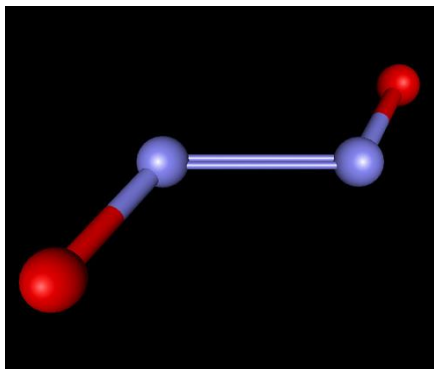
азотноватистая



Бесцветное твердое
вещество

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

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

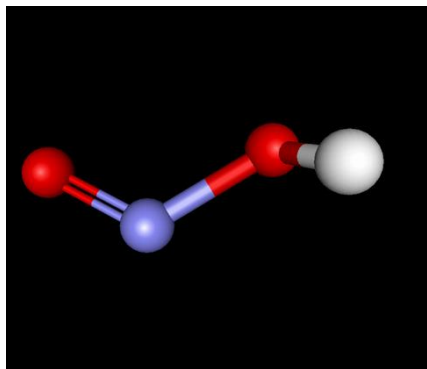


азотистая



существует только
в растворе

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

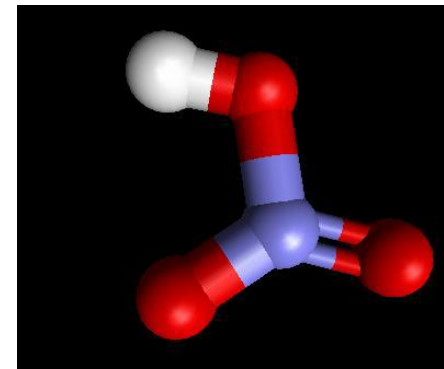


азотная



бесцветная
жидкость

$$\text{pK}_{\text{a}} = -1.34$$



Увеличение силы кислот

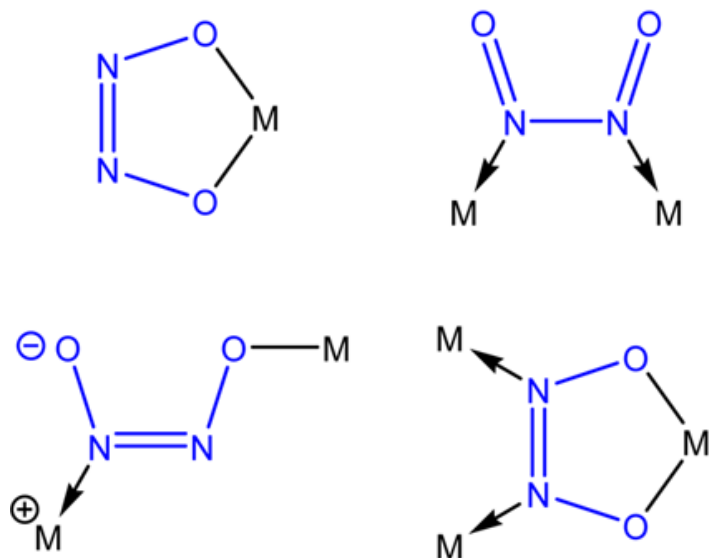
Азотноватистая кислота

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

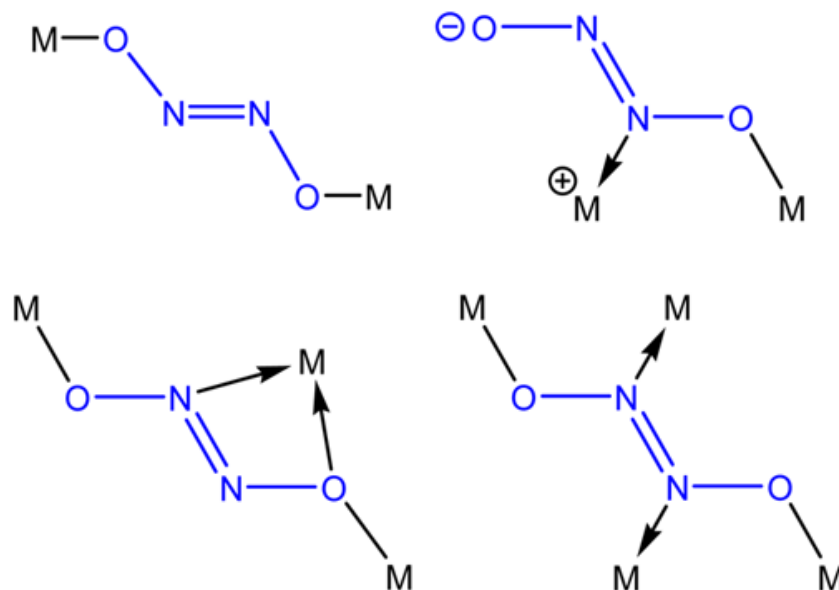


2. образует комплексы с d-металлами

cis:

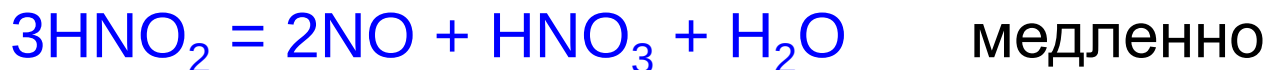
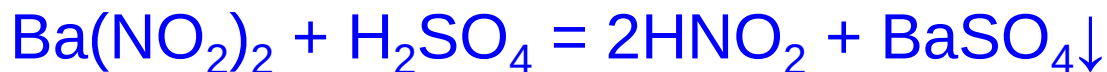


trans:

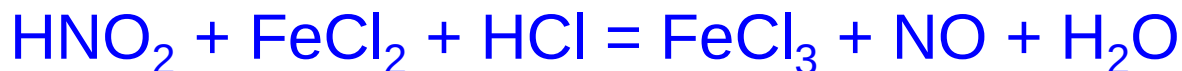


Азотистая кислота

1. Получение HNO_2

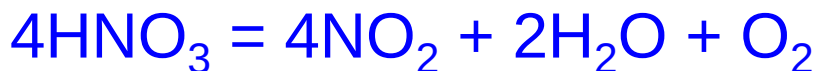


2. Red/ox свойства HNO_2



Азотная кислота

1. Безводная HNO_3 медленно разлагается при н.у.



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

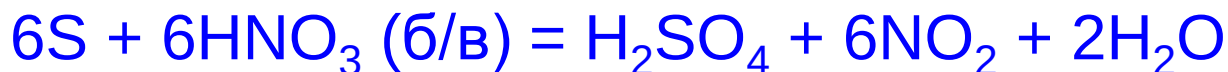
2. HNO_3 реагирует почти со всеми металлами

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



3. Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами

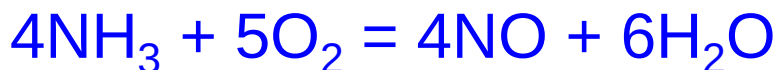
(S , Se , Te , I , ...)



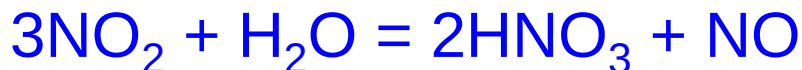
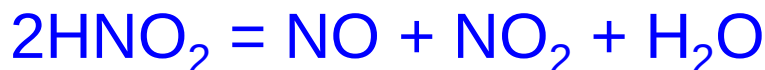
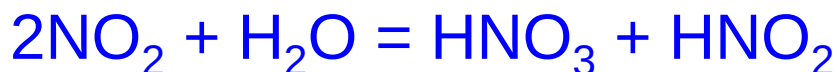
4. Концентрированная HNO_3 пассивирует
некоторые металлы (Al , Cr , Fe , ...)

Азотная кислота

5. Получение HNO_3



р, t° , кат.



