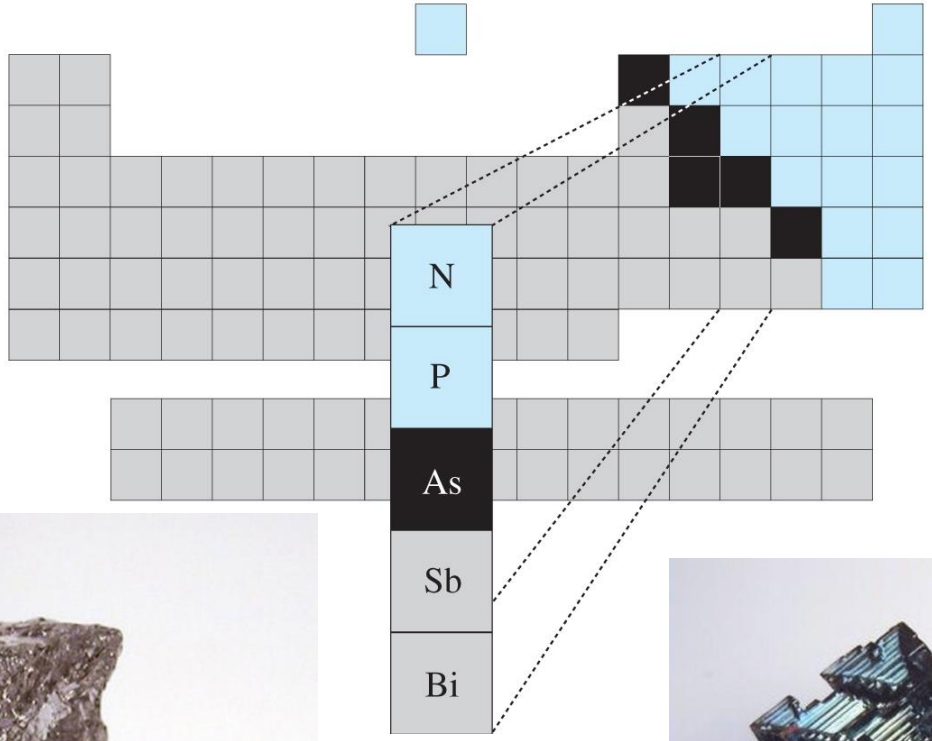
Элементы 15 группы
Пниктогены: N, P, As, Sb, Bi



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. antimon.jpg

ns^2np^3

Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. bismut.jpg

N, P, As, Sb, Bi

	$r, Э^0$ Å	$r, Э^{3+}$ Å	$\chi_п$	Степени окисления
N	0,71	O,16	3,07	-3,(-2),(-1), 0, +1,+2,+3,+4,+5
P	1,10	0,44	2,06	-3,(-2),(-1), 0, +3, +5
As	1,40	0,58	2,20	-3, 0, +3, +5
Sb	1,61	0,76	1,82	(-3), 0, +3, +5
Bi	1,86	1,03	1,67	(-3), 0, +3, (+5)

Распространенность и минералы

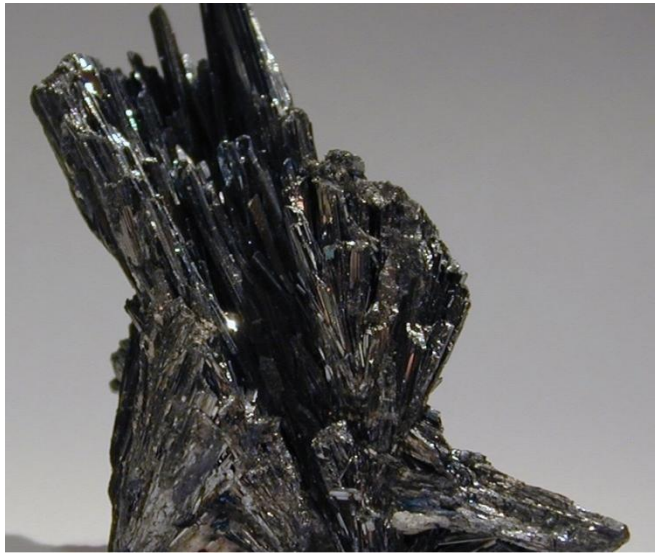
N – 18 место, N_2, $NaNO_3$ (селитра)

P – 13 место; $Ca_3(PO_4)_2$ (фосфорит), $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH,F)_2$ (апатит)

As – 51 место, As_4S_4 (реальгар), FeAsS (арсенопирит)

Sb – 59 место, Sb_2S_3 (антимонит на картинке)

Bi – 60 место, Bi_2S_3 (висмутит)



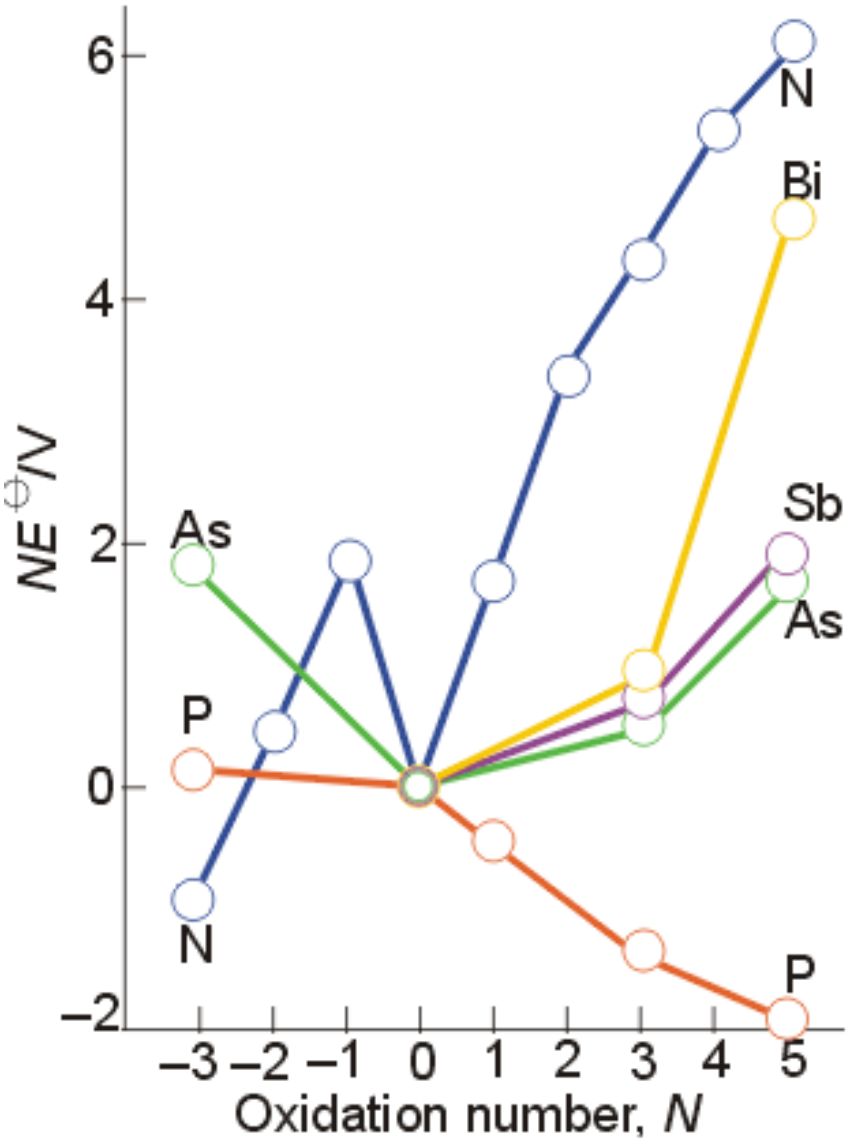
$FeAsS = FeS + As$ (нагревание без воздуха)

$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$

Открытие элементов

- **N – 1772 г., англ. Кавендиш, Резерфорд + Пристли, швед Шееле, француз Лавуазье; от греч. «отрицающий жизнь»**
- **P – 1669 г., немец Бранд, от греч. «несущий огонь»**
- **As - известен давно, от греч. «принадлежность к муж. роду»**
- **Sb – известен давно, от греч. «противник уединения»**
- **Bi – 1739 г., Потт, от нем. «Weise materia»**

Диаграммы Фроста



pH 0

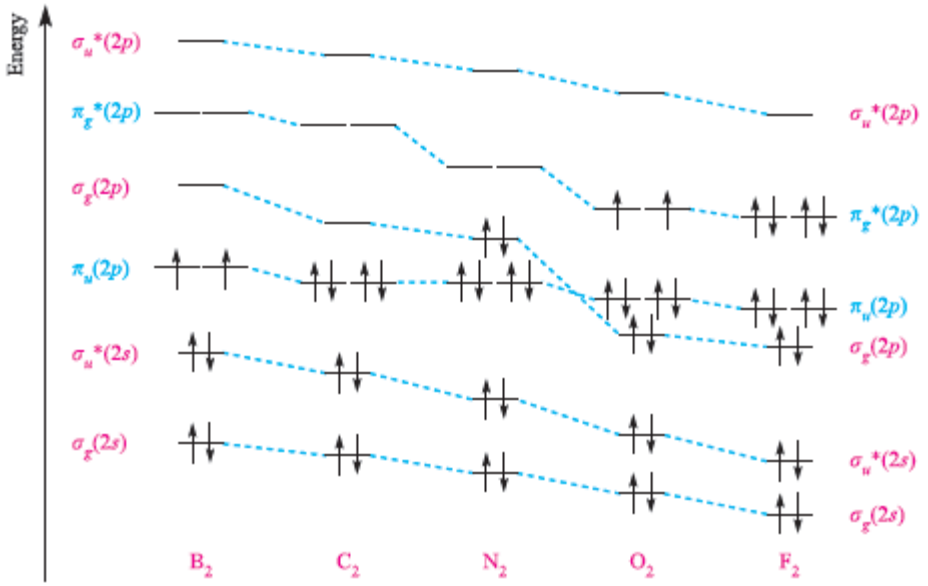
Диазот N_2

$T_{кип}$ = -196°C, плохо растворим в воде

$NH_4Cl + NaNO_2 = N_2 + NaCl + 2H_2O$ (T, в р-ре)

Тройная связь E = 940 кДж/моль, низкая поляризуемость, большая разница ВЗМО и НВМО

Энергия связи C-C, 346 кДж/моль, N-N, 167 кДж/моль



Связывание диазота N_2

$N_2 = 2N \quad K_{298} = 10^{-120}$ (!!!)

