

Элементы 15й группы:  
пниктогены

# Элементы 15 группы

1      2                      13    14    15    16    17    18

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

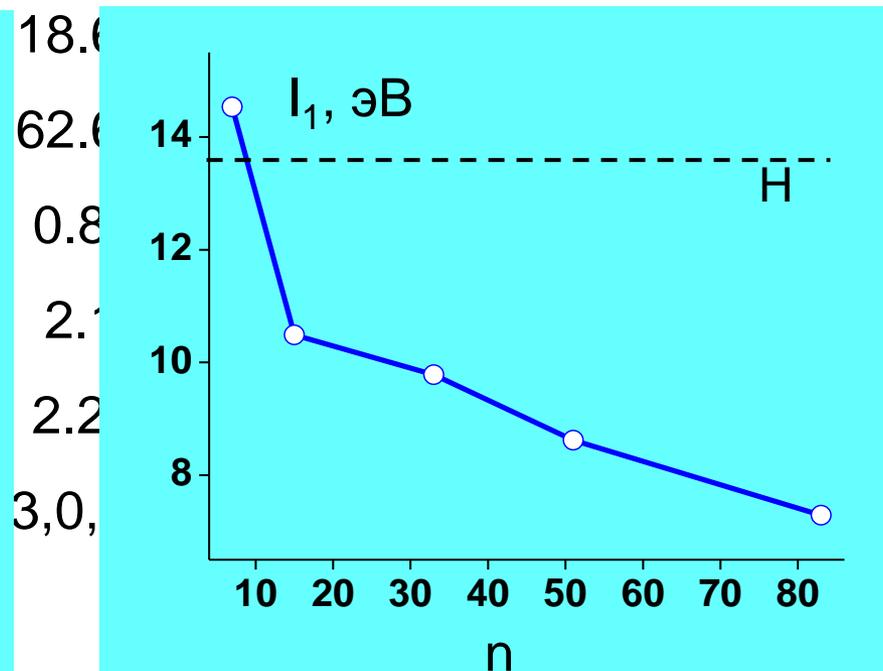
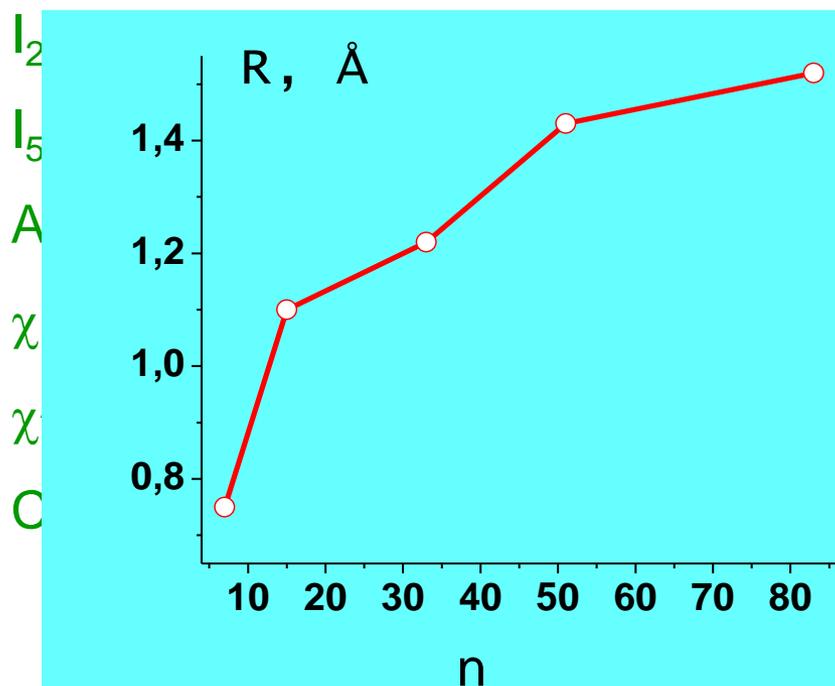
**N** – азот, **P** – фосфор, **As** – мышьяк, **Sb** – сурьма, **Bi** – висмут

# Свойства элементов

	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
I <sub>1</sub> (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29
I <sub>2</sub> (эВ)	29.60	19.72	18.63	16.54	16.69
I <sub>5</sub> (эВ)	97.89	65.02	62.63	56.00	56.00
A <sub>e</sub> (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
χ <sup>P</sup>	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
χ <sup>AR</sup>	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

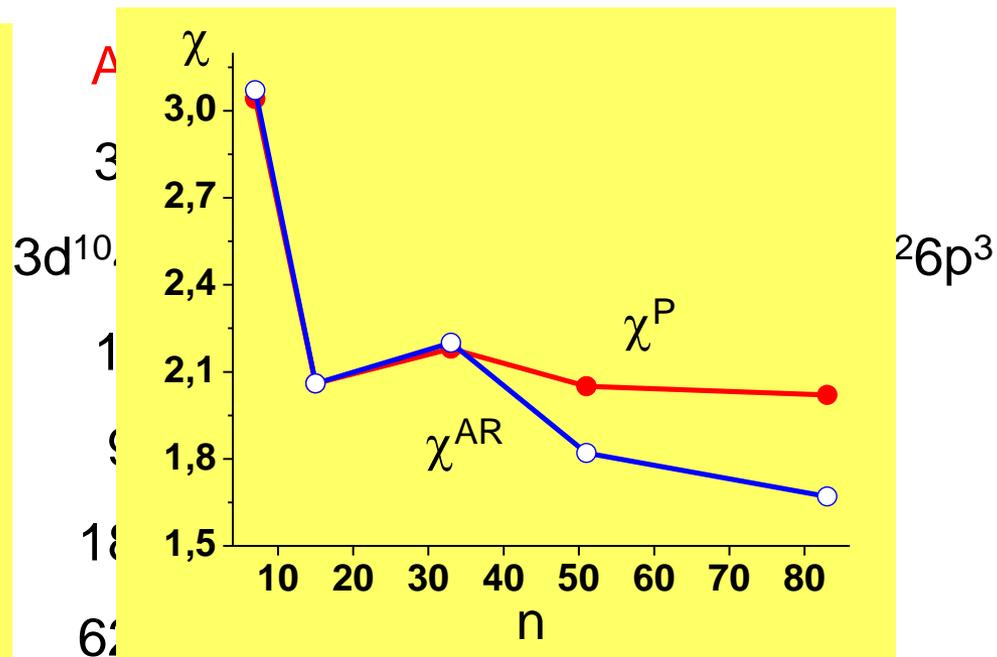
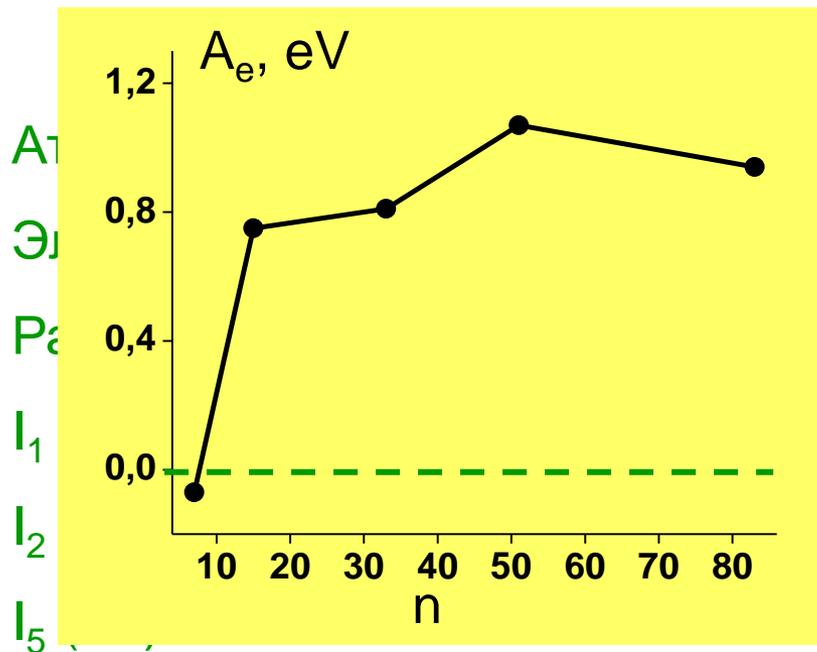
	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
$I_1$ (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29



# Свойства элементов

	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
I <sub>1</sub> (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29
I <sub>2</sub> (эВ)	29.60	19.72	18.63	16.54	16.69
I <sub>5</sub> (эВ)	97.89	65.02	62.63	56.00	56.00
A <sub>e</sub> (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
χ <sup>P</sup>	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
χ <sup>AR</sup>	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)

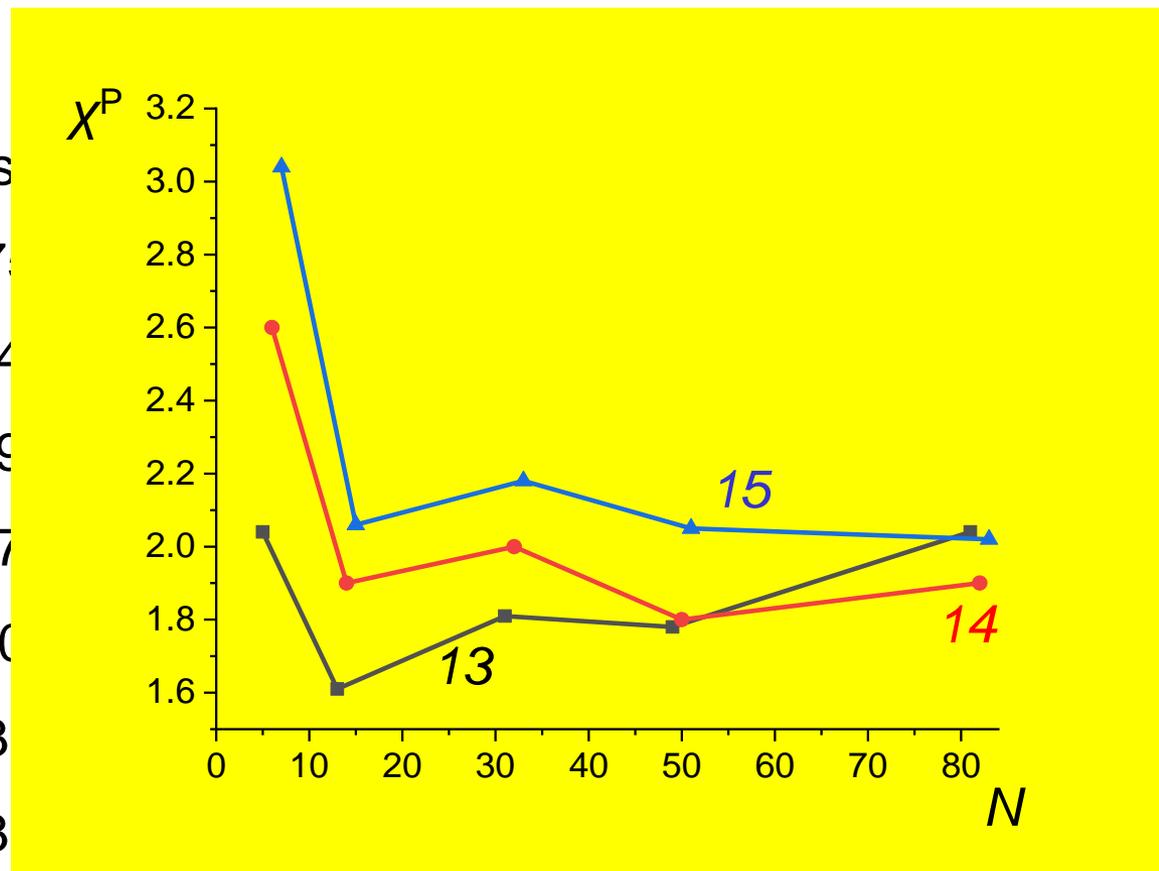
# Свойства элементов



$A_e$ (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
$\chi^P$	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
$\chi^{AR}$	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



83  
5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>3</sup>  
152  
7.29  
16.69  
56.00  
0.94  
2.02  
1.67

