

# Лекции МГУ: Пниктогены

(продолжение)

А.В.Шевельков

Е.А.Гудилин

# Диаграмма Фроста для азота

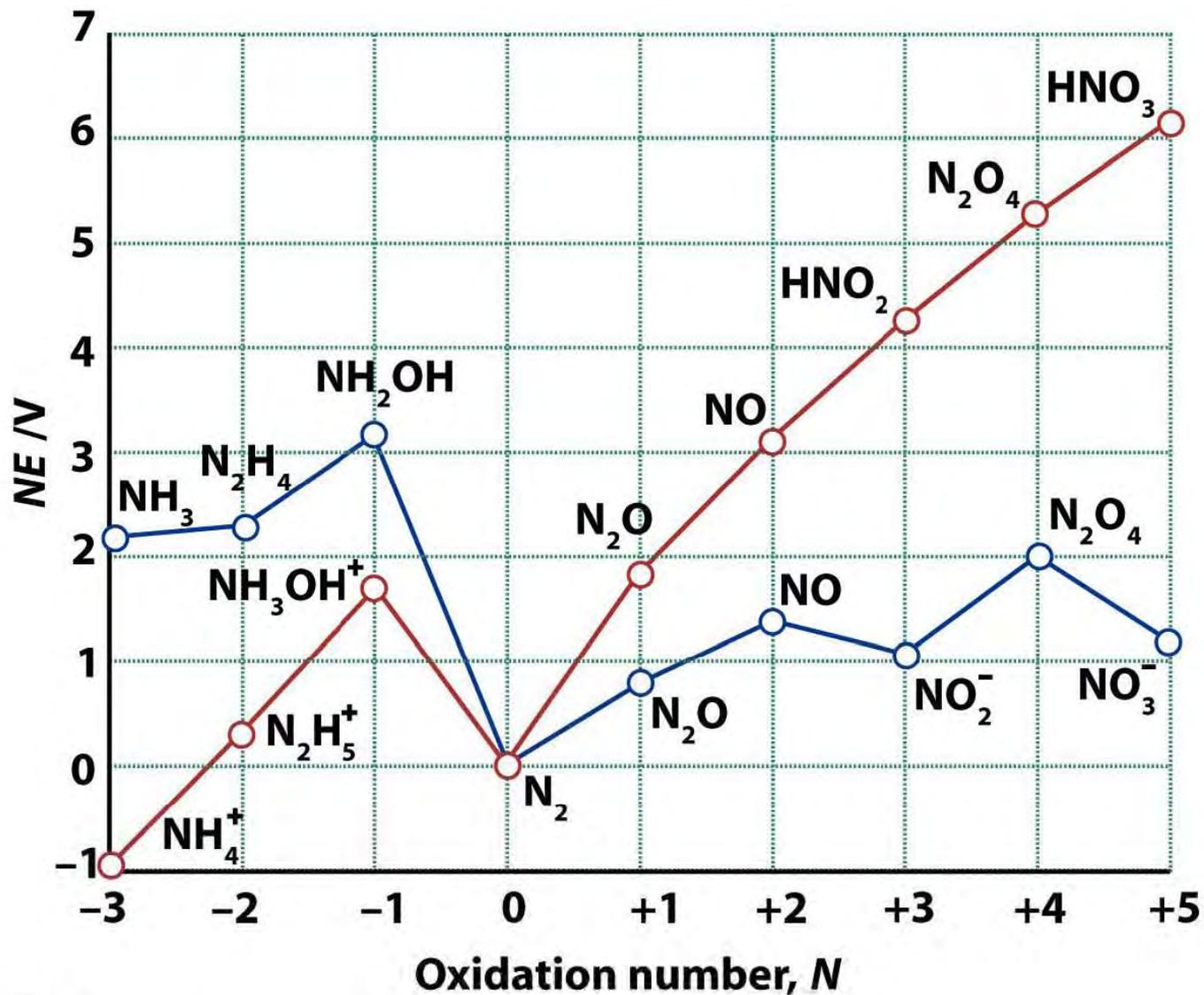


Figure 5-5  
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# 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



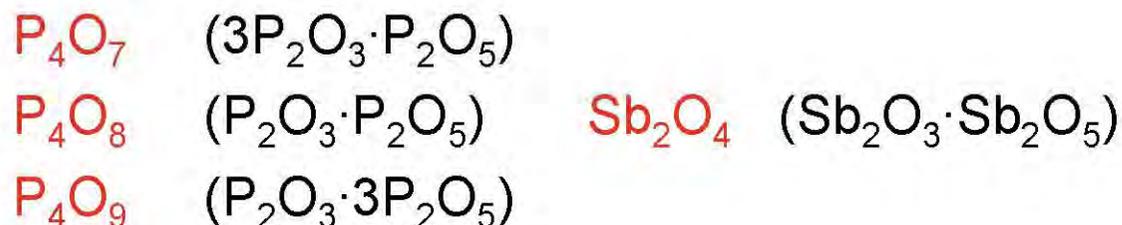
4. В щелочной среде NO и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сопропорционируют