$N_2 + 6Li = 2Li_3N$ при комнатной Т, нитриды

$N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$ при нагревании

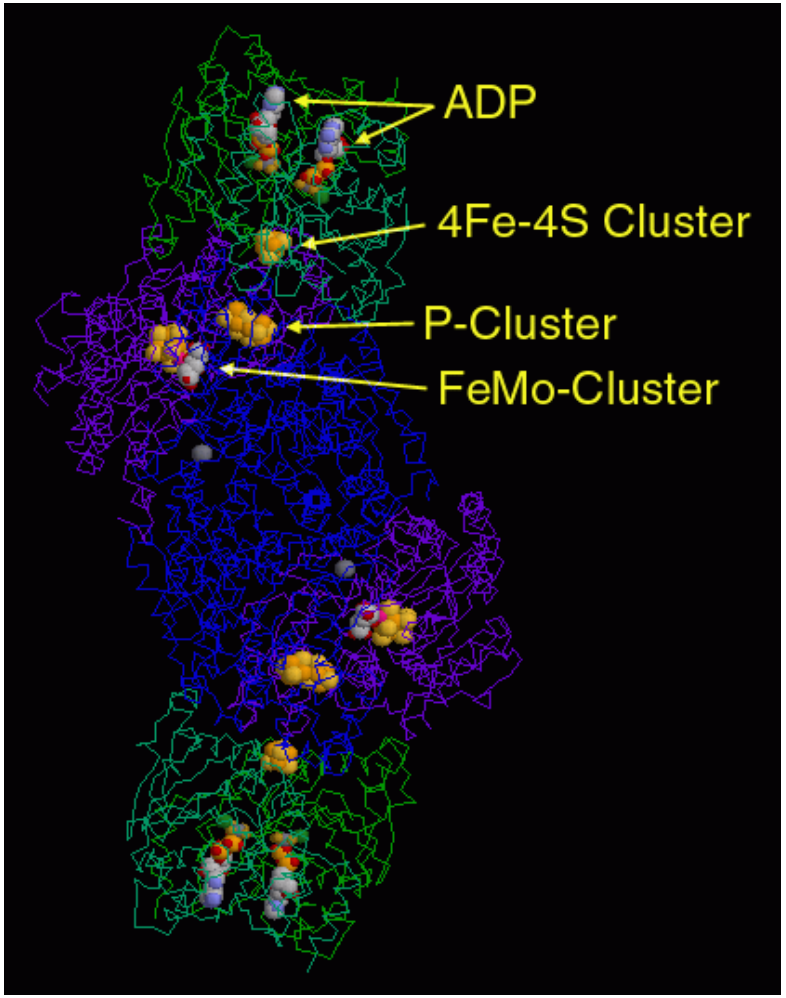
$N_2 + O_2 = 2NO$ большие затраты энергии

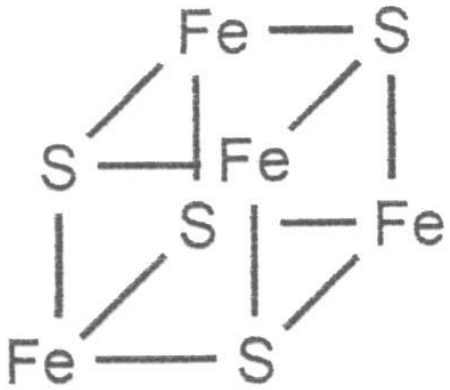
$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ процесс Габера: $\Delta_r H < 0$, P,T,катализатор, Нобелеская премия (1918 год)

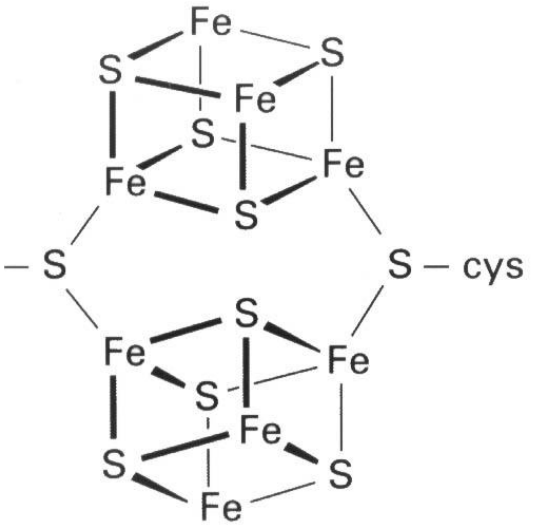
В природе – фермент нитрогеназа

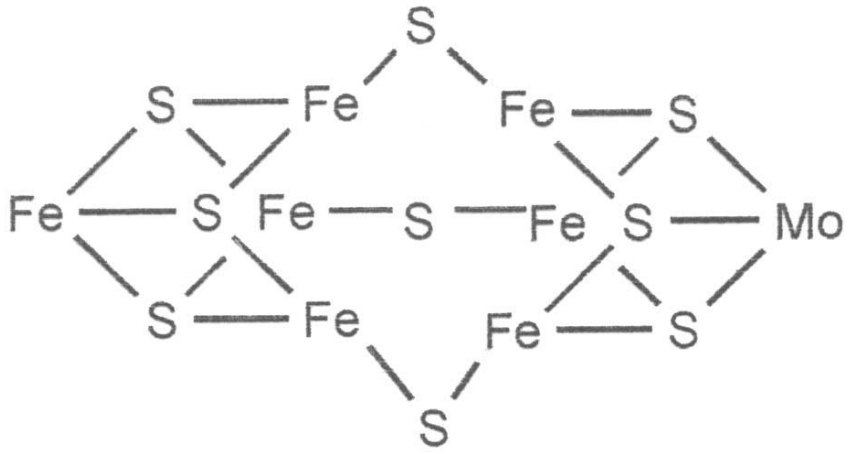
Фиксация азота (нитрогеназа)

$$N_2 + 16MgATP + 8e + 8H^+ = 2\,NH_3 + 16MgADP + 16\text{”}P\text{”} + H_2$$









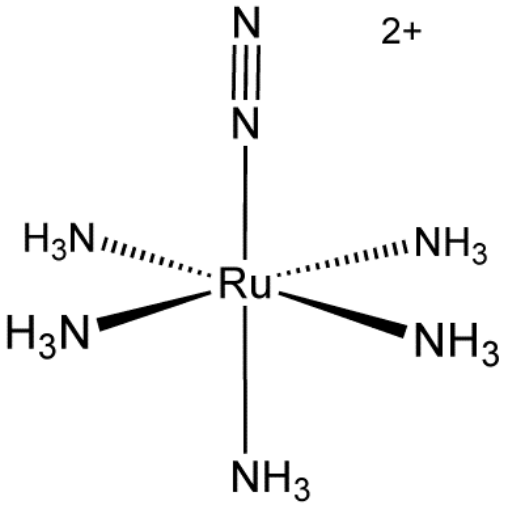
Химическая фиксация азота

1964 г: М.Е. Вольпин: комплексы с Ti, Mo, Cr и др.; после гидролиза получены NH_3 и N_2H_4

1965 г:

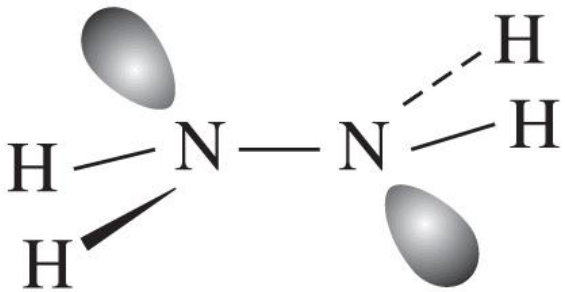
$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2 = [Ru(NH_3)_5N_2]^{2+} + H_2O$$

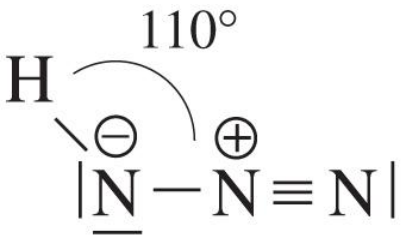
ПРОБЛЕМА: организовать катализ!!!

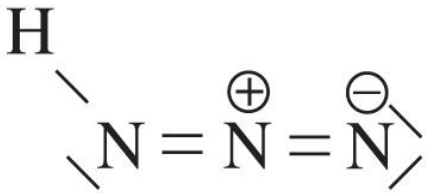


Соединения N с водородом

- **-3: NH_3 – аммиак**
- **-2: N_2H_4 – гидразин**
- **-1: NH_2OH – гидроксиламин**
- **-1/3: HN_3 – азотистоводородная к-та**







Получение

NH_3: Промышленность: процесс Габера.

Лабор.: $NH_4Cl_{конц} + NaOH_{тв} = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$

N_2H_4: $2NH_3 + NaClO = N_2H_4 + NaCl + H_2O$

Для получения безводного перегоняют над щелочью

NH_2OH: Электрохим. восстановление разб. р-ров $NO_3^- + 7H^+ + 6e = NH_2OH + 2H_2O$

$NO_2^- + 2HSO_3^- + H_2O = [NH_3OH]^+ + 2SO_4^{2-}$

HN_3: $N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O$

$2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$

Свойства

	$T_{пл}$	$T_{кип}$	Раств-ть	$\Delta_f G^0$
NH_3	-78°C	-33°C	Отл.	<0
N_2H_4	+2°C	+114°C	Хор.	> 0
NH_2OH	+33°C	Разл.	Хор.	> 0
HN_3	-80°C	+37°C	Хор.	> 0

$3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$ (кинетически инертен, разл. при Т)

$3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O$ (легко разлагается при Т)

$2HN_3 = 3N_2 + H_2$ (легко взрывается)

Кислотно-основные свойства

- $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^- \; K_b = 1{,}8.10^{-5}$

- $N_2H_4 + H_2O = N_2H_5^+ + OH^- \; K_b = 10^{-6}$
- $N_2H_5^+ + H_2O = N_2H_6^{2+} + OH^- \; K_b = 10^{-15}$

- $NH_2OH + H_2O = NH_3OH^+ + OH^- \; K_b = 10^{-8}$

- $HN_3 + H_2O = N_3^- + H_3O^+ \;\; K_a = 1{,}8.10^{-5}$

$[NH_4]Cl$ – хлорид аммония

$[N_2H_5]Cl$ – хлорид гидразиния

$[N_2H_6]Cl_2$ – дихлорид гидразиния

$[NH_3OH]Cl$ – хлорид гидроксиламиния

Гидролиз солей

Уравнение	K_h	pH
$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$	10^{-9}	<7
$N_2H_5^+ + H_2O = N_2H_4 + H_3O^+$	10^{-8}	<7
$N_2H_6^{2+} + H_2O = N_2H_5^+ + H_3O^+$		<7
$NH_3OH^+ + H_2O = NH_2OH + H_3O^+$	10^{-6}	<7
$N_3^- + H_2O = HN_3 + OH^-$	10^{-9}	>7

$[NR_4]OH$ – более сильные основания, чем NH_4OH

R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 и т.д.

Самоионизация

- $2NH_{3\,ж} = NH_4^+ + NH_2^-$ $K = 10^{-33}$
- $2N_2H_{4\,ж} = N_2H_5^+ + N_2H_3^-$ $K = 10^{-25}$

Соли $NaNH_2$ (амид), Li_2NH (имид), Li_3N (нитрид), NaN_2H_3 (гидразинид) в воде полностью гидролизуются.