6. Нитраты

растворимы в воде, разлагаются при нагревании



t°



окислители в кислой среде и в расплаве

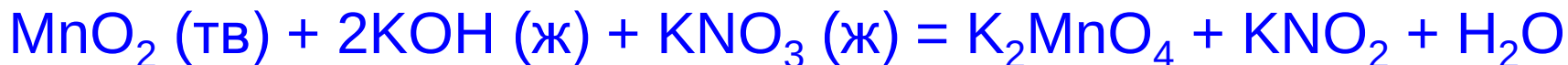


Диаграмма Фроста для азота

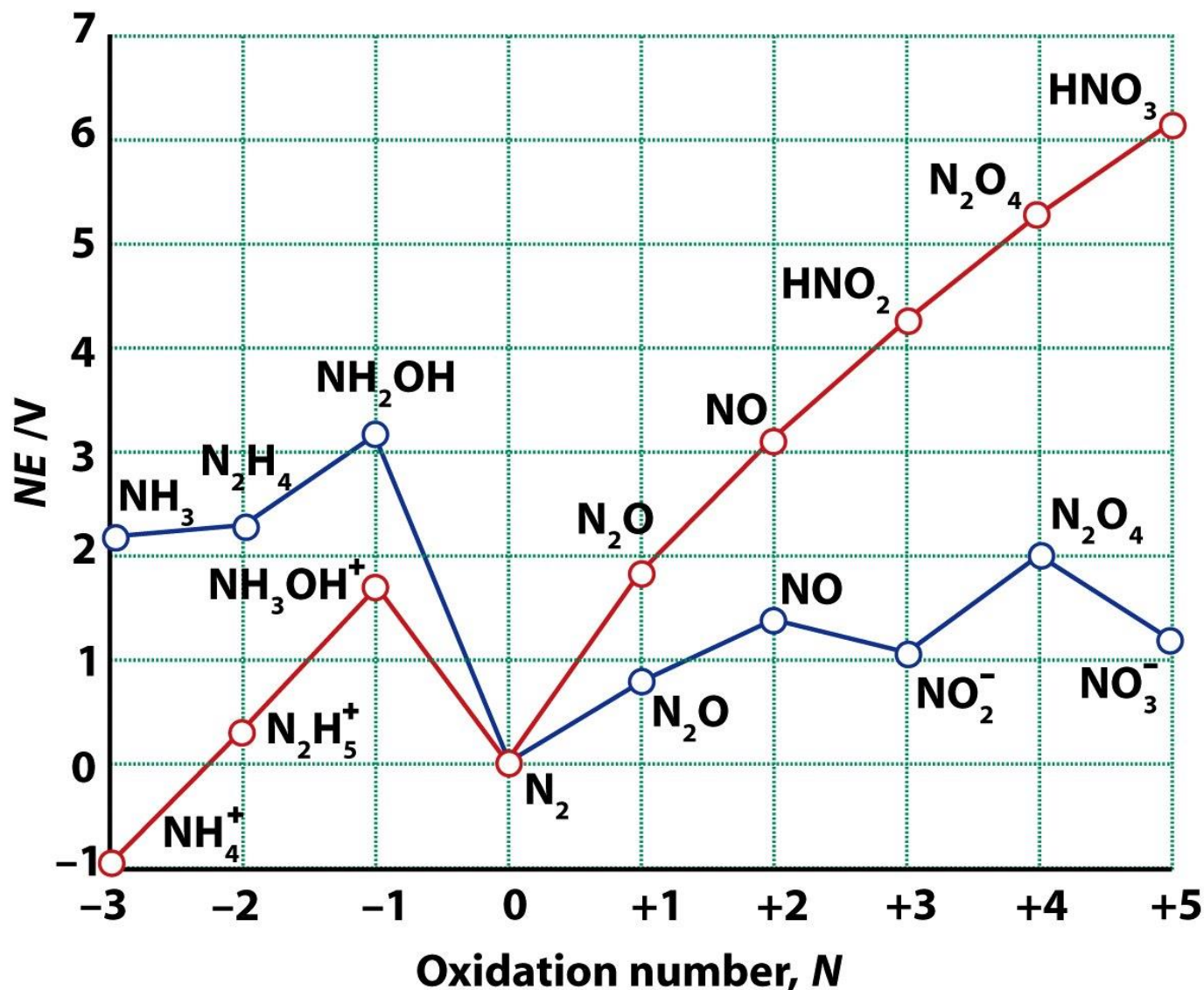


Figure 5-5

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

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

Red/Ox способность кислот и солей

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

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

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

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



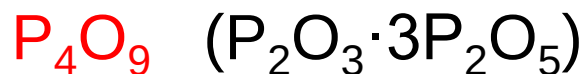
4. В щелочной среде NO и N₂O₄ сопропорционируют



Оксиды P, As, Sb, Bi

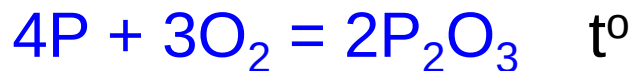
P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
т.пл. 24°C	т.субл. 205°C	т.пл. 656°C	т.пл. 820°C
т.кип. 155°C			
бесцветный	бесцветный	бесцветный	желтый
кислотный	амфотерный	амфотерный	основный
P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5
т.субл. 360°C	т.разл. 250°C	т.разл. 920°C	т.разл. ~100°C
бесцветный	бесцветный	бесцветный	коричневый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