## 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

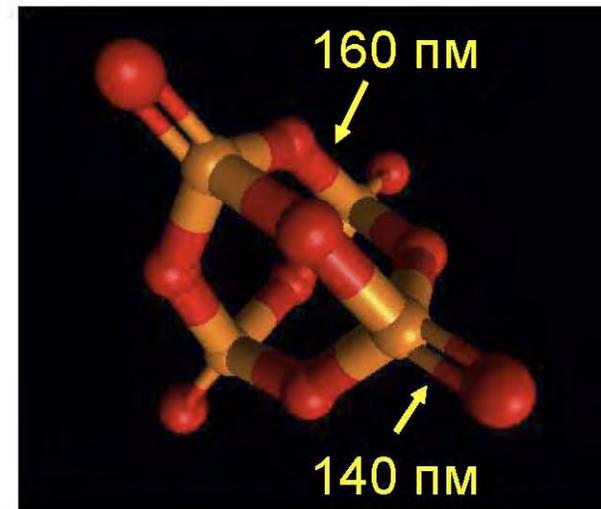
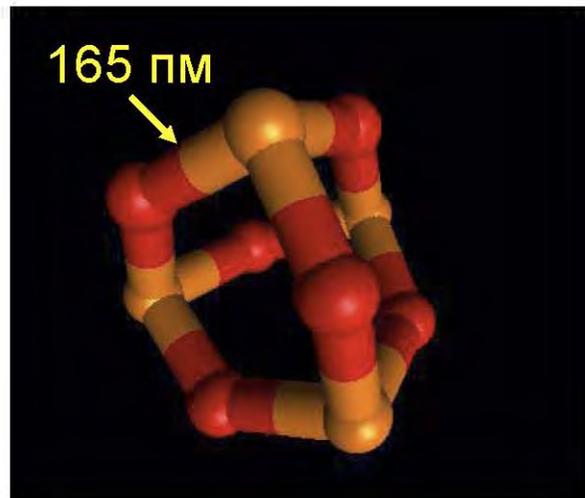
1.  $P_2O_3$