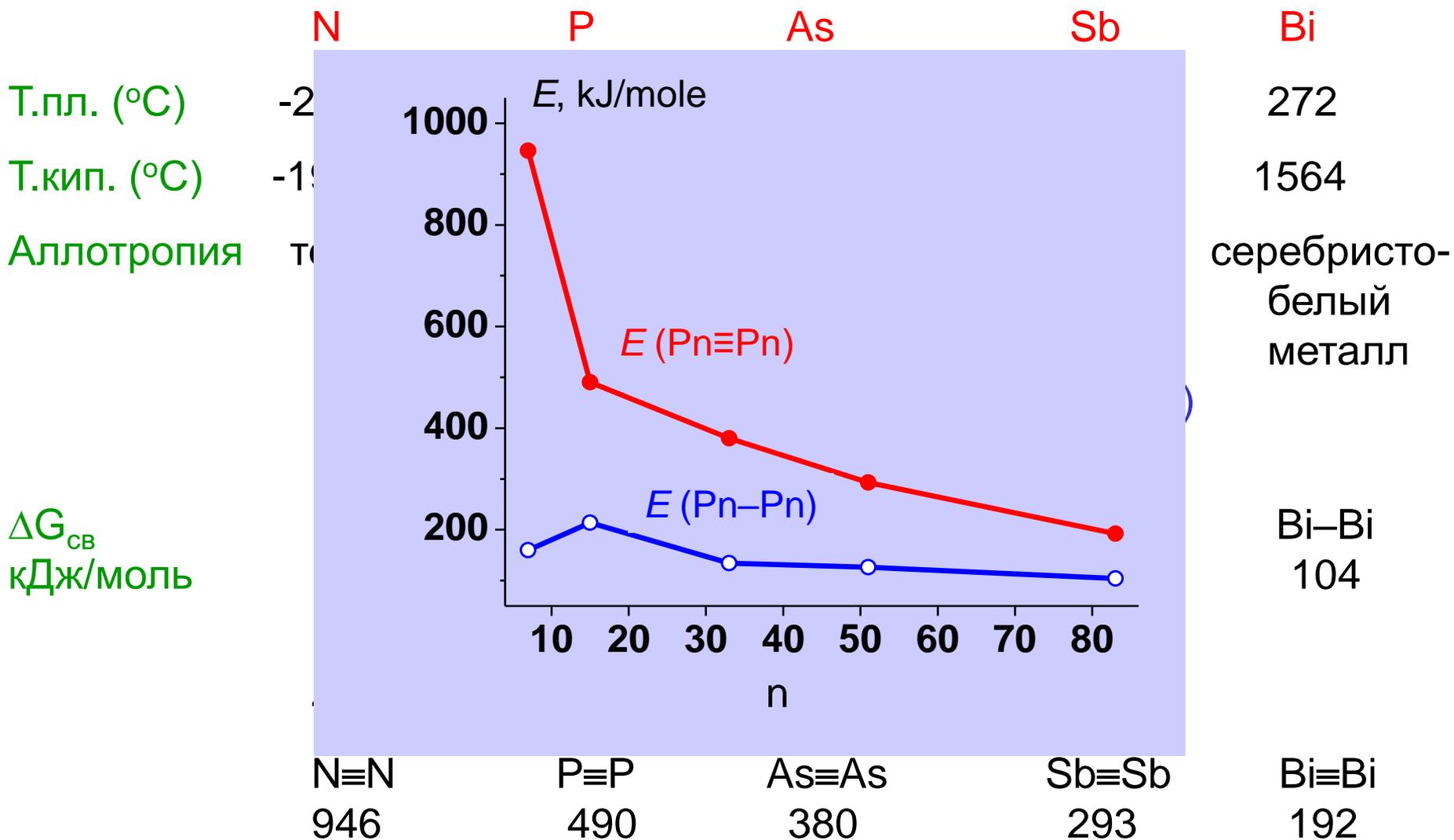
C.O. -3,-2,-1, 0,1,2, 3,4,5    -3,(-2),0, (2),3,(4),5    -3,0,3,5    -3,0,3,5    (-3),0,3,(5)

Ат. Номер  
Эл. Конф.  
Радиус (пм)  
I<sub>1</sub> (эВ)  
I<sub>2</sub> (эВ)  
I<sub>5</sub> (эВ)  
A<sub>e</sub> (эВ)  
χ<sup>P</sup>  
χ<sup>AR</sup>

# 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 <sub>2</sub>	белый красный черный Гитторфа	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл
$\Delta G_{\text{св}}$ кДж/моль	N–N 160	P–P 214	As–As 134	Sb–Sb 126	Bi–Bi 104
	N=N 432				
	N≡N 946	P≡P 490	As≡As 380	Sb≡Sb 293	Bi≡Bi 192

# Свойства простых веществ



# Молекулярный азот

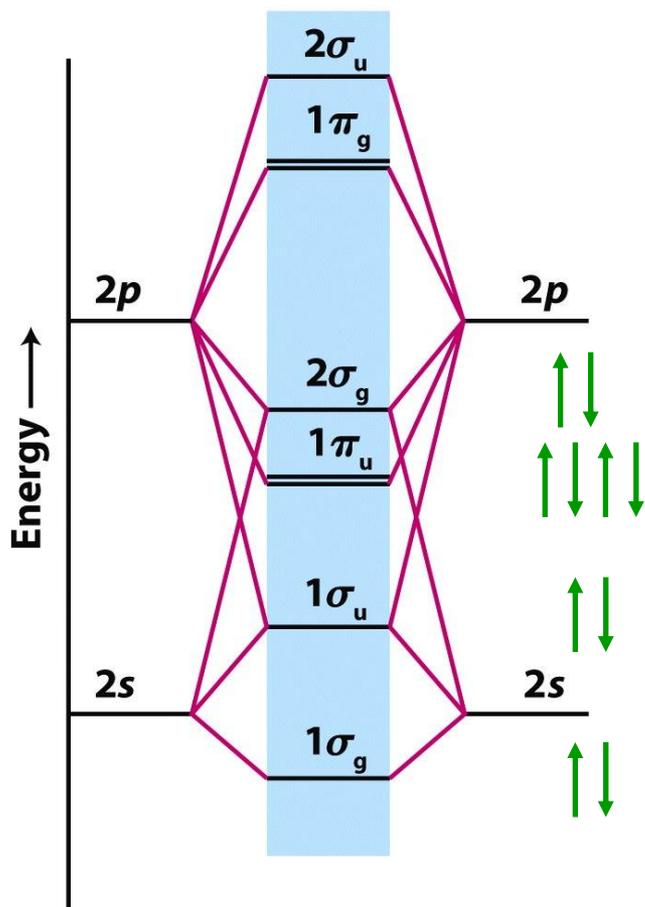
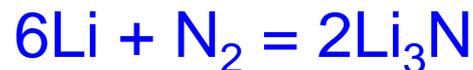


Figure 2-18  
Shriver & Atkins *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

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



# Реакции молекулярного азота

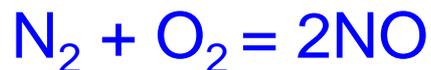
1. С металлами при нагревании



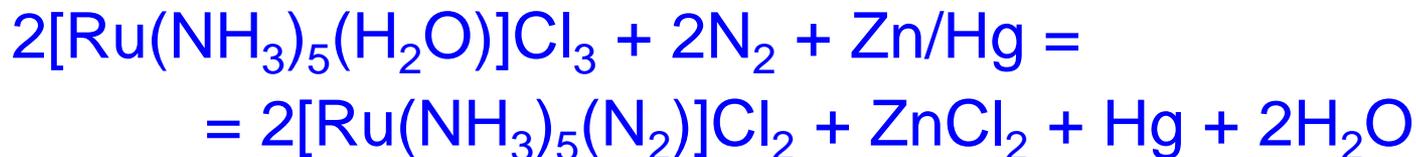
2. С  $\text{H}_2$  на катализаторе



3. С  $\text{O}_2$  в электрическом разряде



4. С комплексами переходных металлов



# Получение и применение азота

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

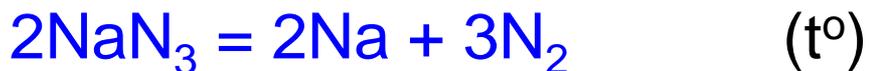
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

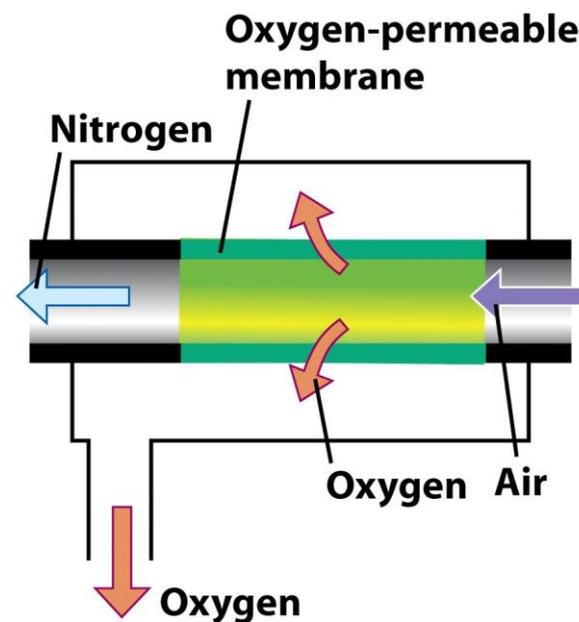


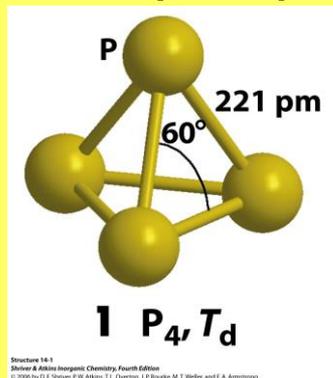
Figure 14-3  
Shriver & Atkins Inorganic  
© 2006 by D. F. Shriver, P.W



# Аллотропия фосфора

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

## Белый фосфор

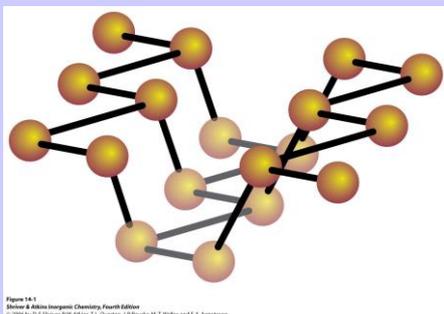


$d(\text{P-P}) =$   
**219-223 пм**

## Фосфор Гитторфа (фиолетовый)

Сложная слоистая структура:  
P<sub>7</sub> и P<sub>8</sub>, «сшитые» в слои

## Черный фосфор



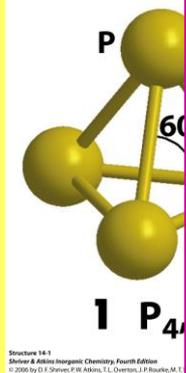
Красный фосфор  
неупорядоченный вариант  
фосфора Гитторфа

Фосфор  
высокого давления  
(кубический)

# Аллотропия фосфора

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

Белый фосфор

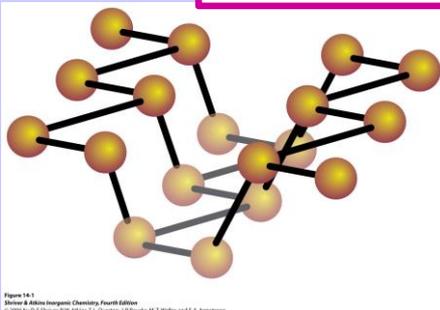


Фосфор Гитторфа



й)  
структура:  
в слои

Черный



ффор  
й вариант  
торфа

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  $25^\circ\text{C}$

Растворим в  $\text{CS}_2$ ,  
 $\text{PCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , THF,  $\text{SO}_2$

Реагирует с  $\text{OH}^-$ ,  
легко окисляется

Очень токсичен

Существует в  
виде  $\text{P}_4$

## Красный фосфор

красное вещество

$d\approx 2.3 \text{ г/см}^3$

не летуч, само-  
возгорается при  $260^\circ\text{C}$

растворим в Hg

окисляется сильными  
окислителями

мало токсичен

возгоняется с  
образованием P

## Черный фосфор

черные кристаллы  
полупроводник

$d=2.69 \text{ г/см}^3$

твердый, хрупкий

не летуч, не горит

растворитель  
неизвестен

окисляется сильными  
окислителями

нетоксичен

стабилен  
термодинамически

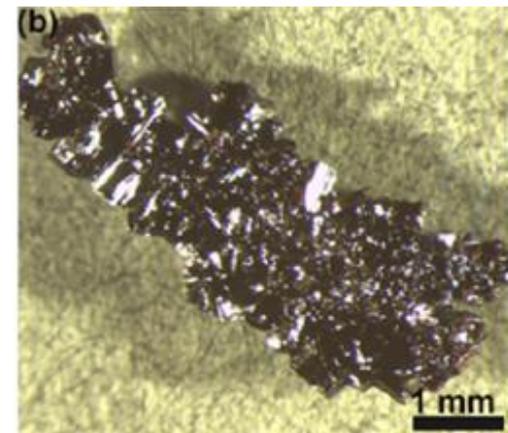
# Свойства аллотропов фосфора

1.  $P_4$  – термодинамически стандартное состояние (по определению)