Нитриды

- **Ионные** Li_3N, Mg_3N_2, Cu_3N, Zn_3N_2

Полностью гидролизуются водой

- **Ковалентные** Si_3N_4, Ge_3N_4, **в том числе со структурой алмаза** AlN, GaN

Инертные, термически стабильные

- **Металлоподобные** TiN, CrN, Cr_2N, Fe_4N

Инертные, тугоплавкие, твердые

Катализаторы, полупроводники, конст. материалы

Получение

НИТРИДЫ: $Al + NH_3 = AlN + 3/2H_2$ (600°C)

$2Al + N_2 = 2AlN$ (1000°C)

АМИДЫ: $Na_{тв} + NH_{3\ газ} = NaNH_2 + 1/2H_2$

$Na_{тв} = Na^+_{(solv)} + e^-_{(solv)}$ (solv – жидкий NH_3)

$Na_{тв} + NH_{3\ ж} = NaNH_2 + 1/2H_2$ (катализатор Fe)

ГИДРАЗИНИДЫ: $Na_{тв} + N_2H_{4\ ж} = NaN_2H_3 + 1/2H_2$

АЗИДЫ: $2NaNH_{2\ тв} + N_2O_{\ г} = NaN_3 + NaOH + NH_3$

$3NaNH_2 + NaNO_3 = NaN_3 + 3NaOH + NH_3$

(две эти реакции при 180°C)

Ox-red реакции

- N_2H_4 - $\Delta_fG^0 > 0$, стабилен, т.к. кинетически инертен; **хороший восстановитель**

pH=0: $N_2 + 5H^+ + 4e^- = N_2H_5^+$ $\Delta E = -0,23$ В

pH=14: $N_2 + 4H_2O + 4e^- = N_2H_4 + 4OH^-$ $\Delta E = -1,16$ В

$N_2H_5^+ + 4Fe^{3+} = N_2 + 4Fe^{2+} + 5H^+$

$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$ (алкилгидразины - ракетное топливо)

РЕДКО – ОКИСЛИТЕЛЬ (может быть восстановлен до NH_4^+ восстановителями Ti^{3+}, Sn^{2+}

Ox-red реакции

- **NH_2OH - $\Delta_f G^0 > 0$, легко разлагается, чаще всего восстановитель**

$3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O$ (хранят при охлаждении)

$2NH_2OH + I_2 = N_2 + 2H_2O + 2HI$

РЕДКО ОКИСЛИТЕЛЬ:

$2NH_2OH + 4FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$

Ox-red реакции

- HN_3 - $\Delta_f G^0 > 0$, взрывается, $2HN_3 = H_2 + 3N_2$

ХАРАКТЕРНЫ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

$3HN_3 + Cu = Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3$

$Pt + 6HCl + 2HN_3 = 2N_2 + (NH_4)_2[PtCl_6]$

- NH_3 – слабый восстановитель

$8NH_3 + 3Br_2 = 6NH_4Br + N_2$ (водный р-р)

$3CuO_{тв} + 2NH_{3\,г} = 3Cu + N_2 + 3H_2O$ (при Т)

$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ (без катализатора)

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ (с катализатором)

Термолиз солей аммония

- **Соли кислот не окислителей**

HX, H_2CO_3, H_3PO_4

$(NH_4)_2CO_3 = CO_2 + 2NH_3 + 2H_2O$

$NH_4H_2PO_4 = NH_3 + H_3PO_4$

- **Соли кислот окислителей**

$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$

$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$

$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$

$(NH_4)_2SO_4 = NH_3 + NH_4HSO_4$

$3NH_4HSO_4 = N_2 + NH_3 + 3SO_2 + 6H_2O$

Комплексы

- Cr^{3+}, Al^{3+}, Sn^{4+}, Sn^{2+} большее сродство к O, чем к N

$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3NH_4^+$

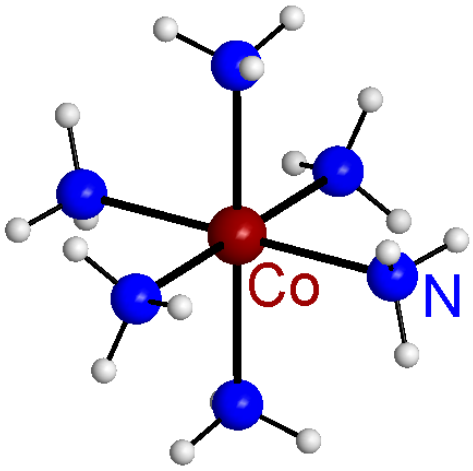
- Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+} большее сродство к N, чем к O

$Cu^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = Cu(OH)_2 + 2NH_4^+$

$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$

$2K_2PtCl_4 + 2N_2H_6SO_4 = [Pt_2(N_2H_4)_2Cl_4] + 4KCl + 2H_2SO_4$ (осторожный нагрев)

$[Zn(NH_2OH)_2Cl_2]$



Кислородные соединения N

	+1	+2	+3	+4	+5
Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2 N_2O_4	N_2O_5
К-та	$H_2N_2O_2$ гипоазо-тистая к-та	**нет**	HNO_2 $pK_a = 3.37$	**нет**	HNO_3
Соли	$Na_2N_2O_2$ гипонитрит	$Na_4N_2O_4$ нитроксил-ат	$NaNO_2$	**нет**	$NaNO_3$

Кислородные соединения N^+

N_2O – б/ц газ, мало реакц.способен, н/р в воде

$NH_4NO_{3\ расплав} = N_2O + 2H_2O$ (иногда взрыв!)

$NH_2OH + HONO = HO\text{-}N{=}N\text{-}OH + H_2O$

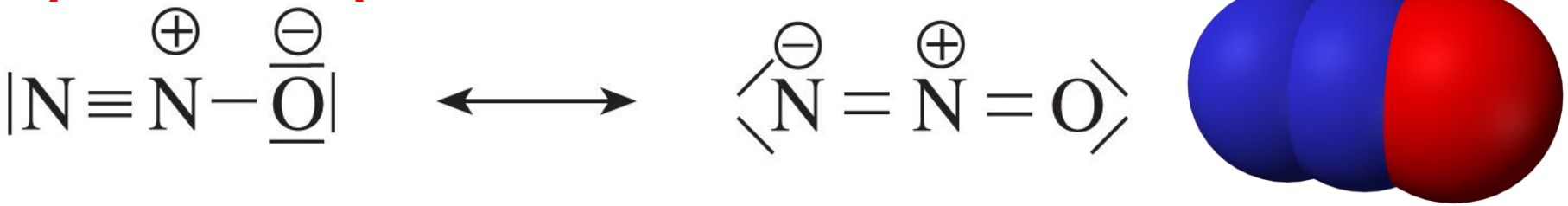
Кислота неустойчива, разлагается, при попытке сконцентрировать - взрывается

$2Na_2O + 4NO = Na_2N_2O_2 + 2NaNO_2$ Структура – trans изомер

$N_2O + 2H^+ + 2e^- = N_2 + H_2O$ $E^0 = +1{,}77В$, pH = 0

$N_2O + H_2O + 2e^- = N_2 + 2OH^-$ $E^0 = +0{,}94В$, pH = 14

Должен быть сильным окислителем, но инертен



Кислородные соединения N^{2+}

NO - б/ц газ, н/р в воде, парамагнитный, тв./ж. – голубого цвета

$3Cu + 8HNO_{3\ разб} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$2NaONO + 2Na = Na_4[O_2N\text{-}NO_2]$ нитроксилат

(в ж. NH_3, в прис. следов воды или Т–взрыв!!)

А) БИОЛОГИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ

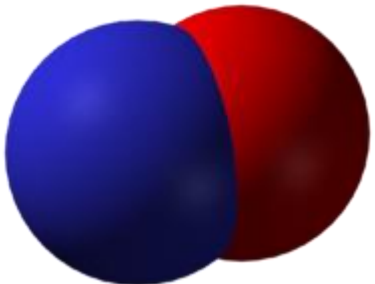
Образуется *in vivo*, снижение давления, передача нервных импульсов, разрушение микробов

Нобелевская премия 1998 г. по физиологии

За открытие роли оксида азота как сигнальной молекулы в регуляции сердечно-сосудистой системы

Б) ЭКОЛОГИЯ

$2NO = N_2 + O_2$ (Cu^+ на цеолите)



Кислородные соединения N^{3+}

N_2O_3 – образует синию жидкость ($T_{пл}$= -100°C), в газе диссоциирует на NO и NO_2

$NO + NO_2 + H_2O = 2HNO_2$ (смесь газов 1:1)

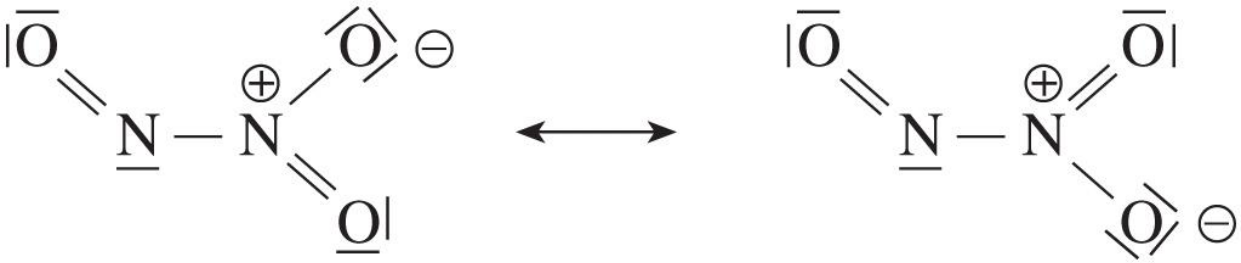
$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$

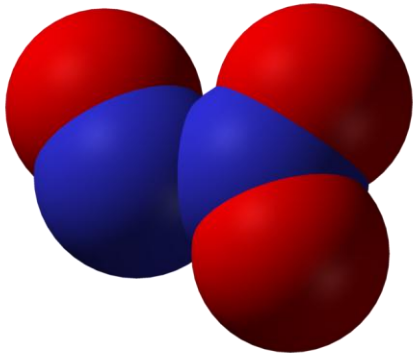
HNO_2 – сильный (и быстрый) окислитель

$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$ $E^0 = +1{,}00$ В

$HNO_2 + H^+ = NO^+ + H_2O$ (нитрозоний катион)

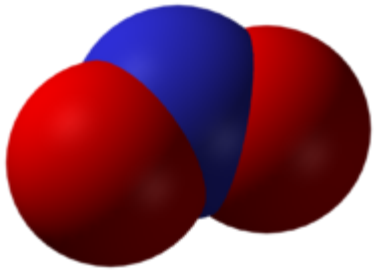
Окисляется MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ до NO_3^-





Кислородные соединения N^{4+}

NO_2 – бурый газ, реакционноспособный, парамагнитный, ядовит

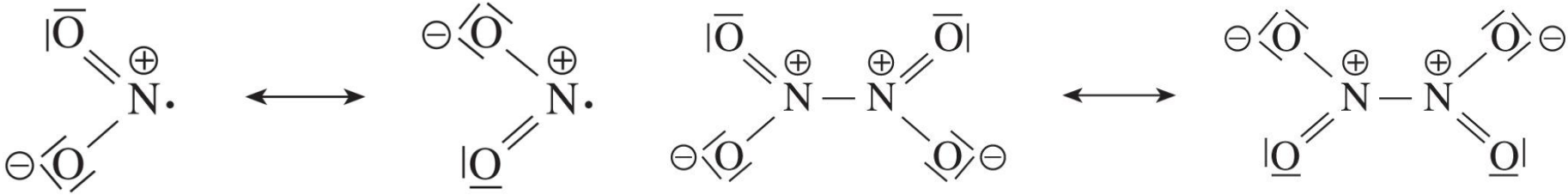


N_2O_4 – бесцветный, диамагнитный,

$T_{пл}$ = -11°C

$2NO_2 = N_2O_4$ (K = 0,115 при 25°C)

$Cu + 4HNO_{3\ конц} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$



Кислородные соединения N^{4+}

Диспропорционирование:

$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$ (на холоду)