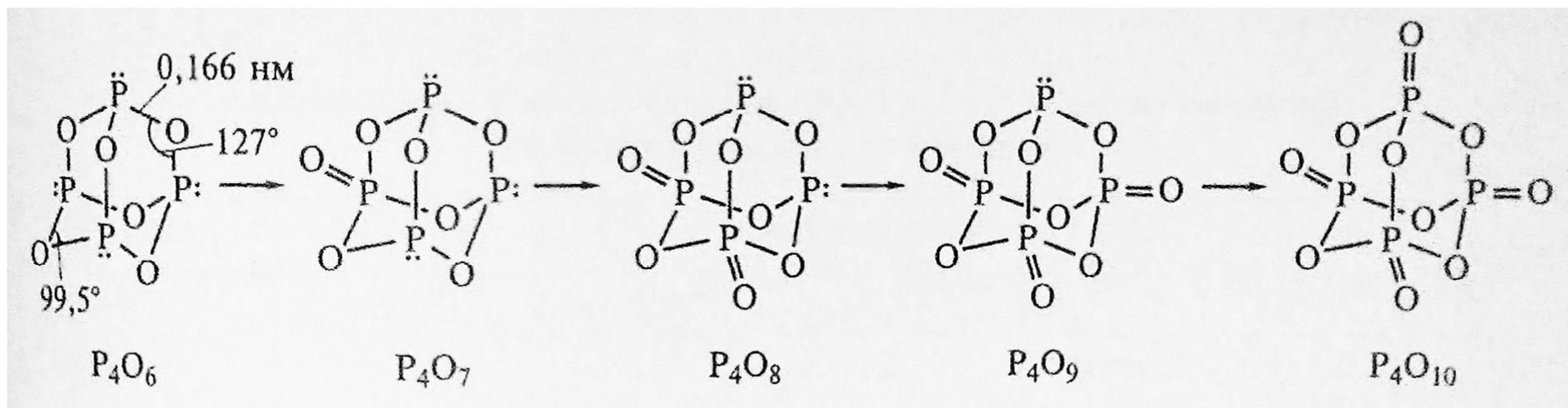
2.  $P_2O_5$



сильнейшее водуотнимающее средство



# Хемилюминесценция белого фосфора

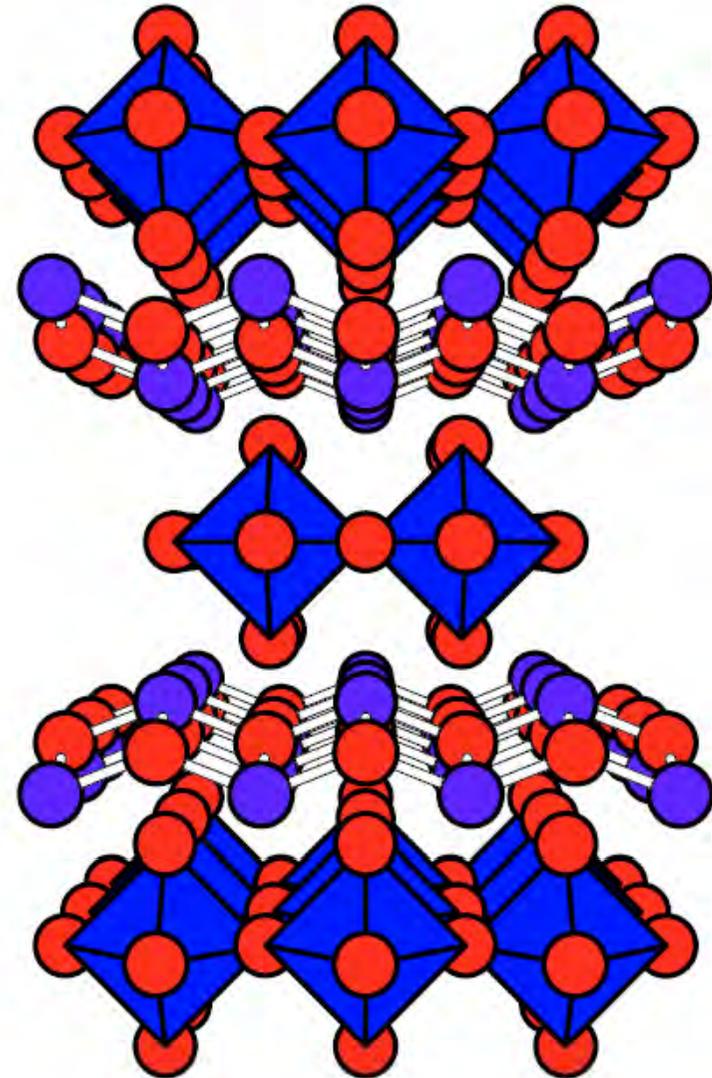


# Фазы Ауривиллиуса и $\text{BiMeVO}_x$

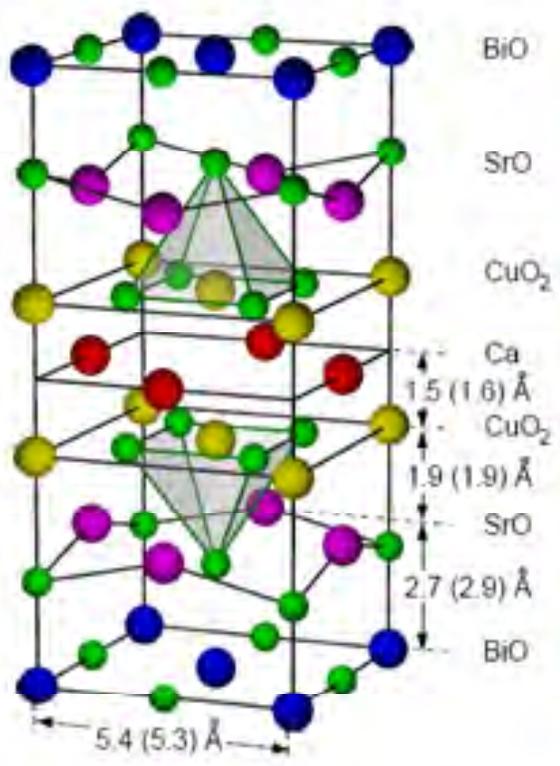
- Фазы Ауривиллиуса (например,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) содержат двумерные перовскитоподобные слои из соединяющихся по вершинам октаэдров, зажатых слоями типа  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ .

- $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{VO}_{3.5}$  – представитель дефектных фаз Ауривиллиуса, в которых 1/8 часть кислорода в перовскитном слое вакантна. Мобильны только ионы кислорода в перовскитных слоях.

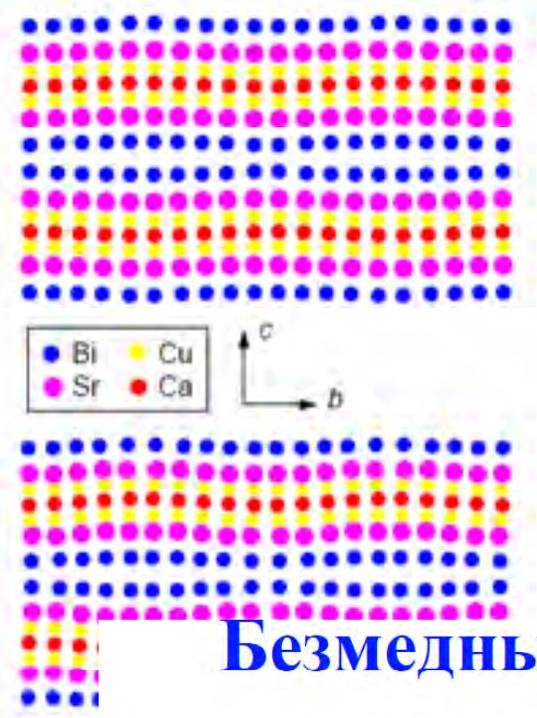
- Легирование V – позиций стабилизирует высокотемпературную модификацию с высокой проводимостью ( $\text{BiMeVO}_x$ ).  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{3.35}$  имеет проводимость порядка  $0.01 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  уже при  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .



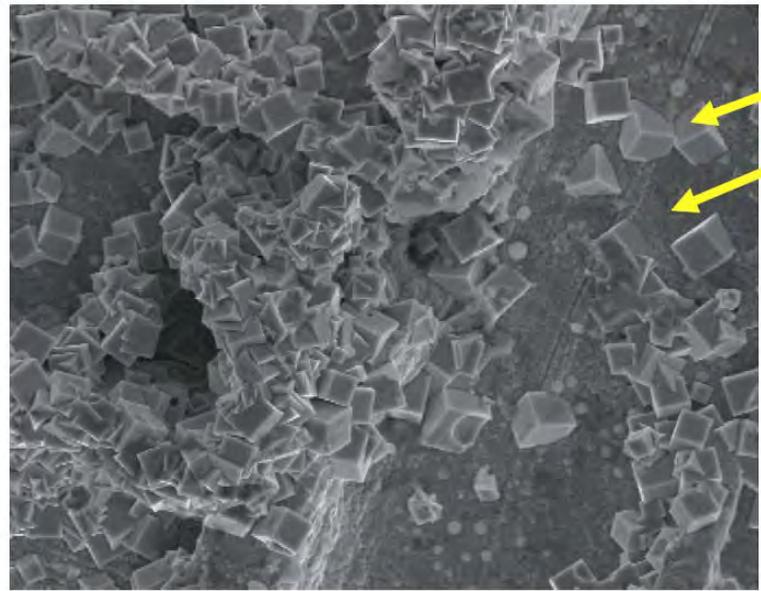
# Сверхпроводники



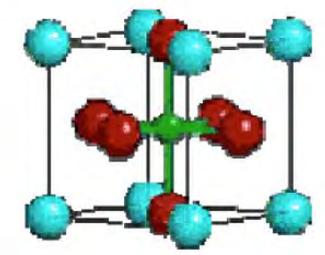
**Bi2212**



## Безмедные сверхпроводники



(K,Ва)BiO<sub>3</sub>, x1000,  
кристаллизация на  
Ag- рельефном  
электроде из  
расплава щелочи



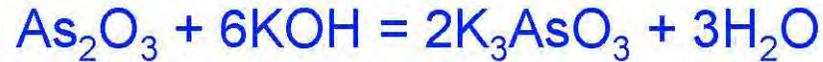
T<sub>c</sub> ~ 30К

# Оксиды As, Sb, Bi

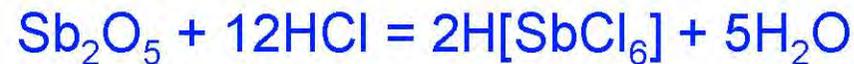
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме  $\text{As}_2\text{O}_5$ , плохо растворимы в воде