Также известны:



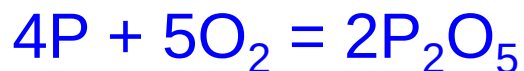
Оксиды фосфора

1. P_2O_3



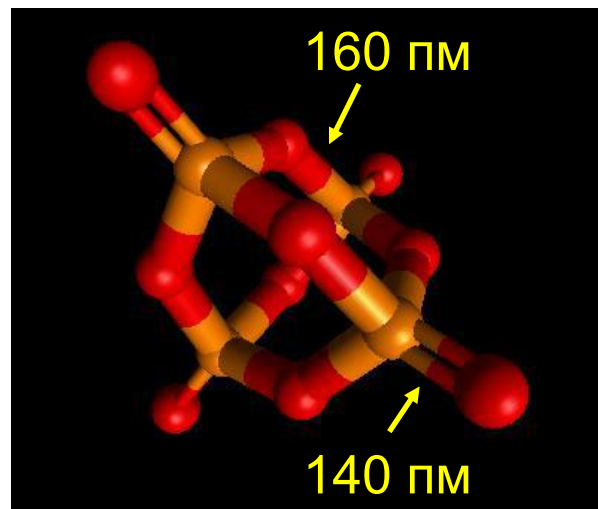
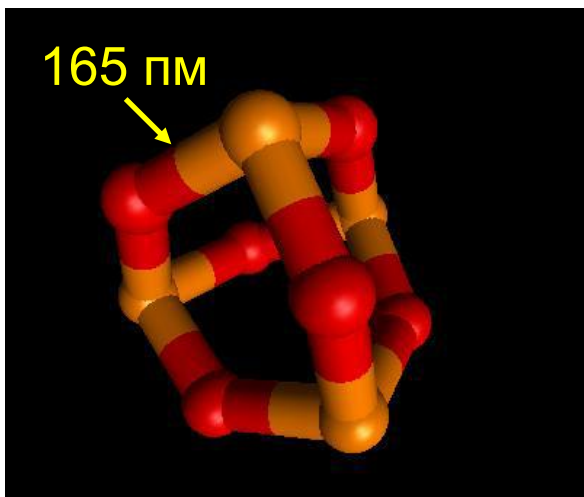
ангидрид

2. P_2O_5



ангидрид

сильнейшее водуотнимающее средство



Кислородные кислоты фосфора



с.о. +1

фосфорноватистая
гипофосфиты



с.о. +3

фосфористая
фосфиты



с.о. +4

фосфорноватая
фосфонаты



с.о. +5

фосфорная
фосфаты



с.о. +5

пирофосфорная
пирофосфаты



с.о. +5

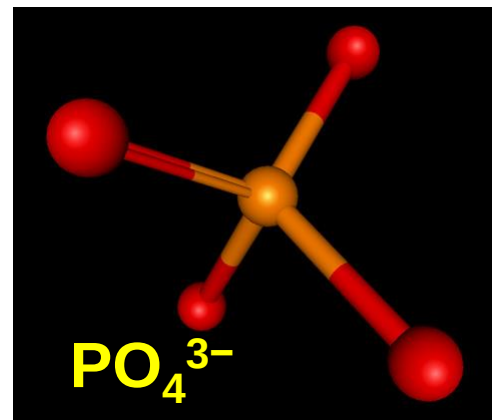
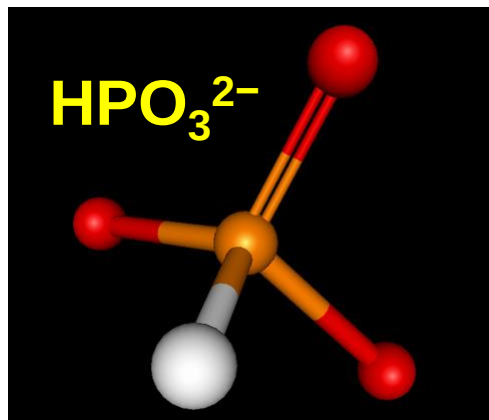
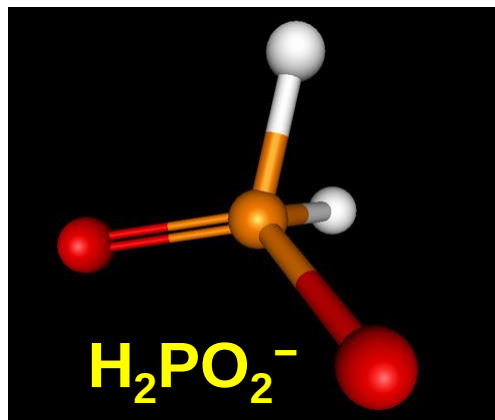
метафосфорная
полифосфаты