$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$ (при Т)

$2NO_2 + 2OH^- = NO_3^- + NO_2^- + H_2O$ (pH>7)

$3HNO_2 = NO_3^- + 2NO$ (pH<7)

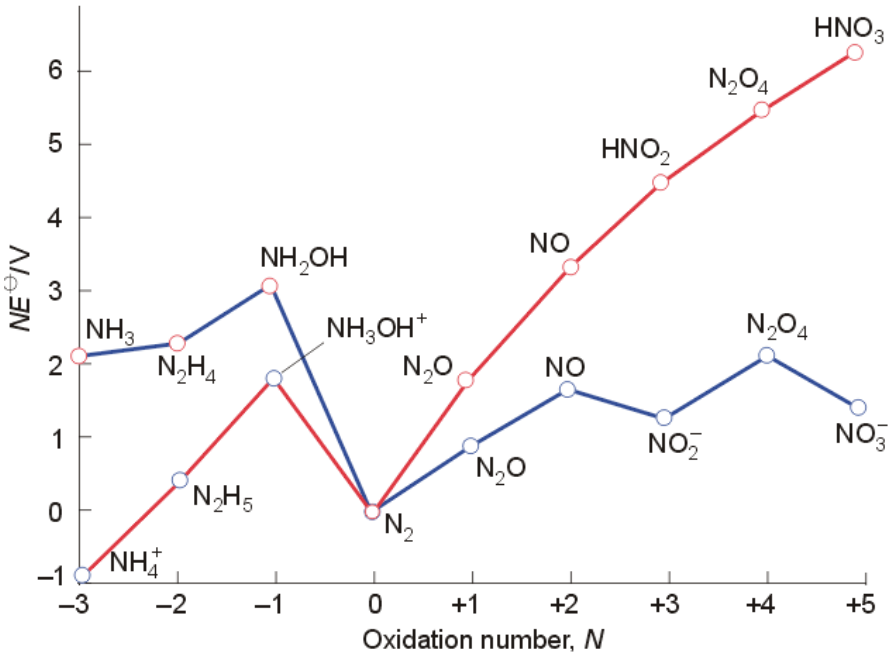
Кислородные соединения N^{5+}

N_2O_5 – б/ц тв.,неустойчив,$[NO_2]^+[NO_3]^-$, в газе $O_2N\text{-}O\text{-}NO_2$, сильный окислитель

$2HNO_{3\ конц} + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$

HNO_3 – сильный окислитель

Нитраты – сильные окислители в расплавах



HNO_3

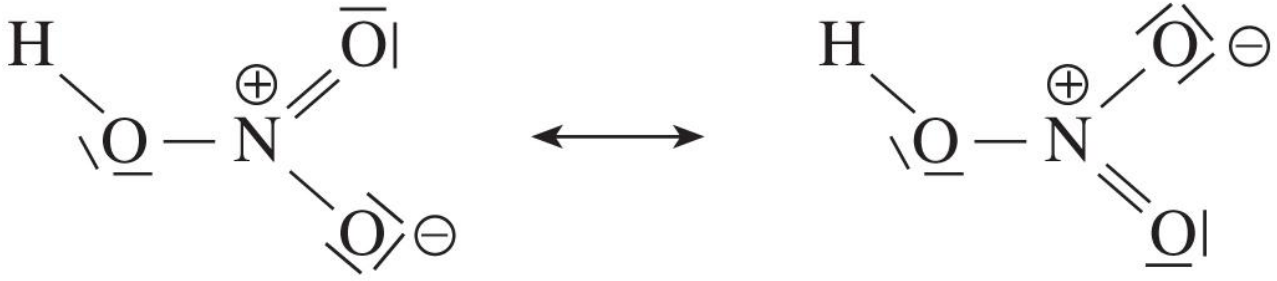
$4HNO_{3\ конц} = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$

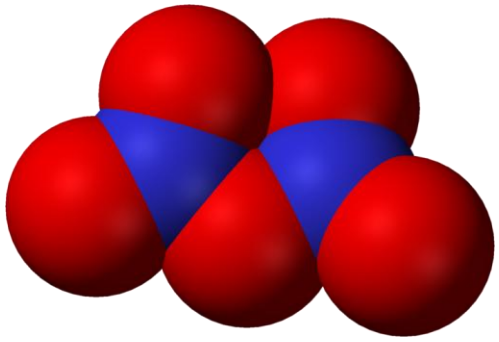
Конц. HNO_3 окисляет S, P, C, I_2 с образованием NO_2 и H_2SO_4, H_3PO_4, CO_2, HIO_3

Продукты восстановления HNO_3 зависят от конц., Т, восстановителя (почти всегда смесь)

$3Cu + 8HNO_{3\ разб} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$4Mg + 10HNO_{3\ разб} = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$



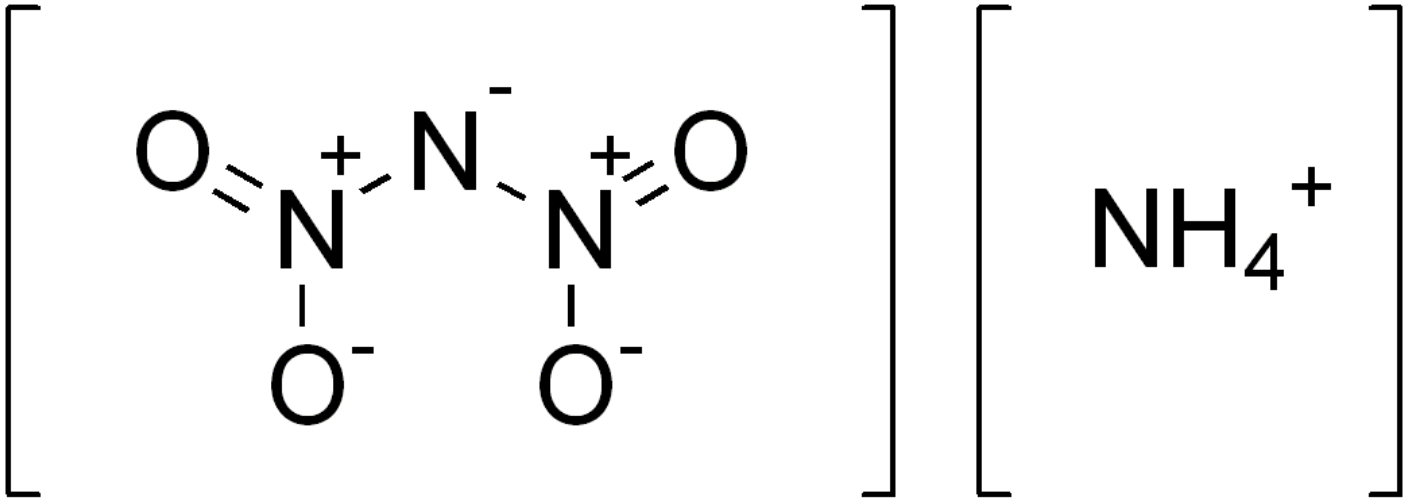


Разложение нитратов при Т

- $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$
- $NaNO_3 = NaNO_2 + 1/2O_2$ (Щ. и Щ3 металлы)
- $Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + 1/2O_2$
- $AgNO_3 = Ag + NO_2 + 1/2O_2$

Динитразовая кислота и ее соли

В.А. Тартаковский (ИОХ РАН)



Галогениды N

NF_3 – УСТОЙЧИВ, $\Delta_f G<0$.

цис-N_2F_2, транс-N_2F_2, N_2F_4

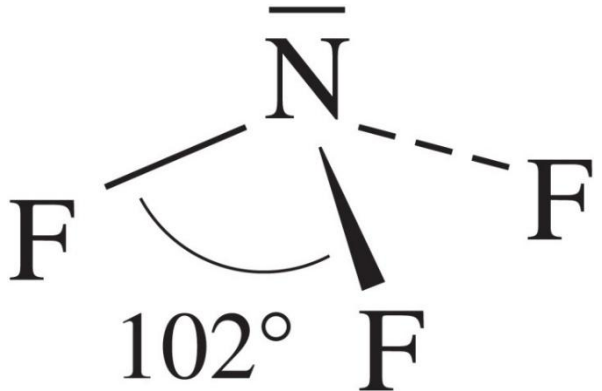
Сравнение $^{\delta+}NF^{\delta-}_3$ и $^{\delta-}NH^{\delta+}_3$

$NF_3 + F_2 + SbF_5 = [NF_4]^+[SbF_6]^-$ N(V)

NCl_3 – взрывчатая, летучая жидкость

NBr_3 – очень неустойчив

$NI_3 \cdot NH_3$ – ЧРЕЗВЫЧАЙНО ВЗРЫВООПАСЕН



N и P

- **Химия N и P резко различаются**
- **N в высших степенях окисления – сильный окислитель, P – нет**
- **N - 4-ковалентный (октет), P – 5 ковалентный**
- **Простые вещества:**

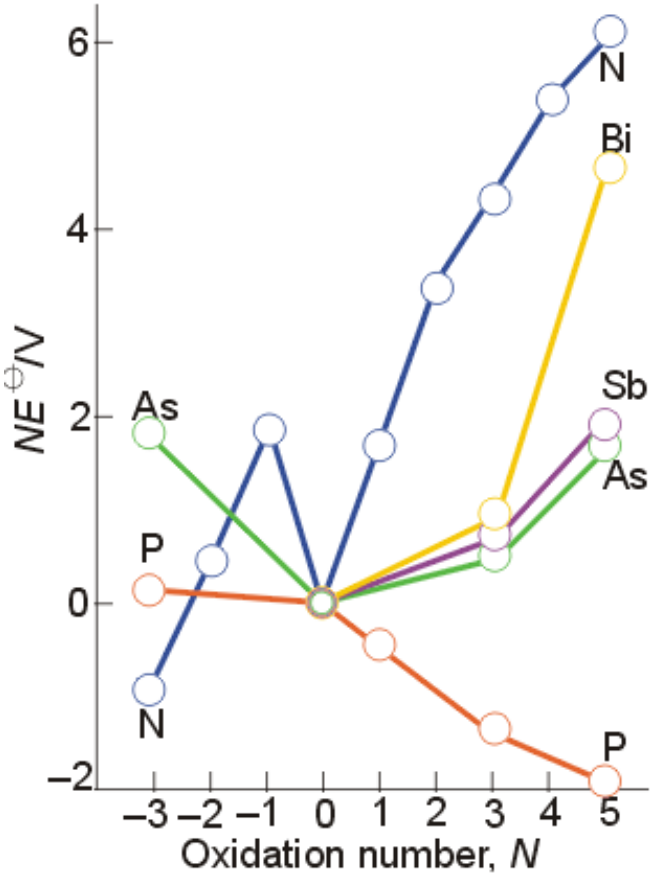
N_2 (тройная связь) очень прочная, N-N – слабая связь, P_4 - одинарные связи

