

Лекции МГУ: Пниктогены

(продолжение)

А.В.Шевельков

Е.А.Гудилин

Диаграмма Фроста для азота

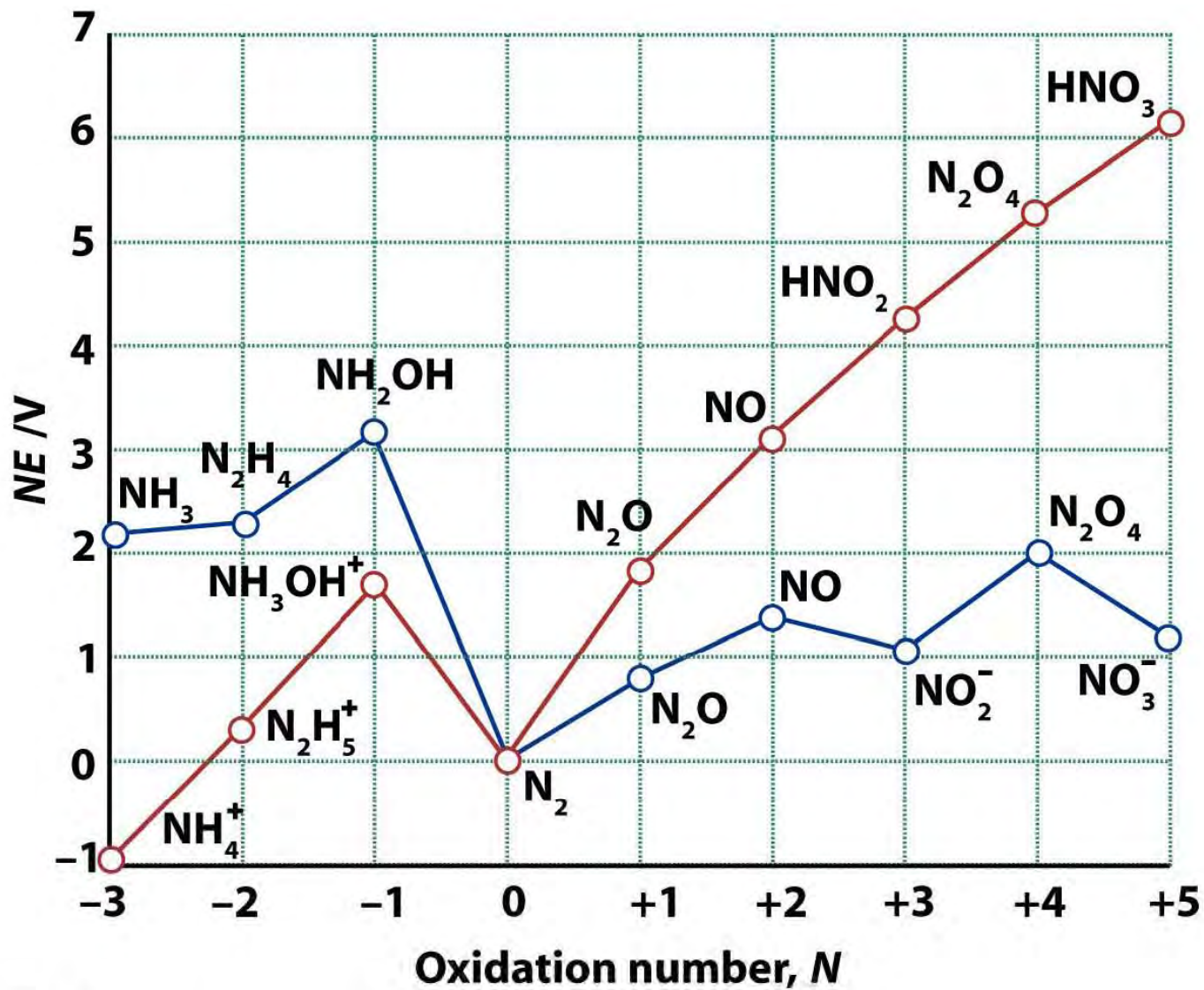


Figure 5-5

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



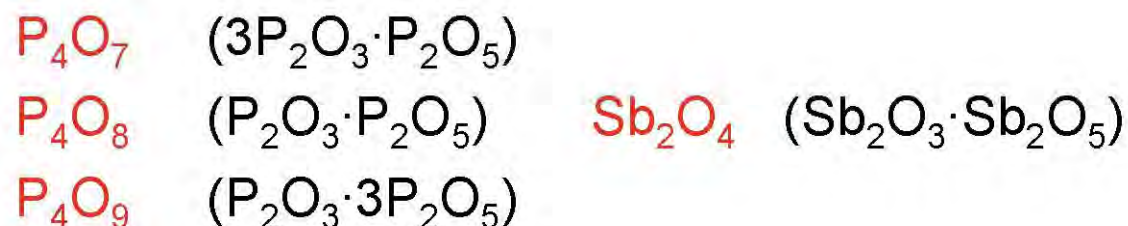
4. В щелочной среде NO и N₂O₄ сопропорционируют



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:



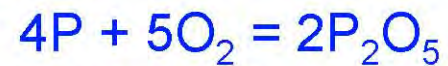
Оксиды фосфора

1. P_2O_3



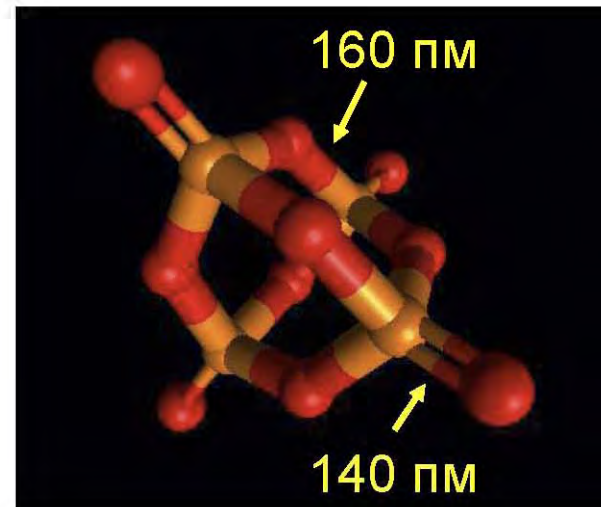
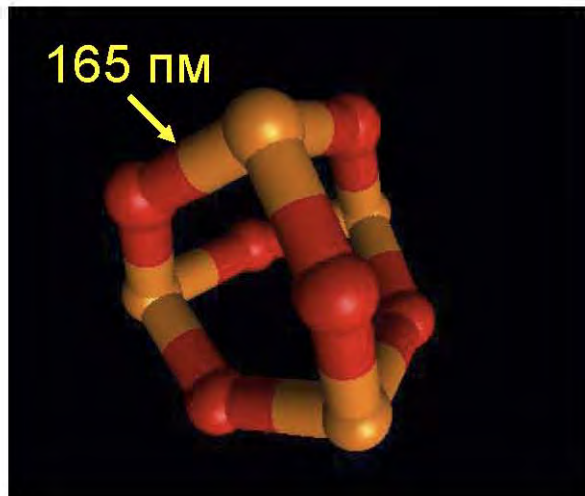
ангидрид