с.о. +5

трифосфорная
трифосфаты

Кислородные кислоты фосфора



Увеличение числа связей Р–Н

Уменьшение числа групп ОН

Увеличение силы кислот

$\text{pK}_a = 1.24$

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

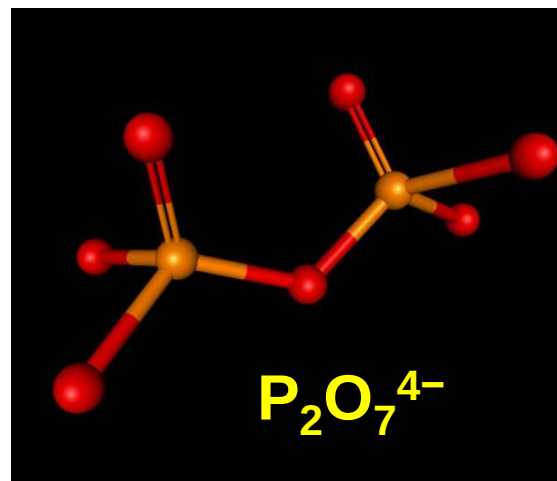
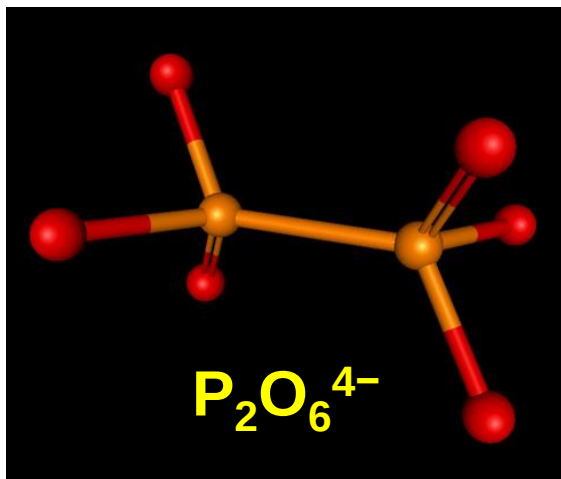
$\text{pK}_{a_2} = 6.59$