Э = P, As, Sb, Bi

- **Возрастание металлических свойств**
- **Увеличение окислительных свойств**

$P^{5+} \rightarrow Bi^{5+}$; соединения Bi^{5+} - сильные окислители

- **Увеличение восстановит. свойств $N^{3-} \rightarrow Bi^{3-}$**



Получение P, As, Sb, Bi

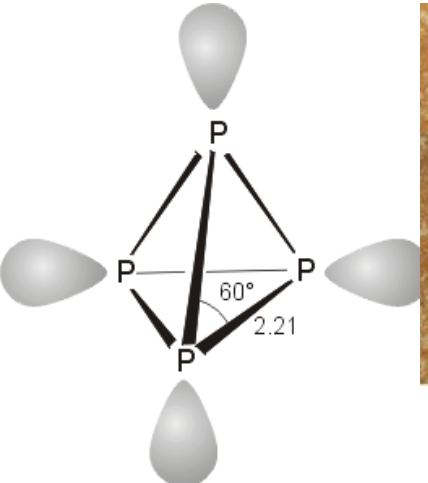
$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 = 1/2P_4 + 3CaSiO_3 + 5CO$ (1500°C)

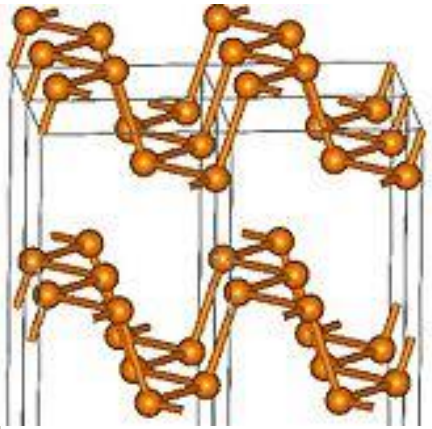
$2Э_2S_3 + 9O_2 = 2Э_2O_3 + 6SO_2$

$Э_2O_3 + 3C = 3CO + 2Э$

Аллотропные модификации P

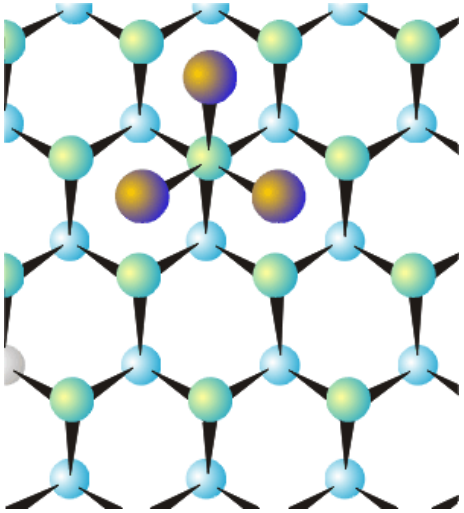
- **11 модификаций! Белый, красный, пурпурный и черный. Только черный P стабилен, остальные метастабильны.**
- **Белый P_4 – молекулярная структура, очень активен, ядовит, растворим в бензоле, ТГФ,CS_2**
- **Красный P – полимер, менее активен, не ядовит, растворим в Hg**
- **Черный P – полимер, наименее активен, не ядовит**



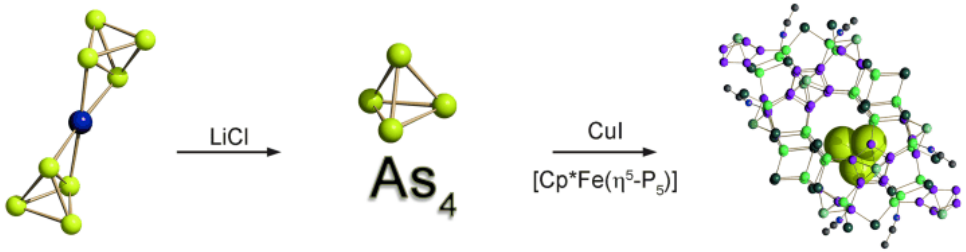


Аллотропные модификации As, Sb, Bi

- Желтый As_4 – молекулярная структура, очень активен, ядовит, растворим в CS_2; Серый, черный As
- Металлическая модификация Sb; в парах Sb_4; известны желтая, черная.
- Металлическая модификация Bi (рисунки)



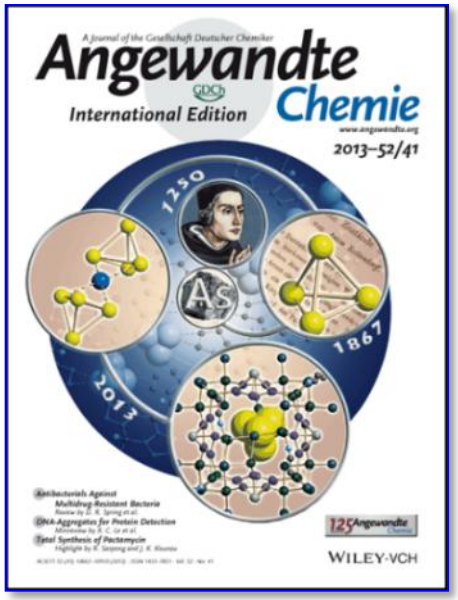
Стабилизация неустойчивых молекул P_4 и As_4 в полимерной матрице

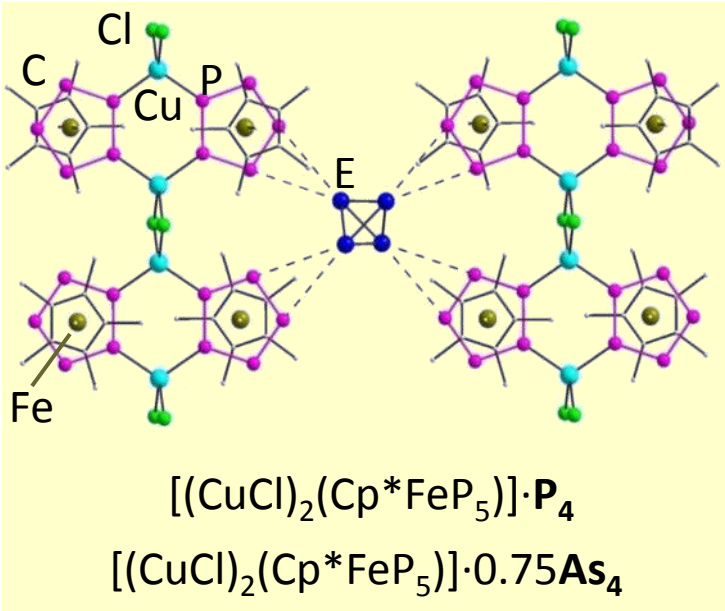


Контролируемое высвобождение As_4 из комплекса с Ag^+

Включение As_4 в полимерную матрицу пентафосфоферроцена

В результате международного сотрудничества в *Angew. Chem. Int. Ed.* (IF = 13,734) опубликована статья с участием сотрудников ИНХ СО РАН





$[(CuCl)_2(Cp^*FeP_5)]\cdot\mathbf{P_4}$

$[(CuCl)_2(Cp^*FeP_5)]\cdot 0.75\mathbf{As_4}$

- **Кристаллы хранятся на воздухе**
- **Впервые определена молекулярная структура As_4 в твердом теле**

Schwarzmaier C., Schindler A., Heindl C., Scheuermayer S., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Neumeier M., Gschwind R., Scheer M., **Angew. Chem. Int. Ed.** 2013, 52, 10896. **ИФ = 13,734**

Свойства P, As, Sb, Bi

- **Реакции с кислородом:** P образует P_4O_6 и P_4O_{10}, остальные $Э_2O_3$ (As_4O_6 и Sb_4O_6 в газе).
- **Реакции с хлором:** P, As, Sb образует $ЭCl_3$ и $ЭCl_5$, Bi – $BiCl_3$. $AsCl_5$ и $SbCl_5$ при нагревании разлагаются.

- **Реакции с растворами щелочей (только P):**

$$P_4 + 3KOH_{конц} + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3 \text{ (при T)} + P2H4$$

- **Реакции с кислотами окислителями:**

$$Э + 5HNO_{3\ конц} = H_3ЭO_4 + 5NO_2 + H_2O \quad (Э = P, As, Sb)$$

$$2Э + 6H_2SO_{4\ конц} = Э_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O \quad (Э = Sb, Bi)$$

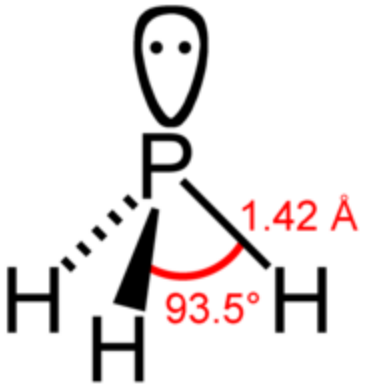
$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Соединения с водородом

- **Названия:** PH_3 – фосфин, Ca_3P_2 – фосфид
- $2Э + 3Ca = Ca_3Э_2$ (Э = P, As, Sb)

$Ca_3Э_2 + 3H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2ЭH_3$

Устойчивость в ряду $PH_3 \rightarrow BiH_3$ резко уменьшается, резко возрастают восстановительные св-ва



Криминалистика:

$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 6ZnSO_4 + 2AsH_3 + 3H_2O$

$2AsH_3 = 3H_2 + 2As$ (600°C, блестящий налет)

Соединения с водородом

- **Отсутствие донорных св-в в водных р-рах:**

$PH_{3\ г} + HI_{\ г} = [PH_4]^+I^-$

$PH_4I = PH_3 + HI$ (в H_2O)

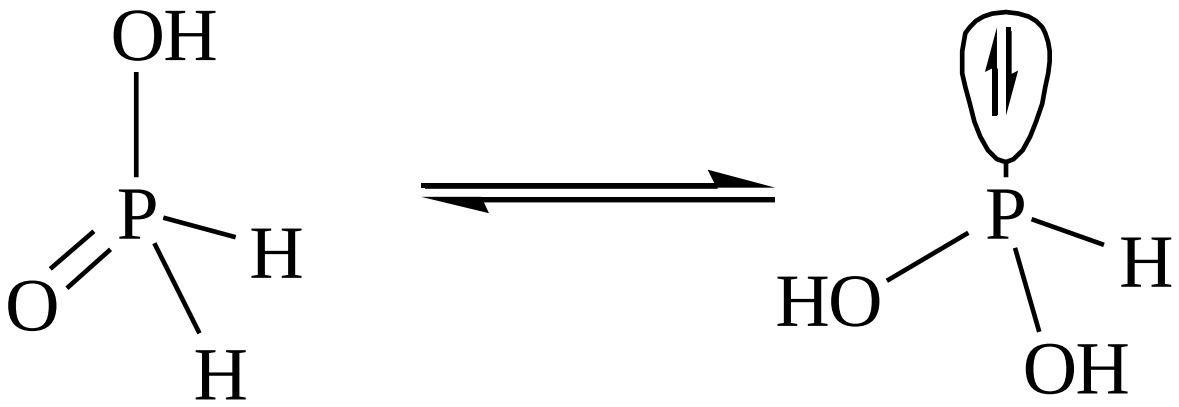
Но $R_3Э$ (Э = P, As, Sb; R – алкилы или арилы) – являются донорами

$[ClAuPPh_3]$, $[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$, $[Pt(PPh_3)_4]$

Стабилизируют низкие степени окисления

Кислородные соединения $Э^{+}$

- **Известны кислота и соли только для P**
- **H_3PO_2 – гипофосфористая (фосфорноватистая) к-та, одноосновная, $pK_a = 1.24$**
- **Соли (гипофосфиты) практически не гидролизуются**