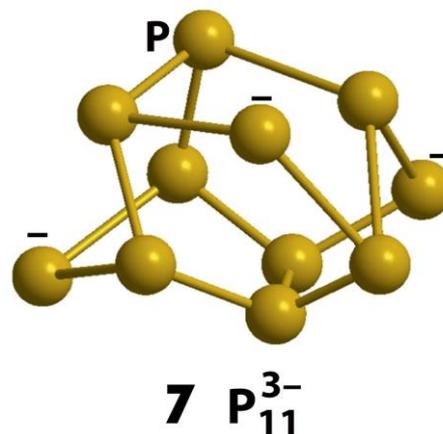
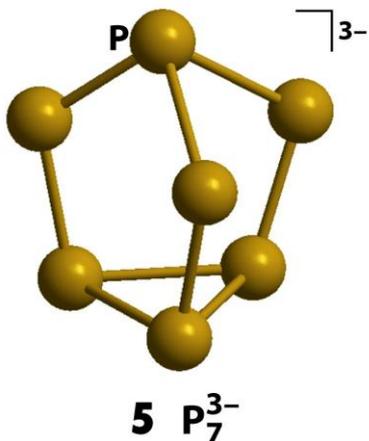
2. Черный фосфор химически инертен

3. Красный фосфор окисляется в разных условиях



# Свойства аллотропов фосфора

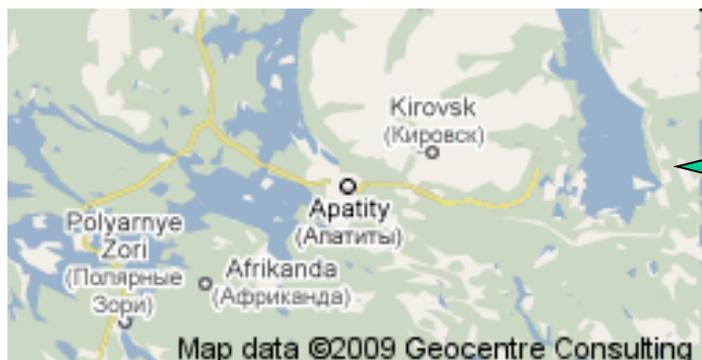
4. Белый фосфор очень реакционноспособен



# Получение и применение фосфора

Основные минералы фосфора:

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



← Апатиты →

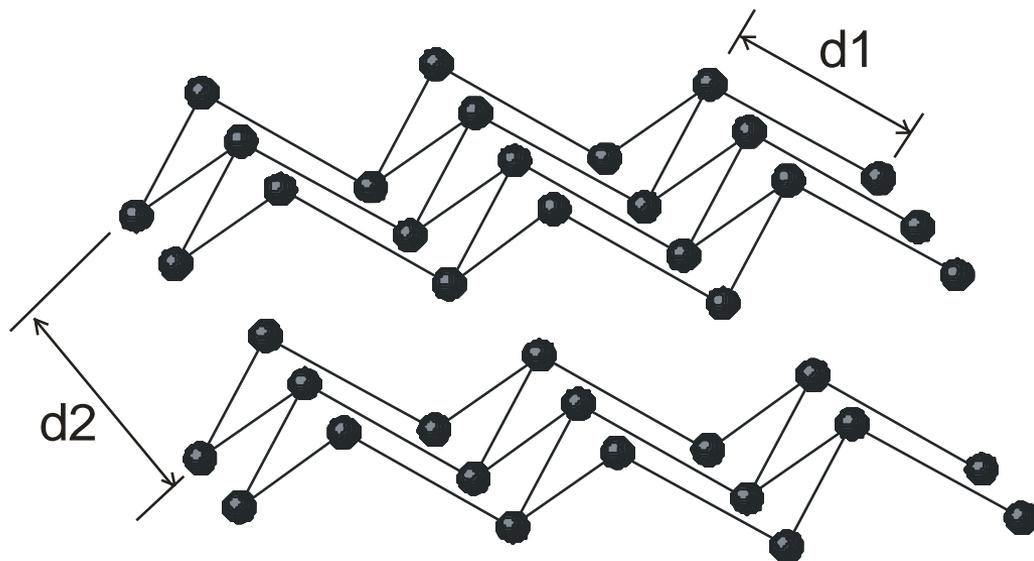


Важнейшие статьи применения:

- фосфорные удобрения
- пищевая промышленность
- химический синтез ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ )



# Строение As, Sb, Bi



Фрагмент  
кристаллической  
структуры серого  
мышьяка

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

Чем меньше  $d_2/d_1$ ,

тем сильнее стремление к металлическим свойствам

# Свойства As, Sb, Bi

## 1. Горение на воздухе



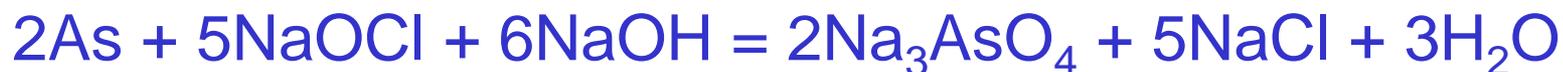
## 2. Реакции с кислотами-окислителями



## 3. Реакции с галогенами



## 4. Реакция Марша (только As)



# Получение и применение As, Sb, Bi

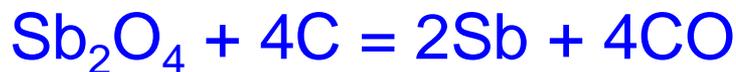
Сульфидные минералы:

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

## 1. Обжиг сульфидов



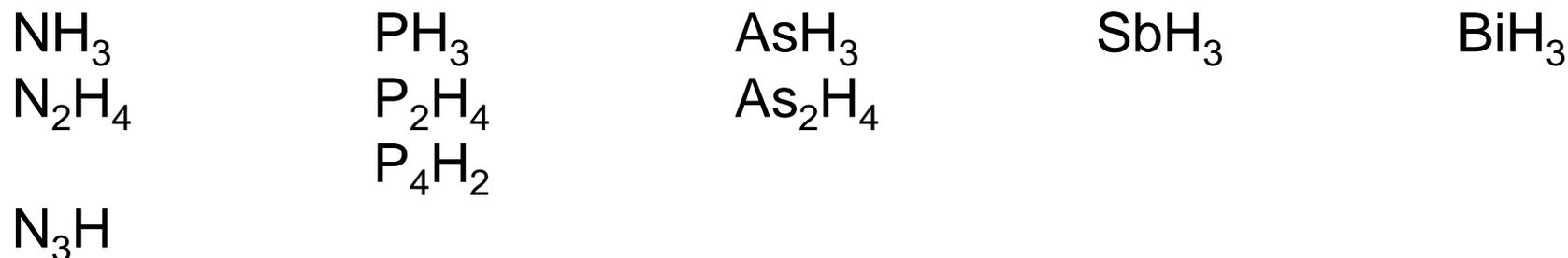
## 2. Восстановление



## 3. Применение

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

## Гидриды пниктогенов



аммиак

фосфин

арсин

стибин

висмутин

Т.пл., °C

-77.8

-133.5

-116.3

-88

—

Т.кип., °C

-33.4

-87.5

-62.4

-18.4

≈17

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

-46.1

-9.6

66.4

145.1

277.8

кДж/моль

μ, D

1.47

0.57

0.20

0.12

—

d(E-H), пм

101.7

142

151

170

—

∠(H-E-H), °

107.8

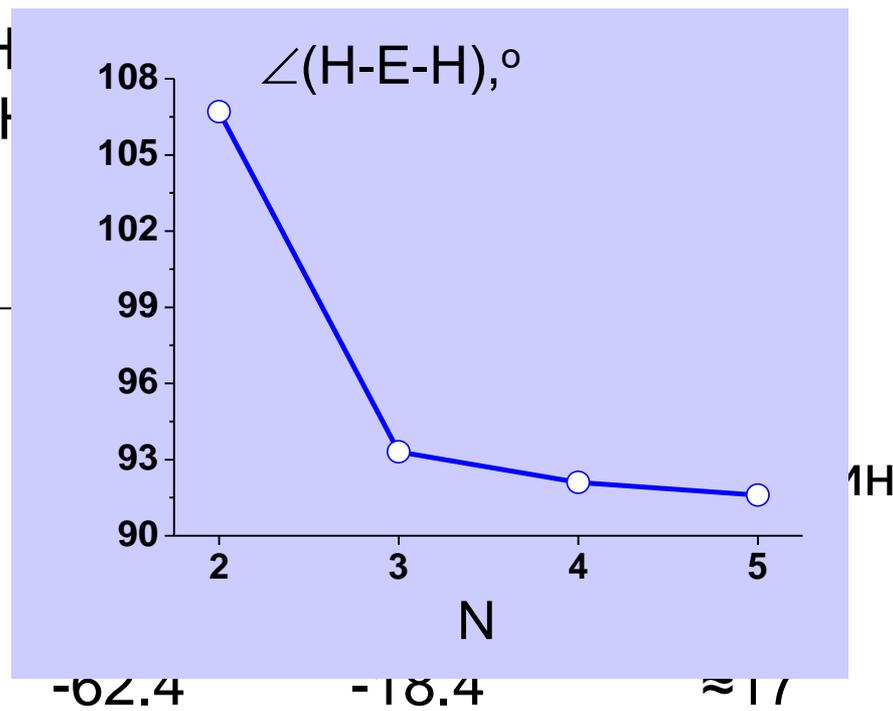
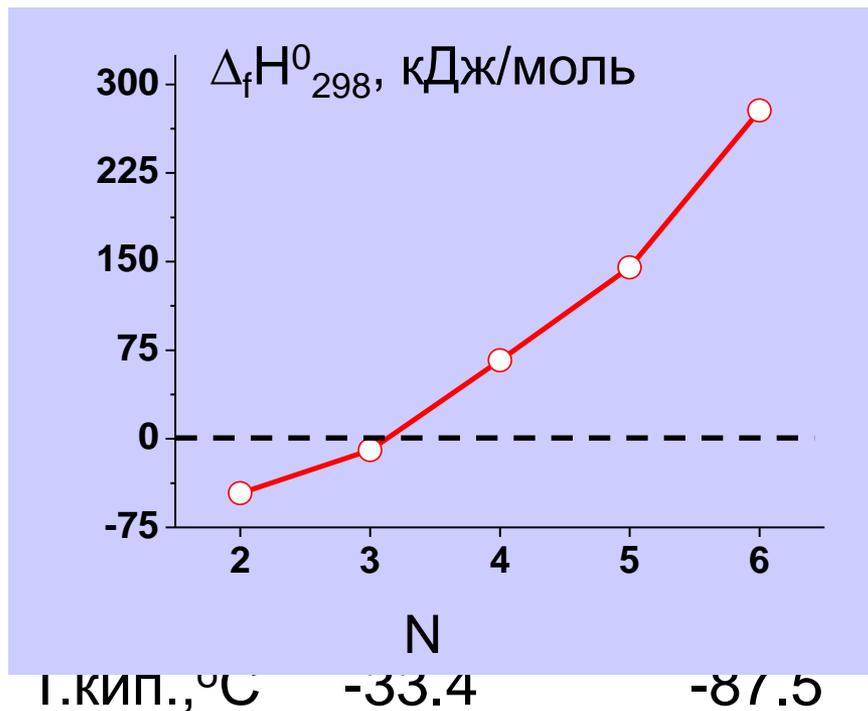
93.3

92.1

91.6

—

# Гидриды пниктогенов



$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль

-46.1	-9.6	66.4	145.1	277.8
-------	------	------	-------	-------

$\mu$ , D

1.47	0.57	0.20	0.12	—
------	------	------	------	---

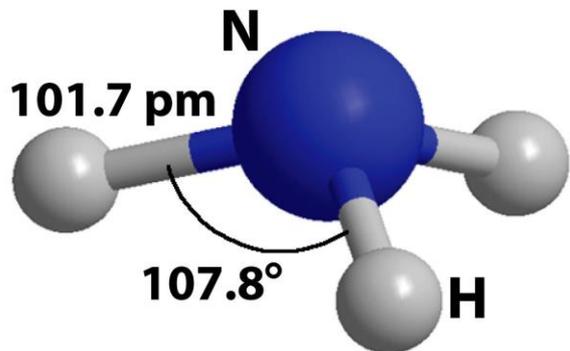
d(E-H), пм

101.7	142	151	170	—
-------	-----	-----	-----	---

$\angle(\text{H-E-H})$ , °

107.8	93.3	92.1	91.6	—
-------	------	------	------	---

# Строение ЭН<sub>3</sub>



## 8 Ammonia, NH<sub>3</sub>, C<sub>3v</sub>

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

Только в NH<sub>3</sub> существенна  
гибридизация 2s и 2p орбиталей;  
в PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub> – связь между  
орбиталями np(Pn) и 1s(H)