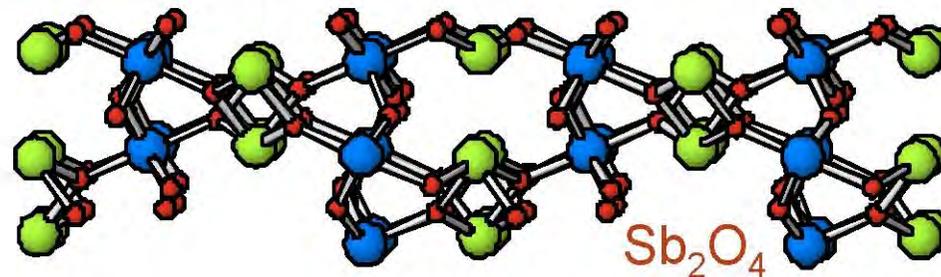
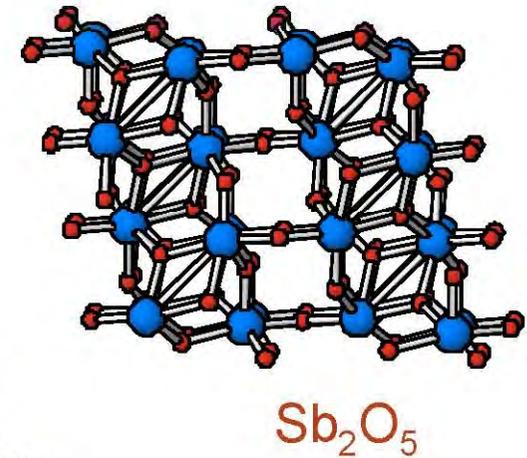
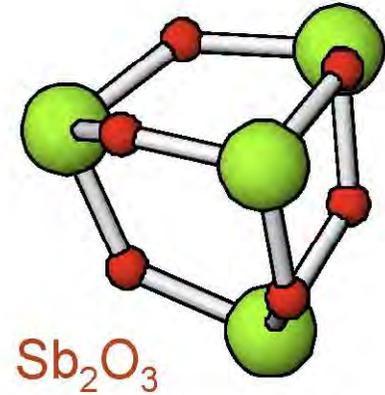
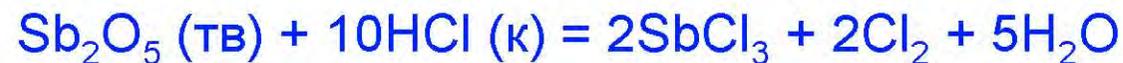
3. Все оксиды, кроме  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , растворимы в щелочах



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



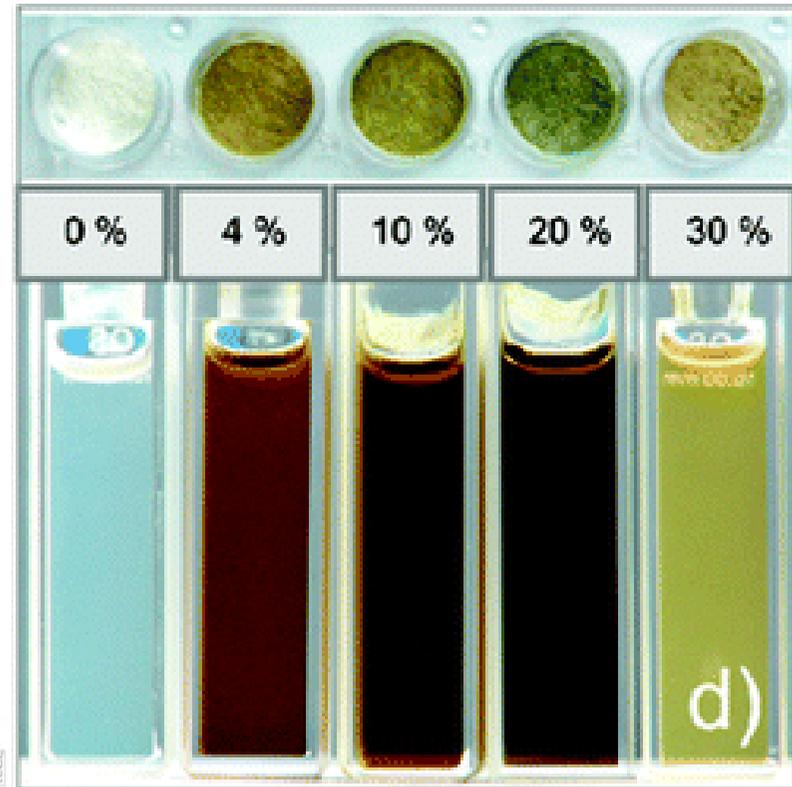
5.  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  – сильные окислители



