**Химические свойства пниктогенов**

1. Общая характеристика

|  |  |
| --- | --- |
| 7N 15P 33As 51Sb 83Bi | конфигурация [благородный газ]ns2np3 |
| 0,070 0,110 0,118 0,136 ­0,146 | атомные радиусы (нм), ковалентный |
| 14,53 10,484 9,81 8,639 7,287 | первый потенциал ионизации (эВ) |

Особенности химии пниктогенов:

а) изменение свойств простых веществ от типичного неметалла (N2) до типичного металла

(Bi);

б) большое разнообразие степеней окисления, более характерны нечетные степени окисления;

в) соединения пниктогенов в отрицательных степенях окисления, а также соединения фосфора в положительных степенях окисления, отличных от максимальной, являются восстановителями.

г) сильные окислительные свойства соединений Bi(+5), обусловленные эффектом стабильности 6s2 – пары.

Энергии связей «пниктоген­пниктоген» (кДж/моль).

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | N | P | As | Sb | Bi |
| X­X | 160 | 209 | 146 | 121 | 104 |
| XX | 942 | 480 | 380 | 295 | 192 |

Выводы:

1. Для азота E(XX) > 3E(X­X), для остальных пниктогенов E(XX) < 3E(X­X), т.е. для азота предпочтительно образование тройной связи (молекула N2 отличается высокой прочностью и химической инертностью), а для остальных пниктогенов – катенация.
2. Для фосфора катенация менее характерна, чем для серы, по­видимому, это связано с большей склонностью фосфора к образованию связей P ­ O (энергия связи P ­ O равна 407 кДж/моль, энергия связи S ­ O составляет 265 кДж/моль).

* + - 1. Нахождение в природе и получение

Пниктогены встречаются в природе как в свободном виде, так и в виде соединений.

Азот: N2 (основной компонент воздуха), нитраты KNO3 (калийная селитра), NaNO3 (чилийская селитра), азот – неотъемлемая часть живых оранизмов.

Фосфор: Ca3(PO4)2 (фосфорит), 3Ca3(PO4)2·CaA2 (A = F фторапатит, А = OH гидроксоапатит).

Мышьяк, сурьма, висмут – сульфидов

Получение простых веществ

Таблица 15.2. Получение простых веществ пниктогенов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Пниктоген | В промышленности | В лаборатории |
| N2 | Сжижение воздуха | tC  NH4NO2 = N2 + 2H2O  tC  2NaN3 = 2Na + 3N2 (подушки  безопасности автомобилей) |
| P4 | tC  2Ca3(PO4)2+6SiO2+10C =  = P4 + 6CaSiO3 + 10CO | Используют фосфор, полученный в промышленности. |
| As, Sb, Bi | tC  2X2S3 + 9O2 = 2X2O3 + 6SO2  tC  X2O3 + 3C = 2X + 3CO | tC  Sb2O3 + 3C = 2Sb + 3CO  tC  Bi2O3 + 3H2 = 2Bi + 3H2O |

* + - 1. Простые вещества. Физические и химические свойства.
  1. Простые вещества, образуемые пниктогенами, и их физические свойства

Таблица 15.3. Свойства простых веществ пниктогенов.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Элемент | Простое вещество | Строение | Физические свойства |
| N | Азот | Молекулы N2 (NN) | Газ без цвета и запаха |
| P | Белый фосфор | Молекулы P4 | Белое легкоплавкое вещество |
| P | Красный фосфор | Аморфное строение.  В структуре цепи атомов P | Красное твердое вещество |
| P | Черный фосфор | Гофрированные слои из циклов P6 | Черное твердое вещество |
| As | Желтый мышьяк | Молекулы As4 | Желтое твердое вещество |
| As | Серый мышьяк | Гофрированные слои из циклов As6 | Серое твердое вещество |
| Sb | Сурьма | Гофрированные слои из циклов Sb6 | Серебристо­серое твердое вещество |
| Bi | Висмут | Металл | Серебристо­серый металл |

* 1. Химические свойства простых веществ

Взаимодействие со щелочами: только фосфор

tC

P4 + 3KOH + 3H2O = PH3 + 3KH2PO2

Взаимодействие с кислотами: только кислоты­окислители

P + 5HNO3 (конц.) = H3PO4 + 5NO2 + H2O

Bi + 4HNO3 (разб.) = Bi(NO3)3 + NO + 2H2O (пассивация с конц. HNO3)

4. Соединения с водородом состава XH3

4.1. Способы получения:

* + - Прямое взаимодействие простых веществ – только для синтеза аммиака

tC, p, Fe

N2 + 3H2 2NH3 (важнейший промышленный процесс)  Действие основания на соответствующие соли

tC

Ca(OH)2 + 2NH4Cl = 2NH3 + 2H2O + CaCl2

PH4I + KOH = PH3 + KI + H2O  Разложение пниктогенидов водой

Mg3N2 + 6H2O = 3Mg(OH)2 + 2NH3

* + - Восстановление нитратов и нитритов

4Zn + NaNO3 + 7NaOH + 6H2O = 4Na2[Zn(OH)4] + NH3

3Zn + NaNO2+ 5NaOH + 5H2O = 3Na2[Zn(OH)4] + NH3

* + - Взаимодействие белого фосфора со щелочью (см. выше).

4.2. Физические свойства

NH3 PH3 AsH3 SbH3 (BiH3 крайне неустойчив)

­33 ­87,7 ­62 ­18 температуры кипения, С

0.102 0.144 0.152 0.171 длина связи H – X (нм)

107.3 93.3 92 91 Угол H­Э­Н, 

380 323 281 256 энергия связи H – X, кДж/моль

основные свойства (донорные свойства электронной пары)

восстановительные свойства

4.3. Особенности XH3

1. Диссоциация NH3 протекает по уравнению NH3 + H2O  NH3·H2O  NH4+ + OH– Kb = 1,78·10−5 (молекул «NH4OH» нет, водный раствор аммиака принято записывать в виде NH3·H2O).
2. PH3 образует соли только с самыми сильными кислотами (HI, HClO4). Эти соли нацело разлагаются водой. Арсин и стибин основных свойств не проявляют.

5. Другие соединения азота с водородом

5.1. Гидразин N2H4

HH

N

N

HH

Получение прямым взаимодействием простых веществ невозможно

Процесс Рашига: 2NH3 + 2NaOCl = N2H4 + 2NaCl + H2O

Особенности проведения процесса: необходимо «тормозить» реакцию на стадии образования гидразина и не допускать его дальнейшего окисления до азота: а) холод;

б) желатин для предотвращения реакции 2NH2Cl + NaOCl + 2NaOH = N2 + 3NaCl + 3H2O

Метод Байера (позволяет достигать выхода около 90%). Реакцию ведут в присутствии ацетона или метилэтилкетона (CH3(C=O)C2H5):

2NH3 + H2O2 = N2H4 + 2H2O

Физические свойства: бесцветная жидкость. T пл = 1.5С, Т кип = 113.5С

Химические свойства

а) Основные свойства, основание более слабое, чем аммиак (отрицательный индуктивный эффект группы ­NH2). Является двухосновным основанием (соли гидразония)

N2H4 + H2O  N2H4·H2O  N2H5+ + OH– Kb1 = 3,0·10−6

N2H5+ + H2O  N2H62+ + OH– Kb2 = 8,4·10−16

Например, хлорид гидразина N2H5Cl и дихлорид – N2H6Cl2.

б) Окислительно­восстановительные свойства.

Более сильный восстановитель, чем аммиак

N2H4 + 4CuSO4 + 8NaOH = 2Cu2O + N2 + 4Na2SO4 + 6H2O

Сравните: CuSO4 + 4NH3 = [Cu(NH3)4]SO4

С сильными восстановителями – окислительные свойства

N2H6Cl2 + 2H3[TiCl6] = 2H2[TiCl6] + 2NH4Cl

в) Горение N2H4 + O2 = N2 + 2H2O (N2H4 и его органические производные – ракетное топливо)

5.2. Гидроксиламин NH2OH

H

N

O

H H

Получение: 2NO + 3H2 + H2SO4 = (NH3OH)2SO4 (Pd катализатор)

(NH3OH)2SO4 + 2KOH = K2SO4 + 2NH2OH + 2H2O

Физические свойства: белое твердое вещество Т плавл = 33.5 С, Т кип = 56.5С с разложением

Химические свойства

Получают гидроксинамин электролитическим восстановлением азотной кислоты на свинцовом катоде. В реакционную смесь добавляют соляную кислоту для осаждения хлорида гидроксиламмония:

2HNO3 + 2HCl + 2H2O = 2[NH3OH]Cl + 3O2

а) Основные свойства, основание более слабое, чем аммиак и гидразин (соли гидроксиламмония).

NH2OH + H2O  NH3OH+ + OH– Kb = 2·10−8

б) Окислительно­восстановительные свойства: двойственность

Восстановительные свойства – может окисляться как до N2, так и до N2O (в NH2OH уже есть связь N ­ O)

2NH2OH + I2 = N2 + 2H2O +HI NH2OH – восстановитель

2[NH3OH]Cl + 2I2 + 6KOH = N2O + 4KCl + 2KCl + 7H2O

C сильными восстановителями проявляет окислительные свойства – восстанавливается до NH3:

[NH3OH]Cl + H2S = S + H2O + NH4Cl

2NH2OH + 4FeSO4 + 3H2SO4 = 2Fe2(SO4)3 + (NH4)2SO4 + 2H2O

в) Термическая нестабильность, разлагается со взрывом

tC

3NH2OH = NH3 + N2 + 3H2O

5.3. Сопоставление свойств водородных соединений азота

NH3 N2H4 NH2OH

возрастание основных свойств

возрастание восстановительных свойств

1. Оксиды пниктогенов

1.1. Общие особенности:

* + - прямой синтез из простых веществ невозможен (за исключением NO в специфических условиях: электрический разряд);
    - Для оксидов азота, As2O5,Sb2O5 и оксида висмута (V) характерны окислительные свойства.

1.2. Получение и свойства оксидов азота и фосфора

Таблица 16.1. Оксиды азота и фосфора.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Оксид | Физические св­ва | Синтез | Отношение к воде |
| N2O | Бесцветный газ | tC  NH4NO3 = N2O + 2H2O | Не взаимодействует |
| NO | Бесцветный газ | 3Cu + 8HNO3 (30%) = 3Cu(NO3)2 + + 2NO + 4H2O  2KNO2 + 2KI + 2H2SO4 = 2NO + + 2K2SO4 + I2 + 2H2O  4NH3 + 5O2 = 4NO + 6H2O  (катализатор Pt/Rh) | Не взаимодействует |
| N2O3 | Синяя жидкость | NO + NO2  N2O3 (ниже 0C) | N2O3 + H2O = =2HNO2 |
| NO2  (N2O4) | Бурый газ, бесцветная жидкость (димер) | Cu + 4HNO3 (конц.) = Cu(NO3)2 + + 2NO2 + 2H2O    tC  2Pb(NO3)2 = 2PbO+4NO2+O2  2NO + O2 = 2NO2 | 2NO2 + H2O (хол) =  = HNO2 + HNO3  3NO2 + H2O (гор) =  = NO + 2HNO3 |
| N2O5 | Белое твердое вещество | 2HNO3 + P2O5 = 2HPO3 + N2O5  2NO2 + 1/3O3 = N2O5 | N2O5 + H2O = =2HNO3 |
| P2O3 (P4O6) | Белое твердое вещество | P4 + 3O2 = 2P2O3 (недостаток O2) | P2O3 + 3H2O = =2H3PO3 |
| P2O5 (P4O10) | Белое твердое вещество | P4 + 5O2 = 2P2O5 | P2O5 + H2O = 2HPO3  P2O5 + 3H2O =  =2H3PO4 |

2. Оксокислоты азота и фосфора

* 1. Общая характеристика и номенклатура

Таблица 16.2. Номенклатура оксокислот азота и фосфора.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Элемент | Степень окисления | Формула кислоты | Название кислоты | Название солей |
| N | +3 | HNO2 | Азотистая | Нитриты |
| N | +5 | HNO3 | Азотная | Нитраты |
| P | +1 | H3PO2 | Фосфорноватистая | Гипофосфиты |
| P | +3 | H3PO3 | Фосфористая | Фосфиты |
| P | +5 | HPO3 | Метафосфорная | Метафосфаты |
| P | +5 | H3PO4 | Ортофосфорная | Ортофосфаты |
| P | +5 | H4P2O7 | Пирофосфорная | Пирофосфаты |

* 1. Синтез, строение и свойства оксокислот азота и фосфора и их солей.

Таблица 16.3. Получение и свойства оксокислот азота и фосфора.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Кислота | Синтез | Строение | Свойства |
| HNO2 | Ba(NO2)2+H2SO4 = BaSO4 + + HNO2 | H­O­N=O | Слабая кислота, сильный окислитель |
| HNO3 | 4NO2 + 2H2O +O2 = 4HNO3  tC  KNO3 (тв.) + H2SO4(конц.) =  = KHSO4+HNO3 | O  H  O  N  O | Сильная кислота, сильный окислитель |
| H3PO2 | tC  2P4 + 3Ba(OH)2 +6H2O = = 3Ba(H2PO2)2 + 2PH3  Ba(H2PO2)2 + H2SO4 =  = BaSO4 + 2H3PO2 | H  O  H  O  P  H | Одноосновная кислота, сильный восстановитель |
| H3PO3 | P2O3 + 3H2O = 2H3PO3 | H  O  P  O  O  H  H | Двухосновная кислота, восстановитель |
| H3PO4 | P2O5 + 3H2O = 2H3PO4  tC  Ca3(PO4)2 + 3H2SO4 =  = 3CaSO4 + 2H3PO4 | H O  P  O  O  O  H  H | Трехосновная кислота, окислительные свойства нехарактерны |
| H4P2O7 | 2H3PO4 = H4P2O7 + H2O  (200­250C) | O H  P  O  O  O  O  H  P  O  O  H  H | Четырехосновная кислота, окислительные свойства нехарактерны |
| HPO3  [(HPO3)n] | H4P2O7 = 2HPO3 + H2O  (350­400C) | Циклическая (n=3) | Сильная кислота, окислительные свойства нехарактерны |

Тример метафосфорной кислоты (HPO3)3 имеет следующее строение:

HO O

O HOOH

P

O

P

P

O

O O

Рис. 16.1. Строение тримера метафосфорной кислоты.

2.3. Особенности оксокислот пниктогенов

* + - Так как максимальная валентность азота равна четырем, то в структурной формуле азотной кислоты изображают либо донорно­акцепторую связь NO, либо две равнозначные связи N­O, имеющие кратность 1.5.
    - Во оксокислотах фосфора атом фосфора в молекуле чаще всего окружен четырьмя атомами кислорода.
    - Обратите внимание, что фосфорноватистая и фосфористая кислоты (несмотря на число атомов водорода в формулах!) одно­ и двухосновная соответственно и содержат связи P ­ H.
    - Различие свойств оксокислот фосфора удобно иллюстрировать на примере взаимодействия их солей с раствором нитрата серебра:

2.4. Реакции на соли кислот фосфора (идентификация солей кислородсодержащих кислот фосфора)

NaH2PO2 + 4AgNO3 + 2H2O = H3PO4 + NaNO3 + 3HNO3 + 4Ag (черный осадок) Na2HPO3 + 2AgNO3 = NaNO3 + Ag2HPO3 (белый осадок)

tC

Ag2HPO3 = HPO3 + 2Ag (черный осадок)

Na2HPO4 + 3AgNO3 + NH3 = 2NaNO3 + NH4NO3 + Ag3PO4 (желтый осадок)

Na2H2P2O7 + 4AgNO3 + 2NH3 = 2NaNO3 + 2NH4NO3 + Ag4P2O7 (белый осадок)

NaPO3 + AgNO3 = NaNO3 + AgPO3 (белый осадок)

HPO3 – единственная кислородсодержащая кислота фосфора, которая вызывает свертывание белка.

Реакция с молибденовой жидкостью:

12(NH4)6Mo7O24 + 51HNO3 + 7H3PO4 = 7(NH4)3[PMo12O40]\*nH2O + 51NH4NO3 + (36­7n)H2O

2.5. Взаимодействие азотной кислоты с металлами

а) водород не всегда является основным продуктом реакции;

б) продукты восстановления азота определяются концентрацией кислоты и активностью металла: чем более активный металл и более разбавленная кислота, тем более низкую степень окисления имеет восстановленный азот.

Таблица 16.4. Основные продукты взаимодействия азотной кислоты с металлами.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Концентрация кислоты | Металл | Основной продукт восстановления | Примечание |
| 60% и выше  «концентрированная» | Большинство металлов | NO2 | Пассивация (Fe, Cr, Al,  Bi и др.) – реакция идет только при нагревании |
| 20­60%  «разбавленная» | Большинство металлов | NO |  |
| <20% | Правее H | Реакция почти не идет |  |
| 10­20% | Левее H | N2O или N2 |  |
| <10%  «очень разбавленная» | Левее H | NH4NO3 | Образуются низшие нитраты, например,  Fe(NO3)2, Sn(NO3)2 |

Примечание: термины «левее H» и «правее H» означают расположение металлов в ряду напряжений

* Многие неметаллы (S, C, P, As, B) окисляются концентрированной азотной кислотой до оксокислот, содержащих неметалл в высшей степени окисления, азотная кислота при этом восстанавливается до NO2.
* «Царская водка» ­ смесь концентрированных HCl и HNO3 растворяет даже золото. В этой смеси HCl действует как комплексообразователь.

Au + HNO3 + 4HCl = H[AuCl4] + 2H2O + NO

Обратите внимание, что при действии царской водки выделяется NO, поскольку окисляющим агентом в ней является NOCl.

* Cмесь HNO3 + HF может растворять металлы, которые не растворяются в азотной кислоте и царской водке, за счет образования устойчивых фторидных комплексов.

3Ta + 5HNO3 +21HF = 3H2[TaF7] + 5NO + 10H2O

3Si + 4HNO3 + 18HF = 3H2[SiF6] + 4NO + 8H2O

3. Получение и свойства нитратов

3.1. Синтез безводных нитратов с помощью жидкого NO2 (N2O4).

* Подбор растворителя, способствующего автоионизации N2O4 по уравнению N2O4NO+ + NO3–
* Нитрующим агентом является ион NO3–, окислителем – ион NO+.
* Суммарное уравнение реакции взаимодействия металла (например, меди) с жидким N2O4 выглядит следующим образом:

Cu + 2N2O4 (ж.) = Cu(NO3)2 + 2NO

* 1. Основные продукты термического разложения различных нитратов

Таблица 16.5. Основные продукты разложения нитратов.

|  |  |
| --- | --- |
| Катион, образующий нитрат | Продукты термического разложения |
| Щелочные металлы (кроме лития) | MNO2 + O2 |
| Металлы средней активности (MgCu включительно) | MxOy + NO2 + O2 |
| Малоактивные металлы (правее Cu) | M + NO2 + O2 |
| NH4NO3 | N2O (внутримолекулярная окислительновосстановительная реакция) |

Замечание: степень окисления металла в оксиде MxOy может быть выше, чем в исходном нитрате, так как при разложении нитрата одновременно образуется кислород

tC

Sn(NO3)2 = SnO2 + 2NO2

Fe(NO3)2 = Fe2O3 + NO2 + O2

Cr(NO3)2 = Cr2O3 + NO2 + O2

Mn(NO3)2 = MnO2 + 2NO2

* 1. Основные продукты термического разложения различных фосфатов

Дигидрофосфаты разлагаются до солей метафосфорной кислоты, а гидрофосфаты – до солей пирофософорной кислоты.

t, C t, C

Na2HPO4 === Na4P2O7 + H2O NaH2PO4 === NaPO3 + H2O

Фосфаты аммония разлагаются до аммиака и фосфорной ортофосфорной кислоты, а кислота – до метафосфорной.

t, C t, C t, C

(NH4)2HPO4 = 2NH3 + H3PO4 2H3PO4 == H4P2O7 + H2O 2H4P2O7 = 2HPO3 + H2O

Дальнейшее нагревание, даже до очень высоких температур, не приводит к образованию оксида фософора (V).

4. Закономерности изменения свойств оксокислот азота и фосфора

Пара HNO2 – HNO3: HNO3 более сильная кислота, а HNO2 более сильный окислитель (в растворах одинаковых концентраций) (аналогия с парами HOCl – HСlO4 и H2SO3 – H2SO4).

Кислоты фосфора: окислительные свойства нетипичны. Восстановительные свойства: чем больше связей P­H в молекуле кислоты (т.е. чем ниже степень окисления фосфора), тем более выражены восстановительные свойства. Следовательно, восстановительные свойства изменяются следующим образом: H3PO2 > H3PO3 > H3PO4.

Сила кислот фосфора. Кислота тем сильнее, чем меньше кислотных атомов водорода приходится на один концевой атом кислорода. Для кислот H3POn чем ниже степень окисления фосфора, тем сильнее кислота, то есть сила кислот соотносится следующим образом (в скобках указано число кислотных атомов водорода на один концевой атом кислорода):

H3PO2 (1) > H3PO3 (2) > H3PO4 (3)

Для кислот фосфора в степени окисления +5 сила кислот изменяется следующим образом:

HPO3 (1) > H4P2O7 (2) > H3PO4 (3)

Оксокислоты азота и фосфора: оксокислоты азота, как правило, более сильные кислоты и более сильные окислители, чем соответствующие оксокислоты фосфора (электроотрицательность азота больше, чем фосфора).

1. Особенности химии висмута
   1. Висмут – типичный металл, в ряду напряжений располагается правее водорода, поэтому взаимодействует только с кислотами­окислителями.
   2. Гидроксид висмута Bi(OH)3 является основанием и не взаимодействует со щелочами. Соли Bi3+ подвергаются сильному гидролизу: Bi3+ + H2O  BiO+ + 2H+
   3. Соединения Bi(+5) – сильнейшие окислители (эффект инертной 6s2­пары вследствие ее прочного связывания с атомным ядром) и устойчивы только в щелочной среде.

Одним из наиболее устойчивых соединений висмута (V) является висмутат калия. Висмутаты получают по следующей реакции:

Bi(OH)3 + 3KOH + K2S2O8 = KBiO3 + 2K2SO4 + 3H2O

Для определения Mn используют реакцию окисления солей марганца висмутатом до перманганата:

4MnSO4 + 10KBiO3 + 14H2SO4 = 4KMnO4 + 5Bi2(SO4)3 +3K2SO4 + 14H2O