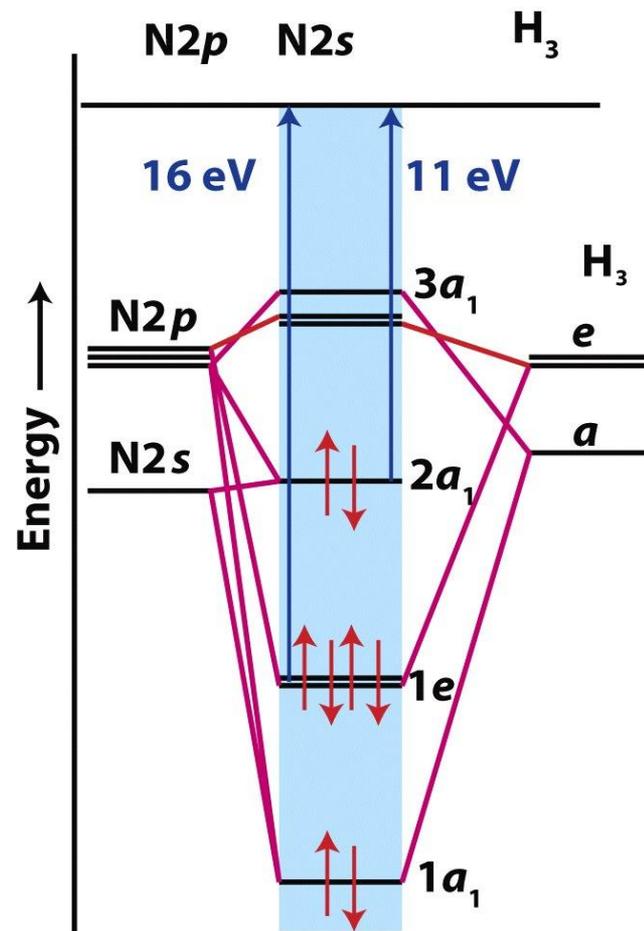
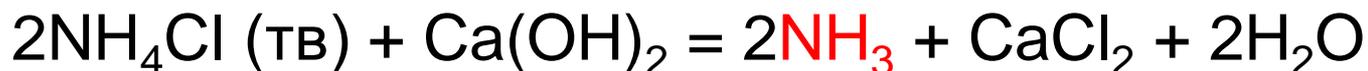


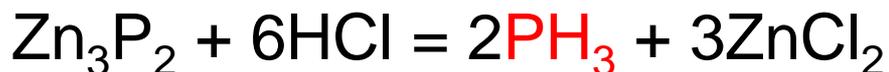
Figure 2-30  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Получение ЭН<sub>3</sub>

## 1. Получение NH<sub>3</sub>



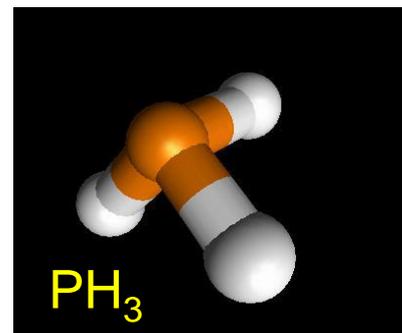
## 2. Получение PH<sub>3</sub>



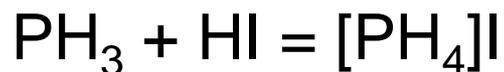
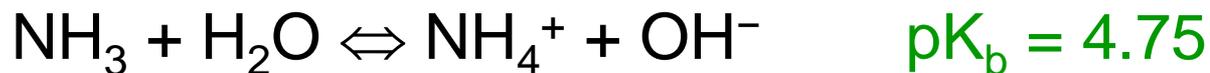
## 3. Получение AsH<sub>3</sub> и SbH<sub>3</sub>



# Свойства ЭН<sub>3</sub>



## 1. Основания



Уменьшение радиуса пниктогена

Увеличение степени sp<sup>3</sup>-гибридизации

Возрастание силы основания

## 2. Окисление



# Получение и окисление аммиака

## 1. Процесс Боша-Хабера



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

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

Требования: оптимальный баланс скорость/выход

Условия:

$$P = 200 \text{ атм}$$

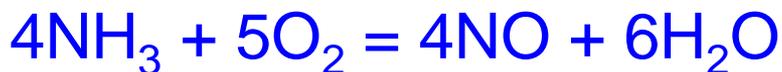
$$T = 450 \text{ }^\circ\text{C};$$



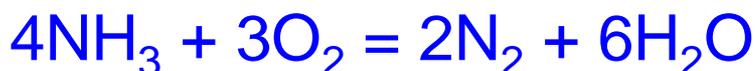
увеличение выхода

увеличение скорости

## 2. Направления окисления $\text{NH}_3$



кат. Rh/Pt (быстро)



без кат.



кат. Rh/Pt (медленно)

Выбор условий: **поток газов через катализатор**

# Жидкий аммиак

1. Аммиак – жидкость между  $-77.8^{\circ}\text{C}$  и  $-33.4^{\circ}\text{C}$

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



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



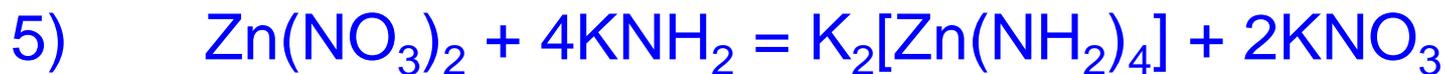
нейтрализация



кислота



основание



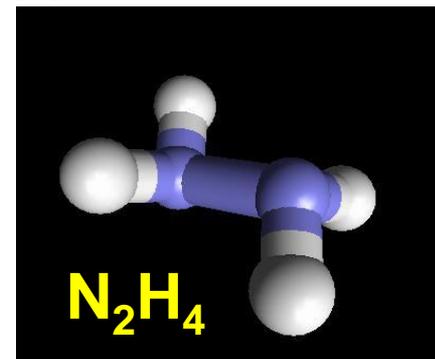
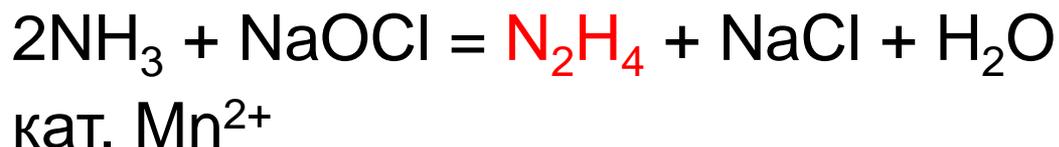
комплексобразование

# Гидразин

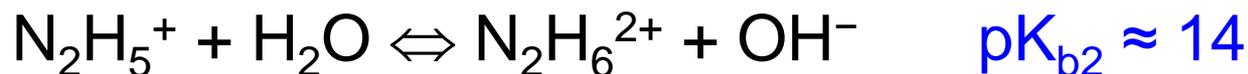
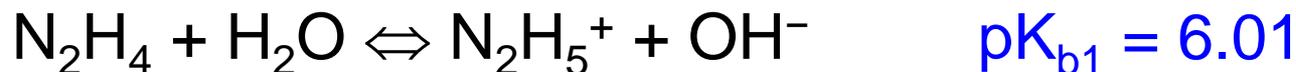
1. Гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  – бесцветная жидкость, растворимая в воде

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

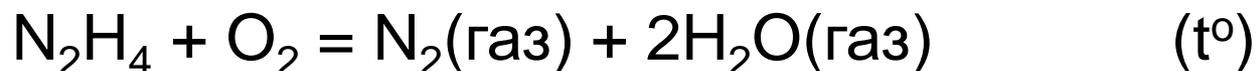
2. Получение



3. Основание



4. Окисление и разложение



5. Сильный восстановитель



# Гидроксиламин

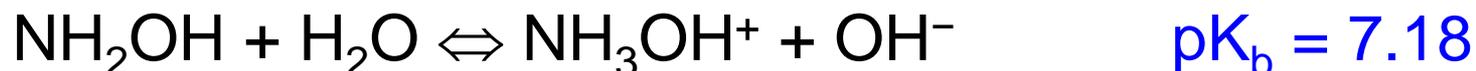
1. Гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$  – бесцветные кристаллы,  
растворимые в воде

т.пл.  $33^\circ\text{C}$

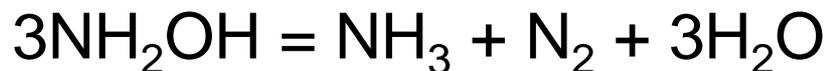
2. Получение



3. Основание



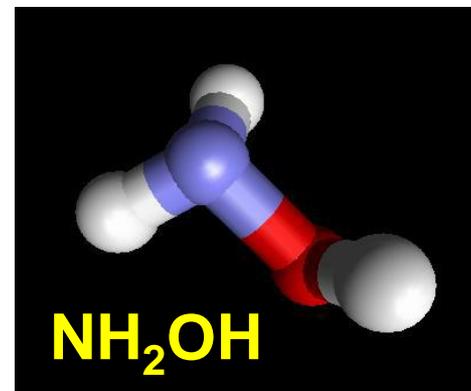
4. Разложение



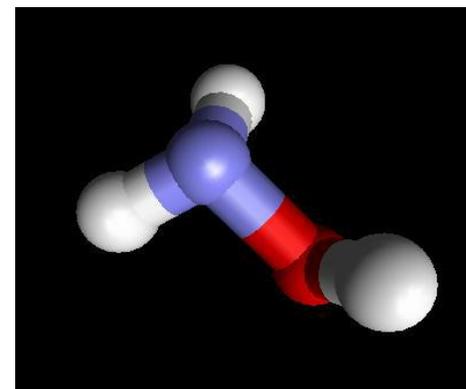
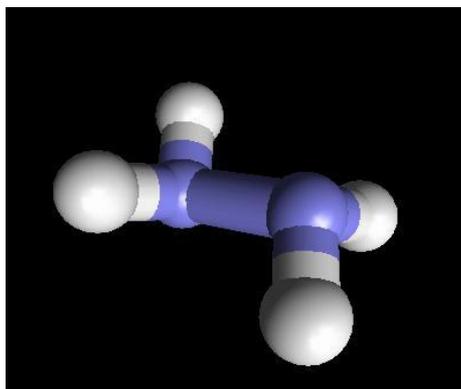
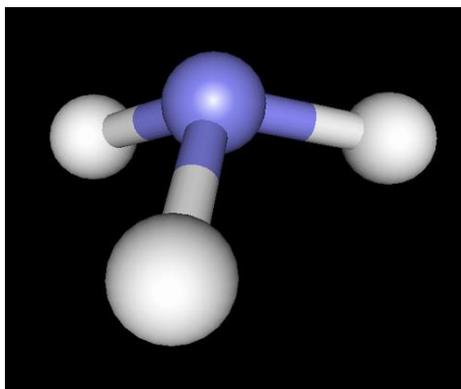
5. Восстановитель



6. Окислитель



# Сравнение силы оснований



Увеличение локализации e-плотности на атоме азота

Возрастание способности присоединить  $\text{H}^+$

Увеличение силы основания

# Азотистоводородная кислота

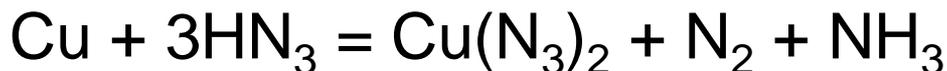
1. Азотистоводородная кислота  $\text{HN}_3$  (бесцветная жидкость)