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

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

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

Кислородные кислоты фосфора



Увеличение силы кислот

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

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

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

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

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

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

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

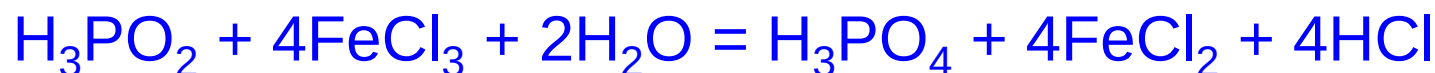
$$\text{pK}_{\text{a}4} = 8.32$$

Кислородные кислоты фосфора

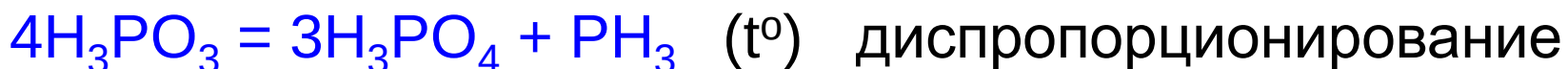
1. Фосфорноватистая кислота H_3PO_2



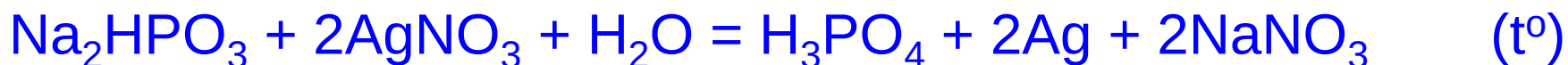
Сильный восстановитель



2. Фосфористая кислота H_3PO_3

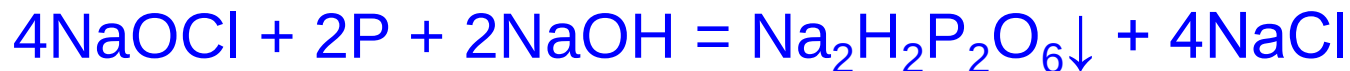


Восстановитель



Кислородные кислоты фосфора

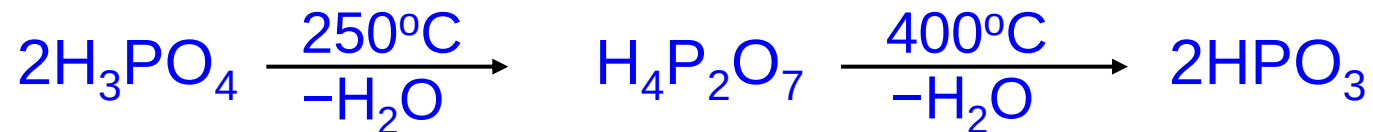
3. Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$



все соли плохо растворимы !



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



Кислородные кислоты фосфора

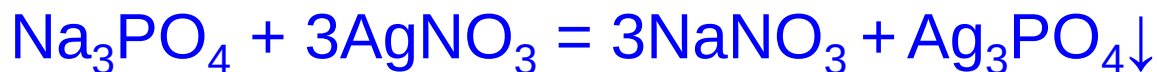
5. Фосфорная кислота H_3PO_4

не окислитель, не разлагается

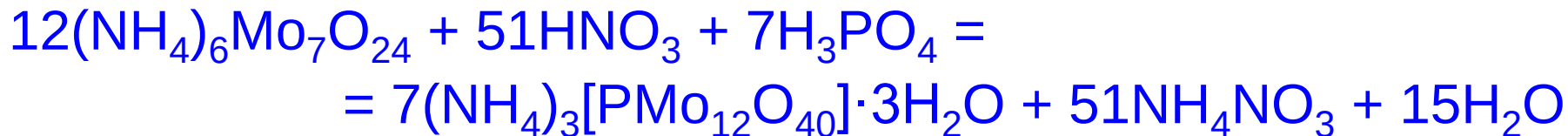
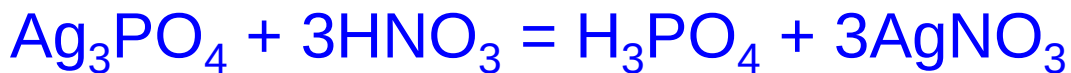
$$E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0.29 \text{ В}$$

H_2PO_4^- все соли растворимы

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



$$\text{ПР} = 10^{-20}$$

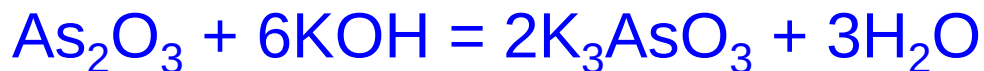


Оксиды As, Sb, Bi

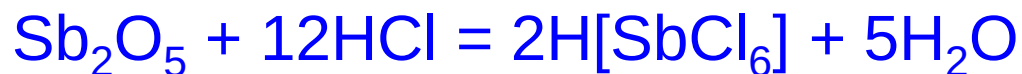
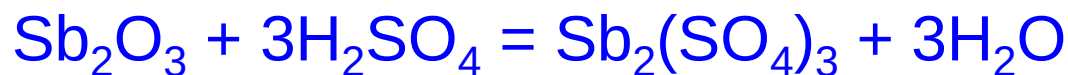
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме As_2O_5 , плохо растворимы в воде



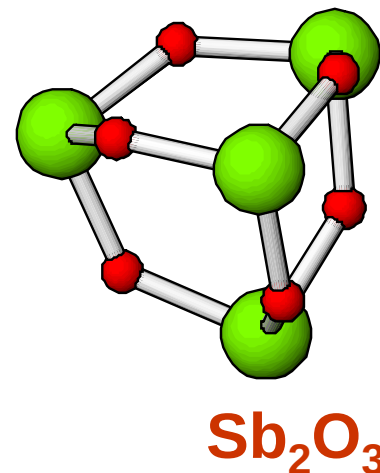
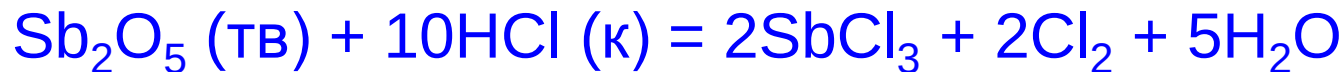
3. Все оксиды, кроме Bi_2O_3 , растворимы в щелочах