$K = 10^{-12}$

Таутомерия

Кислородные соединения $Э^{+}$

- **Получение:**

$$8P_{белый} + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2H_3PO_2$$

- **УДОБНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ**

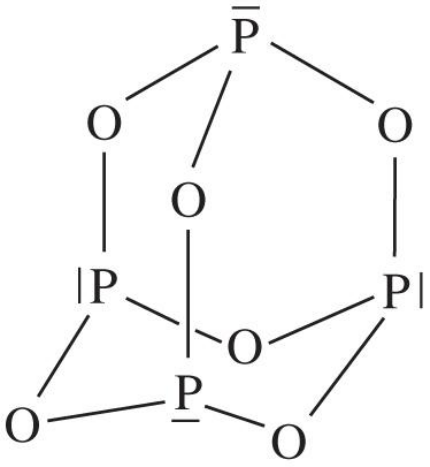
$$NaH_2PO_2 + 4AgNO_3 + 2H_2O = NaH_2PO_4 + 4Ag + 4HNO_3$$

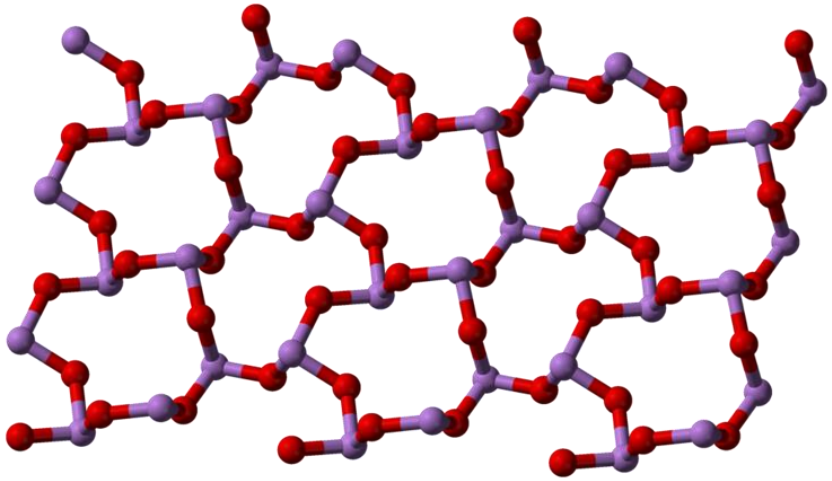
Получение $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (см. Re)

- **Хорошо изучены $(RO)_2PH$**

Кислородные соединения $Э^{3+}$

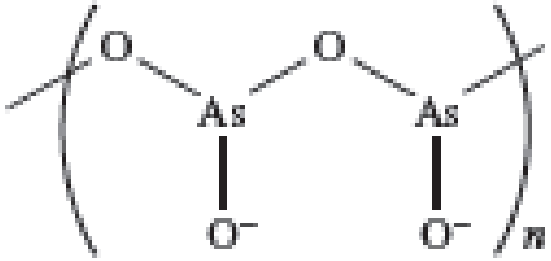
- **Реакции с кислородом:** **P образует P_4O_6 и P_4O_{10}, As, Sb и Bi образуют $Э_2O_3$ (As_4O_6 и Sb_4O_6 в газе)**





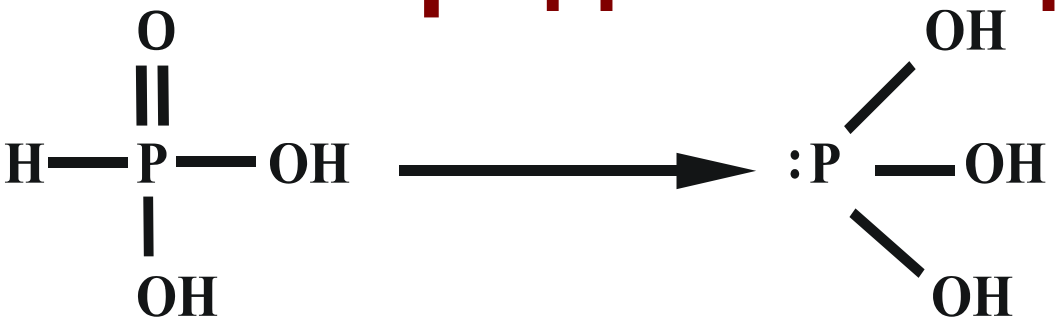
Кислородные соединения $Э^{3+}$

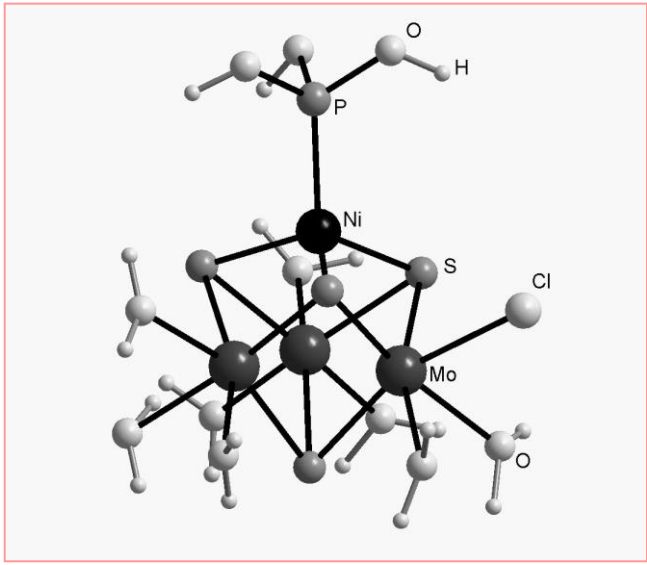
	P_4O_6	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
Св-ва	Р-м,кисл.	м/р, амф.	н/р, амф.	н/р,осн.
К-ты	H_3PO_3	$HAsO_2$, H_3AsO_3	$Sb(OH)_3$= $Sb_2O_3xH_2O$	$Bi(OH)_3$
Соли	Na_2HPO_3 фосфит	$AsCl_3$ $NaAsO_2$ Метаарсенит Na_3AsO_3 ортоарсенит	$SbCl_3$, $Na_3[Sb(OH)_6]$	$BiCl_3$



Оказывает некротизирующее действие на ткани живых организмов, поэтому применяется в стоматологии.

Кислородные соединения $Э^{3+}$





H_3PO_3 – фосфористая кислота, ДВУХОСНОВНАЯ

$pK_{a1} = 2.00$, $pK_{a2} = 6.59$

Хорошо изучены как $P(OR)_3$, так и $HPO(OR)_2$

H_3AsO_3 – ортомышьяковистая кислота, ТРЕХОСНОВНАЯ

$pK_{a1} = 10$, $pK_{a2} = 14$

Ox/red св-ва кислородных соединений $Э^{3+}$

- **Диспропорционирование H_3PO_3**

$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$ (при Т)

- **В кислой среде H_3PO_3 восстановитель**

$H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2Ag + 2HNO_3$

- **В щелочной среде Bi^{3+} может быть окислен или восстановлен**

$Bi(OH)_3 + Cl_2 + 3KOH = KBiO_3 + 2KCl + 3H_2O$

$2Bi(OH)_3 + 3[Sn(OH)_4]^{2-} = 2Bi + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$

- **В кислой среде Bi^{3+} может быть восстановлен (но не окислен!)**

$2BiCl_3 + 3Zn = 2Bi + 3ZnCl_2$ (в среде HCl)

Кислородные соединения $Э^{5+}$

	P_4O_{10}	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5?
Св-ва	Р-м	Р-м	н/р	н/р
К-ты	H_3PO_4 + другие	$HAsO_3$ H_3AsO_4	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O$	нет
Соли	Na_3PO_4 $NaPO_3$	Na_3AsO_4 $NaAsO_3$	Na_3SbO_4- *орто* $Na_4Sb_2O_7$ - *пиро* $NaSbO_3$ - *мета*	$NaBiO_3$

Получение кислот $Э^{5+}$

- $P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$
- $ЭCl_5 + 4H_2O = H_3ЭO_4 + 5HCl$ (Э=P, As, Sb)
- $Э + 5HNO_{3\ конц} = H_3ЭO_4 + 5NO_2 + H_2O$

$Bi + 6HNO_{3\ конц} = Bi(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$

Ox свойства $Э^{5+}$

- Соли BiO_3^- можно получить только в сильнощелочной среде, в кислой среде BiO_3^- ОЧЕНЬ СИЛЬНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ

$$2KBiO_3 + 4H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + O_2 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

- Соединения P^{5+} не являются окислителями
- As^{5+} и Sb^{5+} слабые окислители и только в кислой среде

$$H_3AsO_4 + 2HI = I_2 + HAsO_2 + 2H_2O$$

$$H_3SbO_4 + 5HCl_{конц} = SbCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

Но в щелочной среде:

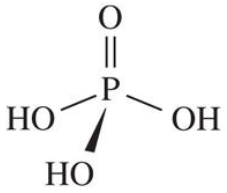
$$I_2 + NaAsO_2 + 4NaOH = Na_3AsO_4 + 2NaI + 2H_2O$$

Фосфорные кислоты

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

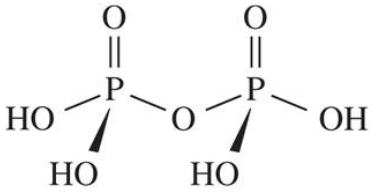
(конденсация)