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

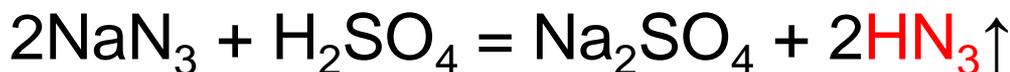
2. Слабая кислота



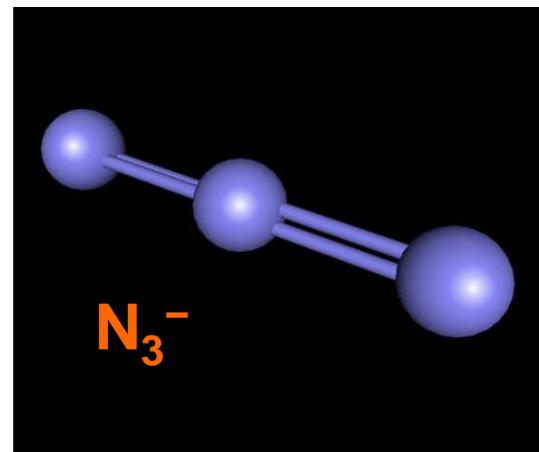
3. Окислитель



4. Получение



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



# Галогениды и оксогоалогениды азота

1. Азот не образует пентагалогенидов

2. Наиболее устойчивый галогенид азота  $\text{NF}_3$

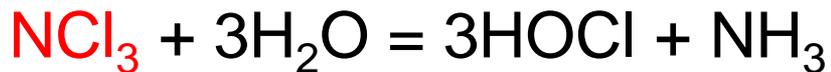
т.пл.  $-205^\circ\text{C}$ ; т.кип.  $-129^\circ\text{C}$ ;  $\Delta_f H_{298}^0 = -132.1$  кДж/моль

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

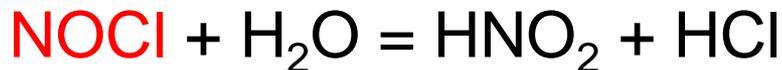


3.  $\text{NF}_3$                        $\text{NCl}_3$                        $\text{NBr}_3$                        $\text{NI}_3$

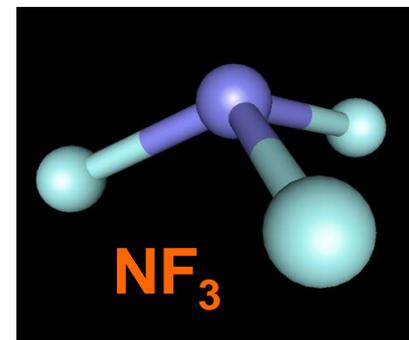
Уменьшение устойчивости



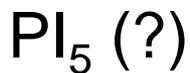
4. Нитрозилхлориды



царская водка

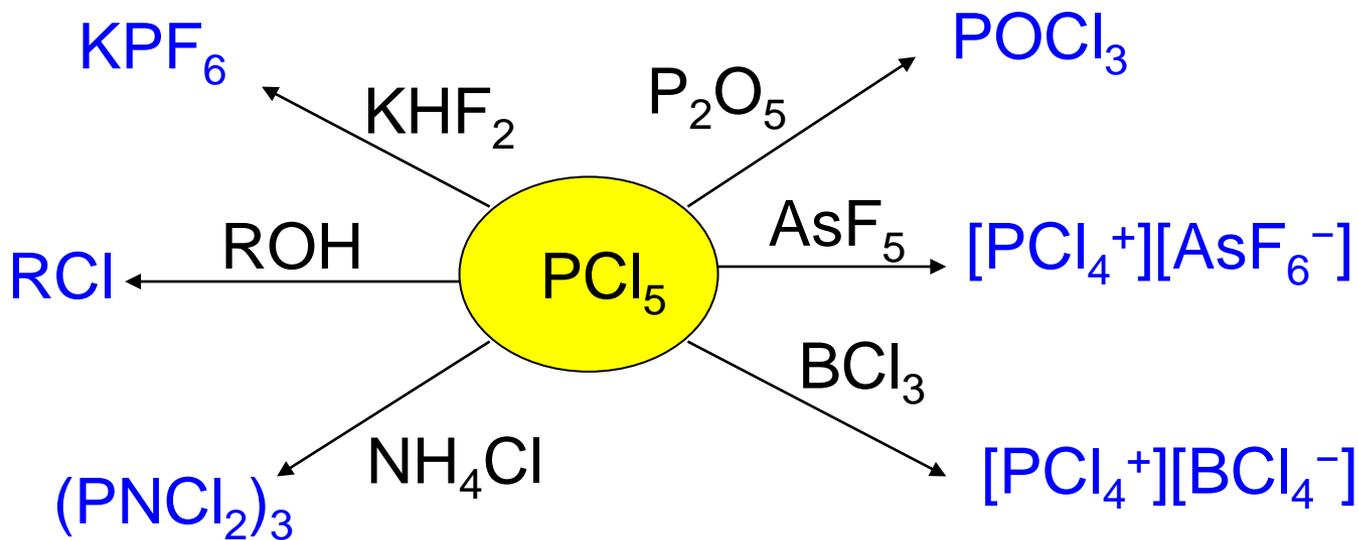


# Галогениды P, As, Sb, Bi



# Свойства галогенидов P(V)

$PF_5$	$PCl_5$	$PBr_5$	$PI_5$
Т.пл. $-93.7^\circ C$	Т.пл. $167^\circ C$	Т.разл. $106^\circ C$	?
Т.кип. $-84.6^\circ C$	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 $\text{HPF}_6$

1. Гексафторофосфорная кислота  $\text{HPF}_6$

существует только в растворе

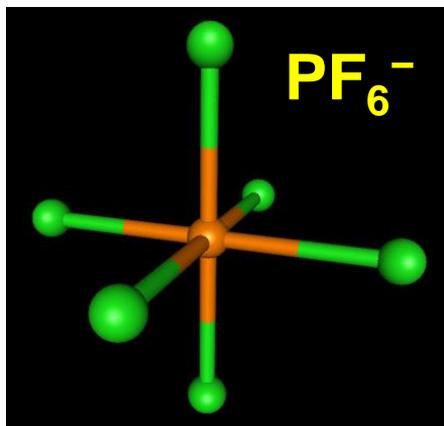


2. Получение



3. Не окислитель, не координирующий ион

4. Соли гексафторофосфаты растворимы в воде



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

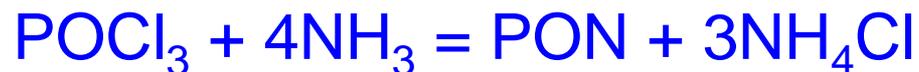
# Оксохлорид фосфора

1. Оксохлорид фосфора  $\text{POCl}_3$  – бесцветная жидкость  
т.пл.  $2^\circ\text{C}$ ; т.кип.  $105^\circ\text{C}$

2. Получение

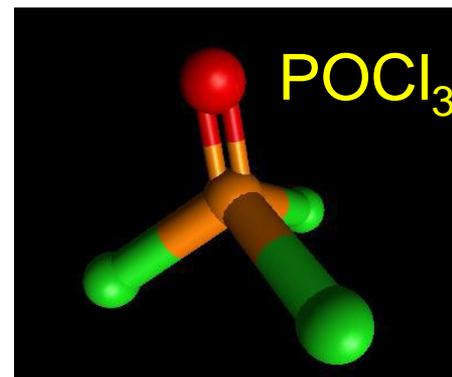


3. Свойства



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

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



## Свойства галогенидов P(III)

	$\text{PF}_3$	$\text{PCl}_3$	$\text{PBr}_3$	$\text{PI}_3$
Т.пл., °C	-152	-74	-40.5	61 (разл)
Т.кип., °C	-102	76	173.5	—
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желто-красн.
$E(\text{P-X})$ , кДж/моль	490	360	264	184
$d(\text{P-X})$ , пм	156	204	222	243
$\angle(\text{X-P-X})$ , °	96.5	100	101	102
$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/моль	-936	-261	-156	-45

# Свойства галогенидов P(III)



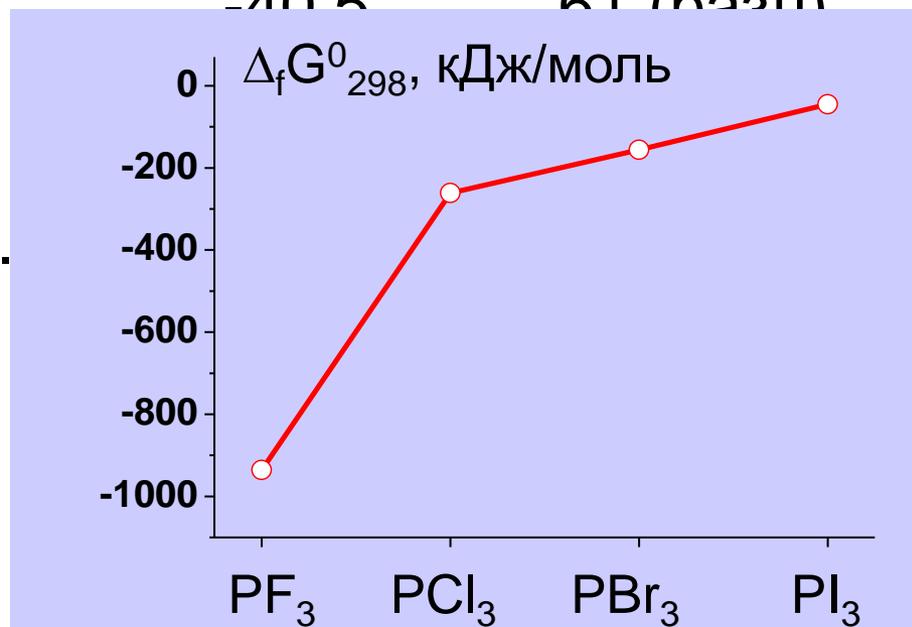
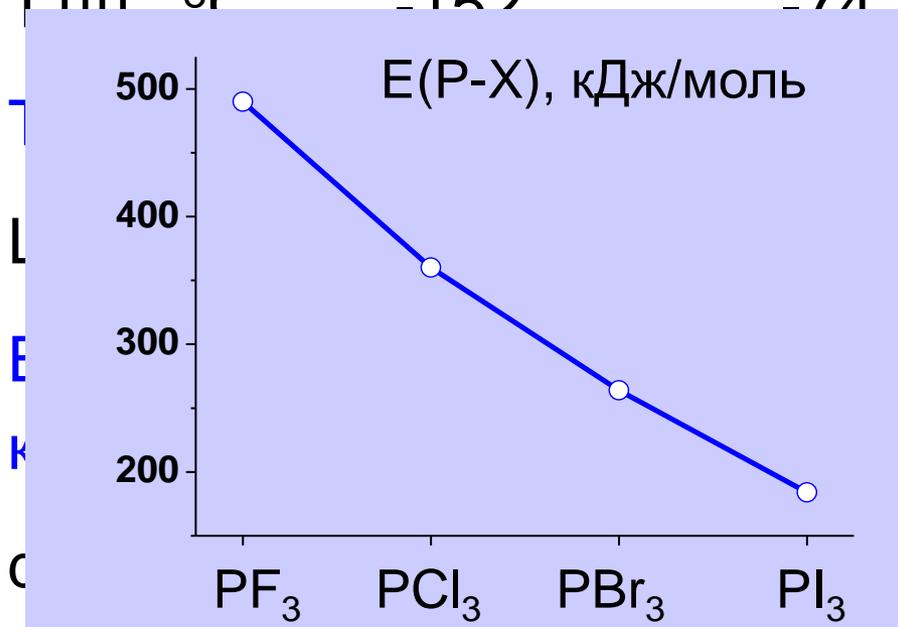
Т<sub>пл</sub>, °C

-152

-74

-40,5

61 (расп)



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

96.5

100

101

102

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

-936

-261

-156

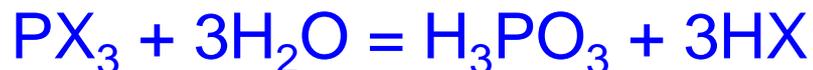
-45

кДж/моль

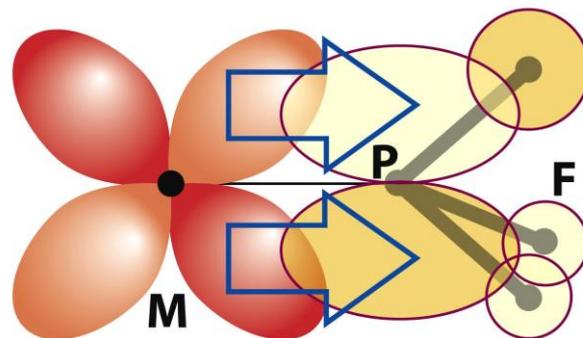
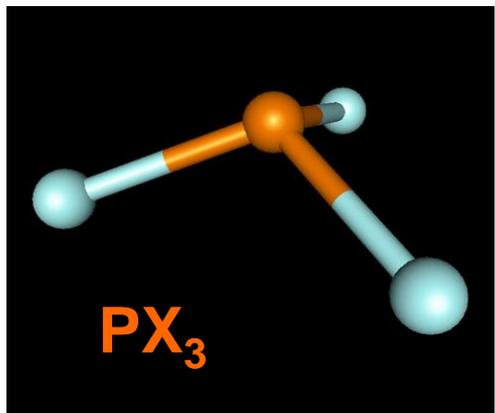
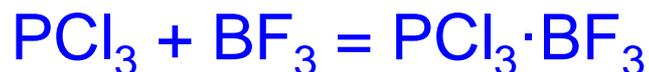
# Свойства галогенидов P(III)