4. Все оксиды, кроме As_2O_5 , растворимы в кислотах



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



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

$$\text{pK}_{\text{a}_1} = 4.39$$

—

Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

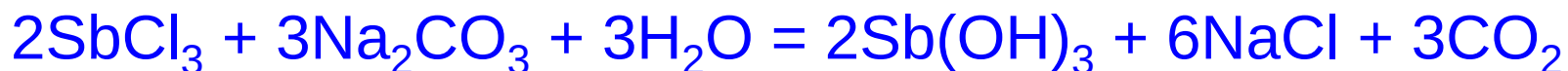
1. H_3AsO_4 – кислота, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – основание,
остальные амфотерны

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

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

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

3. Только H_3AsO_4 можно получить из ангидрида

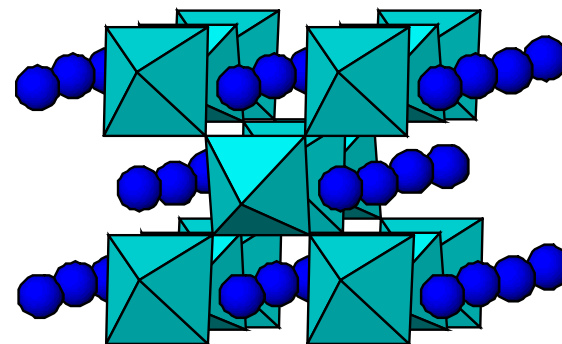


Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

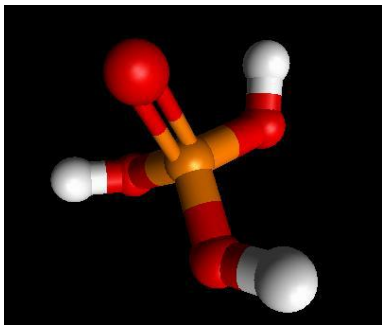
4. Для **Sb** и **Bi** типичны смешанно-валентные оксиды и их производные



5. Полимеризация H_3AsO_4



Сравнение кислородных кислот



Увеличение радиуса пниктогена

Ослабление π -связи

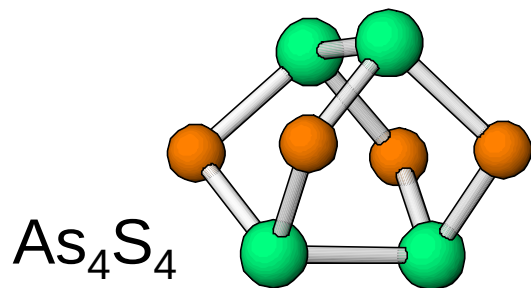
Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

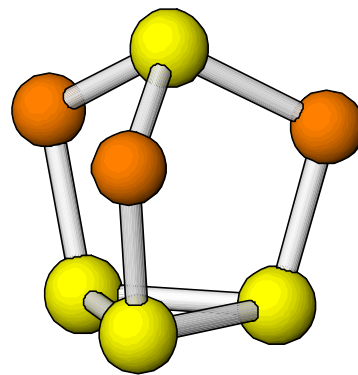
Сульфиды P, As, Sb, Bi

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

Также известны P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_9



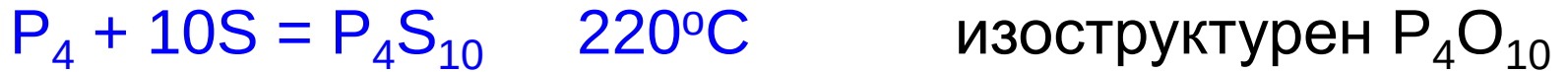
реальгар



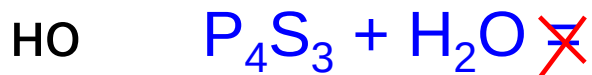
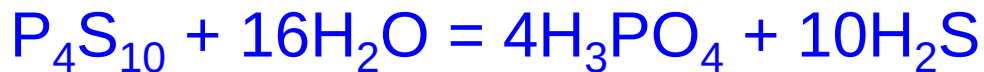
P₄S₃