# Прозрачные проводящие оксиды



HDI V<sub>RED</sub>



*... диоксид олова, легированный оксидами сурьмы*

# Кислородные кислоты фосфора



с.о. +1

фосфорноватистая  
гипофосфиты



с.о. +3

фосфористая  
фосфиты



с.о. +4

фосфорноватая  
фосфонаты



с.о. +5

фосфорная  
фосфаты



с.о. +5

пирофосфорная  
пирофосфаты



с.о. +5

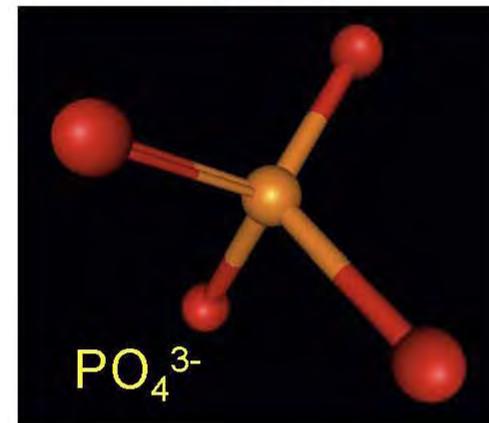
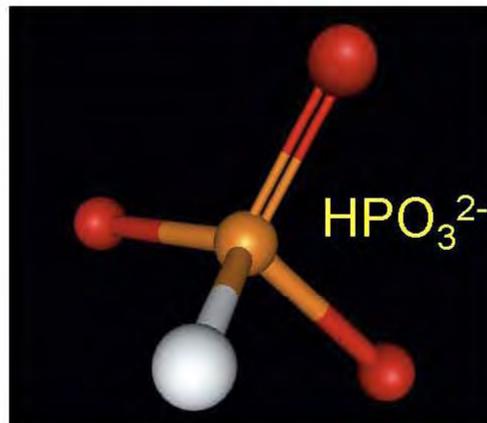
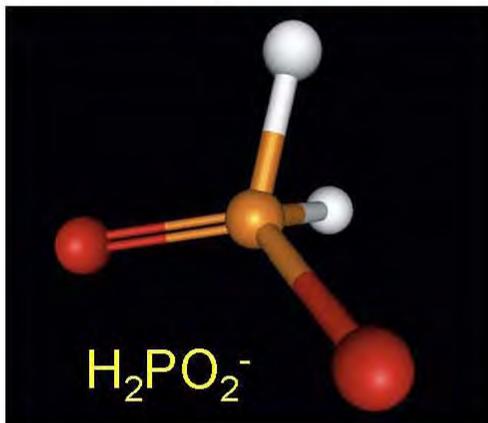
трифосфорная  
трифосфаты



с.о. +5

метафосфорная  
полифосфаты

# Кислородные кислоты фосфора



Увеличение числа связей P-H

Уменьшение числа групп OH

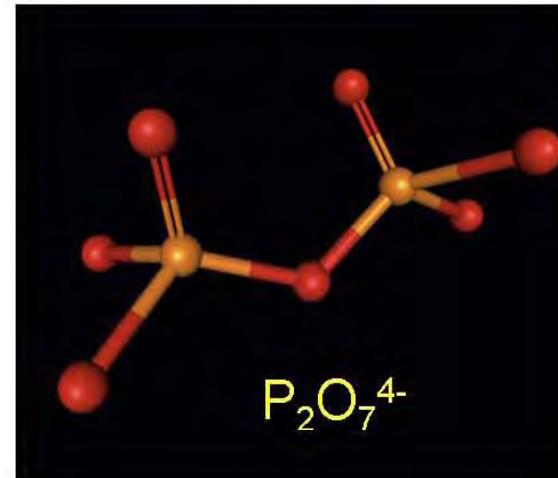
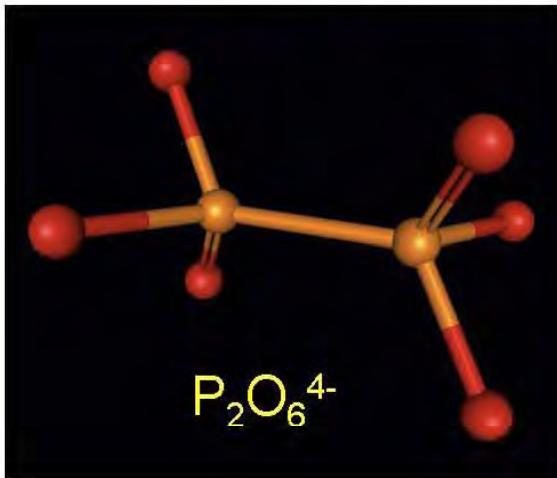
Увеличение силы кислот

$\text{pK}_a = 1.24$

$\text{pK}_{a_1} = 2.00$   
 $\text{pK}_{a_2} = 6.59$

$\text{pK}_{a_1} = 2.21$   
 $\text{pK}_{a_2} = 7.21$   
 $\text{pK}_{a_3} = 12.67$

# Кислородные кислоты фосфора



Увеличение силы кислот

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

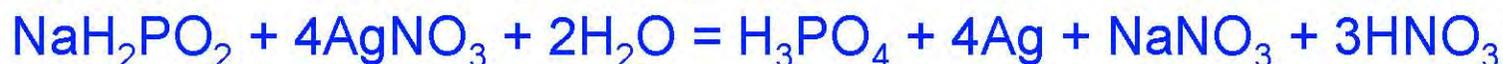
$\text{pK}_{\text{a}1} = 0.85$   
 $\text{pK}_{\text{a}2} = 1.49$   
 $\text{pK}_{\text{a}3} = 5.77$   
 $\text{pK}_{\text{a}4} = 8.32$

# Кислородные кислоты фосфора

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



Сильный восстановитель



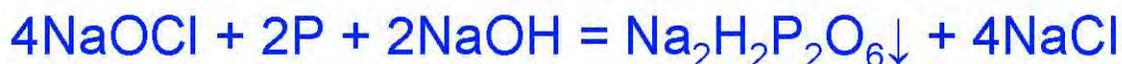
## 2. Фосфористая кислота $\text{H}_3\text{PO}_3$



Восстановитель



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



все соли плохо растворимы !



# Кислородные кислоты фосфора

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

не окислитель, не разлагается

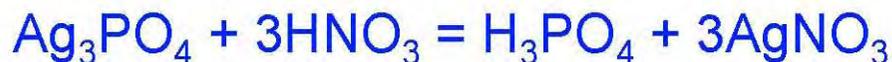
$$E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0.29 \text{ В}$$



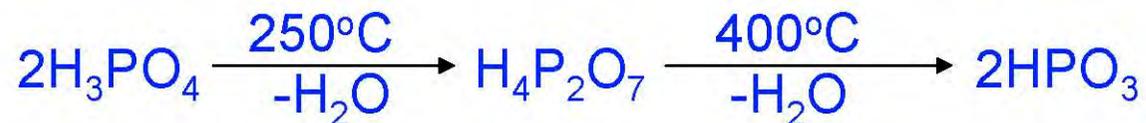
} все соли растворимы  
растворимы только  
соли ЩМ, кроме Li