2. P_2O_5

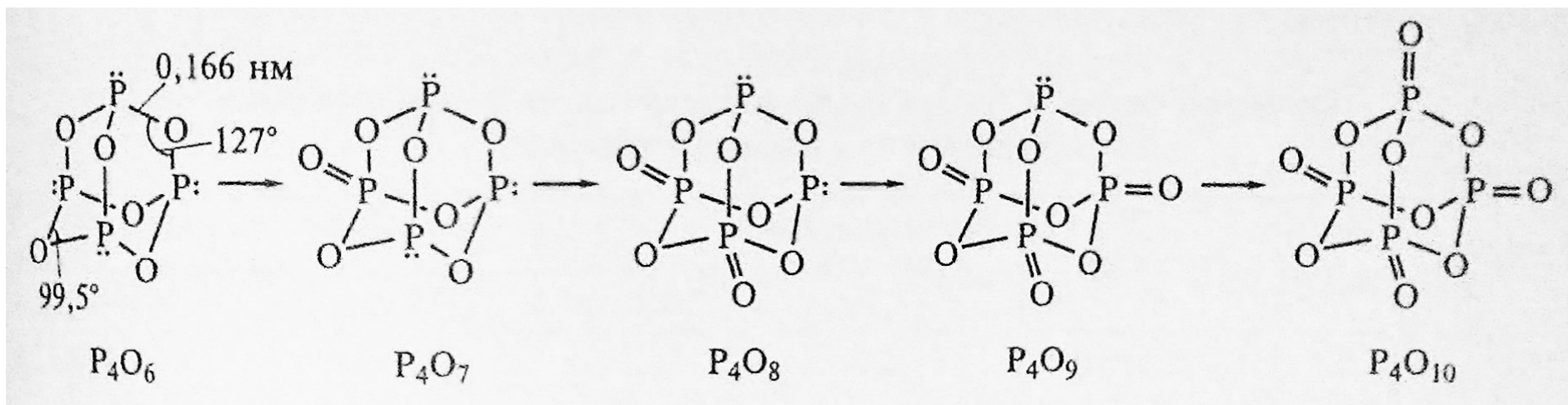


ангидрид

сильнейшее водуотнимающее средство



Хемилюминесценция белого фосфора

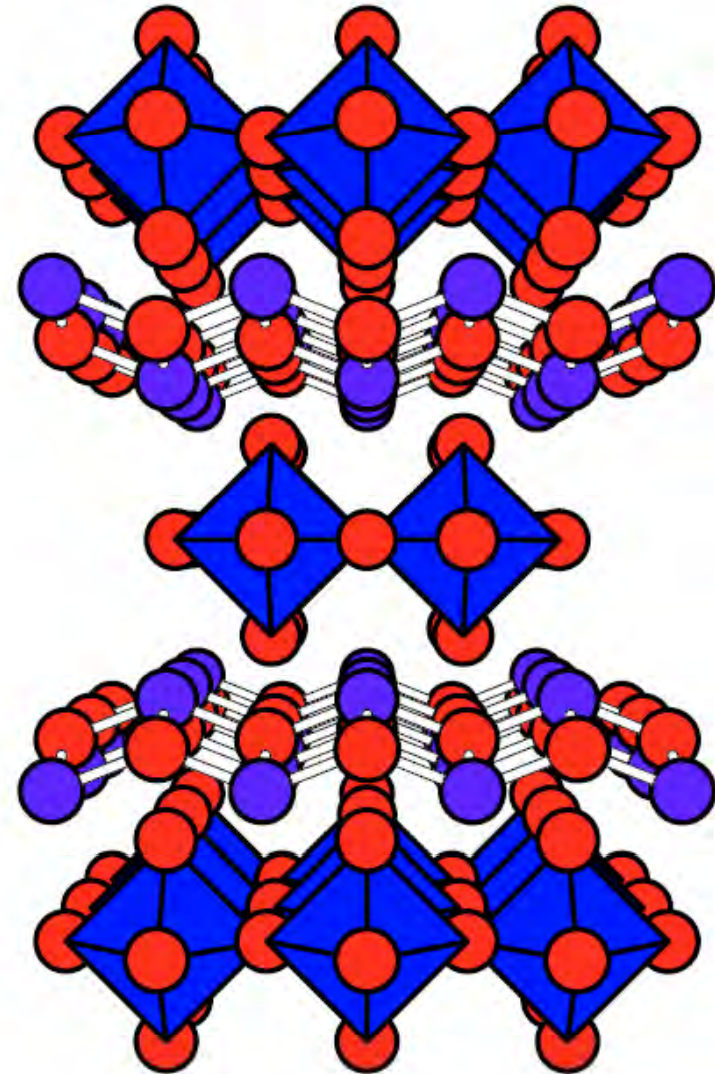


Фазы Ауривиллиуса и BiMeVO_x

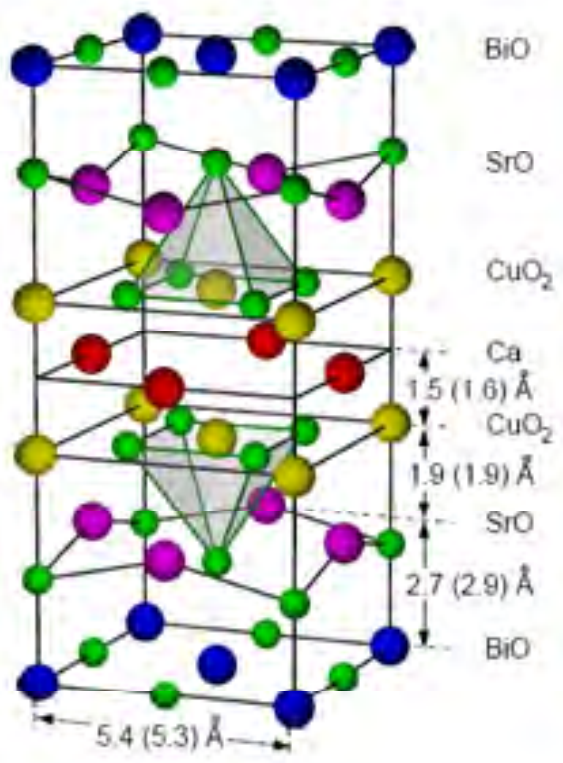
- Фазы Ауривиллиуса (например, Bi_2WO_6) содержат двумерные перовскитоподобные слои из соединяющихся по вершинам октаэдров, зажатых слоями типа $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$.

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

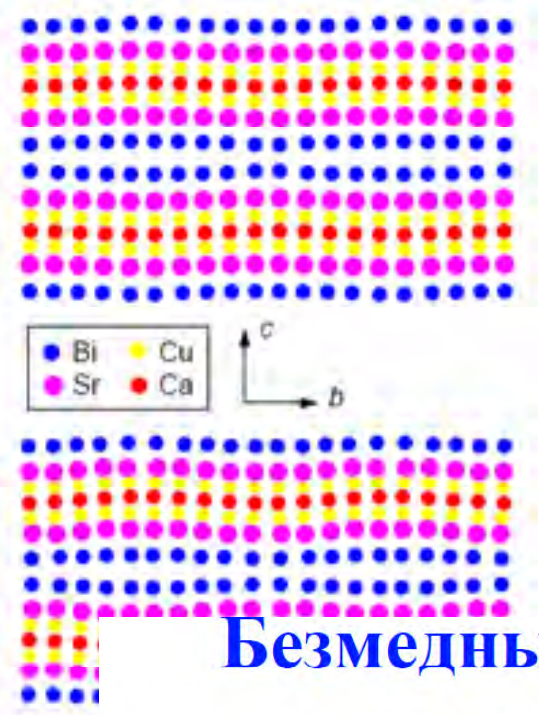
- Легирование V – позиций стабилизирует высокотемпературную модификацию с высокой проводимостью (BiMeVO_x). $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ имеет проводимость порядка $0.01 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ уже при $350 \text{ }^\circ\text{C}$.



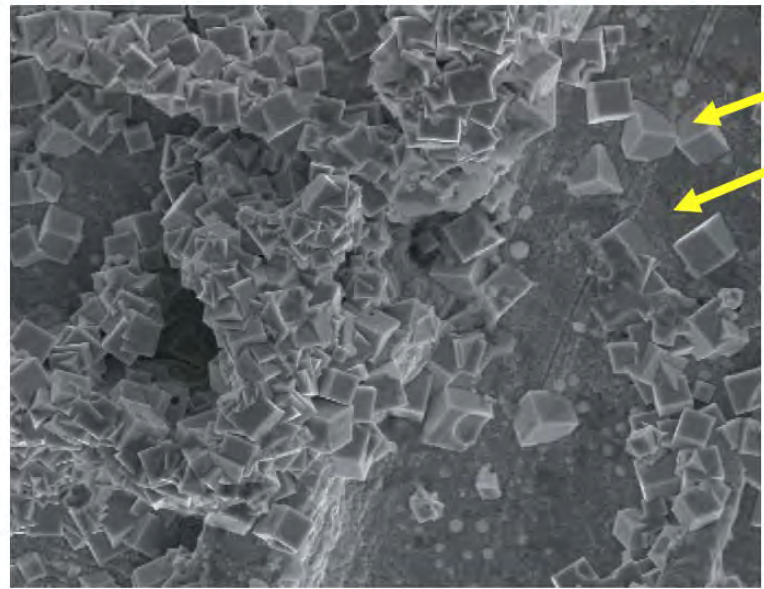
Сверхпроводники



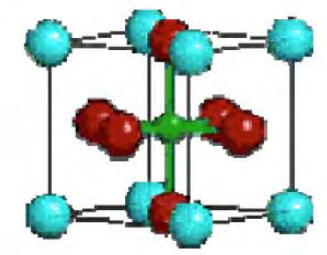
Bi2212



Безмедные сверхпроводники



(K, Va)BiO₃, x1000,
кристаллизация на
Ag- рельефном
электроде из
расплава щелочи



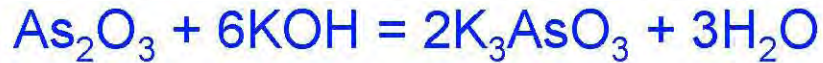
T_c ~ 30K

Оксиды As, Sb, Bi

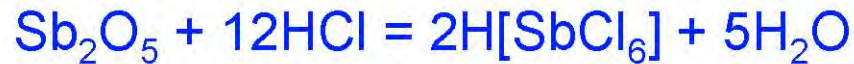
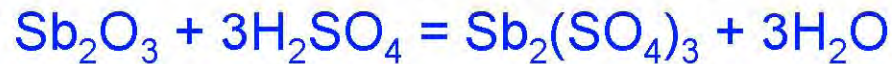
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме As_2O_5 , плохо растворимы в воде