$pK_{a1} = 2,21$



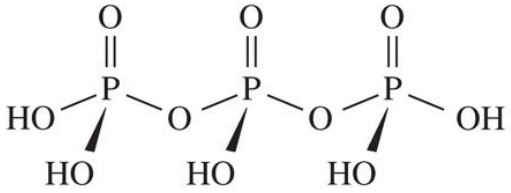
a

$pK_{a1} = 0,85$

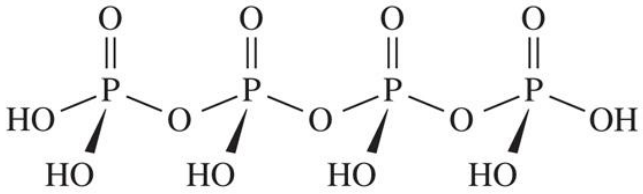


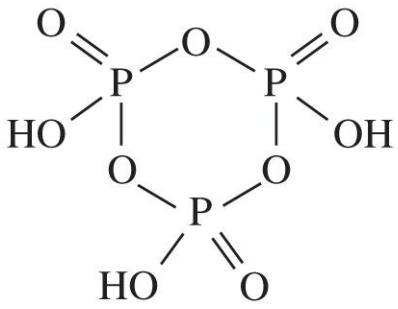
b

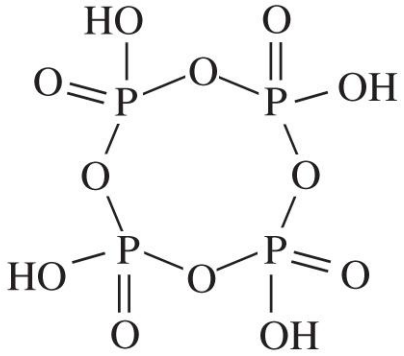
$pK_{a1} < 0$



c



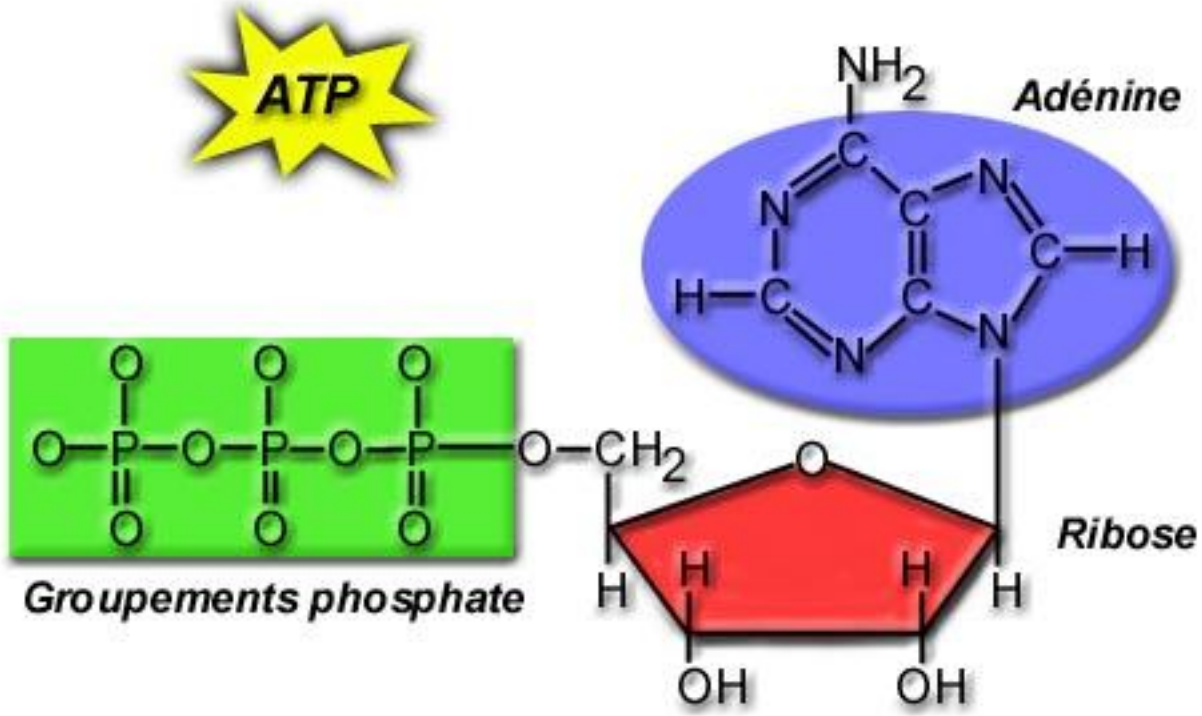




$(HPO_3)_3$

триметафосфорная к-та

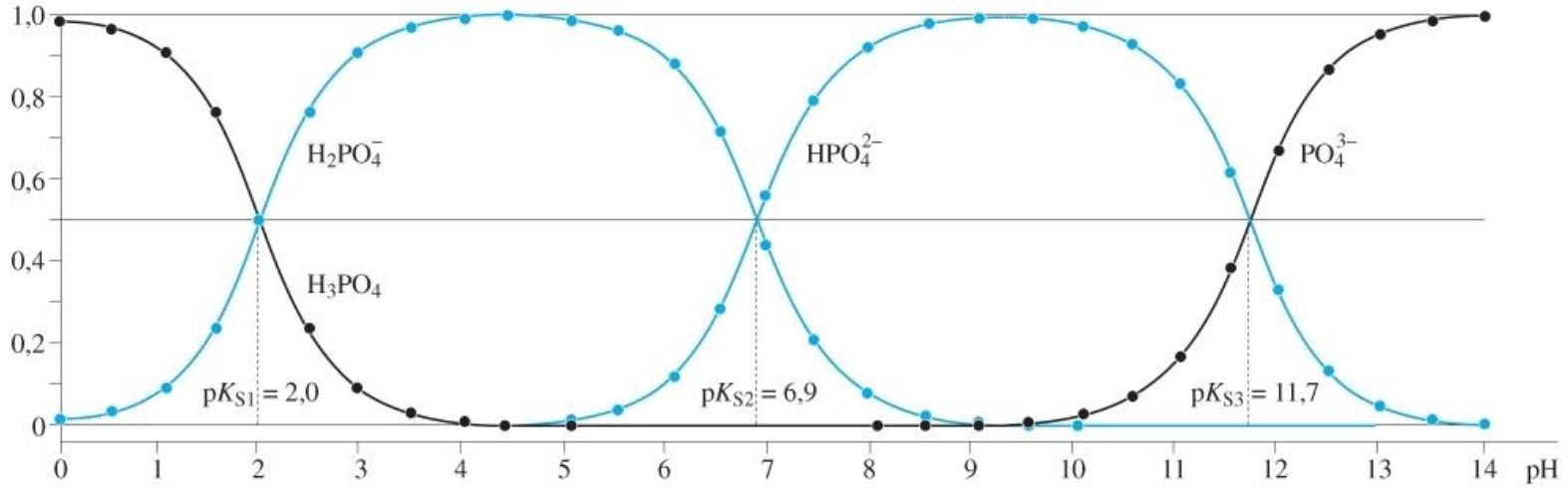
АДФ/АТФ



Орто-фосфорная кислота

100% H_3PO_4, $T_{пл}$ = 42°C

pK_{a1} = 2; pK_{a2} = 6, pK_{a3} = 12



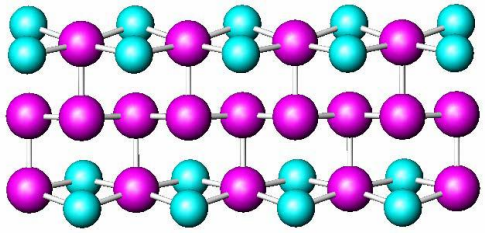
1% р-р Na_3PO_4: pH=12,1

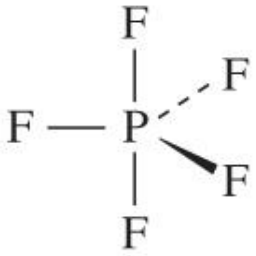
1% р-р Na_2HPO_4: pH= 8,9

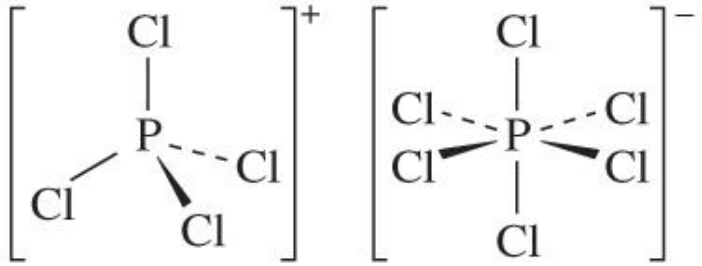
1% р-р NaH_2PO_4: pH= 4,6

Галогениды P, As, Sb, Bi

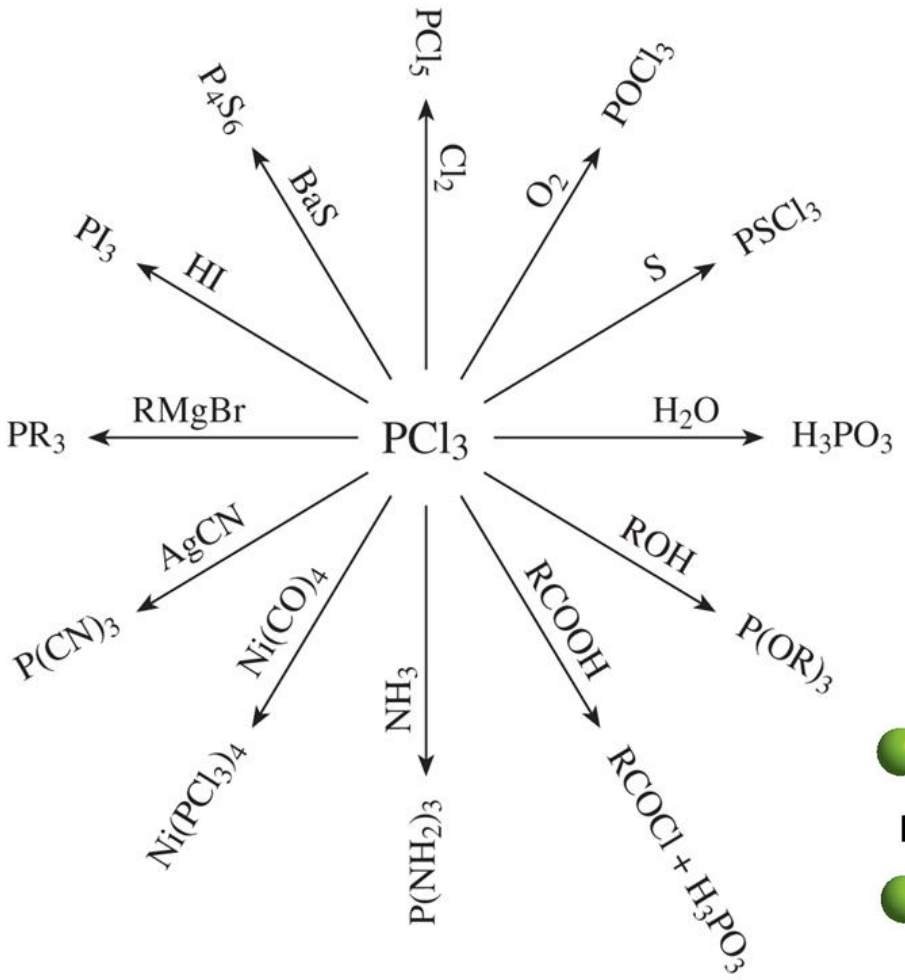
P^{3+}	PF_3 (лиганд!), PCl_3, PBr_3, PI_3
P^{5+}	PF_5, $PCl_5 = [PCl_4][PCl_6]_{тв}$, PBr_5, PI_5(??)
As^{3+}	AsF_3, $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsI_3
As^{5+}	AsF_5, $AsCl_5 = AsCl_3 + Cl_2$ (-50°C)
Sb^{3+}	SbF_3, $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbI_3
Sb^{5+}	$(SbF_5)_4$, $SbCl_5$ (димер при охлаждении)
Bi^{3+}	BiF_3, $BiCl_3$, $BiBr_3$, BiI_3
Bi^{5+}	Только BiF_5