1.  $\text{PF}_3$  – очень сильный яд, не взаимодействует с водой, образует прочные комплексы с d-металлами

2.  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$  гигроскопичны



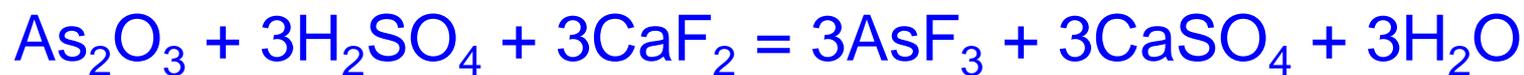
3.  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$  проявляют донорные свойства:



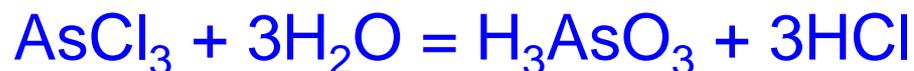
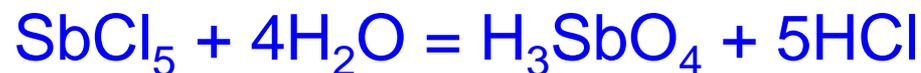
Взаимодействие d-орбиталей металла с p(π)-орбиталями фосфора в  $\text{PF}_3$

# Свойства галогенидов As, Sb, Bi

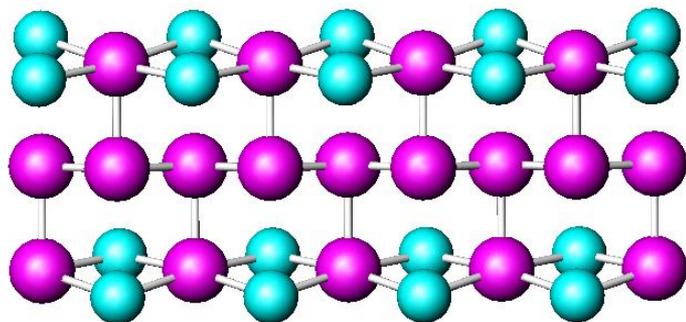
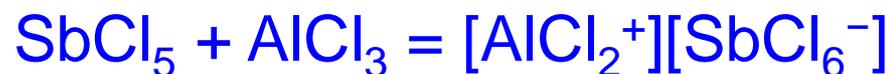
1. Все галогениды, кроме  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Br}_4$ , получают прямым синтезом



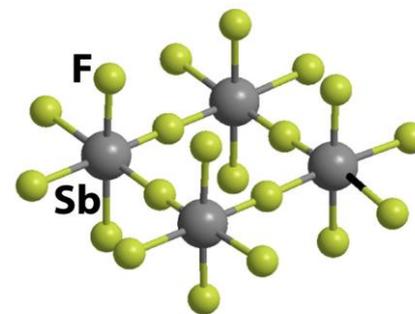
2. Все галогениды, кроме  $\text{Bi}_4\text{Br}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{I}_4$ ,  $\text{BiI}_3$ , гигроскопичны



3. Все пентагалогениды – сильные кислоты Льюиса



$\text{Bi}_4\text{I}_4$



**13**  $\text{Sb}_4\text{F}_{20}$

# 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)
$\mu$ , D (газ)	0.16	0.16	—	0.315	—	—
Магнитные свойства	диа-	пара-	диа-	пара-	диа-	диа-

# Оксиды азота

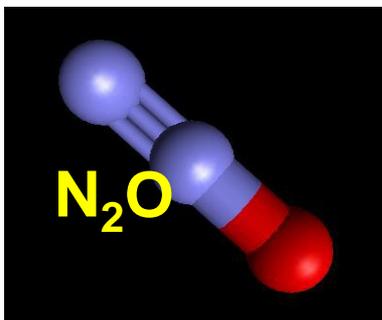
1. Закись азота, оксид азота (I)  $N_2O$



«веселящий газ»

250°C } получение

поддерживает горение



Линейная молекула

$$d(N-N) = 113 \text{ пм}$$

$$d(N-O) = 119 \text{ пм}$$

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



# Оксиды азота

## 3. NO – молекула-радикал

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



## 4. NO не растворяется в воде, не реагирует с $\text{H}^+$ и $\text{OH}^-$



## 5. NO – слабый окислитель, слабый восстановитель



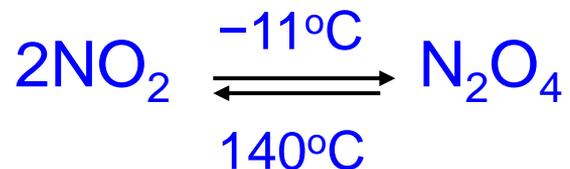
# Оксиды азота

6. Азотистый ангидрид, оксид азота (III)  $N_2O_3$

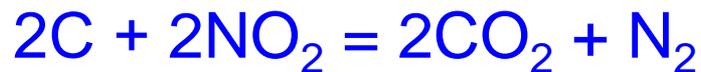


ангидрид

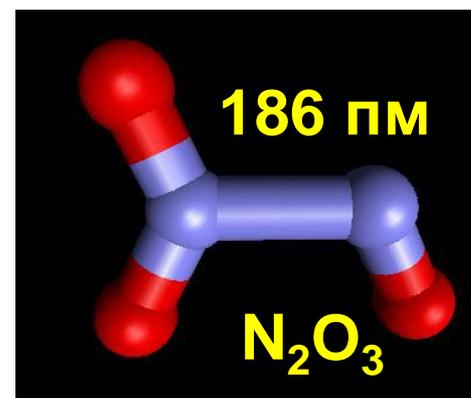
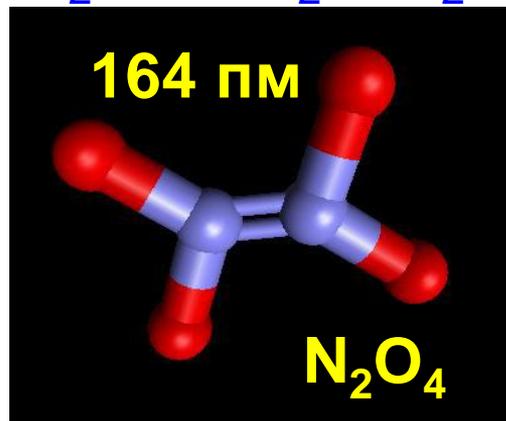
7. Оксиды азота (IV)  $NO_2$  и  $N_2O_4$



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

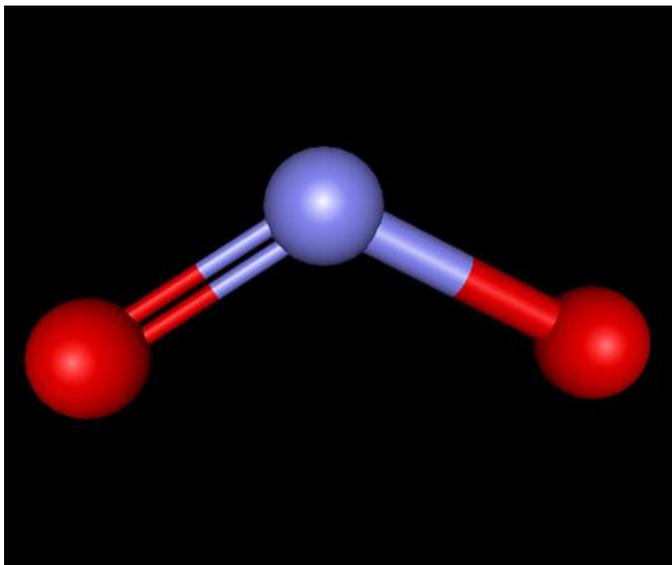


поддерживает горение



# Оксиды азота

## 8. Димеризация $\text{NO}_2$



17 e<sup>-</sup>

1 неспаренный e<sup>-</sup>  
на связывающей  
орбитали

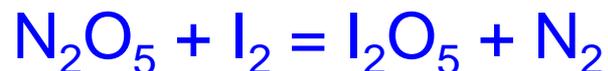


Димеризация выгодна!

## 9. Азотный ангидрид, оксид азота (V) $\text{N}_2\text{O}_5$



получение



окислитель

взрывоопасен !

# Кислородные кислоты азота



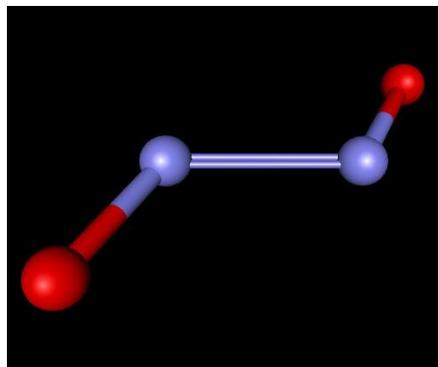
азотноватистая



Бесцветное твердое  
вещество

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

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

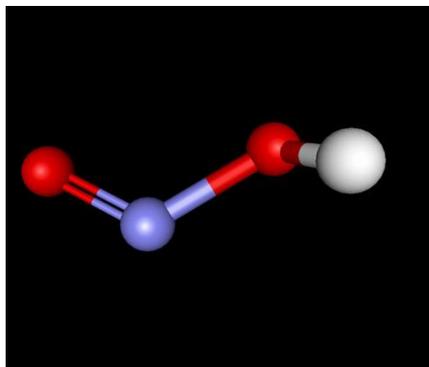


азотистая



существует только  
в растворе

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

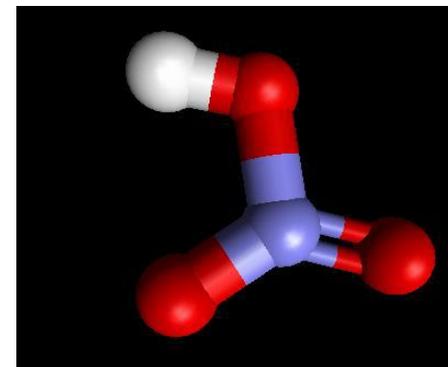


азотная

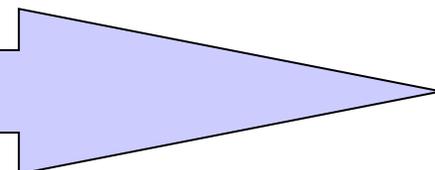


бесцветная  
жидкость

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



Увеличение силы кислот



# Азотноватистая кислота

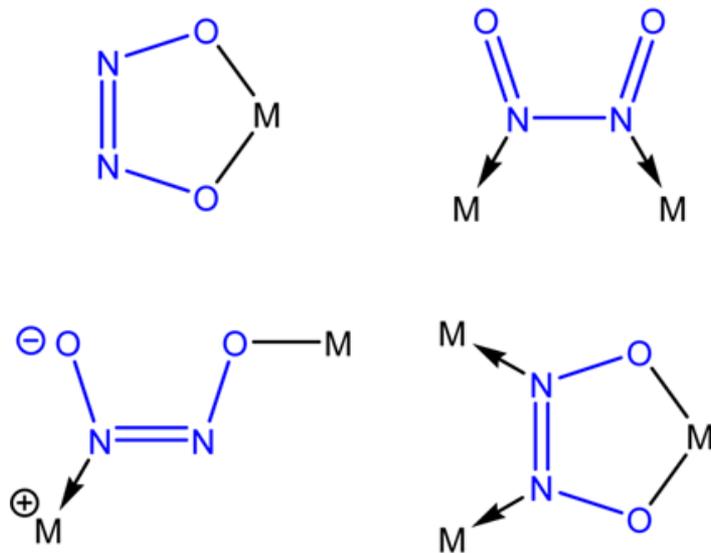
1.  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  неустойчива