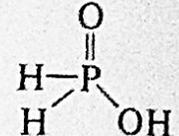
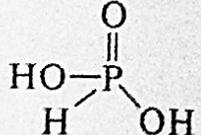
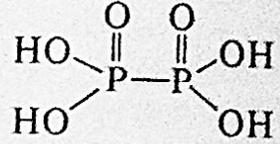
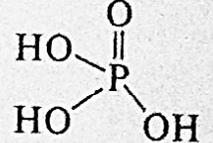
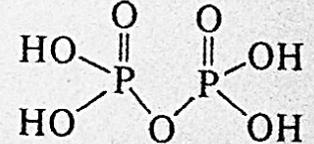
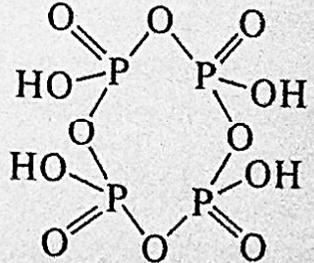
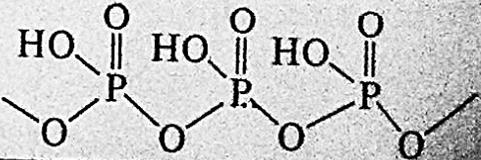
$$\text{ПР} = 10^{-20}$$

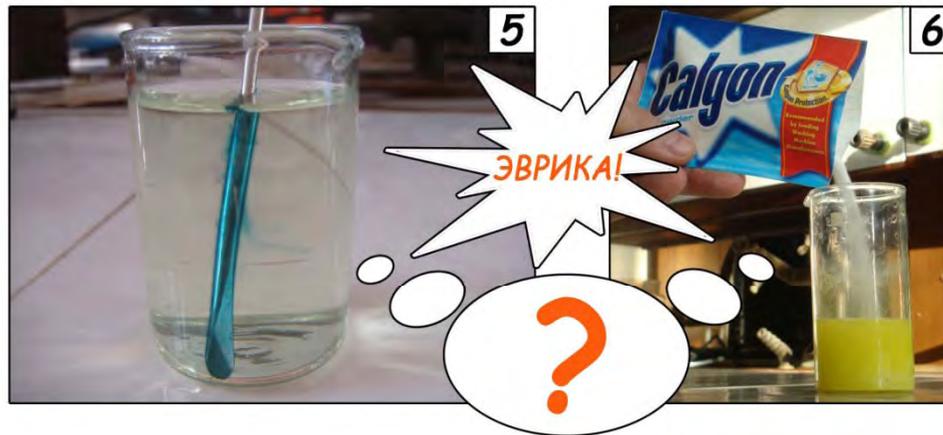


## 5. Пиродифосфорная и метафосфорная кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{HPO}_3$

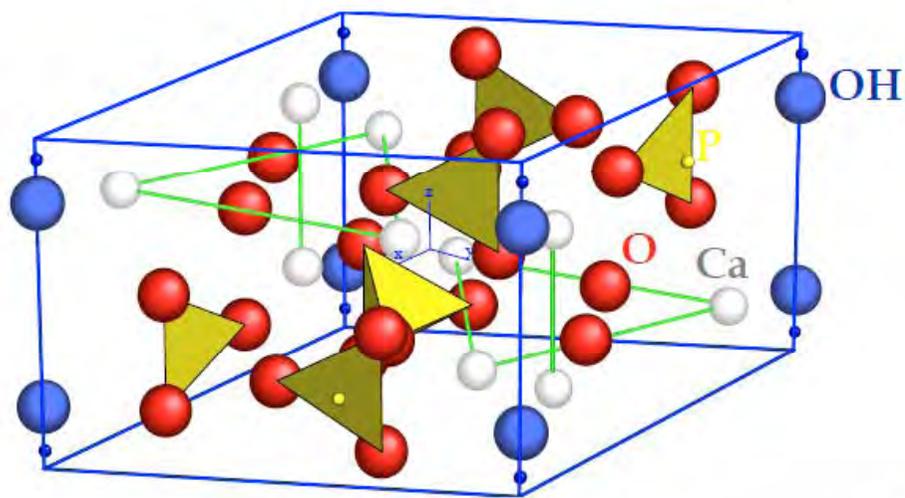


Реагент	$\text{Na}_2\text{HPO}_3$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$
Раствор $\text{BaCl}_2$	Белый осадок $\text{BaHPO}_3$	Белый осадок $\text{BaHPO}_4$
Раствор $\text{AgNO}_3$	Образуется белый осадок $\text{Ag}_2\text{HPO}_3$ , который постепенно чернеет в результате выделения металлического серебра	Образуется желтый осадок $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , который растворяется в избытке $\text{HNO}_3$ или в избытке $\text{NH}_3$
Подкисленный раствор $\text{KMnO}_4$	При нагревании исчезает фиолетовая окраска, в растворе образуются ионы $\text{HPO}_4^{2-}$	Не реагирует
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)	При нагревании выделяется $\text{SO}_2$ , в растворе образуется $\text{H}_3\text{PO}_4$	Не реагирует
$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (разб.)	Выделяется $\text{PH}_3$	Не реагирует
$\text{NaOH}$ (конц.)	Выделяется $\text{H}_2$ , в растворе образуются ионы $\text{PO}_4^{3-}$	Не реагирует