Сульфиды P, As, Sb, Bi

1. Все сульфиды получают прямым синтезом



2. Только сульфиды фосфора гигроскопичны

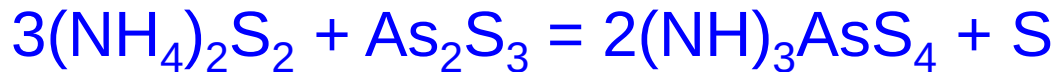


3. Все сульфиды фосфора растворимы в CS_2

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

Сульфиды P, As, Sb, Bi

5. Сульфиды As, Sb, а также P_4S_{10} растворяются в растворах $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2S_2$

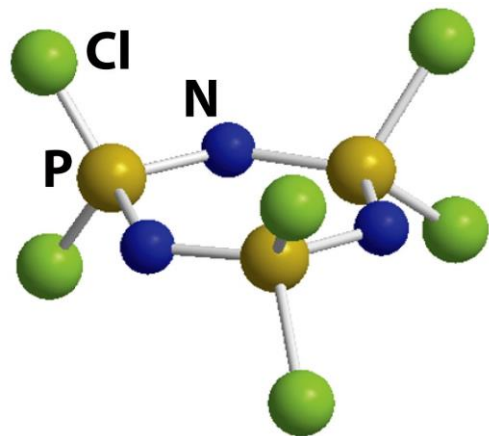


6. Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием HNO_3 (конц)



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

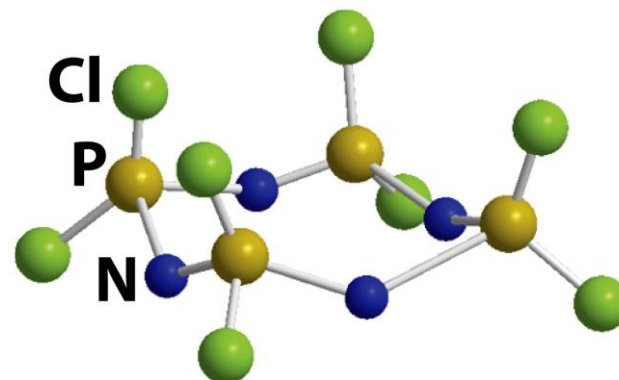
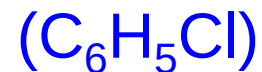
Фосфазены



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

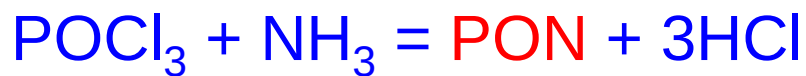
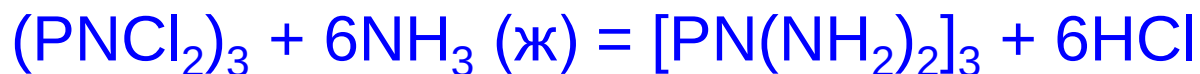
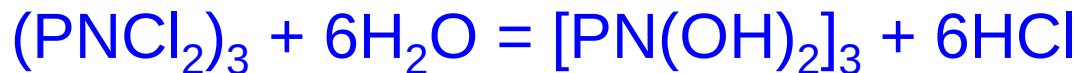
Structure 14-25
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

π-СВЯЗЬ
ароматичность

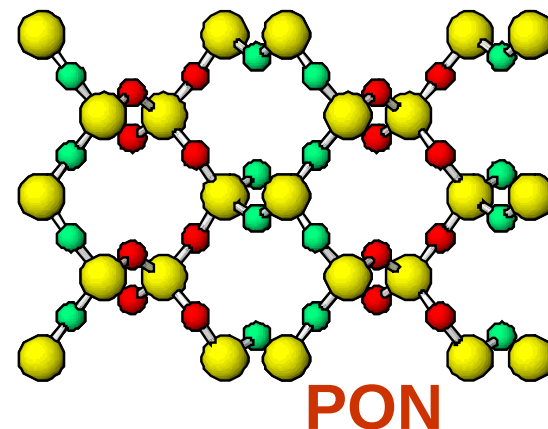


26 $(\text{Cl}_2\text{PN})_4$

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



устойчив до 750°C, нерастворим



Общие закономерности

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