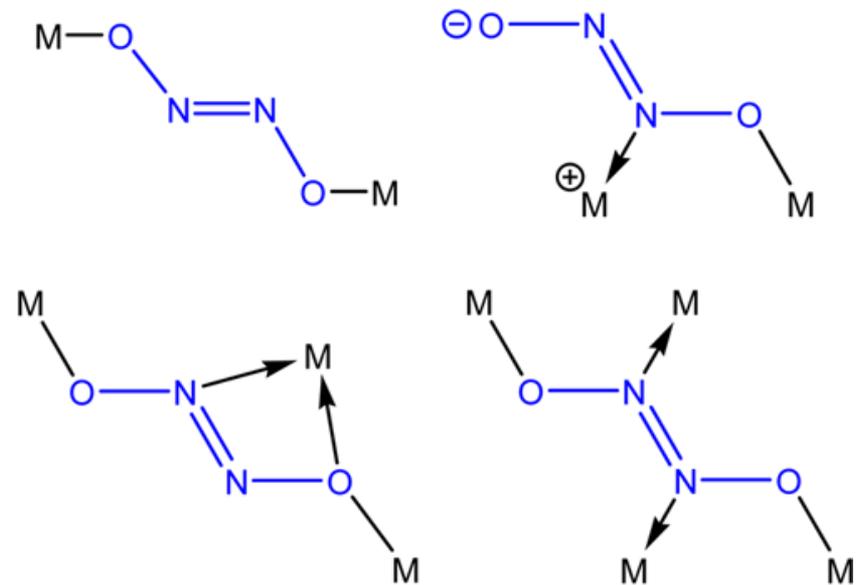
2. образует комплексы с d-металлами

## Hyponitrite binding modes

*cis:*

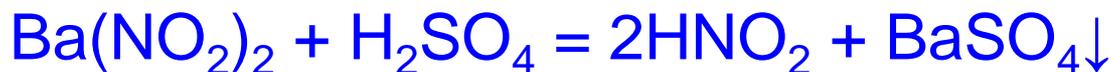


*trans:*

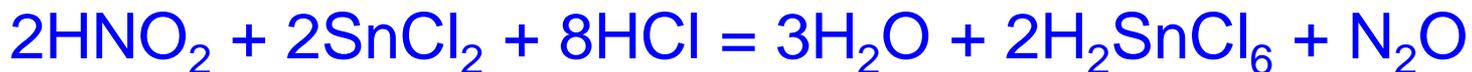


# Азотистая кислота

## 1. Получение $\text{HNO}_2$



## 2. Red/ox свойства $\text{HNO}_2$



# Азотная кислота

1. Безводная  $\text{HNO}_3$  медленно разлагается при н.у.



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

2.  $\text{HNO}_3$  реагирует почти со всеми металлами

(кроме  $\text{Au}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$ )



3. Безводная  $\text{HNO}_3$  реагирует с неметаллами

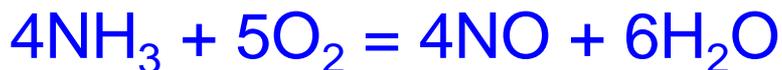
( $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{I}$ , ...)



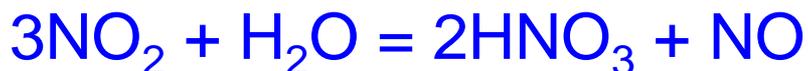
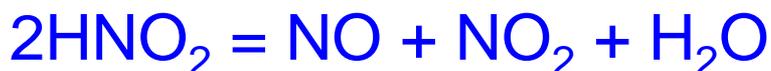
4. Концентрированная  $\text{HNO}_3$  пассивирует  
некоторые металлы ( $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ , ...)

# Азотная кислота

## 5. Получение $\text{HNO}_3$



р, t°, кат.



## 6. Нитраты

растворимы в воде, разлагаются при нагревании



t°



окислители в кислой среде и в расплаве



# Диаграмма Фроста для азота

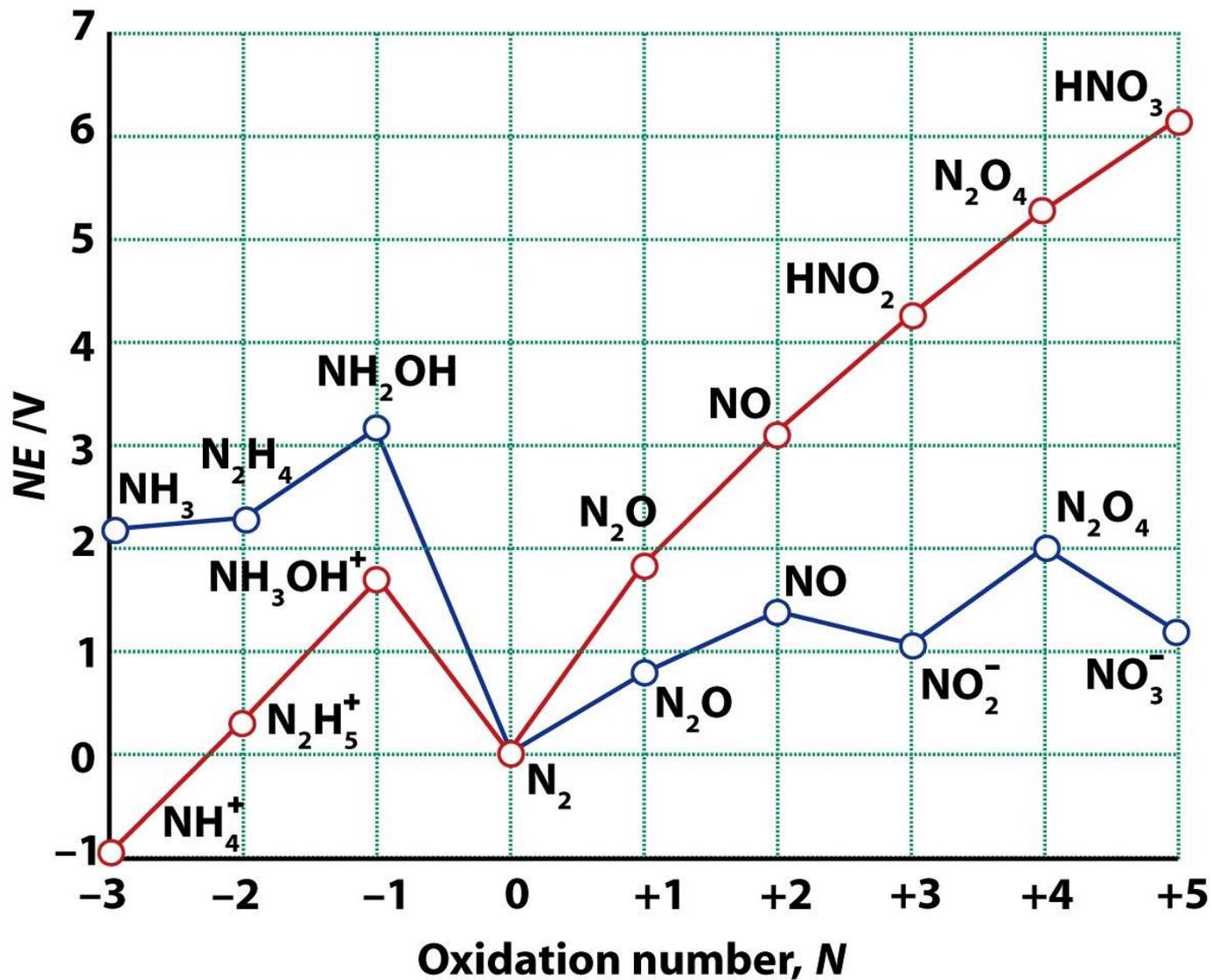


Figure 5-5

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

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

# Red/Ox способность кислот и солей

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

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

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

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

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

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

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



4. В щелочной среде NO и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сопропорционируют



## Оксиды P, As, Sb, Bi

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

Также известны:



# Оксиды фосфора

## 1. $P_2O_3$



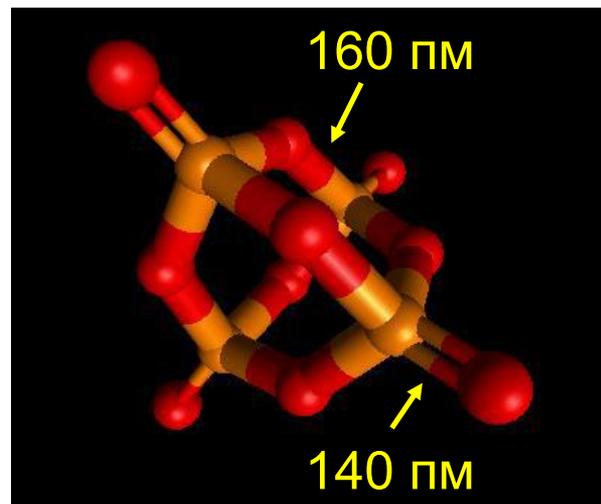
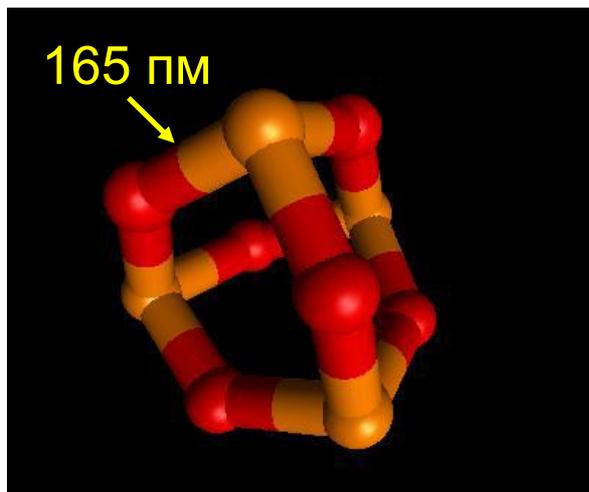
ангидрид

## 2. $P_2O_5$



ангидрид

сильнейшее водуотнимающее средство



# Кислородные кислоты фосфора



с.о. +1

фосфорноватистая  
гипофосфиты



с.о. +3

фосфористая  
фосфиты



с.о. +4

фосфорноватая  
фосфонаты



с.о. +5

фосфорная  
фосфаты



с.о. +5

пирофосфорная  
пирофосфаты



с.о. +5

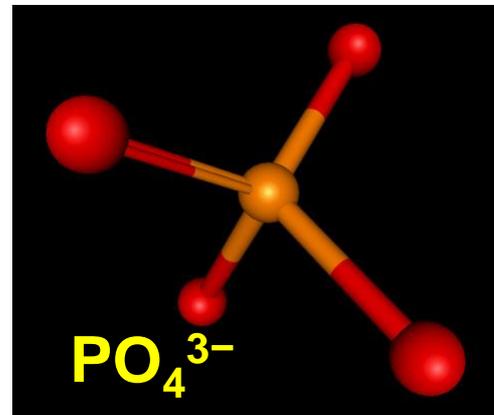
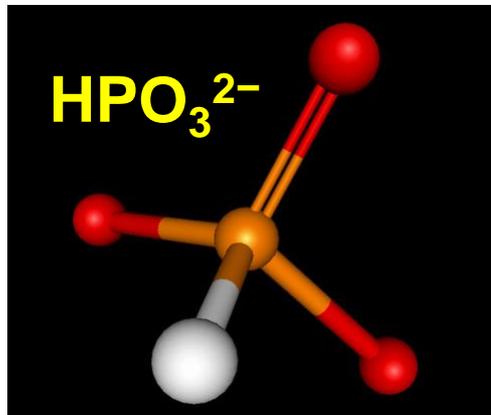
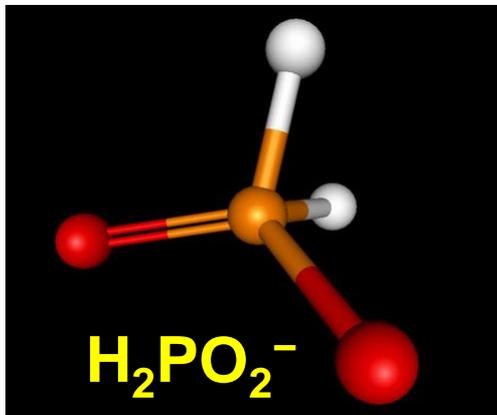
метафосфорная  
полифосфаты



с.о. +5

трифосфорная  
трифосфаты

# Кислородные кислоты фосфора



Увеличение числа связей P–H

Уменьшение числа групп OH

Увеличение силы кислот

$\text{pK}_a = 1.24$

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

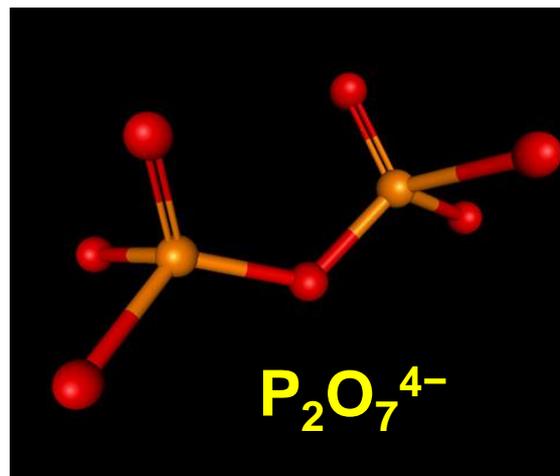
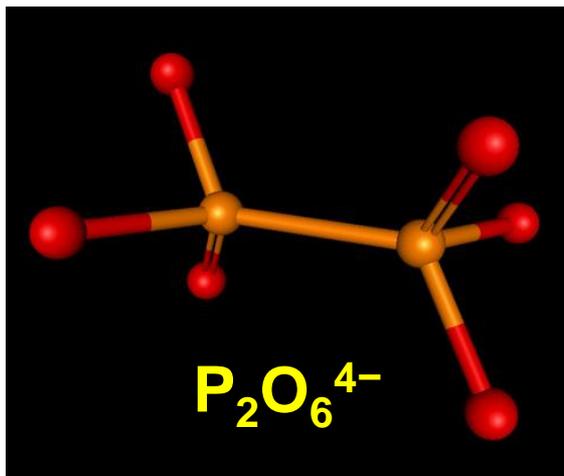
$\text{pK}_{a_2} = 6.59$

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

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

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

# Кислородные кислоты фосфора



Увеличение силы кислот

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

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

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

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

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

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

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

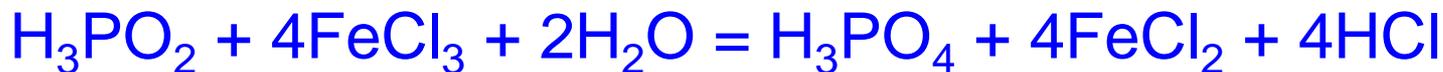
$$\text{pK}_{\text{a}4} = 8.32$$

# Кислородные кислоты фосфора

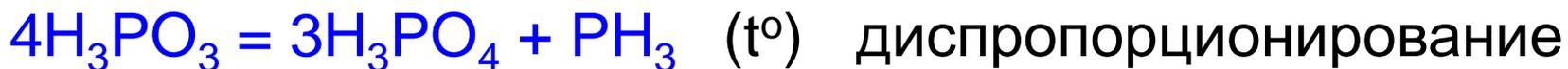
1. Фосфорноватистая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_2$



**Сильный восстановитель**



2. Фосфористая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$



**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  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HPO}_3$



# Кислородные кислоты фосфора

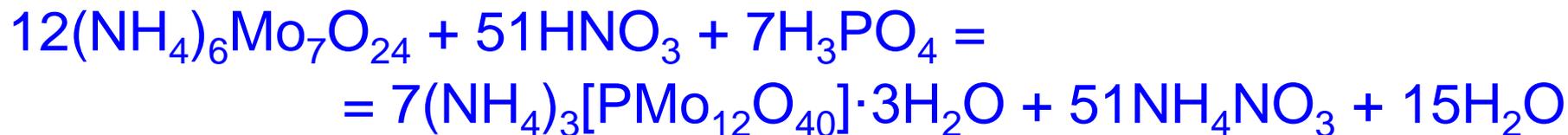
## 5. Фосфорная кислота $\text{H}_3\text{PO}_4$

не окислитель, не разлагается

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

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$       все соли растворимы

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

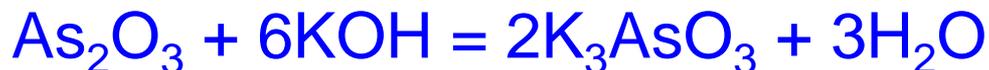


# Оксиды As, Sb, Bi

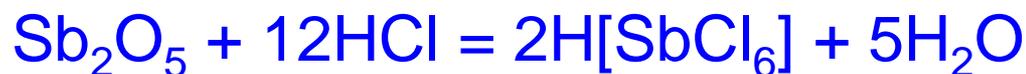
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме  $\text{As}_2\text{O}_5$ , плохо растворимы в воде



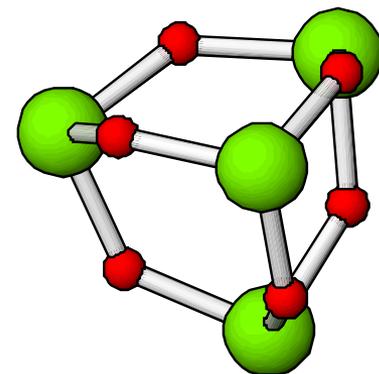
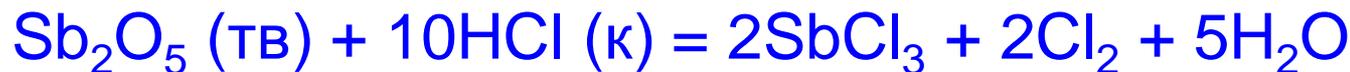
3. Все оксиды, кроме  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , растворимы в щелочах



4. Все оксиды, кроме  $\text{As}_2\text{O}_5$ , растворимы в кислотах



5.  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  – (сильные) окислители



$\text{Sb}_2\text{O}_3$

# Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi



мышьяковистая

кислота

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



гидроксид

сурьмы (III)



гидроксид

висмута (III)



мышьяковая

кислота

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

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

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



сурьяная

кислота

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

—

# Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

1.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – кислота,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  – основание,  
остальные амфотерны

2.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  – 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  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  можно получить из ангидрида

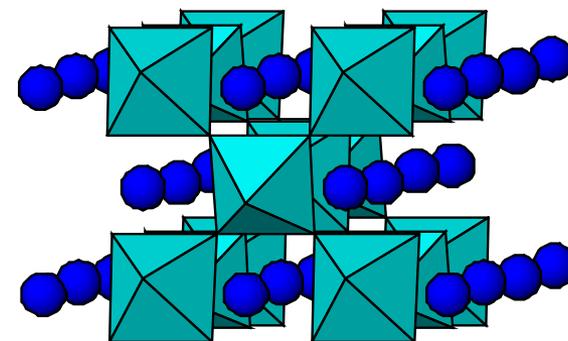


# Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

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

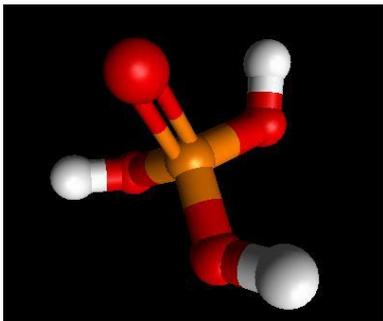


5. Полимеризация  $\text{H}_3\text{AsO}_4$



**BaBiO<sub>3</sub>**

# Сравнение кислородных кислот



Увеличение радиуса пниктогена

Ослабление  $\pi$ -связи

Уменьшение силы кислот

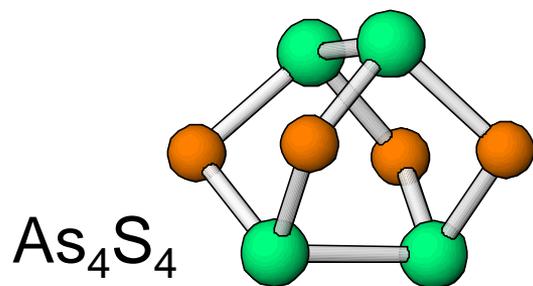
Усиление окислительной способности

# Сульфиды P, As, Sb, Bi

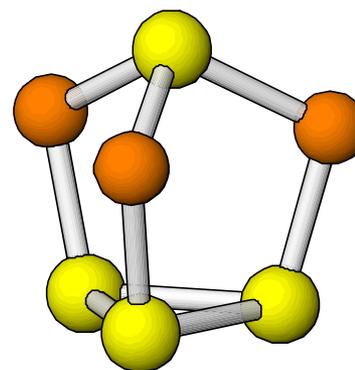
+2	$P_4S_4$	$As_4S_4$	—	$Bi_2S_2$
+3	$P_4S_6$	$As_4S_6$	$Sb_2S_3$	$Bi_2S_3$
+5	$P_4S_{10}$	$As_2S_5$	$Sb_2S_5$	—

---

Также известны  $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$ ,  $P_4S_7$ ,  $P_4S_9$



реальгар



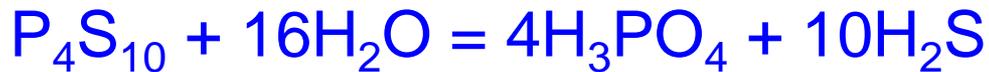
P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>

# 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<sub>4</sub>S<sub>10</sub>** растворяются в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$

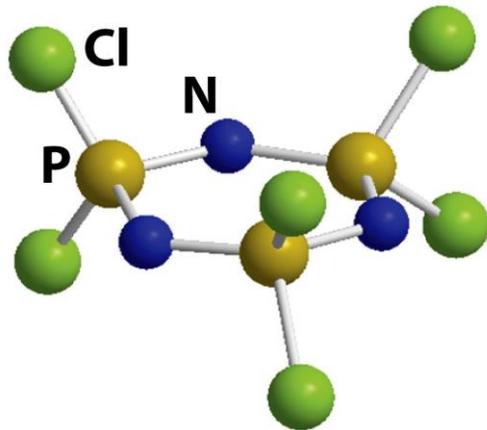
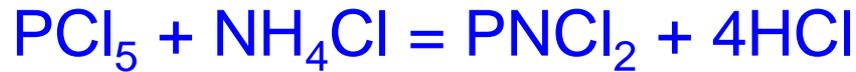


6. Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием  $\text{HNO}_3$  (конц)



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

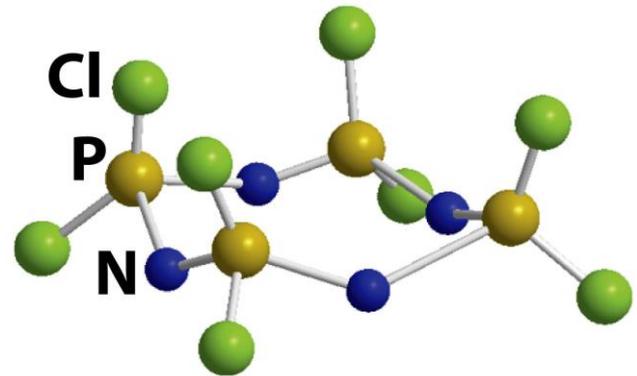
# Фосфазены



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

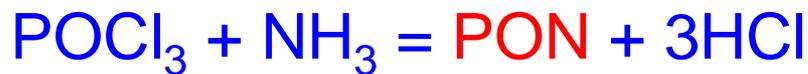
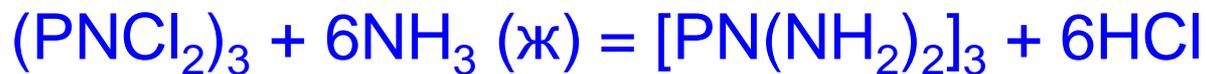
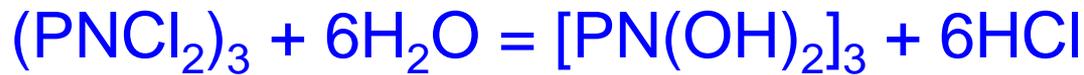
Structure 14-25  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

π-СВЯЗЬ  
ароматичность

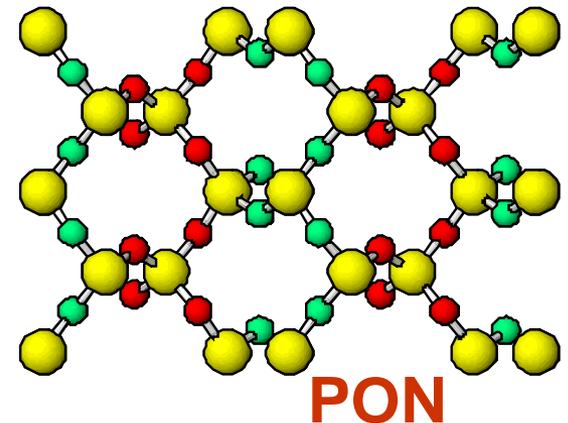


**26**  $(\text{Cl}_2\text{PN})_4$

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