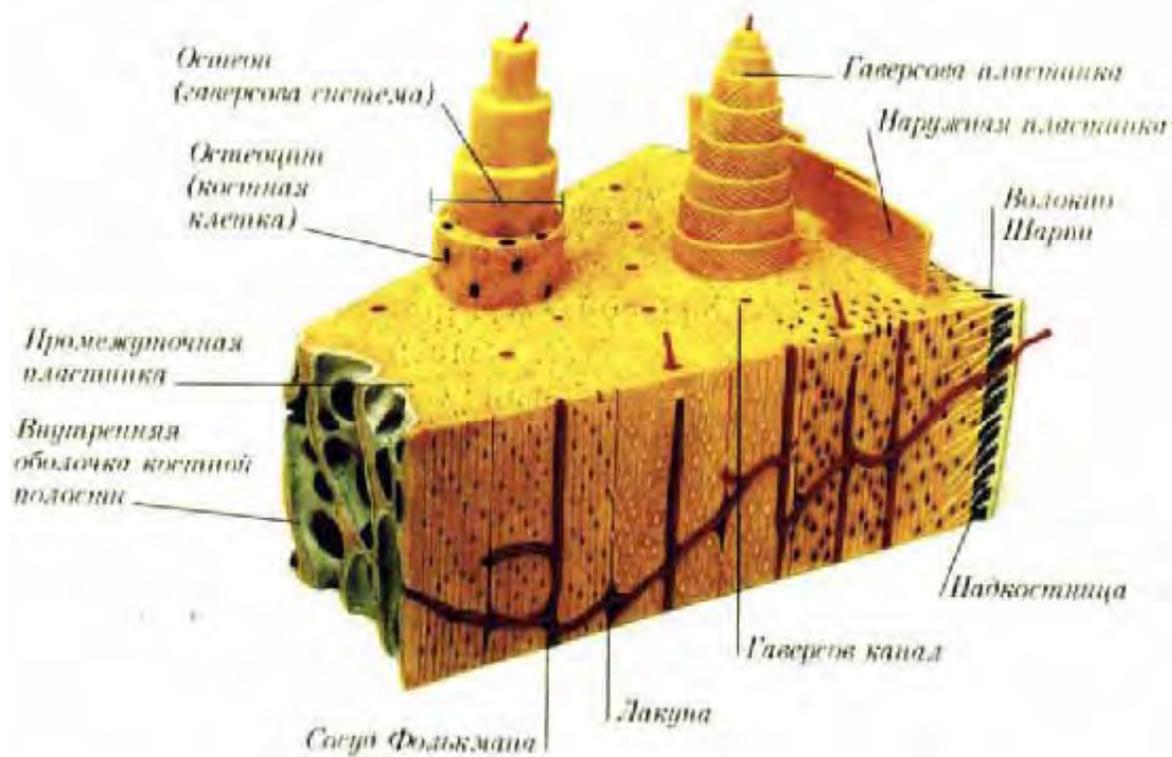
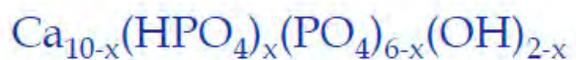
Кислота	Степень окисления фосфора	Структурная формула
Фосфорноватистая (гипофосфористая) $H_3PO_2$	+1	
Фосфористая $H_3PO_3$	+3	
Фосфорноватая (гипофосфорная) $H_4P_2O_6$	+4	
Ортофосфорная $H_3PO_4$	+5	
Пирофосфорная $H_4P_2O_7$	+5	
Тетраметафосфорная $(HPO_3)_4$	+5	
Полиметафосфорная $(HPO_3)_n$	+5	



# Биофосфаты



CDHAp:



# Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi



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



гидроксид  
сурьмы (III)



гидроксид  
висмута (III)



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



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

—

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

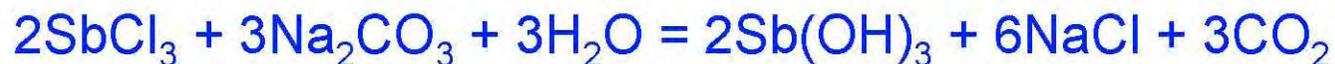
## Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

2.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  – окислители средней силы, их соли не окислители

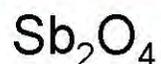
$$E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = +0.56 \text{ В}$$

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

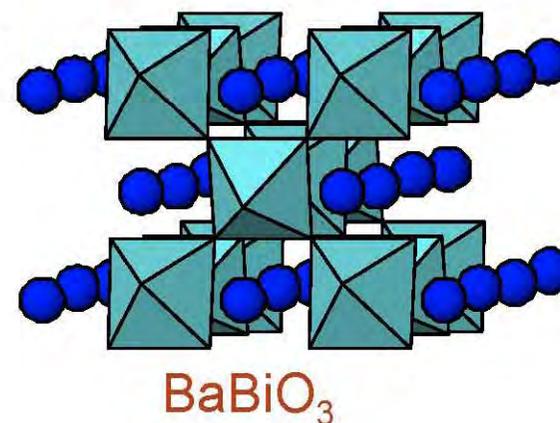
3. Только  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  можно получить из ангидрида



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

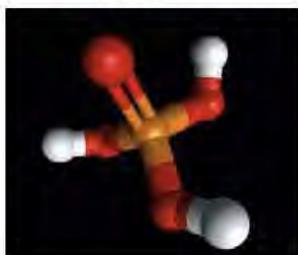


5. Полимеризация  $\text{H}_3\text{AsO}_4$



# Сравнение кислородных кислот

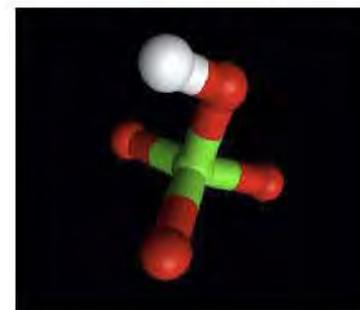
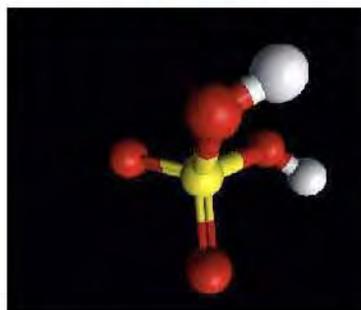
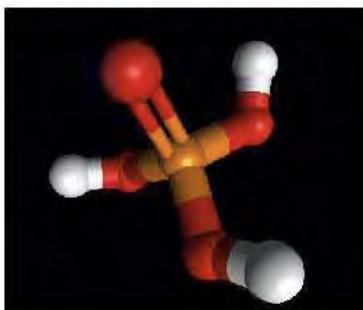
Сравнение  
в группе:



Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

Сравнение в периоде:



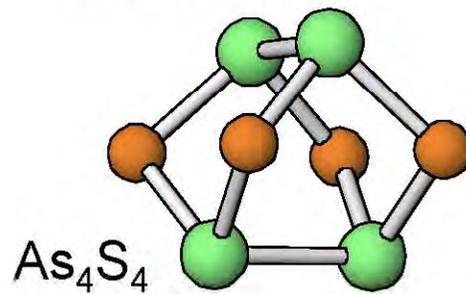
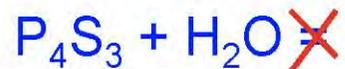
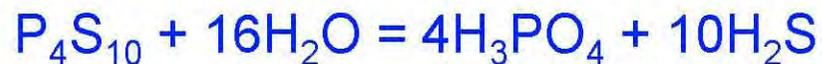
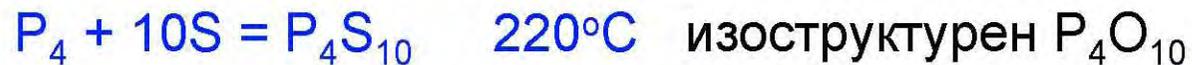
Увеличение силы кислот

Усиление окислительной способности

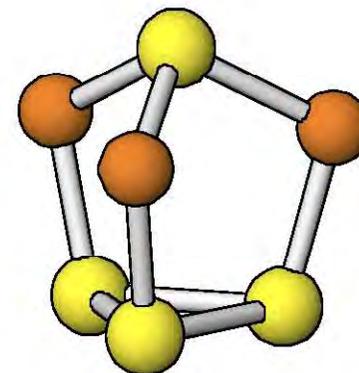
# Сульфиды P, As, Sb, Bi

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

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



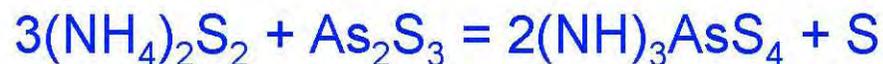
реальгар



$P_4S_3$

# Сульфиды P, As, Sb, Bi

1. Все сульфиды фосфора растворимы в  $\text{CS}_2$
2. Нагревание сульфидов фосфора приводит к отщеплению S до образования  $\text{P}_4\text{S}_3$
3. Сульфиды **As**, **Sb**, а также  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  растворяются в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$



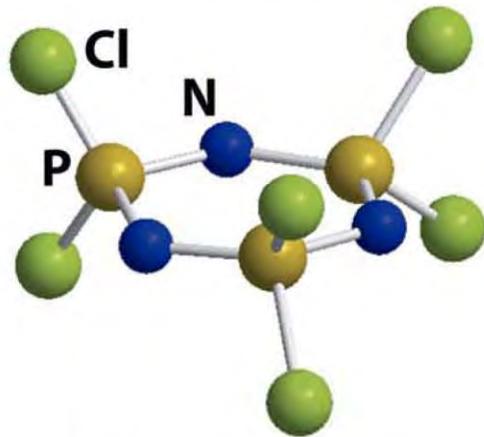
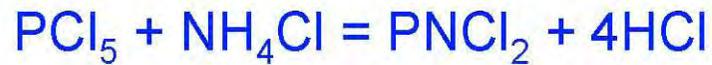
4. Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием  $\text{HNO}_3$  (конц)



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



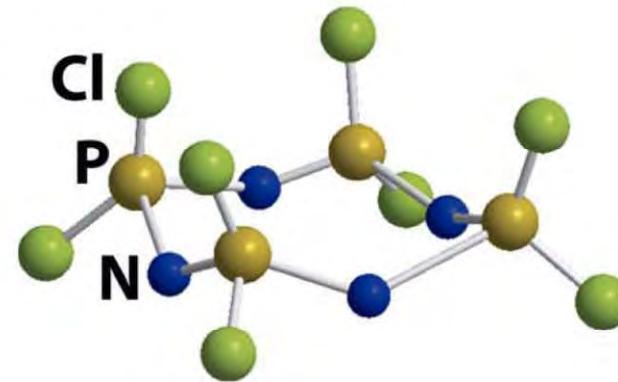
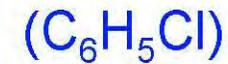
# Фосфазены



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

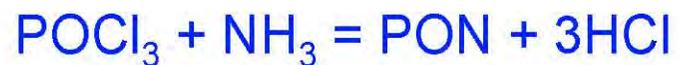
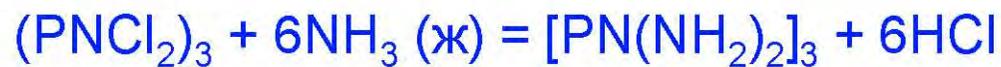
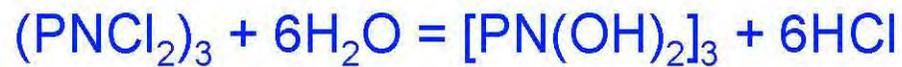
Structure 14-25  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

π-СВЯЗЬ  
ароматичность

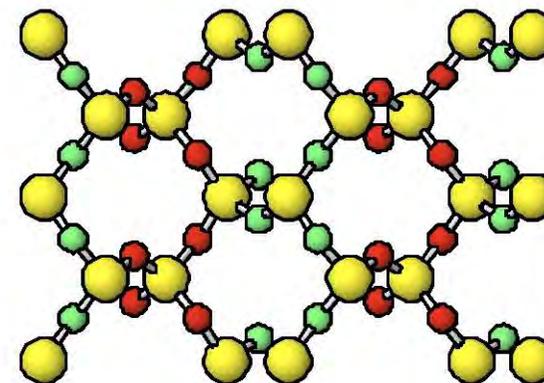


**26**  $(\text{Cl}_2\text{PN})_4$

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



устойчив до 750°C, нерастворим



PON

# Общие закономерности

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