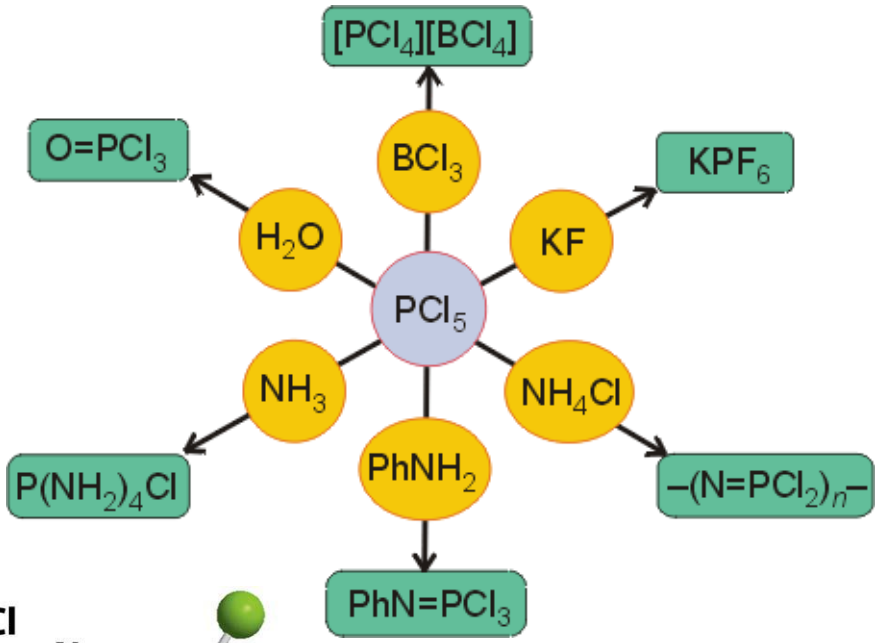


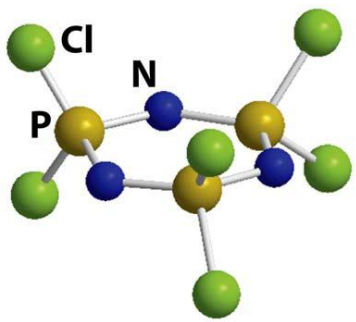




Реакции PCl_3 и PCl_5







25 $(Cl_2PN)_3$

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

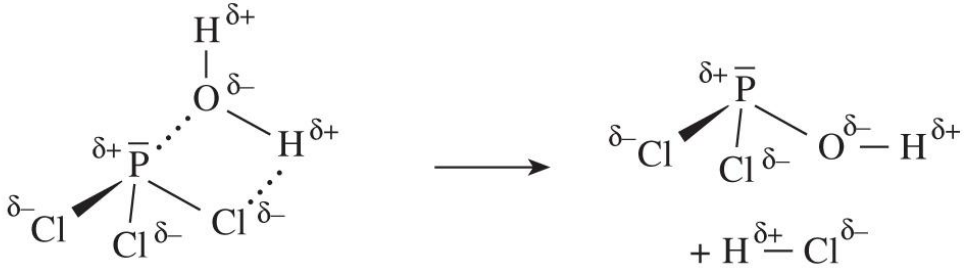
Гидролиз $ЭX_3$

$ЭCl_3 + 3H_2O = H_3ЭO_3 + 3HCl$ (Э = P, As) – необратимо для P, обратимо для As

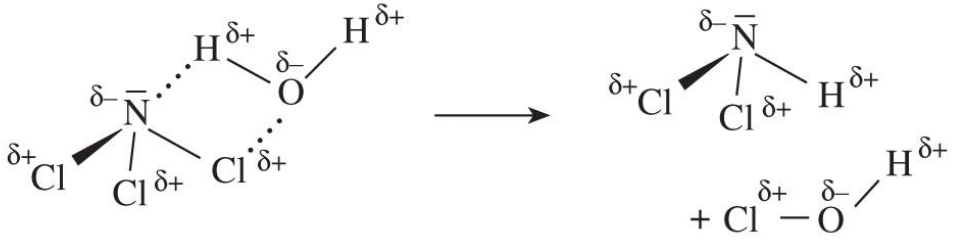
$PCl_3 + 5NaOH = Na_2HPO_3 + 3NaCl + 2H_2O$

$AsCl_3 + 6NaOH = Na_3AsO_3 + 3NaCl + 3H_2O$

a



b



Гидролиз $ЭX_3$ (Э = Sb, Bi)

1) $ЭCl_3 + H_2O = Э(OH)Cl_2 + HCl$

$Э(OH)Cl_2 + H_2O = Э(OH)_2Cl$

$Э(OH)_2Cl = H_2O + (ЭO)Cl$ – соли стибила и висмутила

2) $2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Sb(OH)_3\downarrow + 3CO_2 + 6NaCl$

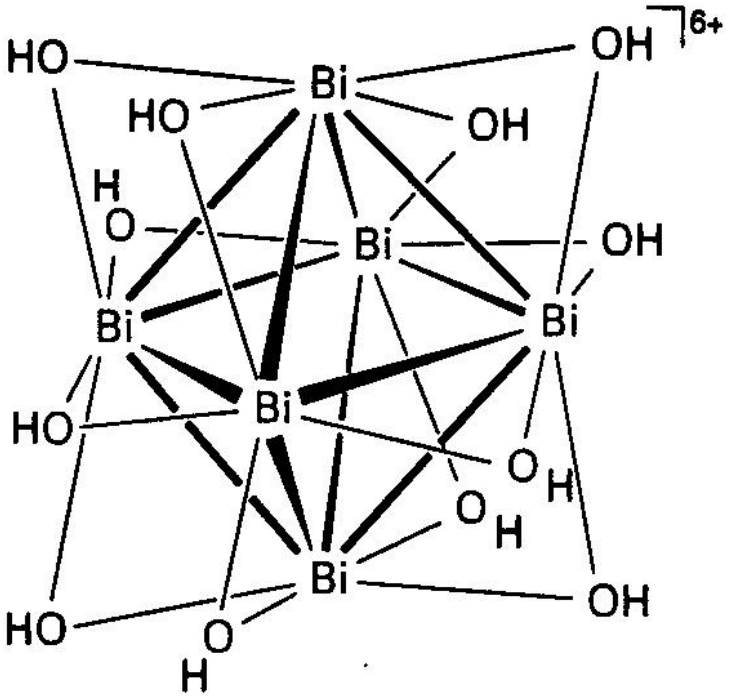
$SbCl_3 + 6NaOH_{избыток} = Na_3[Sb(OH)_6] + 3NaCl$

Гидролиз $ЭX_3$

$BiCl_3 + 3\ NaOH = Bi(OH)_3\downarrow$

Bi(III) в кислых растворах $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$

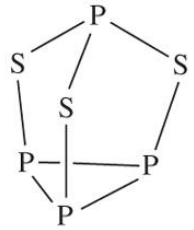
Bi…Bi 3,7 Å



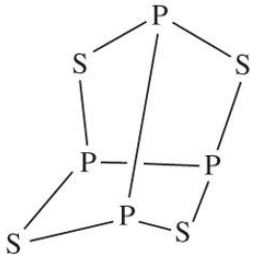
Сульфиды

$4Э + nS = Э_4S_n$ Э = P, As

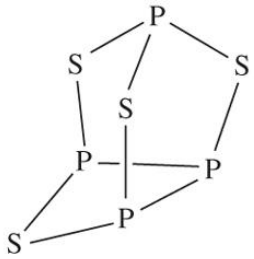
Молекулярная клеточная структура, растворимы в CS_2



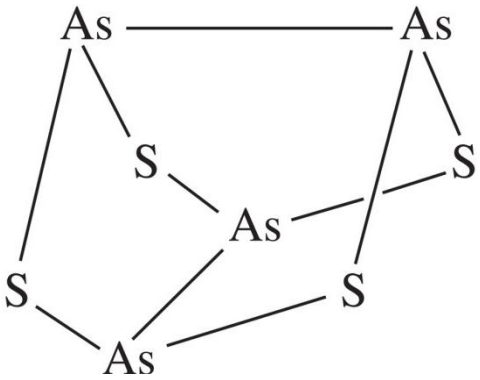
P_4S_3

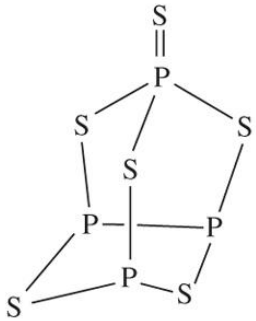


α-P_4S_4

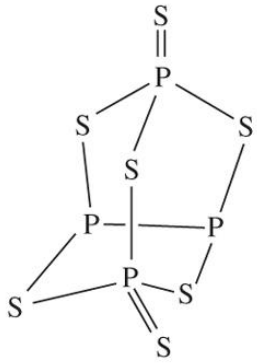


β-P_4S_4

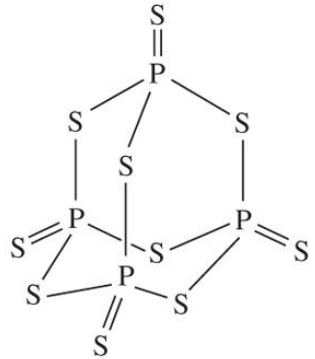




P_4S_6



P_4S_7



P_4S_{10}

Сульфиды

- $2ЭCl_3 + 3H_2S = Э_2S_3\downarrow + 6HCl$ (в р-ре HCl)

Э = As, Sb, Bi

- $2ЭCl_5 + 5H_2S = Э_2S_5\downarrow + 10HCl$ (в р-ре HCl)

Э = As, Sb (Bi_2S_5 не существует)

As_2S_3, As_2S_5 – желтые

Sb_2S_3, Sb_2S_5 – оранжевые

Bi_2S_3 -черный

Сульфиды

Основной	Bi_2O_3
Основной	Bi_2S_3
Кислотный	P_2O_5, As_2O_3, As_2O_5, Sb_2O_5
Кислотный	P_2S_5, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_5
Амфотерный	Sb_2O_3
Амфотерный	Sb_2S_3

1) $As_2O_{3\ тв} + Na_2O_{тв} = 2NaAsO_2$ - арсенит

$As_2S_{3\ тв} + Na_2S_{р\text{-}р} = 2NaAsS_2$ - тиоарсенит

2) $Bi_2O_{3\ тв} + Na_2O_{тв}$ = нет реакции

$Bi_2S_{3\ тв} + Na_2S_{р\text{-}р}$ = нет реакции

Тиосоли

- $Э^{3+}$ (Э = P, As, Sb): $NaЭS_2$ и $Na_3ЭS_3$
- $Э^{5+}$ (Э = P, As, Sb): $NaЭS_3$ и $Na_3ЭS_4$
- Получение сплавлением

$3Na + P + 3S = Na_3PS_3$

$3Na + P + 4S = Na_3PS_4$

- Получение в растворе

$Э_2S_3\downarrow + Na_2S = 2NaЭS_2$

$Э_2S_5\downarrow + Na_2S = 2NaЭS_3$

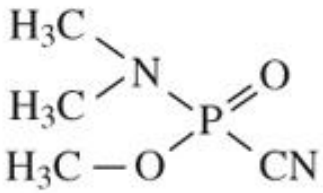
$Э_2S_3\downarrow + 2Na_2S_2 = 2NaЭS_3 + Na_2S$

- Реакции с кислотами

$2NaAsS_2 + 2HCl = As_2S_3\downarrow + H_2S + 2NaCl$

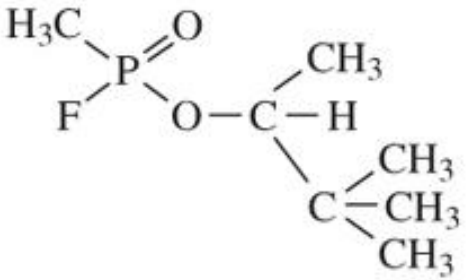
$As_2S_3 + 28HNO_{3конц} = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O$

Фосфорорганические соединения



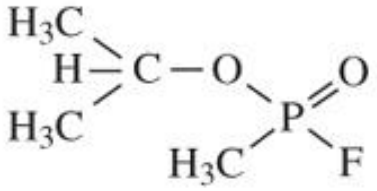
Tabun LD_{50}: 0,08 mg/kg

g



Soman LD_{50}: 0,01 mg/kg

h



Sarin LD_{50}: 0,025 mg/kg

F. Wolfe-Simon et al., Science 332, 1163 (2011)
"A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus"