



Лекция 7

p-Элементы V группы

N, P, As, Sb, Bi

Атомные характеристики

• Элемент	N	P	As	Sb	Bi
• Валент. эл-ны	$2s^2 2p^3$			$ns^2 np^3 nd^0$	
• $R_{ат}$, нм	0.071	0.130	0.148	0.161	0.182
• ЭО	3.1	2.1	2.2	1.8	1.7
• Иониз. I_1 , эВ	14.5	10.5	9.8	8.6	7.3

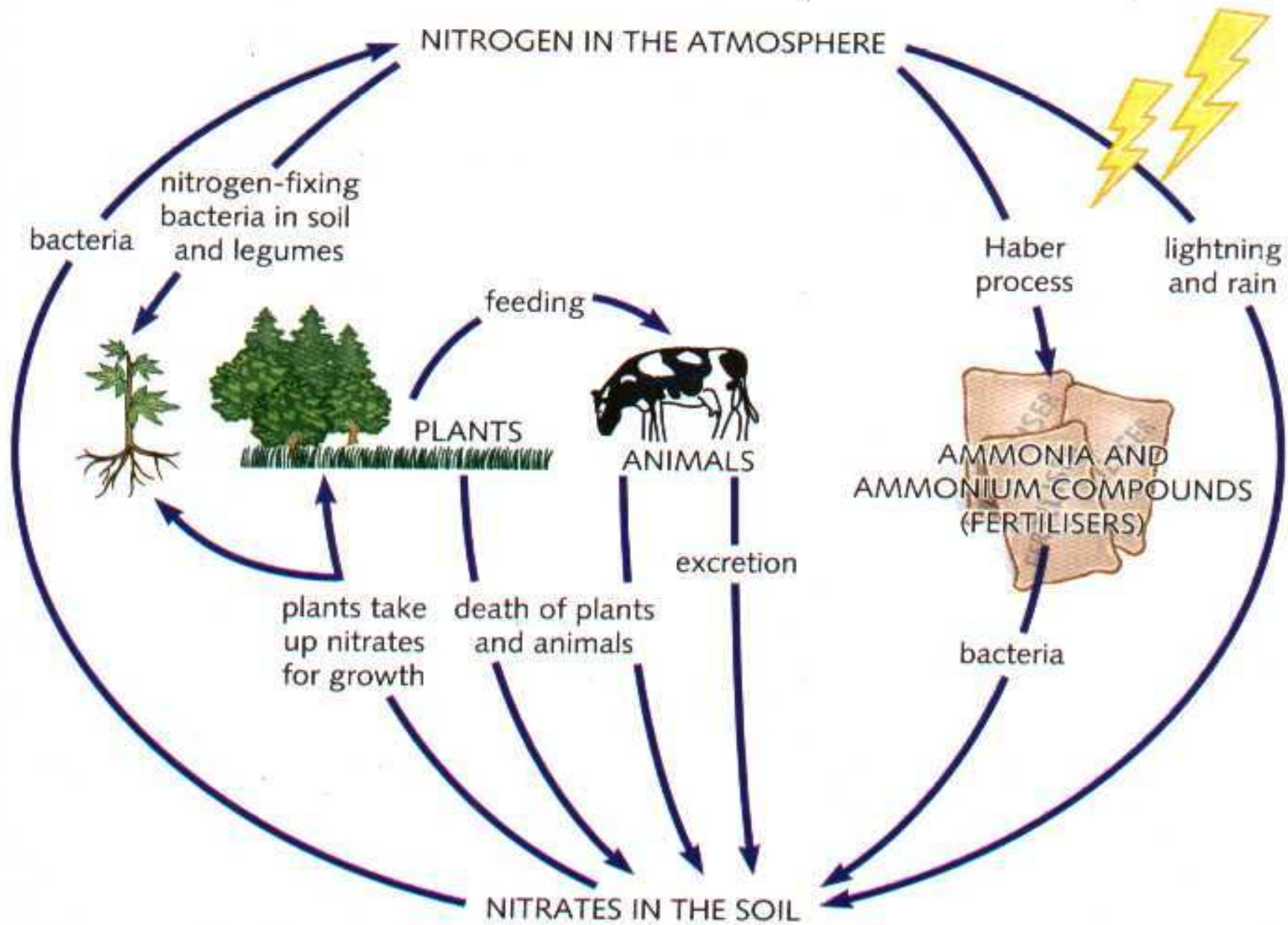


Figure 8.32 The main stages of the nitrogen cycle.



аурипигмент



антимонит



реальгар

Простые вещества

N₂ - б/ц газ

P₄ - крист. в-во

```
graph LR; A[крист. в-во] --> B[белый]; A --> C[красный]; A --> D[черный];
```

As – серый металлический

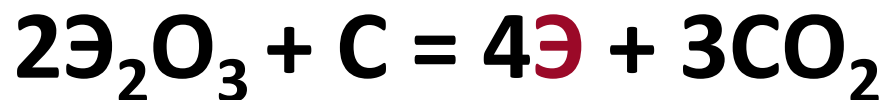
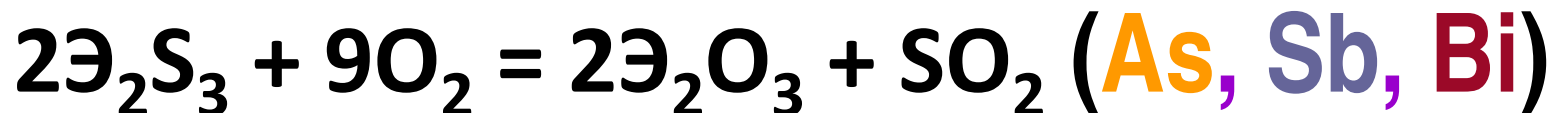
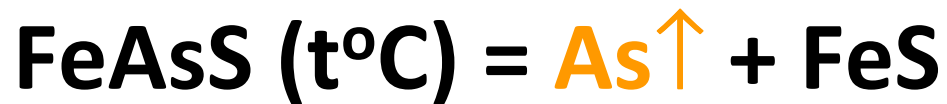
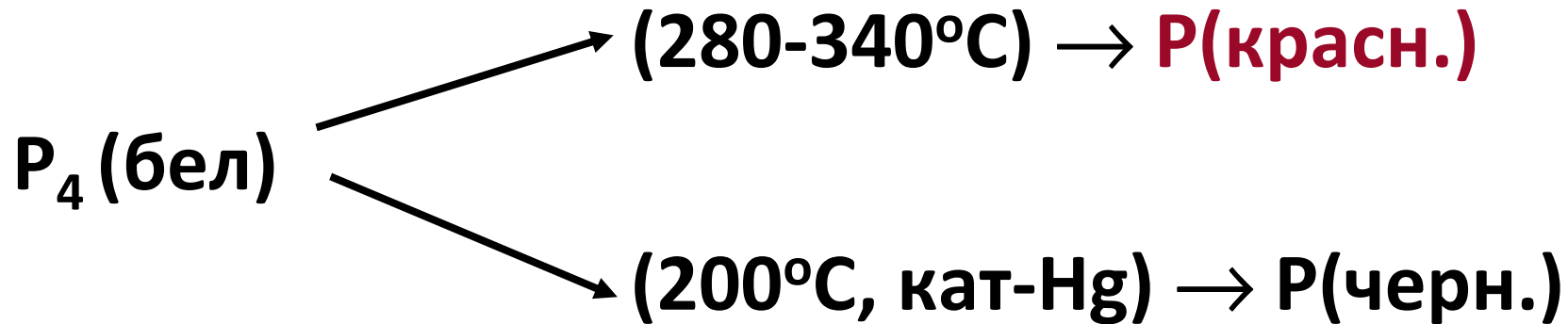
Sb – серебристо-белый металлический

Bi – серебристо-белый металл, розовый
оттенок

Получение азота

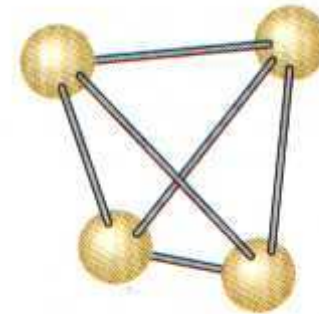
- 1. Ректификация ж. воздуха
- 2. $\text{CH}_4 + \text{O}_2(\text{N}_2) = \text{CO}_2$ (удаляют) + $\text{H}_2(\text{N}_2)$ – смесь для получения аммиака
- 3. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ – нагревание в растворе
- 4. $\text{NaN}_3 \rightarrow 3/2\text{N}_2 + \text{Na}$ – особо чистый
- 5. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 6. $3\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$

- **Получение простых веществ**



Структуры

- **P₄** белый⁻
молекул. крист. решетка;
sp³ – гибридизация!



P₄

- **P** красный и черный - атомная кристал. решетка
- **As, Sb и Bi** – атомная (металлич.) ромбоэдрическая кристал. Решетка
- **N₂** – к.с.=3 – одна из самых прочных молекул!

Химические свойства

- Степени окисления в соединениях:

N	P	As	Sb	Bi
-3, -2	-3	-3	-3	-3
-1, 0, +1	+1	+3	+3	+3
+2, +3	+3	+5	+5	+5
+4, +5	+4, +5			

Взаимодействие с простыми веществами

Молекулярный азот химически мало активен
– оч. прочная $N \equiv N$ - связь

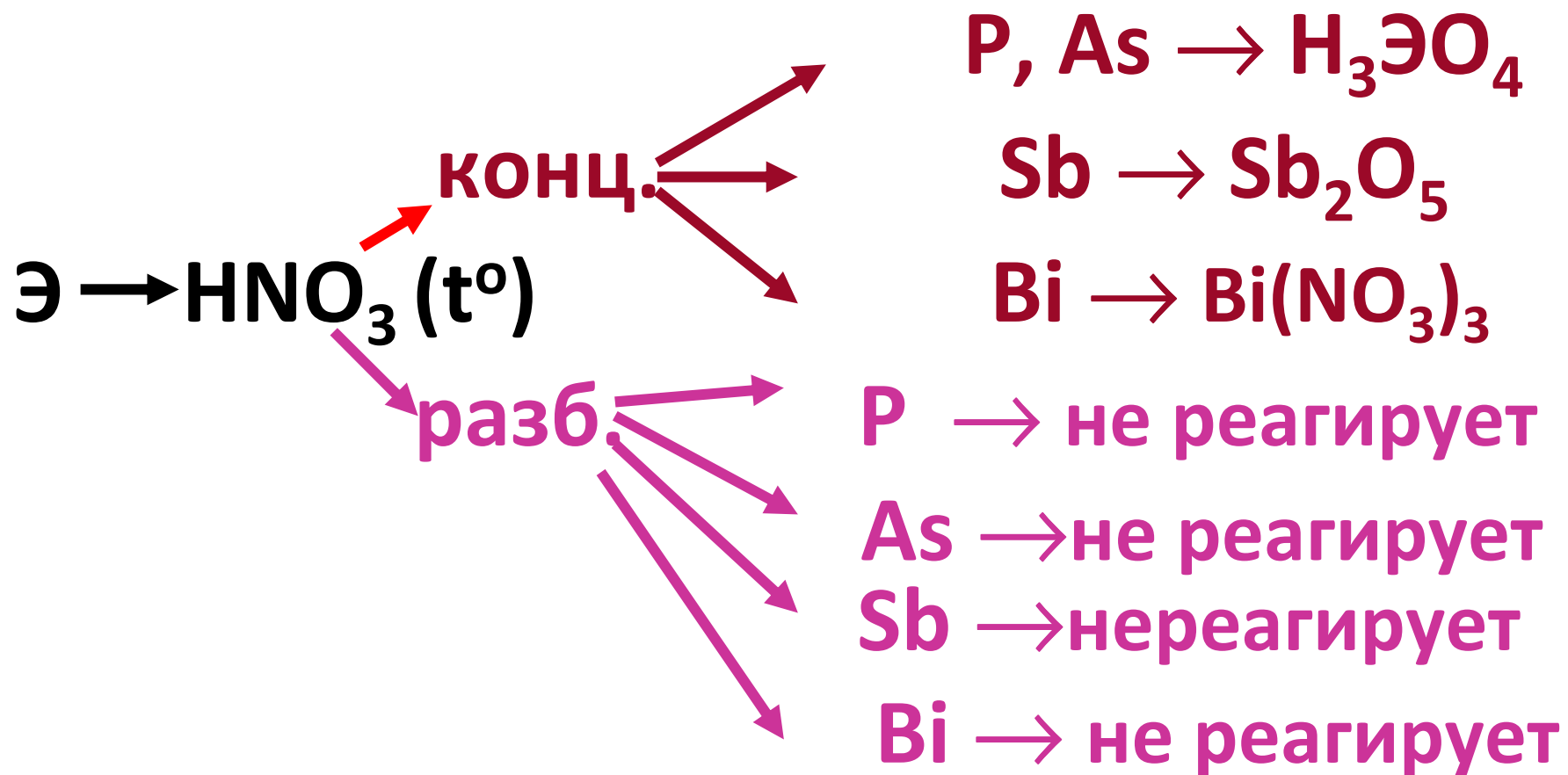


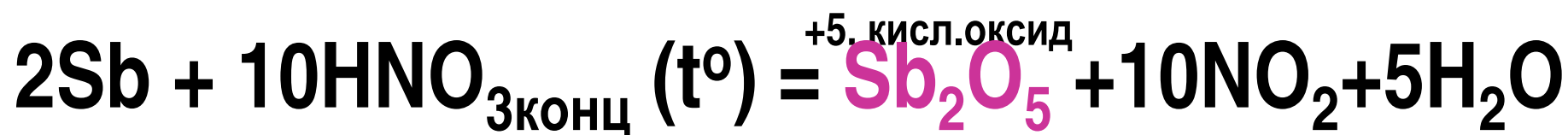
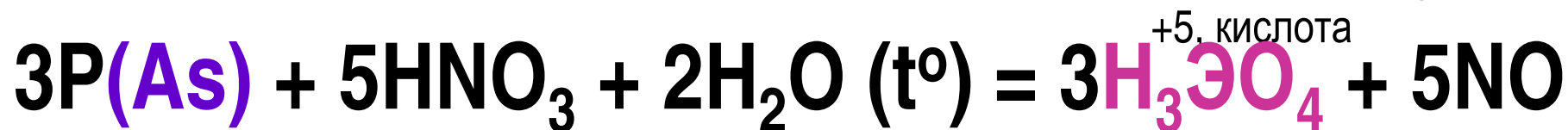
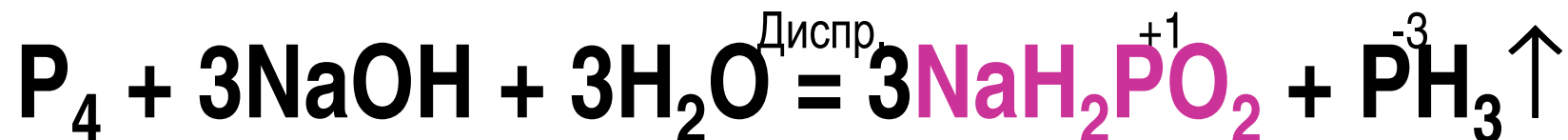
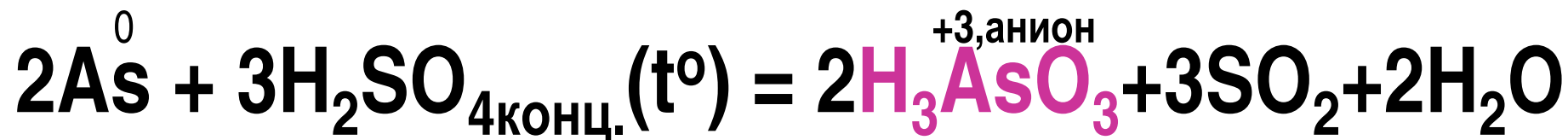
- При активации молекул (t° , кат, и др.) азот окисляет многие металлы и неметаллы, образуя нитриды: NH_3 и др.
- Азот имеет высокую ЭО (=3), поэтому окисляется только фтором и кислородом – ЭО =4 и 3,5 (в ЭР, 4000К): NF_3 , NO , NO_2 , $M_m(NO_3)_n$, $M_m(NO_2)_n$ и др.

- **P, As, Sb, Bi** - имеют более высокую хим. активность, т.к. связи Э – Э ординарные, менее прочные, чем в N_2 – они могут окисляться и восстанавливаться: легко реагируют как с неметаллами (O_2 , Cl_2 , S и др.: $Э_2O_5$, $ЭN$, $ЭCl_3$...), так и с многими металлами (особенно со Щ. и Щ.З.: AlP , K_3Bi , $GaAs$, Sb_2S_3 ...).

Реакции с водой, щелочами и кислотами (Э = N, P, As, Sb, Bi)







Видно усиление металлич. св-в и

уменьшение устойчивой С.О.:

СОЕДИНЕНИЯ С ВОДОРОДОМ

N, P, As, Sb, Вi в с.о. -3

NH_3 - аммиак

PH_3 - фосфин

AsH_3 - арсин

SbH_3 - стибин

ВiH_3 - висмутин

Газы

Устойчи-
вость

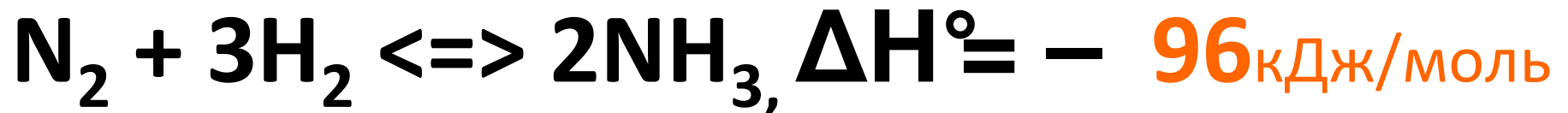
умень-ся



Азот в с.о. -3

в аммиаке, амидах(-NH₂),
имидах(=NH), нитридах(=N-) и солях
аммония (NH₄⁺)

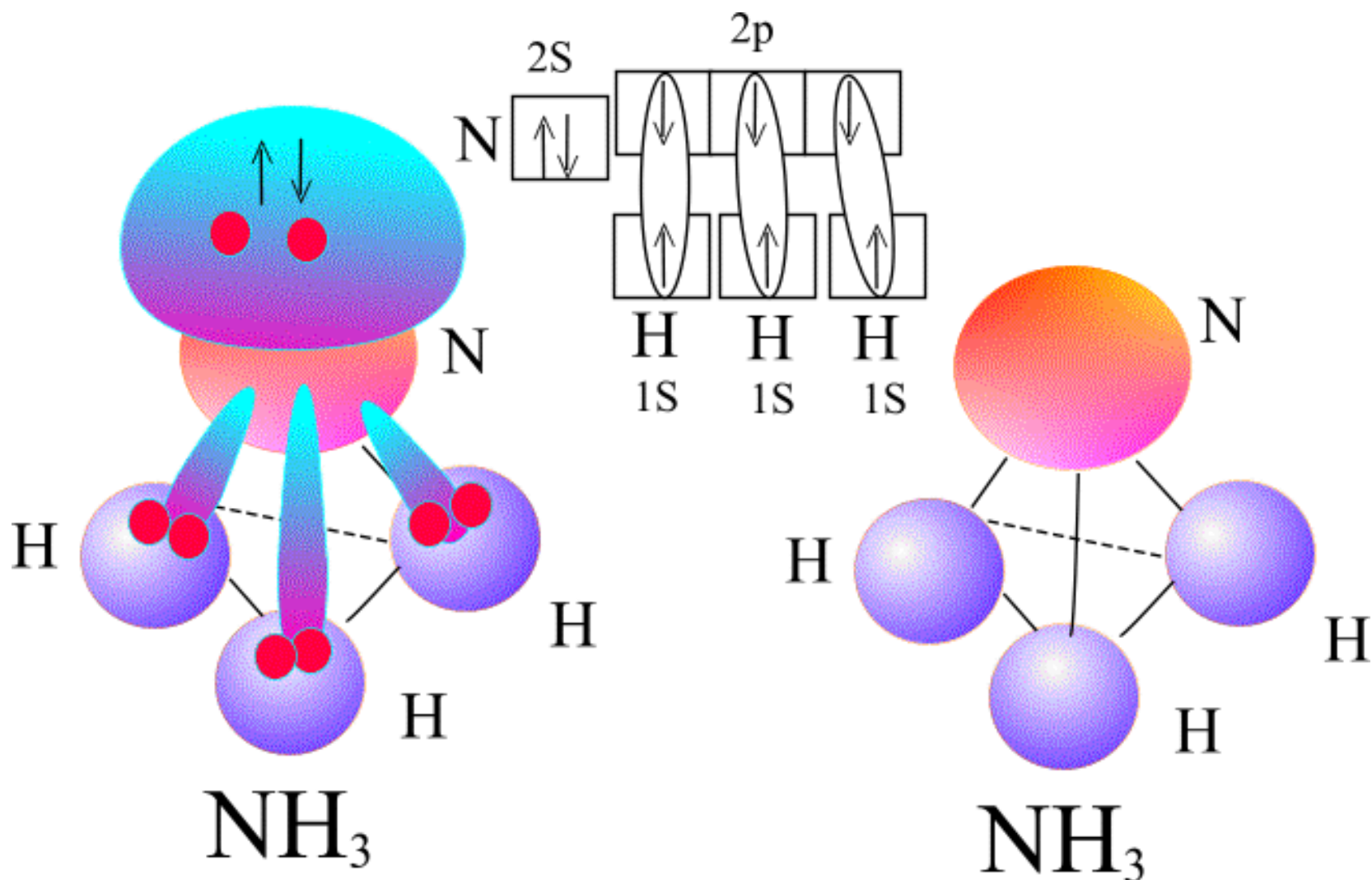
Синтез NH₃:



Как влияет T и p? – по Ле-Шателье и
Аррениусу!

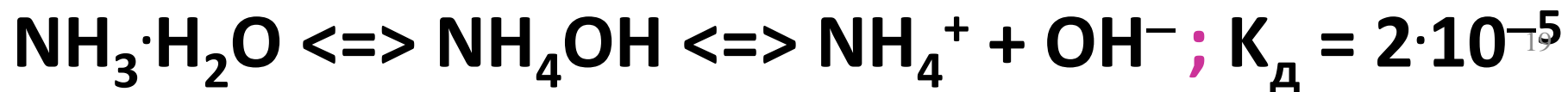
(Fe-кат., 450°C, 300-500 ат.)

Строение и структура аммиака

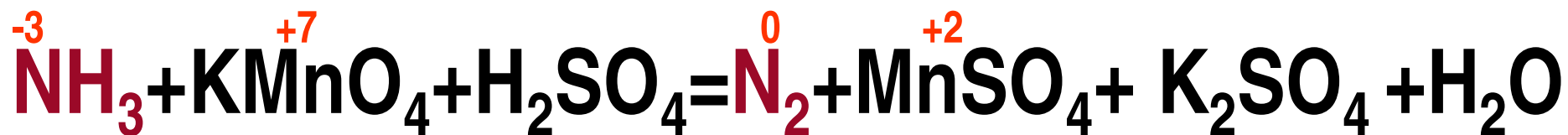
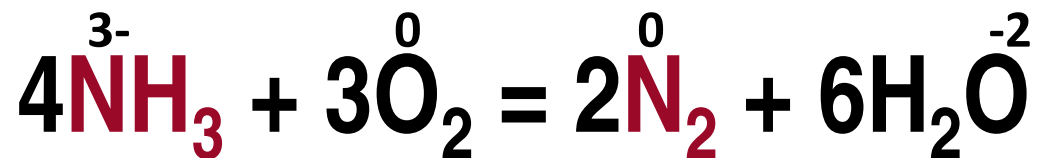


Свойства аммиака

- сжижается при -33°C , образуя $(\text{NH}_3)_n$
(образование водородных связей N-H-N!)
- хороший растворитель для многих металлов
(подобный воде!)
- хороший комплексообразователь
(активная н.с. e-пара !)
 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^0$ – при
растворении активных М !
- хорошо растворяется в воде (1:700)
(образование водородных связей N-H-O,
концентрация NH_4OH мала)



NH_3 – восстановитель в ок-вос реакциях



Производные аммиака

- Амиды MNH_2
- Имиды M_2NH
- Нитриды $M_3N \leftarrow (t) M + N_2$

(С.О. (M) = +1; соотв. органические соедин.
 H_mR_nN - аммины)

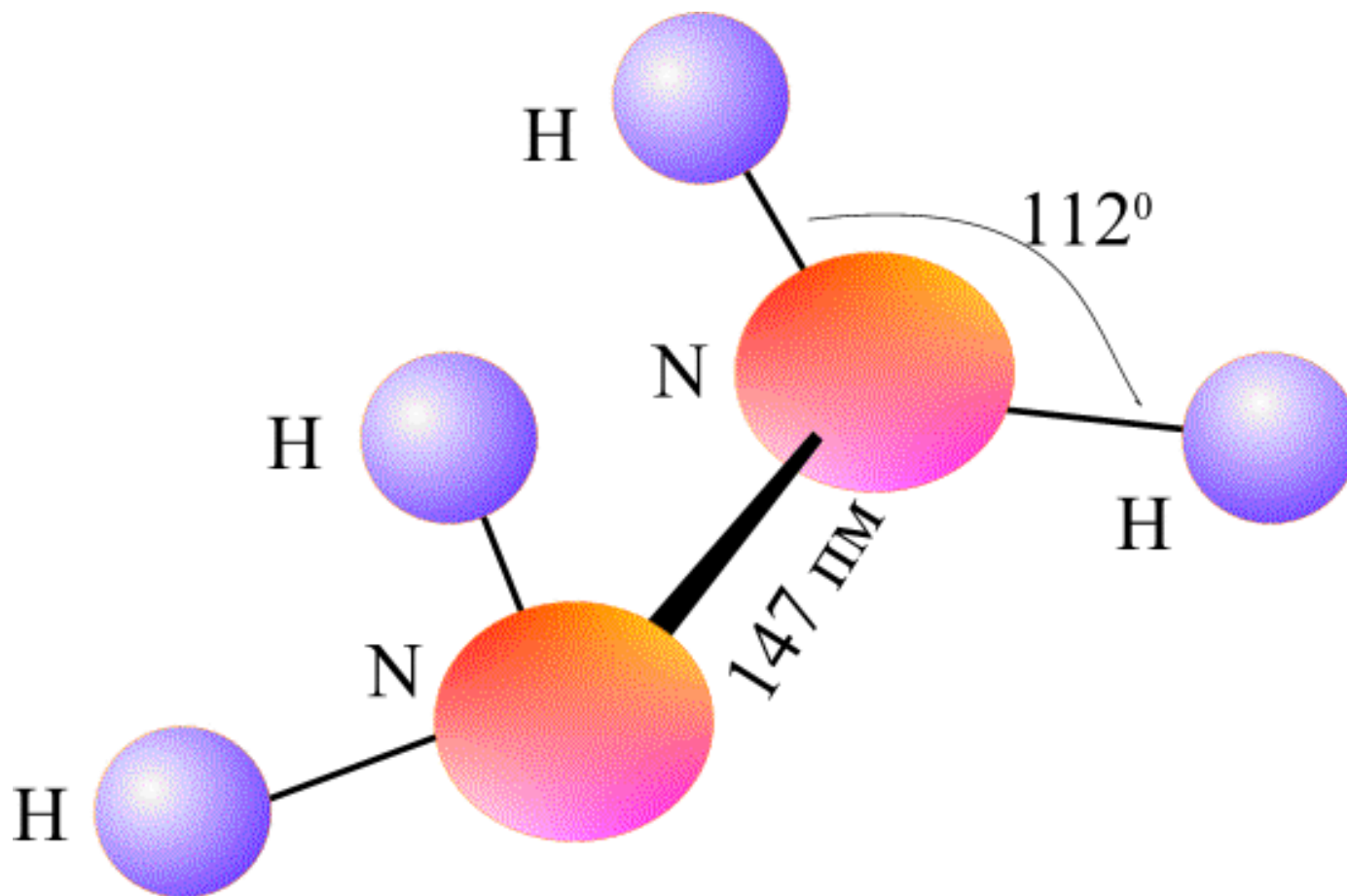
Получение: $2Na + 2NH_{3(ж)} = 2NaNH_2 + H_2 \uparrow$

Свойства: $NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3 \uparrow$

(Раств. активных M – в рез-те обр. комплекса
 $[M(NH_3)_6]^0$!)

Гидразин - N_2H_4

- С.О. N (-2); 2-е несв. электр. пары на N



- N_2H_4 – жидкость – водородные связи



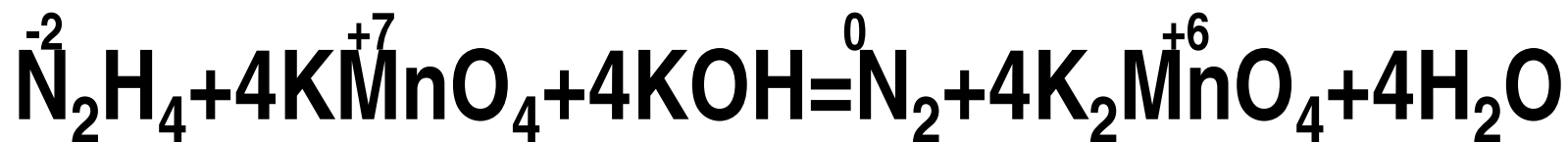
гидроксид гидрозония $K_d = 8 \cdot 10^{-7}$

- слабое основание

$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ - хлорид гидрозония

$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ - сульфат гидрозония

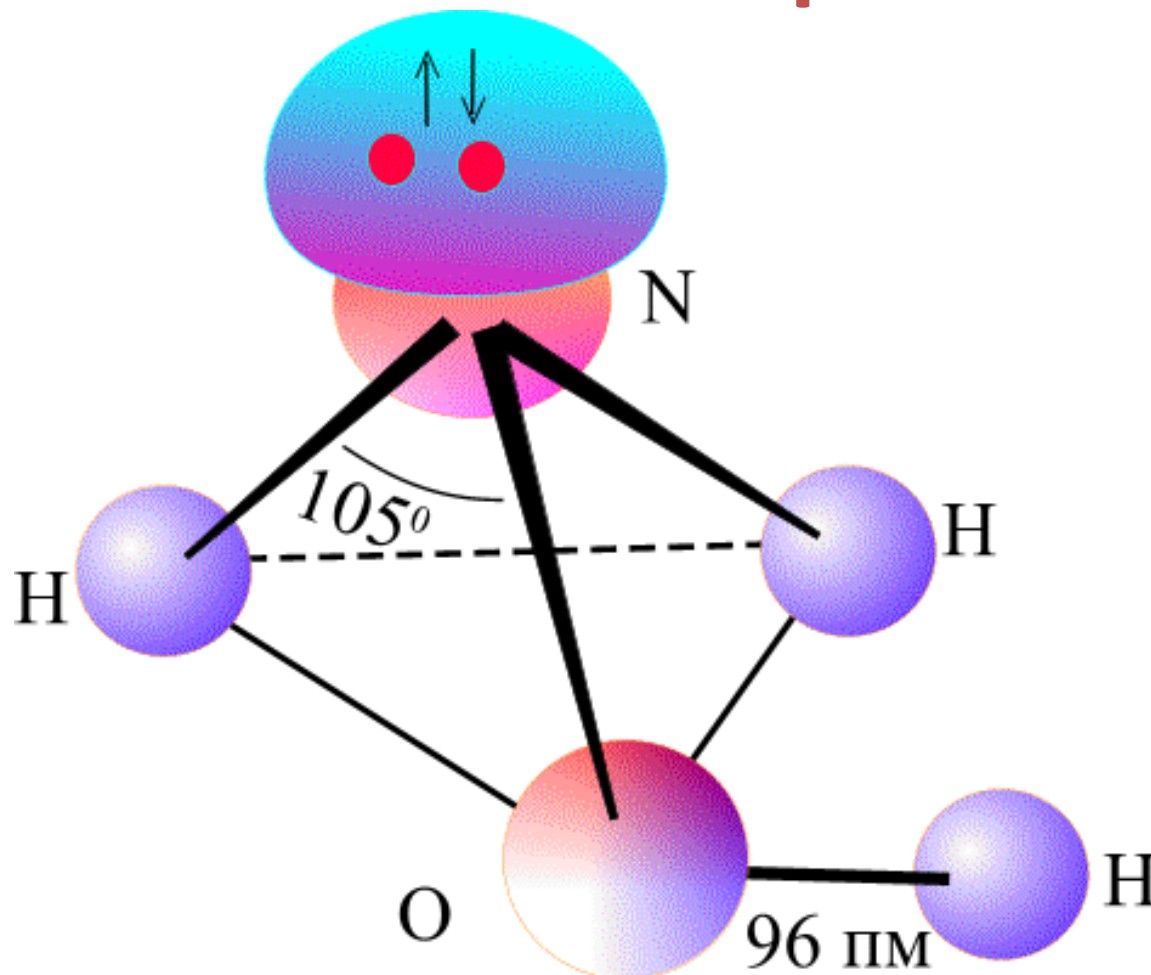
N_2H_4 - более активный восстановитель, чем NH_3

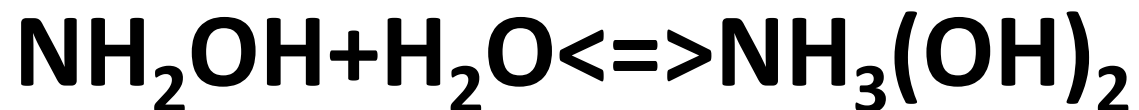


$\varphi^0(\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH}^-) = -1,16 \text{ В} (-0,76 \text{ у } \text{NH}_3)$

Гидроксиламин - NH_2OH

- С.о. азота -1 и 1-а н.с. е-пара на N





гидроксид гидроксиламмония –
очень слабое основание

Соли:

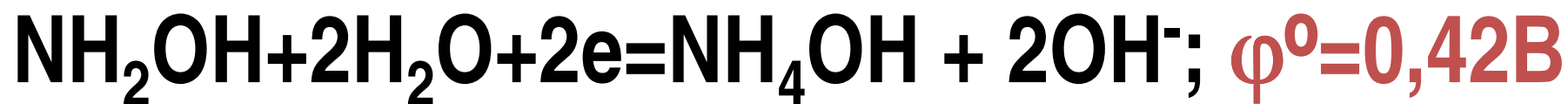
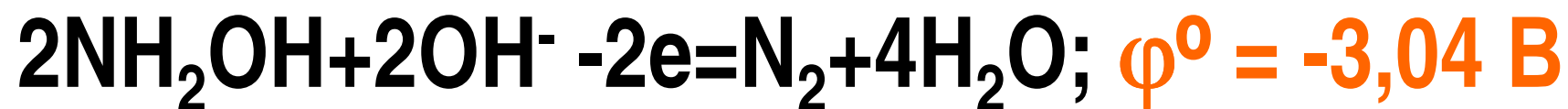


хлорид гидроксиламмония

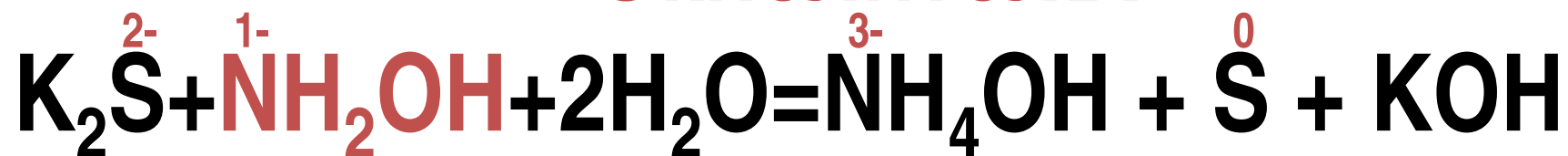


сульфат гидроксиламмония

Окисл.-вос. свойства NH_2OH



Окислитель:

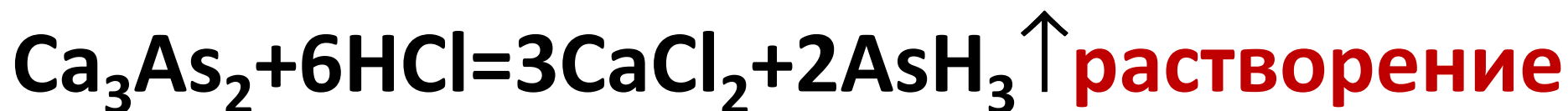


Восстановитель:

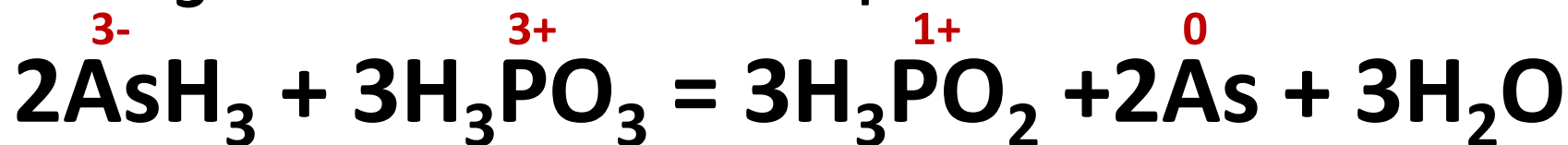
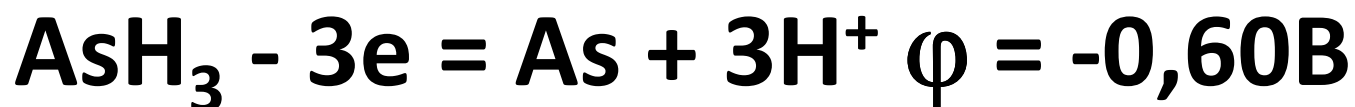


AsH₃, SbH₃, BiH₃ - неустойчивы ($\Delta G_f^\circ > 0$)

- Получают косвенным путем:



AsH₃, SbH₃, BiH₃ - в воде **не растворимы**,
сильные **восстановители**

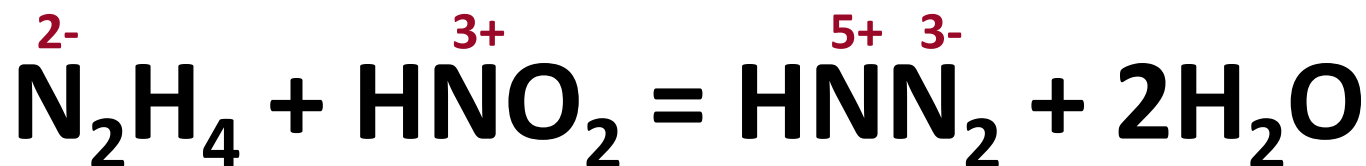


Азотистоводородная к-та - HN_3

HN_3 или HNN_2 : $\text{H} - \overset{3-}{\text{N}} = \overset{5+}{\text{N}} \equiv \overset{3-}{\text{N}}$
Имеются н.с. е-пары на крайних атомах N

б/ц летучая жидкость т.кип=+37°C

Получают:



HN_3 - слабая одноосновная к-та

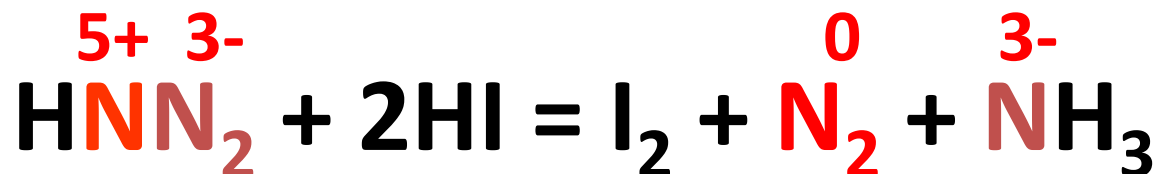
$K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $\overset{3-}{\text{N}_3^-}$ - азид ион

т.к. заряд = -1, то это –

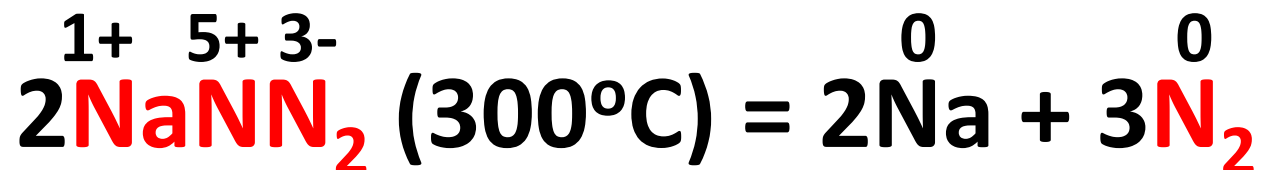
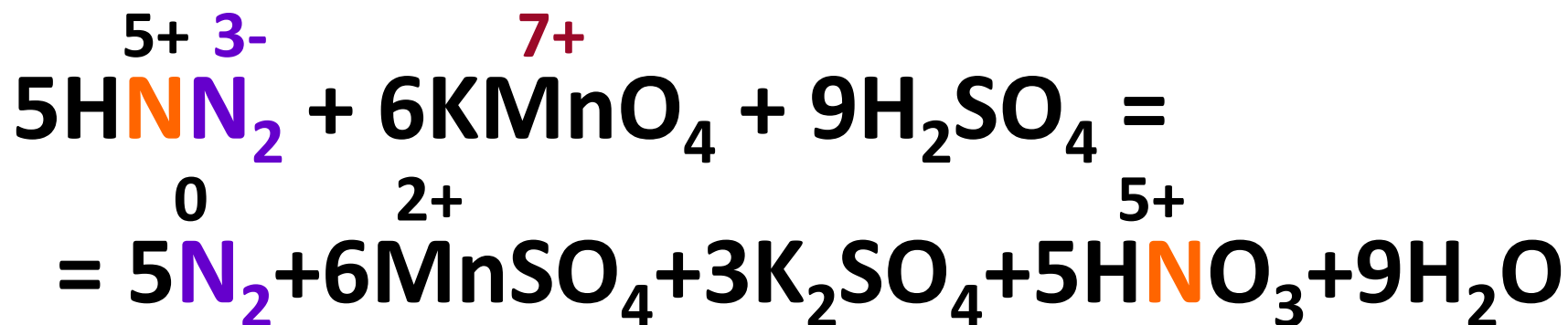
псевдогалогенид

Свойства HN_3

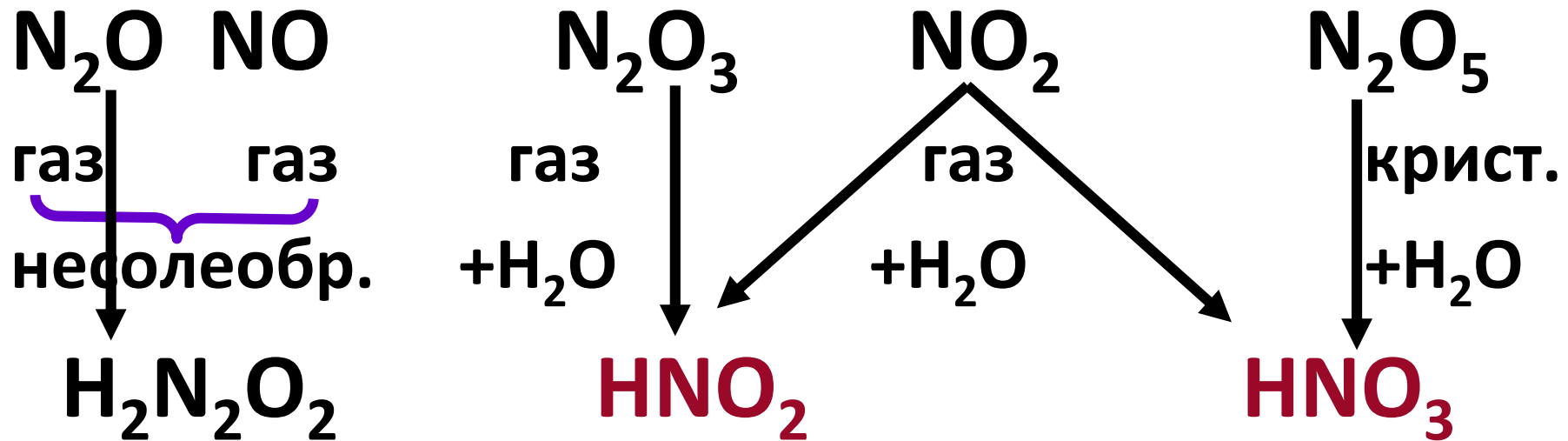
- может быть окислителем:



- и восстановителем:



Оксиды азота



(косвенно)

- Термодинамически **не устойчивы** ($\Delta G_f^\circ > 0$), но стабилизируются из-за малой скорости разлож. (E_a **велика**)

Оксиды P, As, Sb, Bi

увеличение вос-ной активности



кислотные св-ва **увеличиваются**

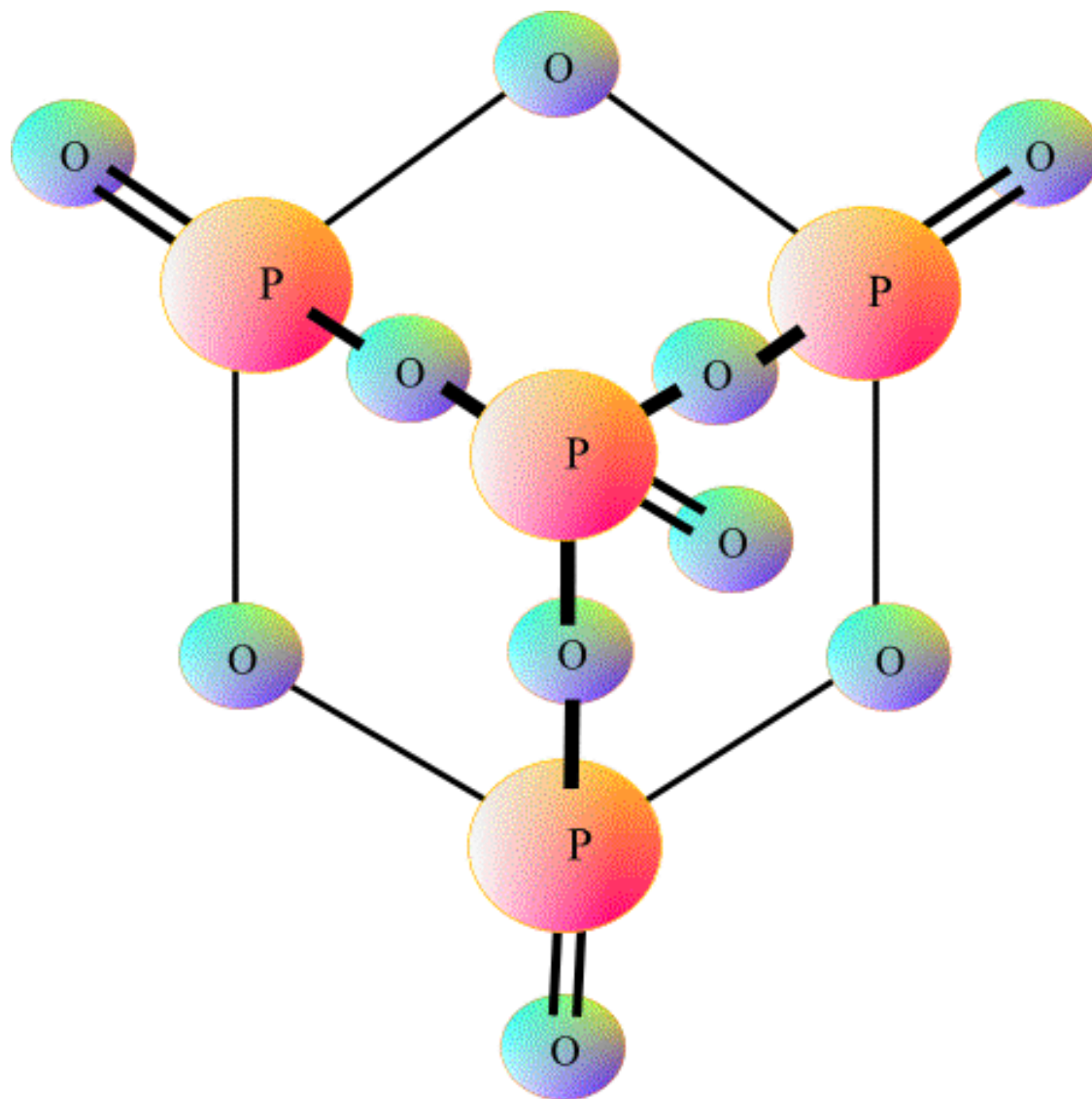
окислительная активность $Э_2O_5$ **увеличивается**

Реальные формулы оксидов $Э_4O_6$ и $Э_4O_{10}$

(кроме Bi)

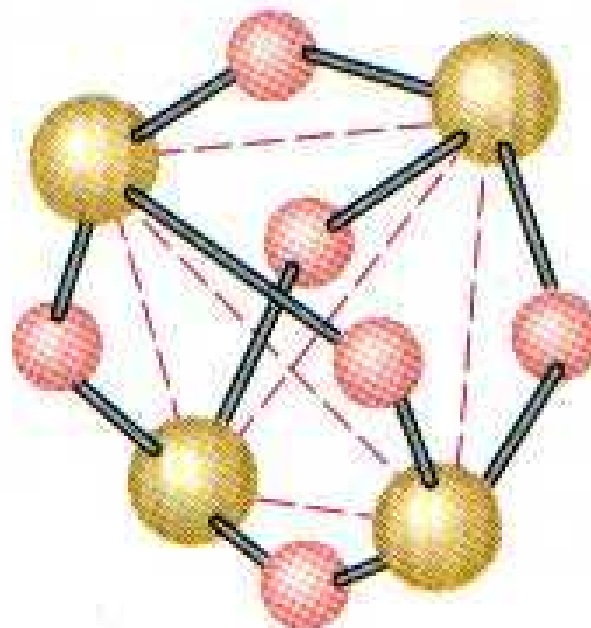
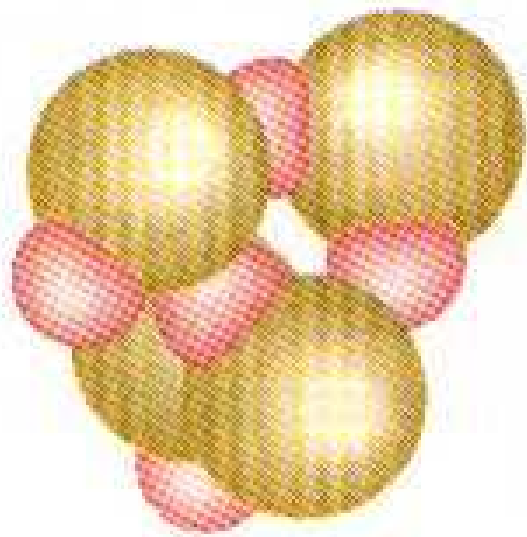
Структура P_4O_{10}

Атомы P в sp^3 – гибрид., связи – напряжённые



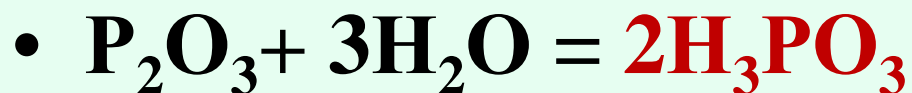
Структура P_4O_6

Атомы P в sp^3 – гибрид., связи – напряжённые,
н.с. e-пары на атомах P

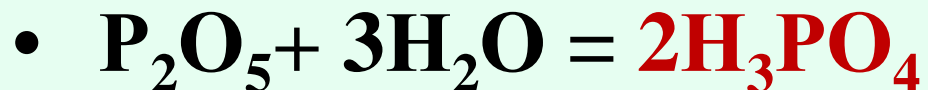


Свойства оксидов Р, As, Sb, Вi

- **Кислотные свойства:**



- $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \neq$ и др. – то же не растворимы.



- Sb_2O_5 и Bi_2O_5 н.р. и неуст.,

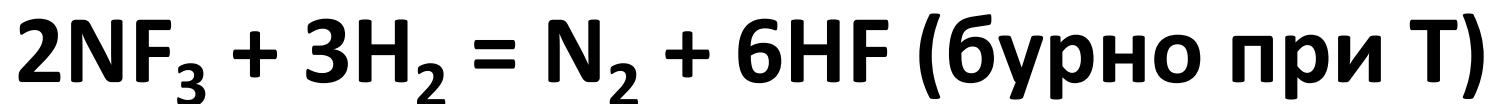
ОКИСЛИТЕЛИ:



- Кислотные и окислительные свойства в подгруппе **усиливаются**

Галогениды (галиды)

NF_3 - б/ц газ, не реаг. с кислотами и щелочами – **инертная e-пара!**

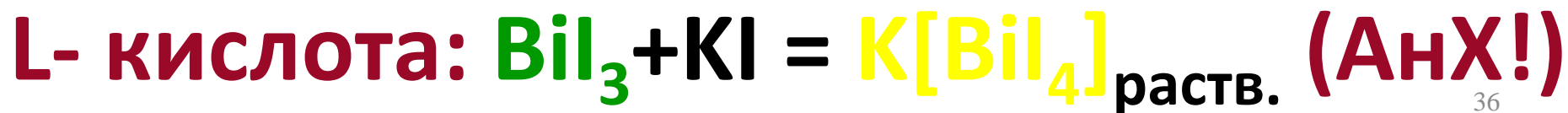
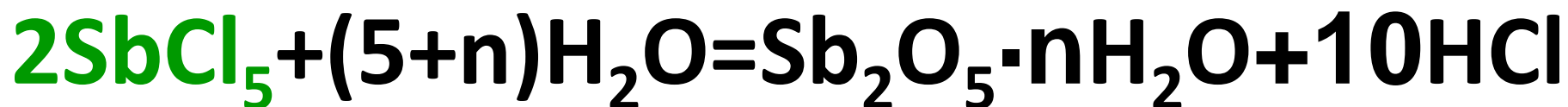


ЭГ_3 ($\text{Э} = \text{P, As, Sb, Bi}$) донорные св-ва,
L – основания и кислоты, лиганды в к.с.

PG_3 и **AsG_3** - молекулярные соедин-я с низкими т.пл. и высокой летучестью.

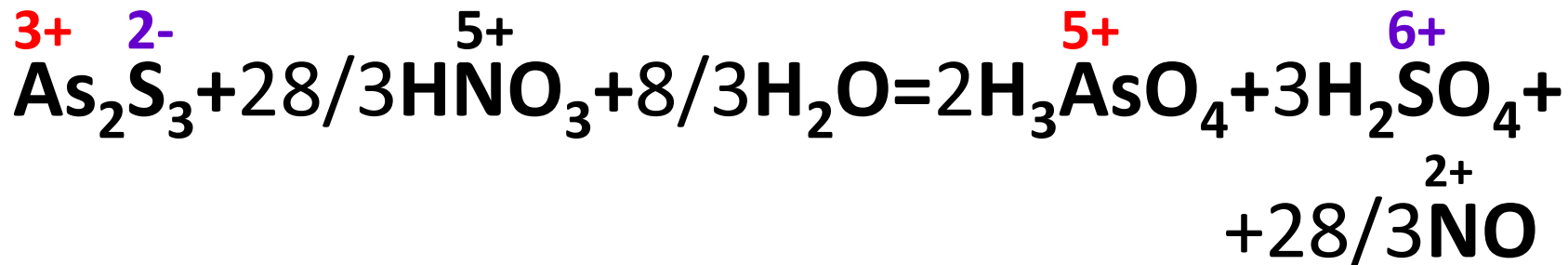
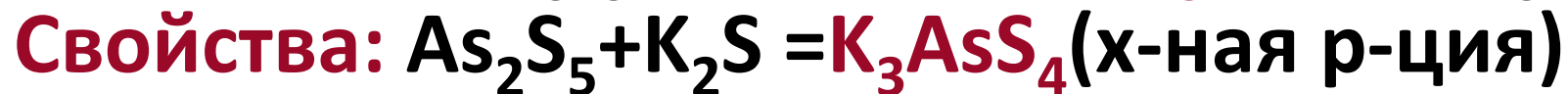
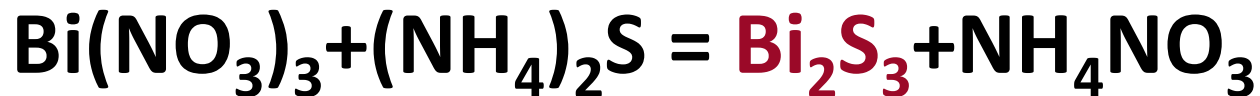
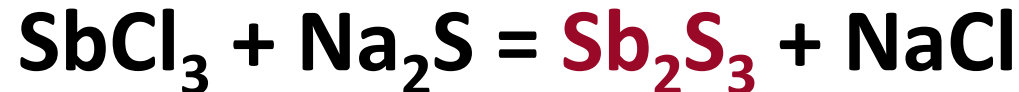
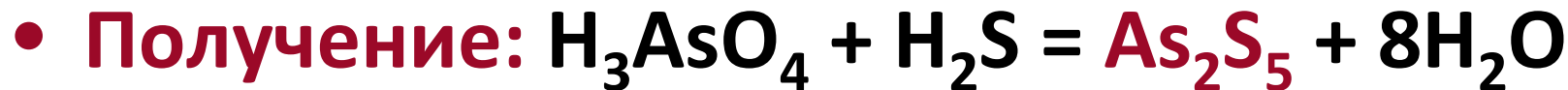
BiG_3 - ионные соединения(соли), слоистые структуры

ЭГ_5 - ковалентные соединения, известны фториды и **SbCl_5** . **Сильная L-кислота; окислители**



Сульфиды

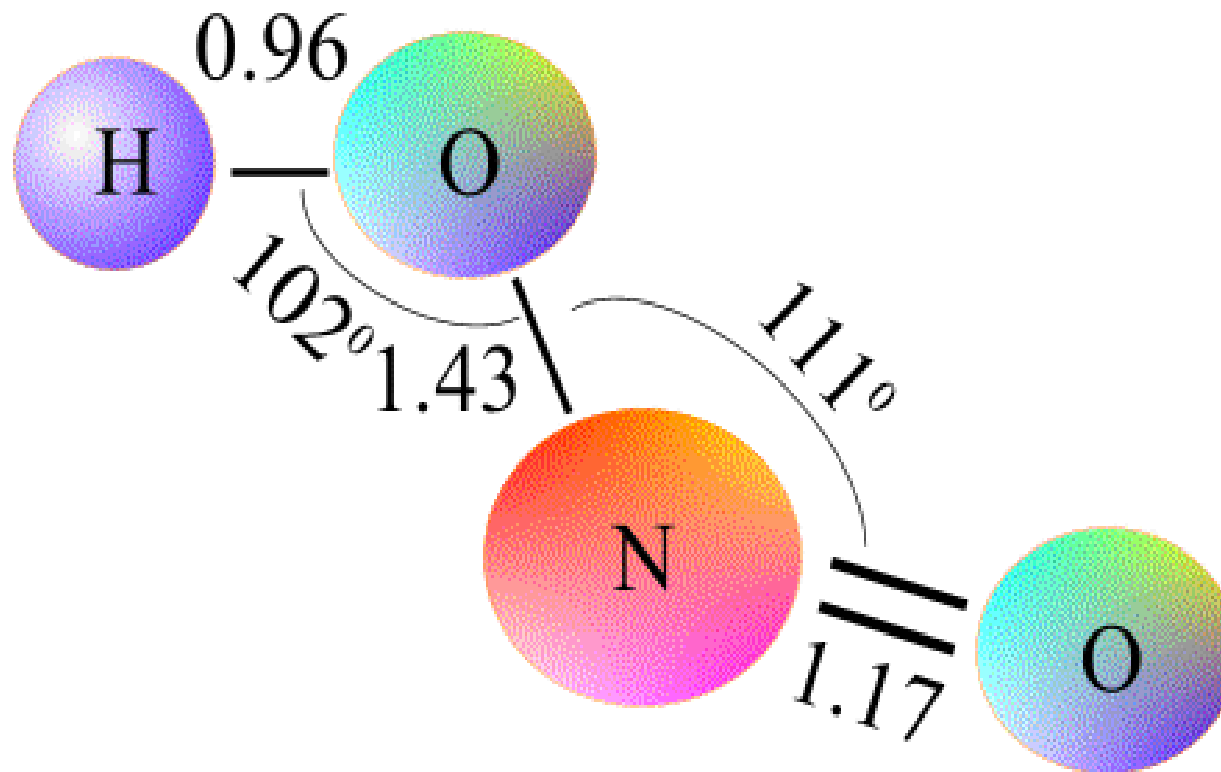
- Термодинамически устойчивые, простые и сложные соединения, похожи на оксиды



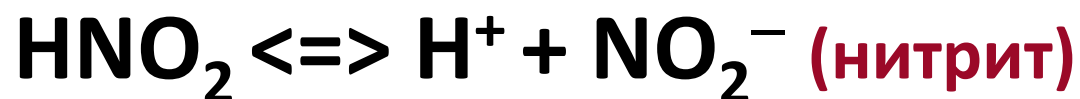
HNO_2 - азотистая к-та

простое соединение

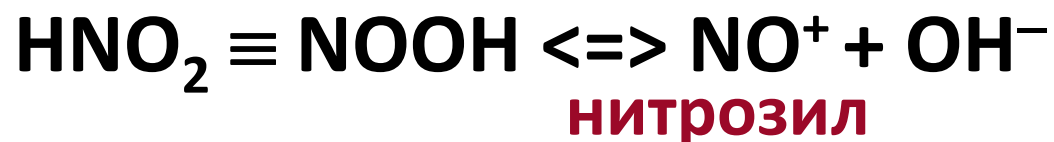
- Неустойчивая , существует только в растворе.
- Получают: $\text{NaNO}_2 + \text{H}^+ = \text{HNO}_2 + \text{Na}^+$ -в р-ре.
- $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$ -в газовой фазе



HNO_2 - слабая кислота $K_d = 5 \cdot 10^{-4}$



Слабое основание (в кислой среде):



Существуют соли – нитрозилы: $(\text{NO})_2\text{Cl}$ – хлорид нитрозила, $\text{NO}(\text{HSO}_4)$ – гидросульфат нитрозила,

Соли – нитриты

Получают: $\text{NaNO}_3 + \text{Pb} = \text{NaNO}_2 + \text{PbO}$ (Сплавление)



Нитриты устойчивее к-ты, разл. при нагр. на оксид М (+NO +NO₂)

Нитриты щ.м. разл. с образованием $\text{M}_2\text{O}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$, т.к. NO_2 разлагается при высокой Т

Свойства HNO_2 и нитритов

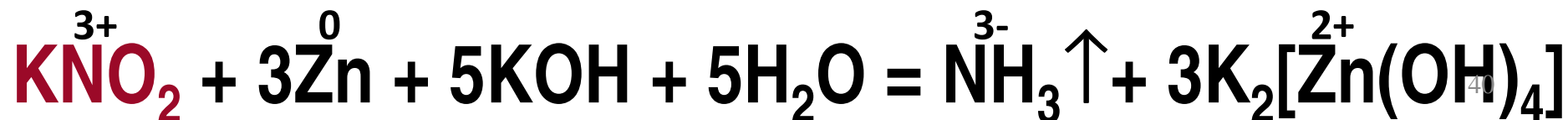
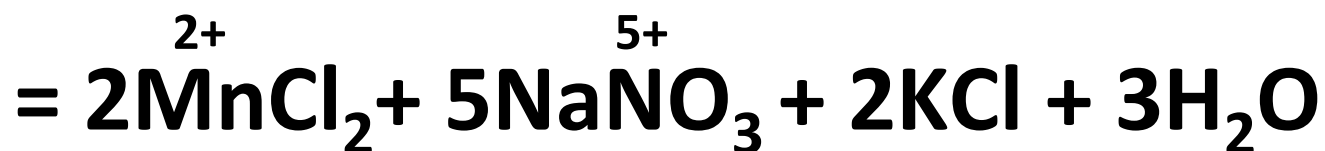
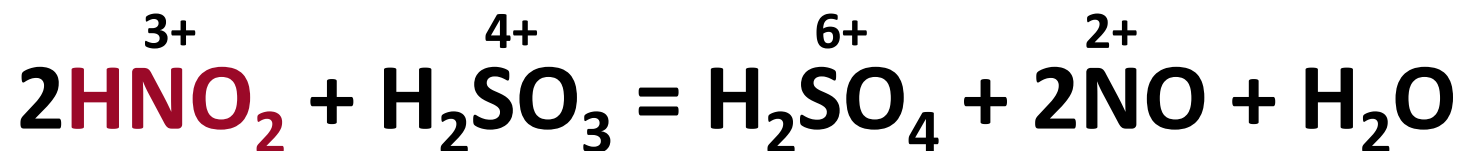
Окислитель:



Восстановитель:



Примеры:



Азотная кислота - HNO_3

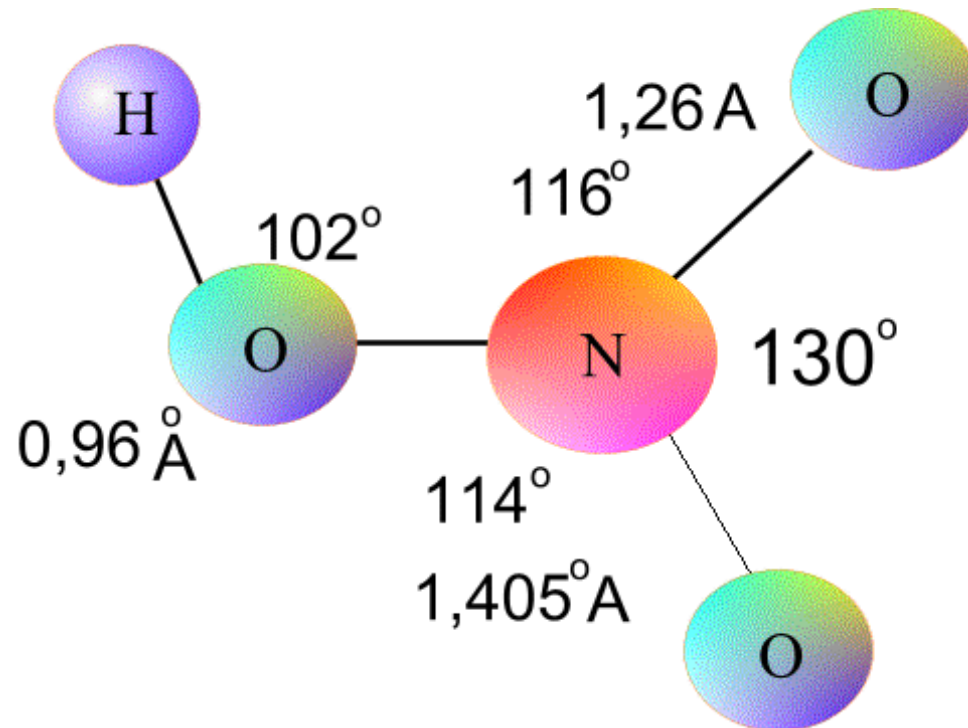
сложное соединение

- б/ц, дымящая на возд. жидкость (т.к. = 83°C)
- Структура: ($\text{HNO}_3 \equiv \text{NO}_2^+\text{OH}^-$), С.О.=+5, V=4
- $\text{NO}_2\text{OH} + \text{HClO}_4 = \text{NO}_2\text{ClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Основание
в кислотах

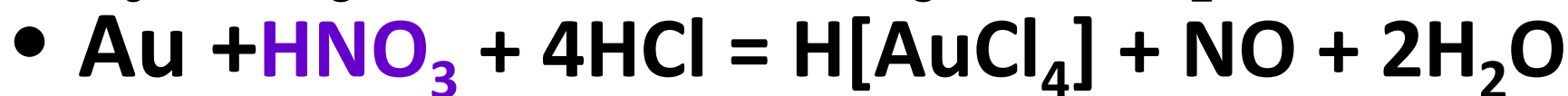
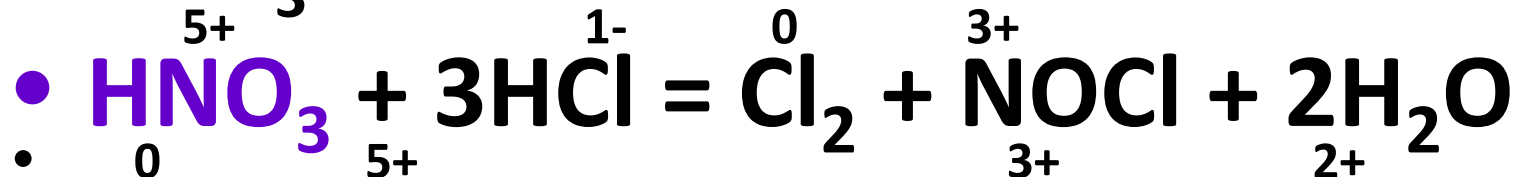
Кислота

в водных р-рах



Свойства HNO_3 и ее солей

- HNO_3 - сильная к-та и сильный окислитель

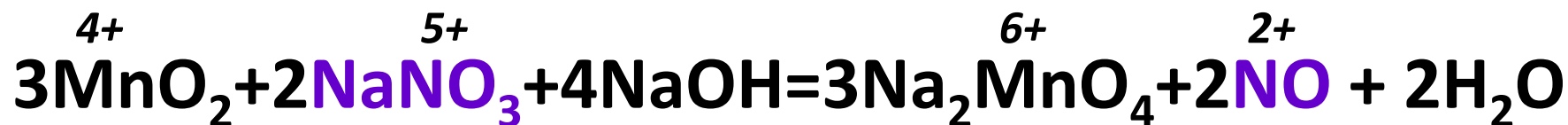


- Соли **нитраты**, содержат плоский треуг.

NO_3^- - sp^3 – гибр. анион; б/ц **крист.** в-ва,

Все – **растворимы** в воде

- Окислительная **активность нитратов** в водных р-рах **мала**, но увеличивается в **расплавах** при нагревании:



• При нагревании нитраты разлагаются:

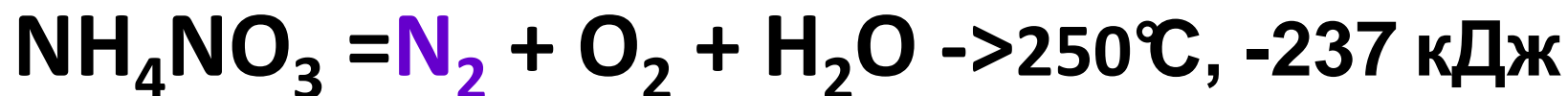
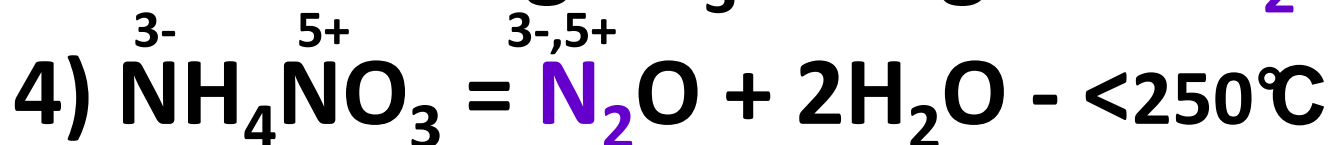
1) нитраты щел. металлов:



2) нитраты мет-в, стоящие в эл/х ряду левее Си:



3) нитраты мет-в, стоящие в эл/х ряду правее Си (восстановление М и N кислородом!):

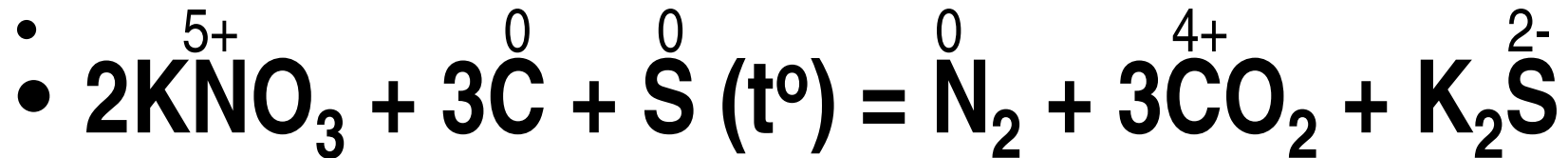


Возможна **детонация!**

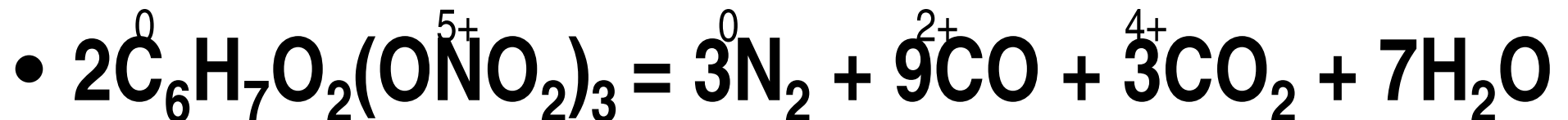
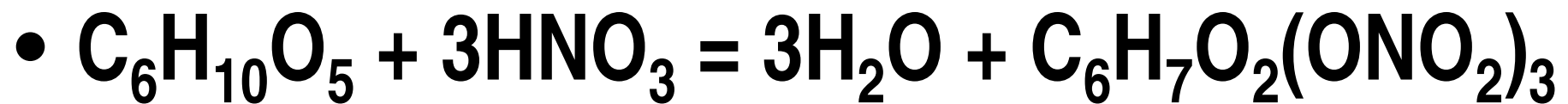
Порох

NO_3^- - окислитель

- Черный (дымный порох) – нитрат калия



- Бездымный порох – нитрат целлюлозы:



Кислоты и соли фосфора

Известно **15** кислот фосфора

5 кислот имеют наибольшее значение

Две группы кислот:

1) со связью P-H **сложные соединения:**

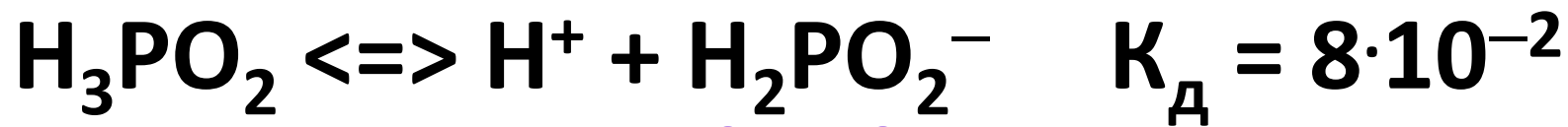
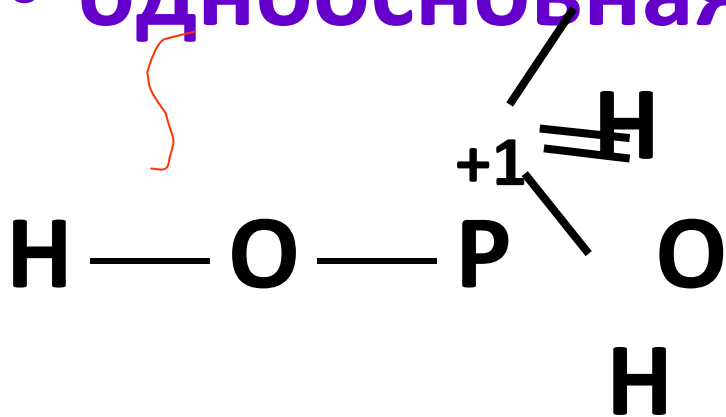


2) без связи P-H, со св. P-O - **простые:**



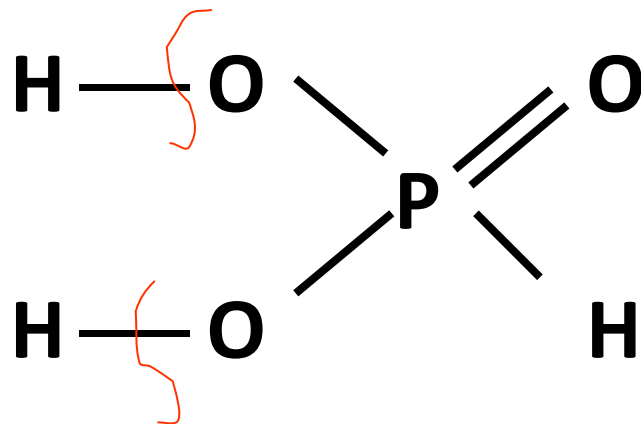
Фосфорноватистая кислота - H_3PO_2

- H_3PO_2 или HPO_2H_2
- $\text{P}_4\text{O}_6(\text{кр})$ **трудно** реаг. с водой – **необходим разрыв связей, а не только присоединение**
- **одноосновная кислота средней силы**



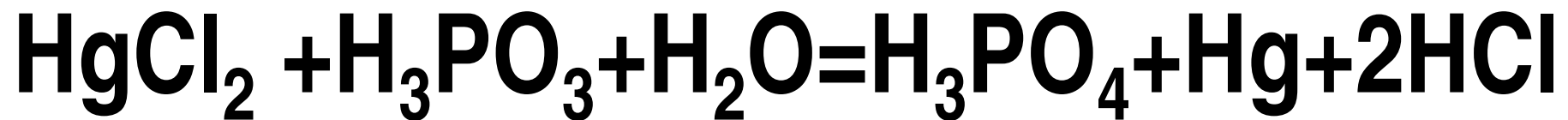
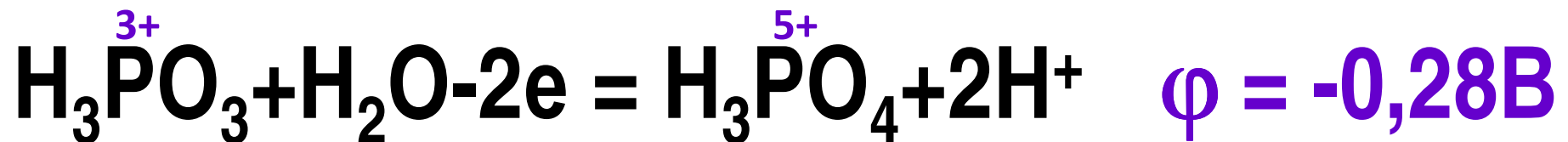
Фосфористая кислота -H₃PO₃

- H₃PO₃ или H₂PO₃H – сложное соединение
- двухосновная кислота средней силы



- Соли:
- Гипофосфиты : NaH_2PO_2
- гидрофосфиты - NaH_2PO_3
- фосфиты - Na_2HPO_3

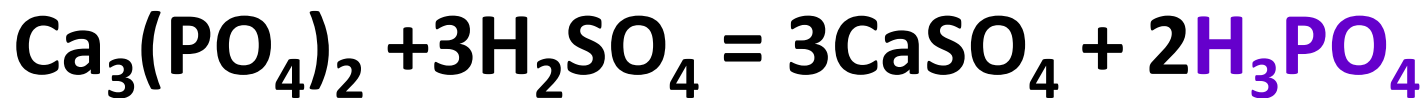
Эти кислоты и их соли – сильные
восстановители:



Фосфорные кислоты (простые)



Получение H_3PO_4



Обычно использ. 85% р-р – вязкая жидкость

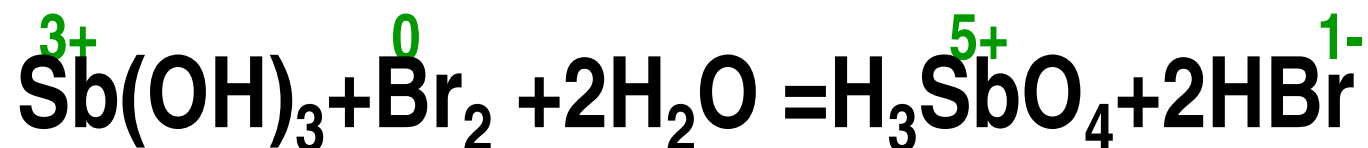
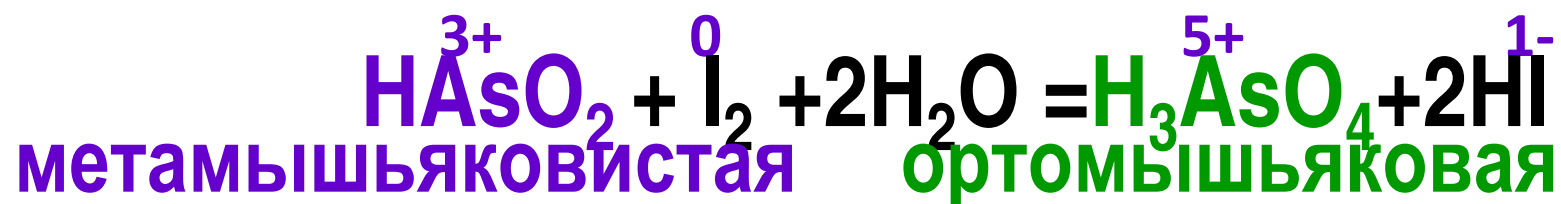
Гидроксиды и соли As, Sb, Bi в степени окисления +3 (простые соединения)

Гидроксиды (кислоты)	Соли
$\text{HAsO}_2, \text{H}_3\text{AsO}_3$ (Слабые к-ты)	$\text{KAsO}_2, \text{K}_3\text{AsO}_3,$ $\text{K}[\text{As}(\text{OH})_4], \text{K}_3[\text{As}(\text{OH})_6]$
$\text{Sb}(\text{OH})_3, \text{H}_3\text{SbO}_3$ (амфолит)	$\text{SbCl}_3, \text{KSbO}_2, \text{K}_3\text{SbO}_3,$ $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
$\text{Bi}(\text{OH})_3$ (основание)	$\text{BiCl}_3, \text{Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$

Свойства



восстановительные св-ва  уменьш-ся



Гидроксиды и соли As, Sb, Bi в степени окисления +5

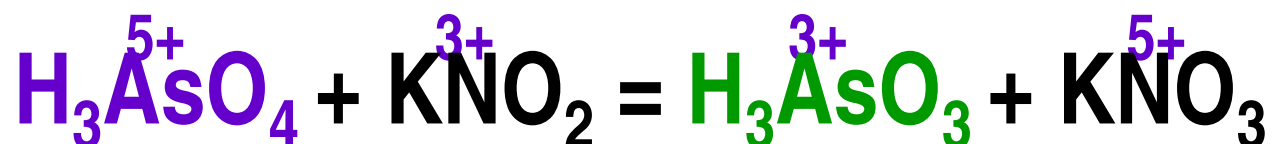
простые соединения и комплексы

Кислоты	Соли
$\text{HAsO}_3, \text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{KAsO}_3, \text{K}_3\text{AsO}_4,$ $\text{K}_2\text{HAsO}_4, \text{KH}_2\text{AsO}_4$
$\text{HSbO}_3, \text{H}_3\text{SbO}_4$ мета-; орто-	$\text{K}_3\text{SbO}_4, \text{KSbO}_3,$ $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ - комплекс
--	NaBiO_3

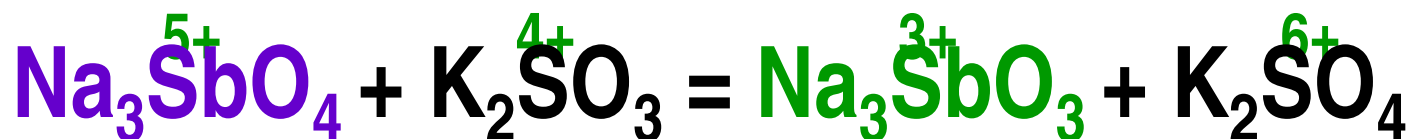
Свойства



окислительная активность увеличивается



ортомышьяковая ортомышьяковистая



ортосурьмяная ортосурьмянистая



Висмутат оксохлорид Bi

Азотные удобрения

- 1) Аммиачные: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 20% р-р NH_3
- 2) Нитратные: NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- 3) Аммиачно-нитратные: NH_4NO_3
- 4) Амидные: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - карбамид (мочевина)
- 5) Смешанные:
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - аммофос
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{KCl}$ - нитрофоска

Фосфорные удобрения

- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - суперфосфат
- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - преципитат
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - аммофос
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - фосфористая мука

Моющие средства, электролиты

Полифосфаты, пероксофосфаты,
пирофосфаты

Синтезы фосфорорганических с.

POCl_3 ; PH_3 - лекарства и ОВ

Применение As, Sb, Bi

- **Легкоплавкие сплавы**
- Типографский (Pb80+ Sb15+ Sn5), сплав Вуда (Sn+Bi+Pb+Cd – 75°C)
- **Полупроводники**
- $A^{III} Bi^V \rightarrow GaAs, InSb$; в термоэлементах Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3
- **Соединения As** – инсектициды в с/х, ОВ
- **Очистка воды от As** – проблема многих областей и стран ($H_2 AsO_4^-$, $H_3 AsO_3$ - адсорбция на FeOOH)