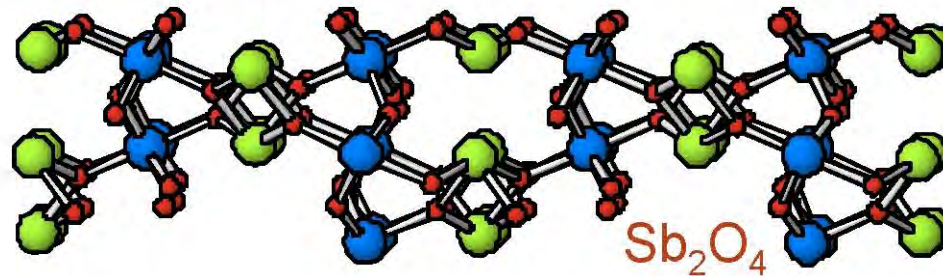
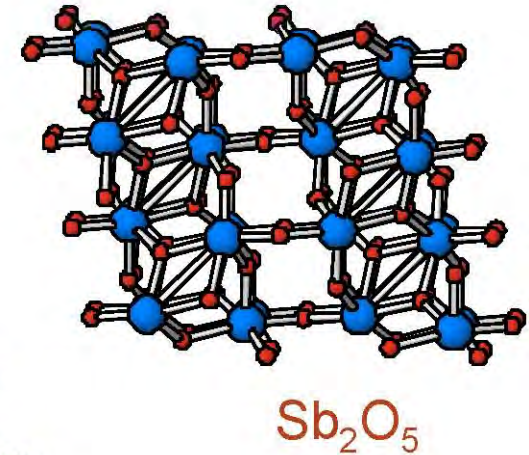
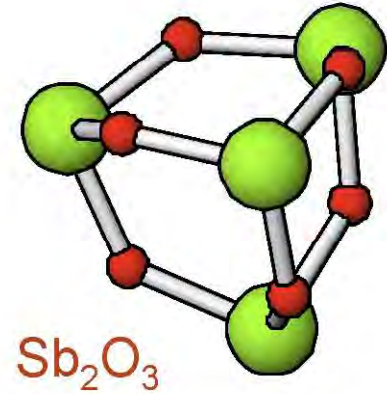
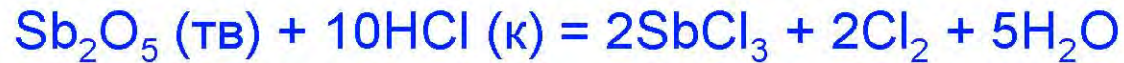
3. Все оксиды, кроме Bi_2O_3 , растворимы в щелочах



4. Все оксиды, кроме As_2O_5 , растворимы в кислотах



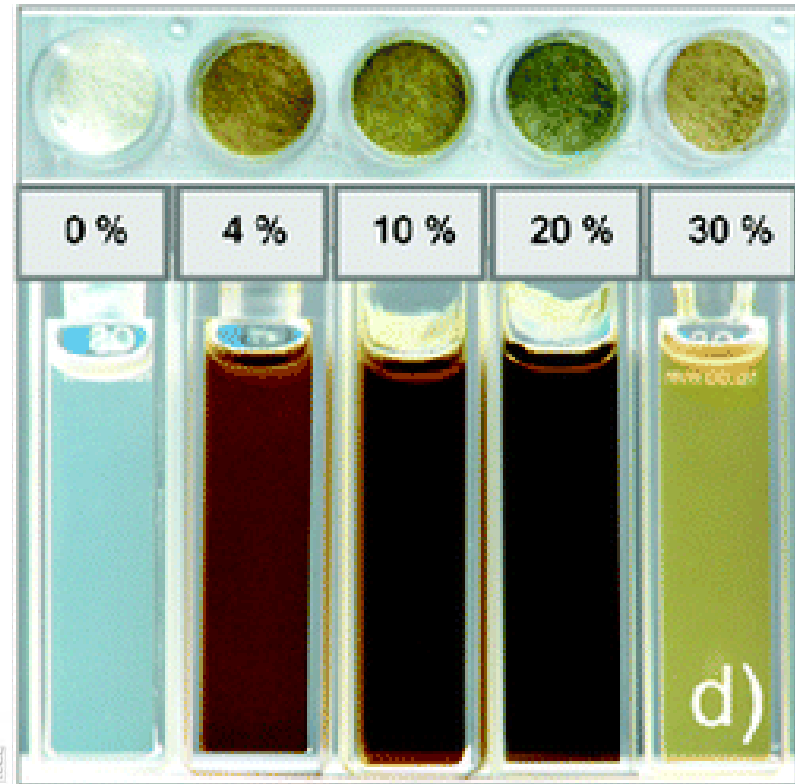
5. As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 – сильные окислители



Прозрачные проводящие оксиды



HDI V_{RED}



... 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

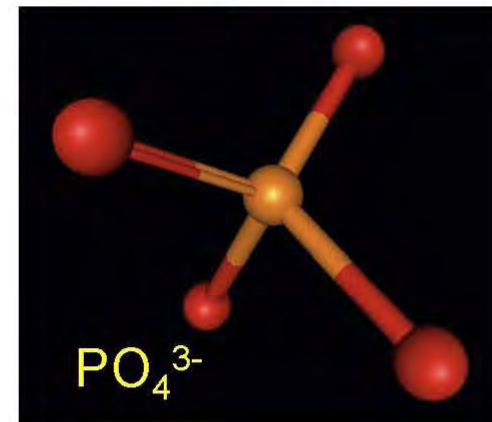
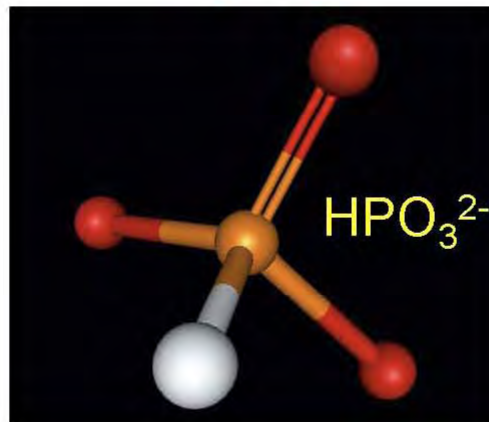
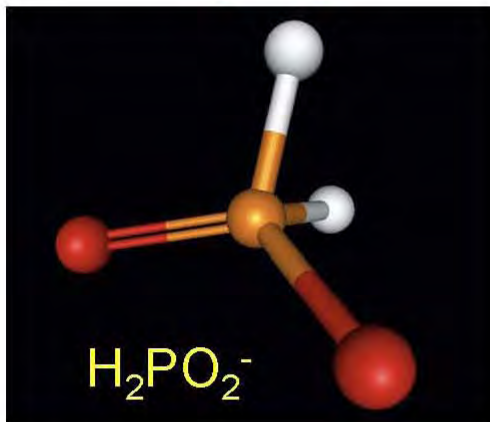
трифосфорная
трифосфаты



с.о. +5

метафосфорная
полифосфаты

Кислородные кислоты фосфора



Увеличение числа связей P-H

Уменьшение числа групп OH

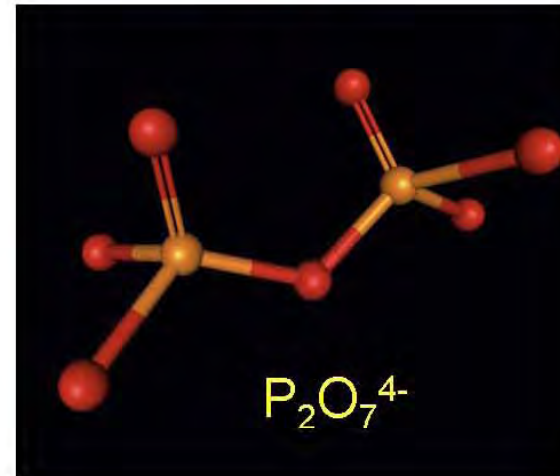
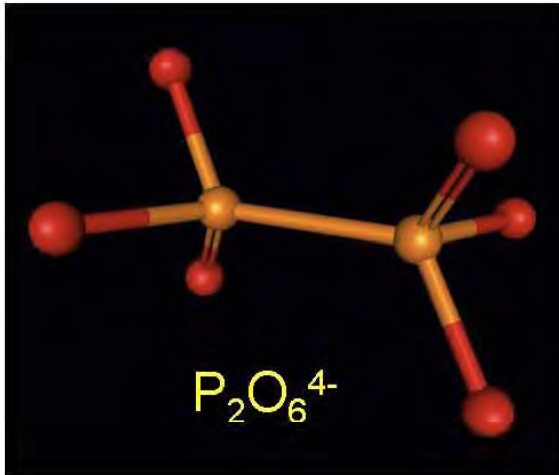
Увеличение силы кислот

$\text{pK}_a = 1.24$

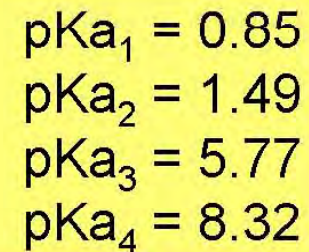
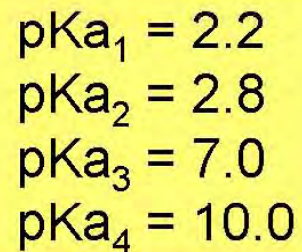
$\text{pK}_{a_1} = 2.00$
 $\text{pK}_{a_2} = 6.59$

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

Кислородные кислоты фосфора



Увеличение силы кислот



Кислородные кислоты фосфора

1. Фосфорноватистая кислота H_3PO_2



Сильный восстановитель



2. Фосфористая кислота H_3PO_3



Восстановитель



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



все соли плохо растворимы !



Кислородные кислоты фосфора

4. Фосфорная кислота H_3PO_4

не окислитель, не разлагается

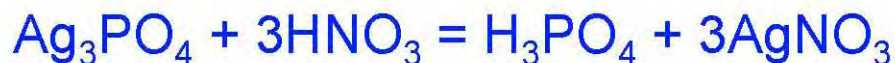
$$E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0.29 \text{ В}$$



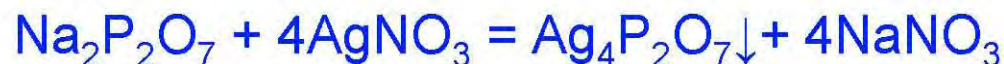
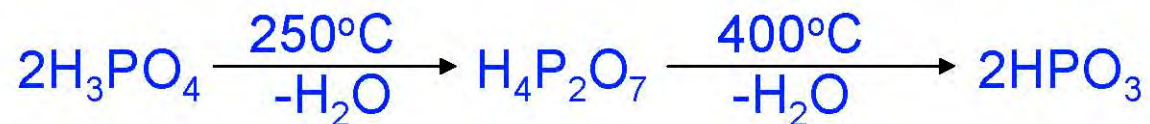
} все соли растворимы
растворимы только
соли ЩМ, кроме Li



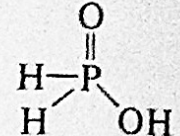
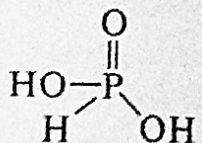
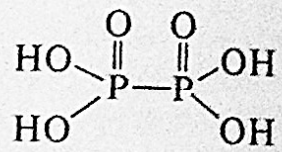
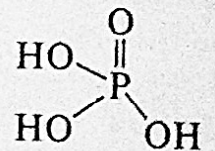
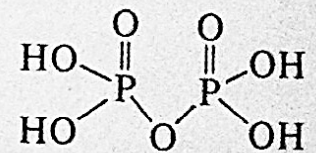
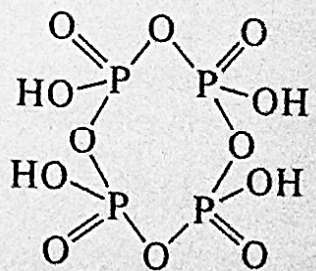
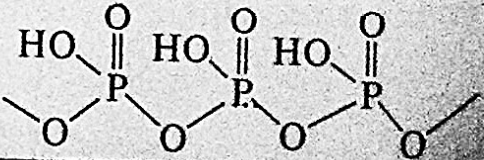
$$\text{ПР} = 10^{-20}$$

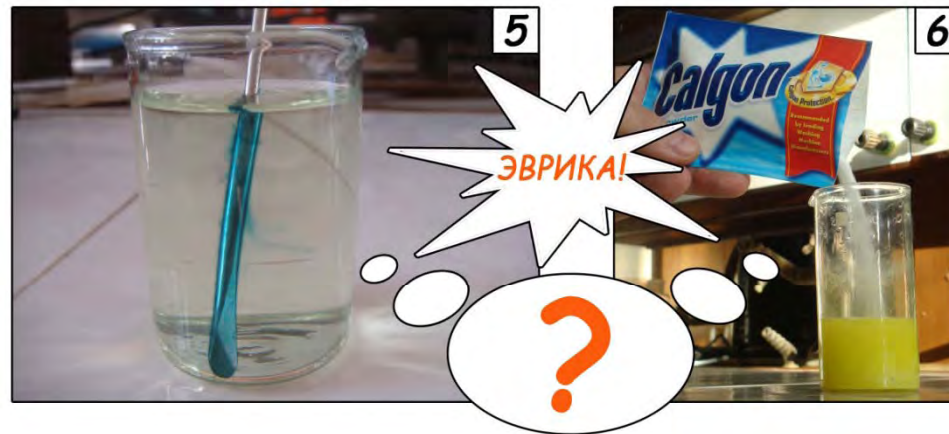
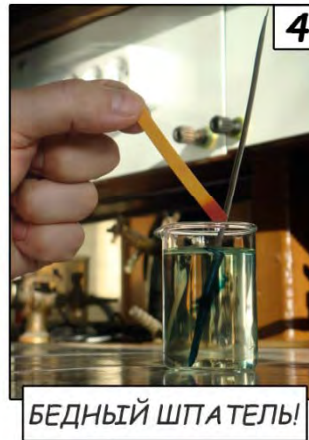


5. Пиродифосфорная и метафосфорная кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HPO_3

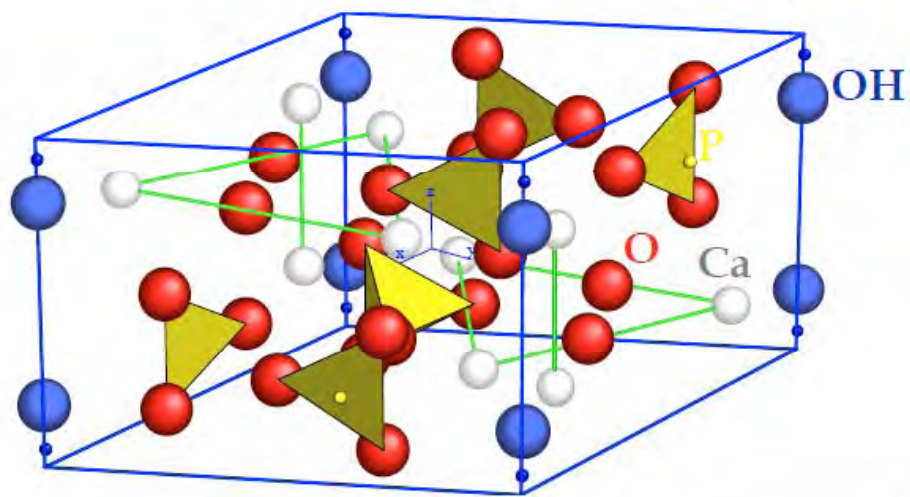


Реагент	Na_2HPO_3	Na_2HPO_4
Раствор BaCl_2	Белый осадок BaHPO_3	Белый осадок BaHPO_4
Раствор AgNO_3	Образуется белый осадок Ag_2HPO_3 , который постепенно чернеет в результате выделения металлического серебра	Образуется желтый осадок Ag_3PO_4 , который растворяется в избытке HNO_3 или в избытке NH_3
Подкисленный раствор KMnO_4	При нагревании исчезает фиолетовая окраска, в растворе образуются ионы HPO_4^{2-}	Не реагирует
H_2SO_4 (конц.)	При нагревании выделяется SO_2 , в растворе образуется H_3PO_4	Не реагирует
$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (разб.)	Выделяется PH_3	Не реагирует
NaOH (конц.)	Выделяется H_2 , в растворе образуются ионы PO_4^{3-}	Не реагирует

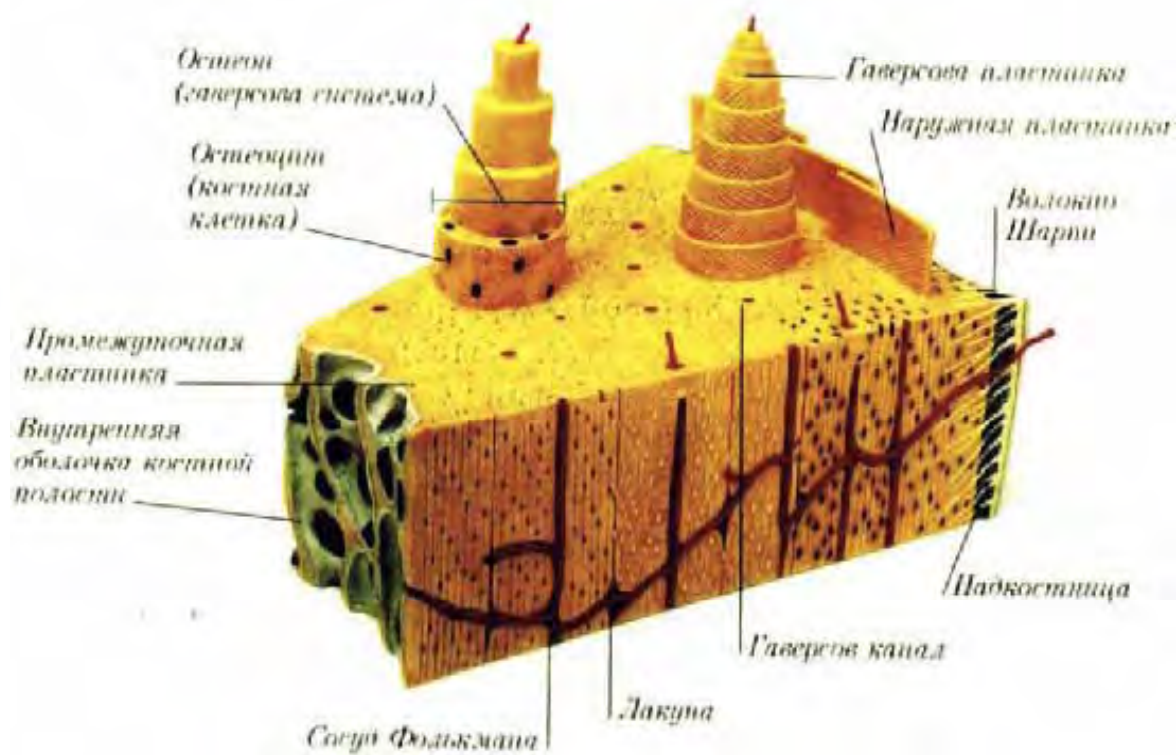
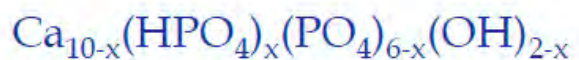
Кислота	Степень окисления фосфора	Структурная формула
Фосфорноватистая (гипофосфористая) H_3PO_2	+1	
Фосфористая H_3PO_3	+3	
Фосфорноватая (гипофосфорная) $H_4P_2O_6$	+4	
Ортофосфорная H_3PO_4	+5	
Пирофосфорная $H_4P_2O_7$	+5	
Тетраметафосфорная $(HPO_3)_4$	+5	
Полиметафосфорная $(HPO_3)_n$	+5	



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

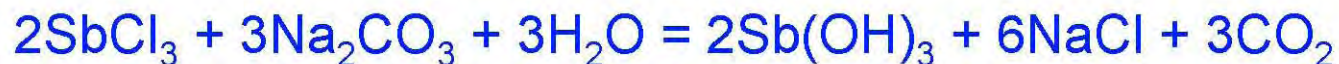
Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

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

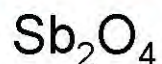
$$E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = +0.56 \text{ В}$$

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

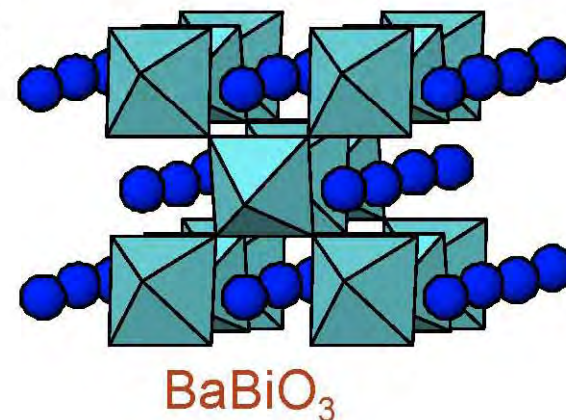
3. Только H_3AsO_4 можно получить из ангидрида



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

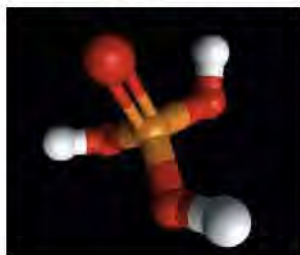


5. Полимеризация H_3AsO_4



Сравнение кислородных кислот

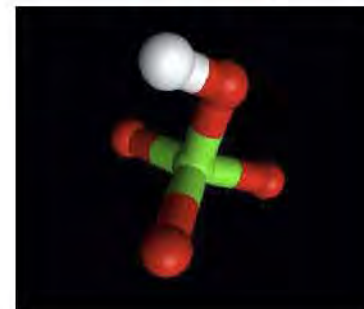
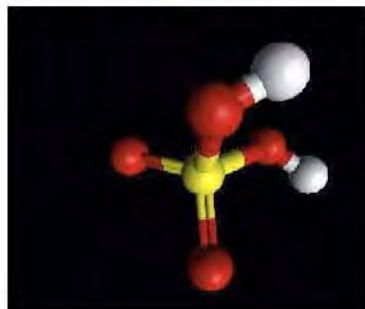
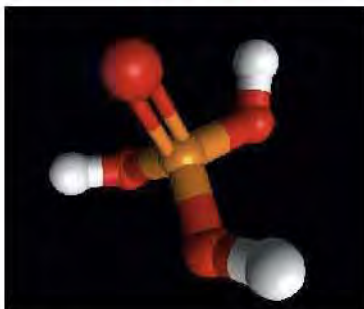
Сравнение
в группе:



Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

Сравнение в периоде:



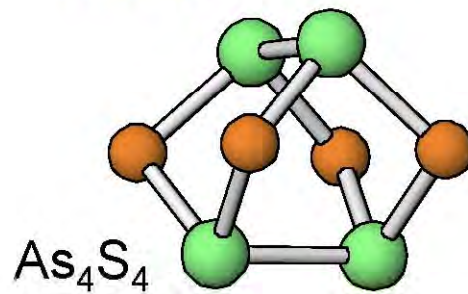
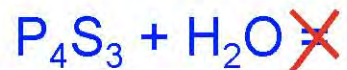
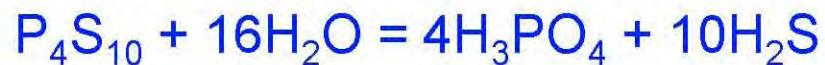
Увеличение силы кислот

Усиление окислительной способности

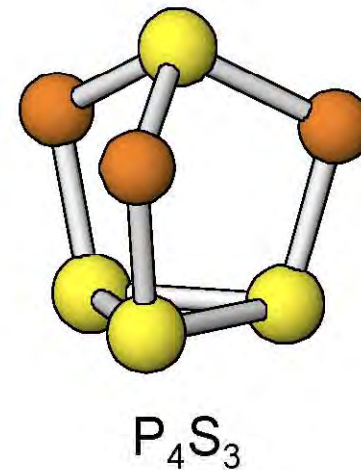
Сульфиды P, As, Sb, Bi

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

Также известны P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_9

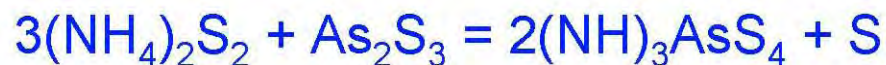


реальгар



Сульфиды P, As, Sb, Bi

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

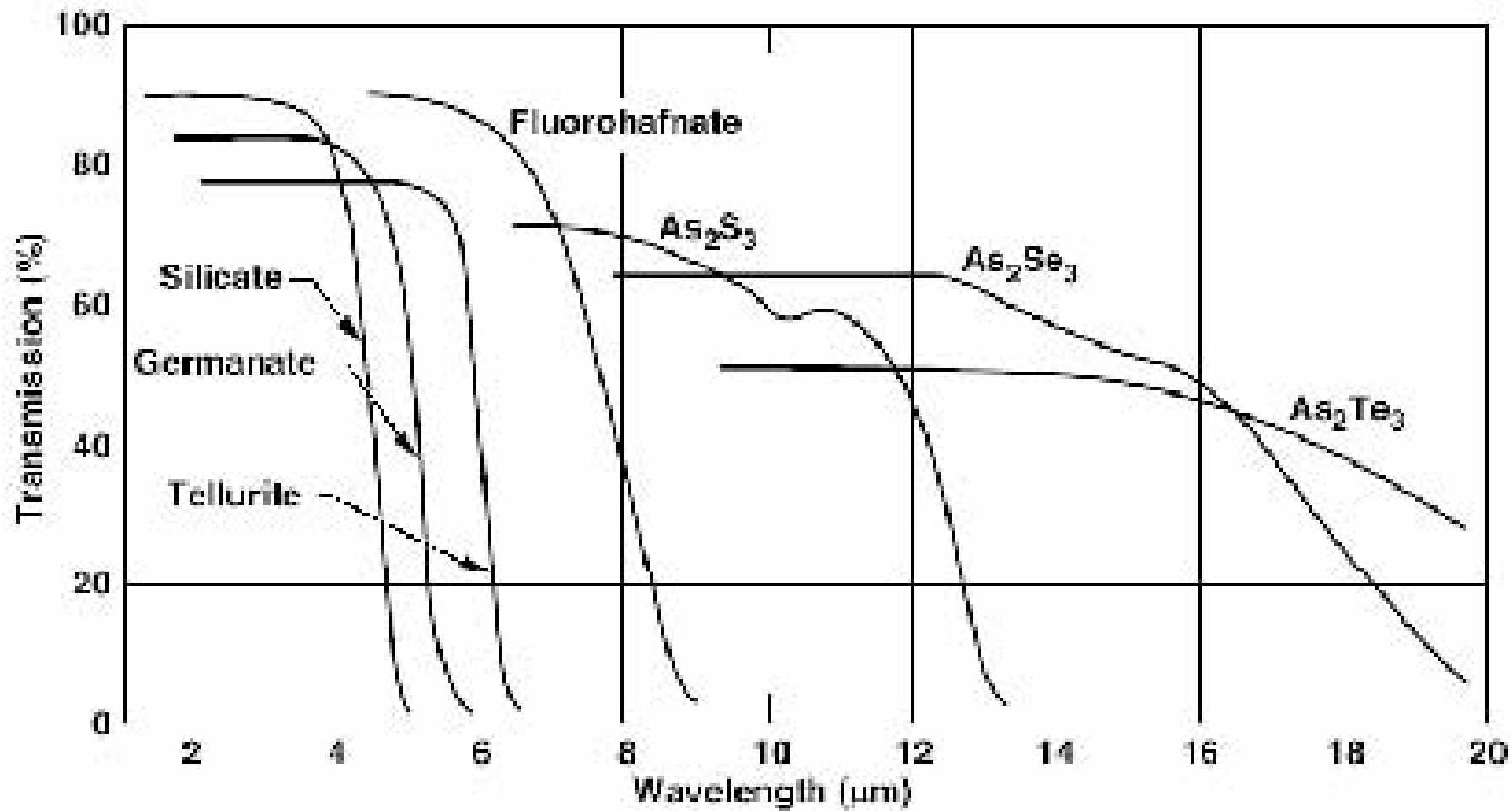


4. Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием HNO_3 (конц)

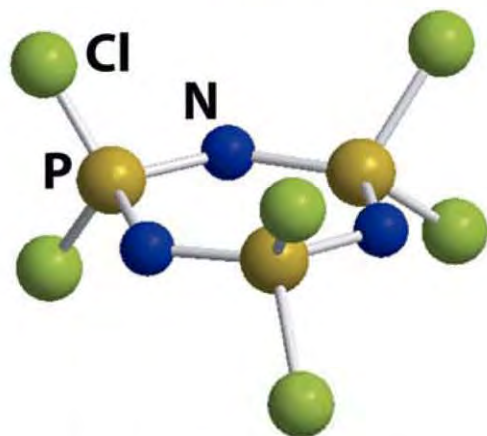


5. Сульфиды **As**, **Sb**, **Bi** не растворяются в кислотах-неокислителях

ИК-прозрачные стекла



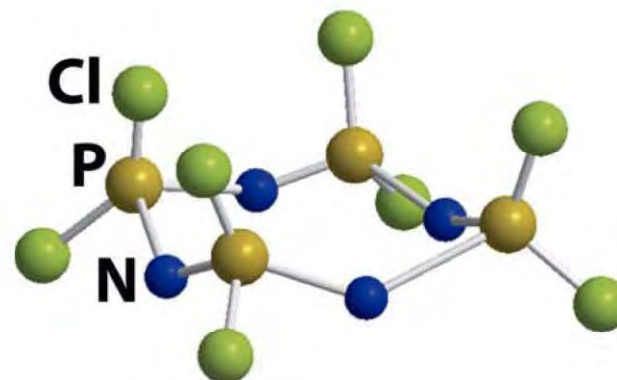
Фосфазены



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

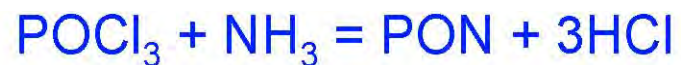
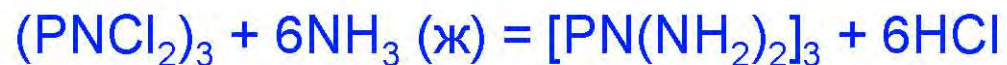
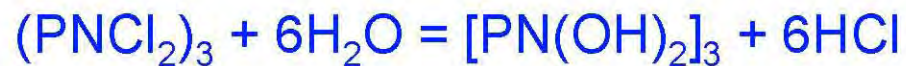
Structure 14-25
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Welch, and F. A. Armstrong

π-связь
ароматичность

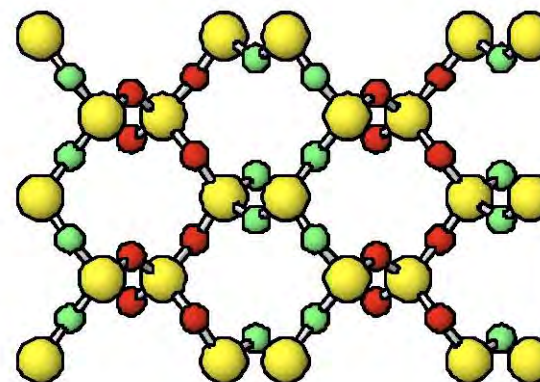


26 $(\text{Cl}_2\text{PN})_4$

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