

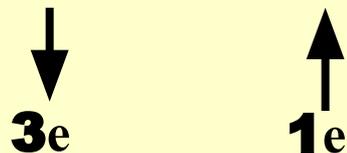
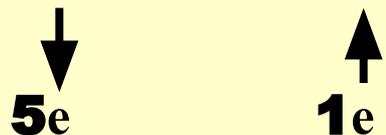
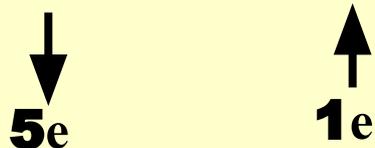
As

Sb

Bi

As **Sb** **Bi** – отношение к кислотам

В ряду напряжения **As** **Sb** **Bi**
находятся между **H** и **Cu** :



Соединения **As Sb Bi** с активными металлами

Ca₃As₂ - арсенид кальция

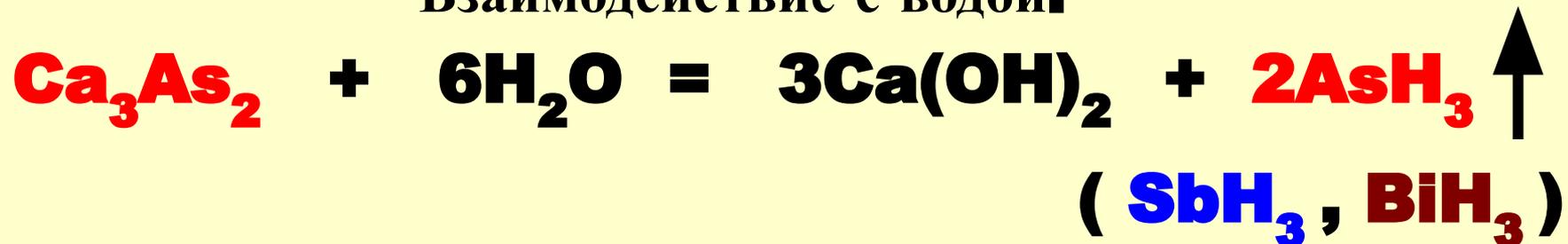
Ca₃Sb₂ - антимонид

Ca₃Bi₂ - висмутид

Эти соединения подобны нитридам

(**Ca₃N₂**) и фосфидам (**Ca₃P₂**)

Взаимодействие с водой:



Свойства соединений ЭН₃

Основные свойства **уменьшаются** :



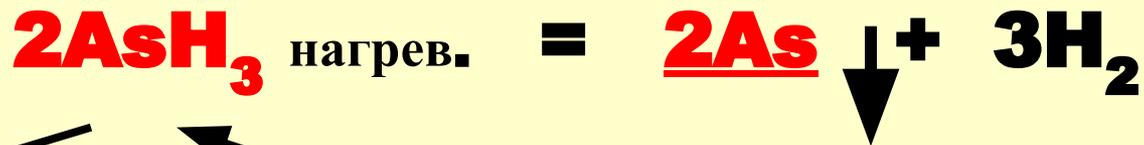
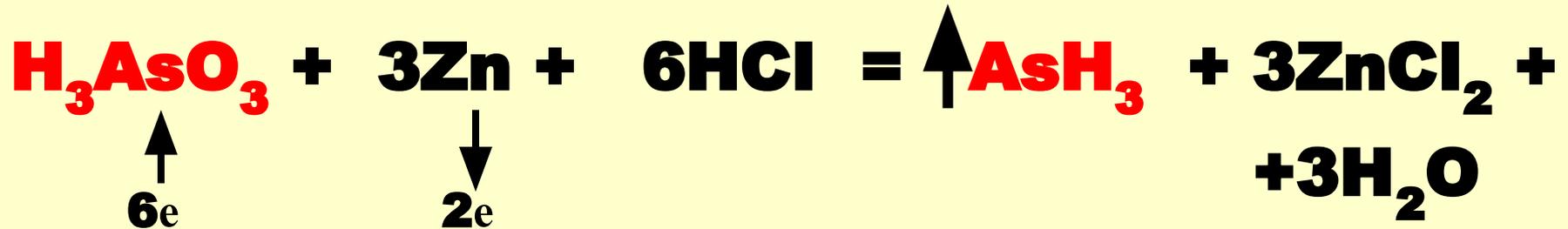
Устойчивость уменьшается :



Восстановительные свойства **увеличиваются** :



Реакция Марша



На стенках $\uparrow 3e$ стеклянной трубки, через которую проходит $\downarrow 1e$ газообразный



образуется зеркало из **As** и **Sb**

Реакция Марша

Зеркало из **As** при взаимодействии

с **NaClO** растворяется !



↓
3e

↑
2e

Отличие ! зеркало из **Sb**

В ЭТИХ УСЛОВИЯХ не растворяется !!!

Свойства соединений со степенью окисления

As **Sb** **Bi** (**+3**)

As₂O₃ **H₃AsO₃** - обладают амфотерными свойствами с преобладанием **кислотных** :



Полнота осаждения **As₂S₃** достигается только в сильно кислой среде (pH < 0)

Свойства соединений со степенью окисления

As **Sb** **Bi (+3)**

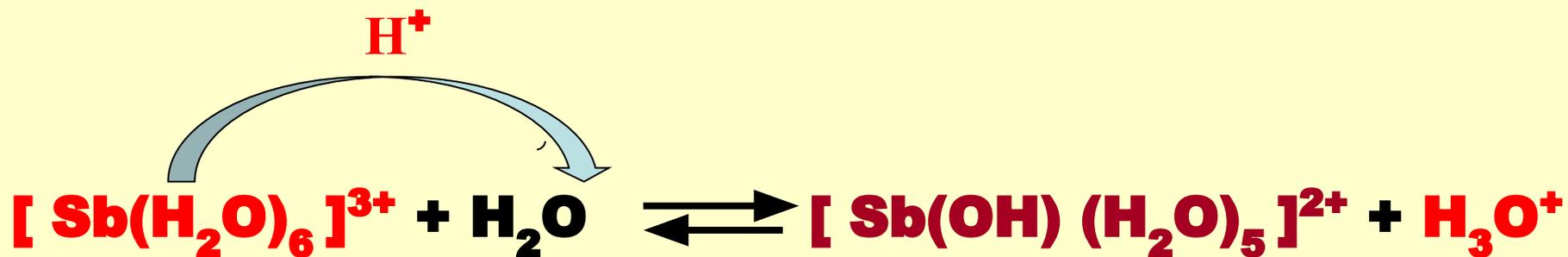
Sb₂O₃ **Sb(OH)₃** – амфотерные

(**кислотные** и **основные** свойства проявляются в
равной мере)

Bi₂O₃ **Bi(OH)₃** –

преобладают **основные** свойства ! ! !

Кислотные свойства акваионов

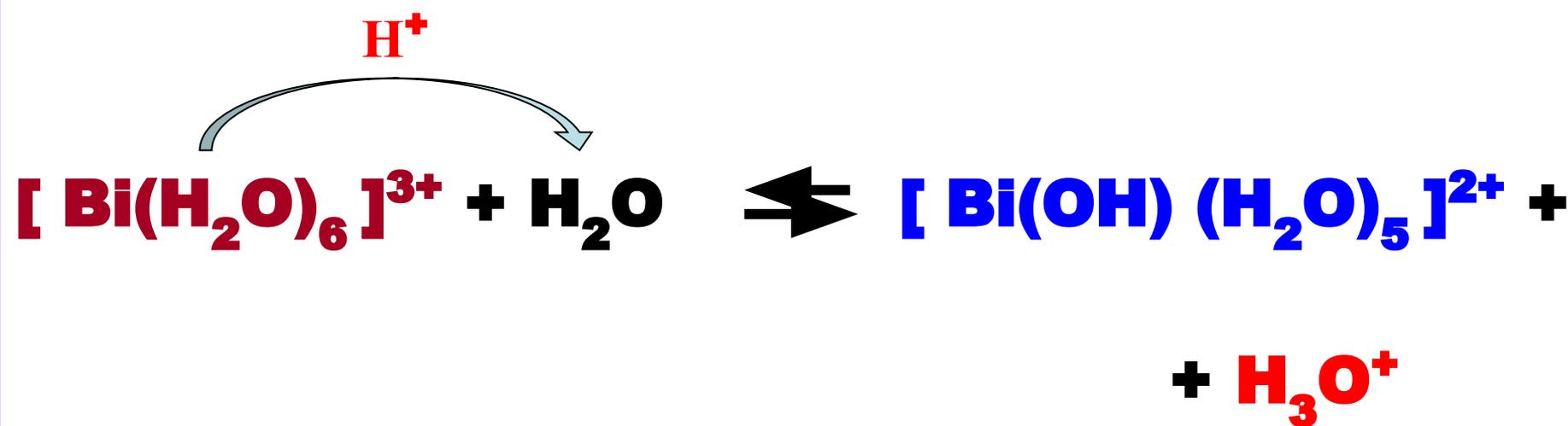


К - ты

$$K_a = 10^{-2}$$



Кислотные свойства ионов $\text{Sb}_{\text{aq}}^{3+}$ $\text{Bi}_{\text{aq}}^{3+}$



На этой стадии процесс не останавливается и в присутствии Cl^{1-} - ионов

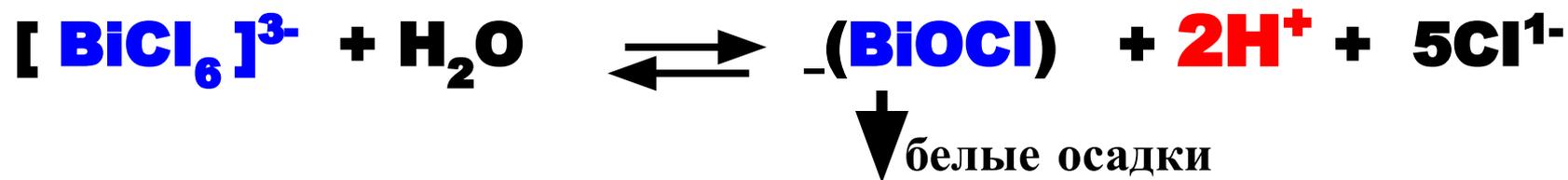
образуются малорастворимые

оксихлориды :

Кислотные свойства ионов $\text{Sb}_{\text{aq}}^{3+}$ $\text{Bi}_{\text{aq}}^{3+}$

в присутствии Cl^{1-} - ионов

образуются малорастворимые **оксихлориды** :



В сильно кислой среде равнов. сдвиг. влево

и осадки **SbOCl** и **BiOCl** растворяются

Свойства сульфидов $\text{Э}_2\text{S}_3$



– очень малорастворимые

соединения, количественно

осаждаются даже

в очень кислой среде ($\text{pH} < 0.5$)

Свойства сульфидов $\text{Э}_2\text{S}_3$

При взаимодействии с Na_2S сульфиды As_2S_3 и Sb_2S_3 проявляют **кислотные** свойства и образуют **тиосоли** !



осадки

растворы

Свойства сульфидов $\text{Э}_2\text{S}_3$

Внимание :

Bi_2S_3 тиосолей не образует,

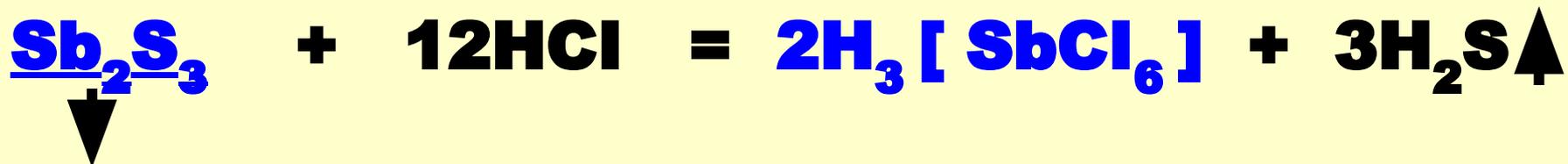
так как у него

преобладают основные свойства ,

поэтому осадок **Bi_2S_3** в **Na_2S**

не растворяется ! ! !

Растворение сульфидов



Растворение сульфидов

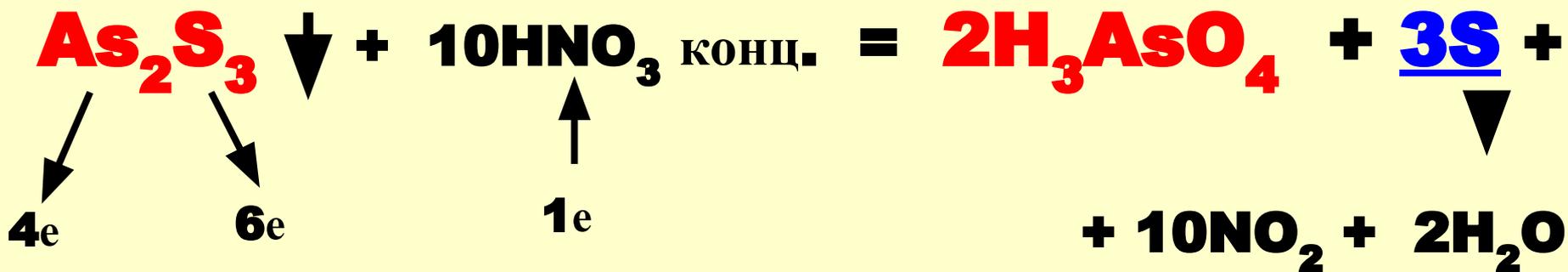


As₂S₃ и **Bi₂S₃** в **HCl** не растворяются !!!

Растворение сульфидов

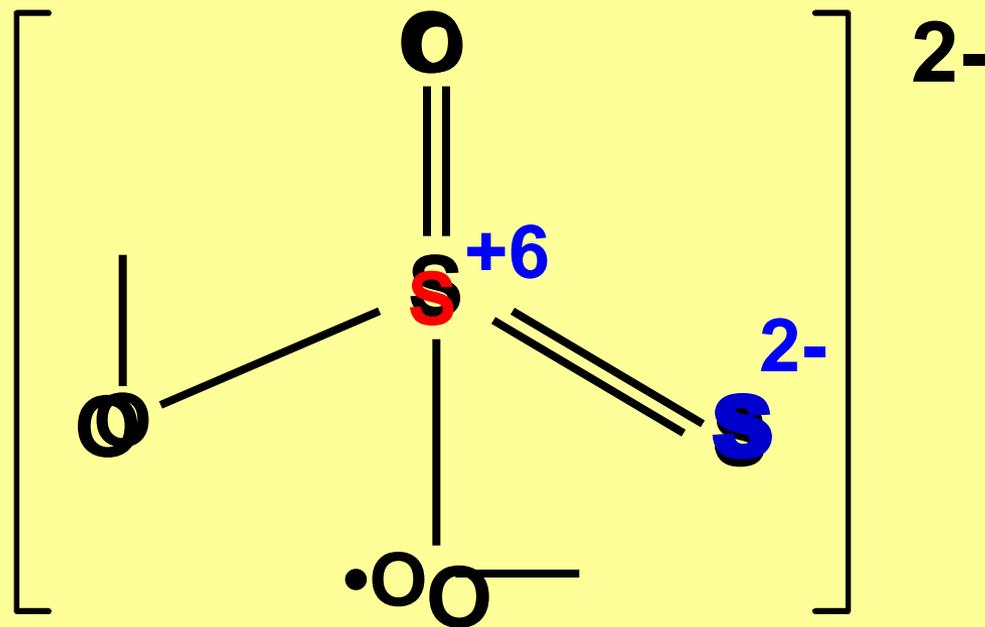


As₂S₃ и **Bi₂S₃** в **HCl** не растворяются !!!

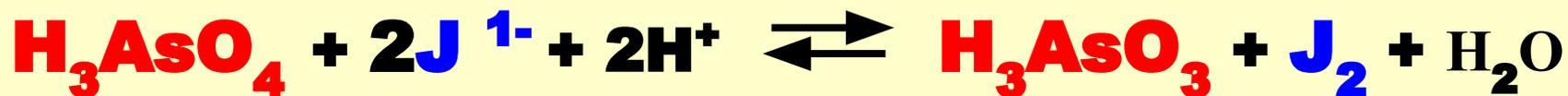


Реакция **As(III)** и **Sb(III)** с тиосульфатом

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - тиосульфат-ион является аналогом
сульфат SO_4^{2-} иона



Восстановительные свойства **As(III)**



Влияние pH на сдвиг равновесия:

$$E^0 \text{ J}_2 / \text{J}^{1-} = 0.54 \text{ v}$$

$$E^0_{\text{эл - та}} = 0.56 - 0.54 = 0.02 \text{ v}$$

$$\lg K_p = nE^0 / 0.059 = 2 \cdot 0.02 / 0.059 = 0.68$$

$$K_p = 4.78 \quad \text{при} \quad \text{pH} = 0$$

Восстановительные свойства **As(III)**

$$K_p = 4.78 \quad \text{при} \quad \text{pH} = 0$$

$$\text{pH} = 5$$



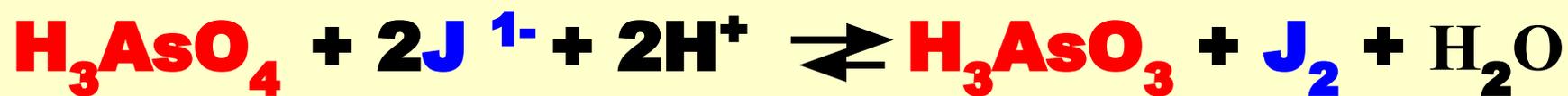
$$E_{\text{ПРАВ.}} = 0.56 + 0.06/2 \cdot \lg 10^{-10} = 0.56 - 0.3 = 0.26 \text{ v.}$$

$$E_{\text{ЭЛ-ТА}} = 0.26 - 0.54 = -0.28 \text{ v}$$

$$\lg K_p = -2 \cdot 0.28 / 0.059 = -9.5$$

$$K_p = 3 \cdot 10^{-10} \quad \text{при} \quad \text{pH} = 5$$

Зависимость $K_{\text{равн.}}$ от pH



$$K_p = 4.78 \quad \text{при} \quad \text{pH} = 0$$

$$K_p = 3 \cdot 10^{-10} \quad \text{при} \quad \text{pH} = 5$$

Восстановительные свойства Э(III)

В кислой среде Э (III)

слабые восстановители :



$$E^0 = 0.56 \text{ v}$$

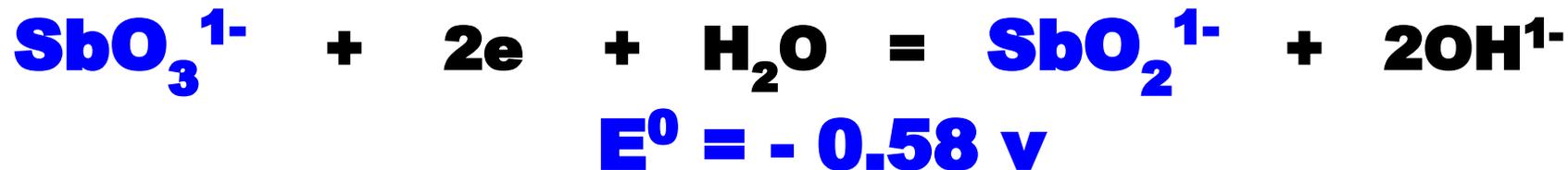
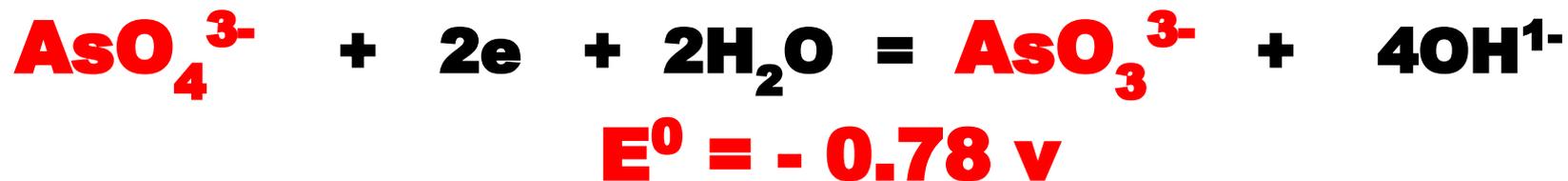


$$E^0 = 0.58 \text{ v}$$

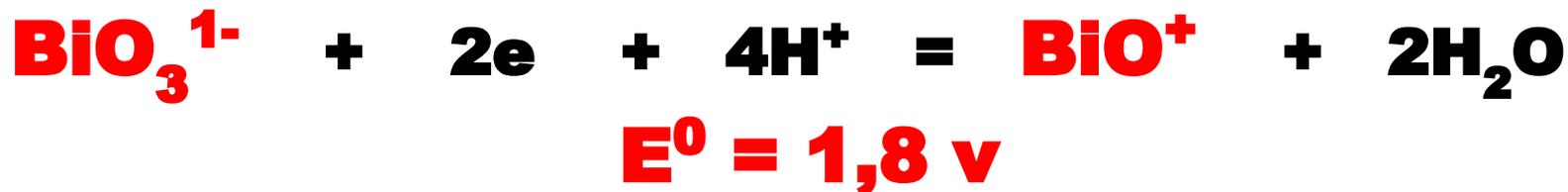
Восстановительные свойства Э(III)

В щелочной среде **As(III)** **Sb(III)**

довольно сильные восстановители :



Bi³⁺ очень слабый восстановитель :



Состояние окисления (V)

Сила кислот увеличивается :



>



>



Окислительные свойства растут :

↑
0.56

(E^0 , v - кислая среда) :

↑
0.58



↑
1.8 !!!

Ангидриды ТИОКИСЛОТ

As_2S_5 , Sb_2S_5 следует рассматривать как ангидриды тиокислот. Соли тиокислот являются **устойчивыми** соединениями :



Тиокислоты : **H_3AsS_4 (H_3SbS_4)** - неустойчивые :

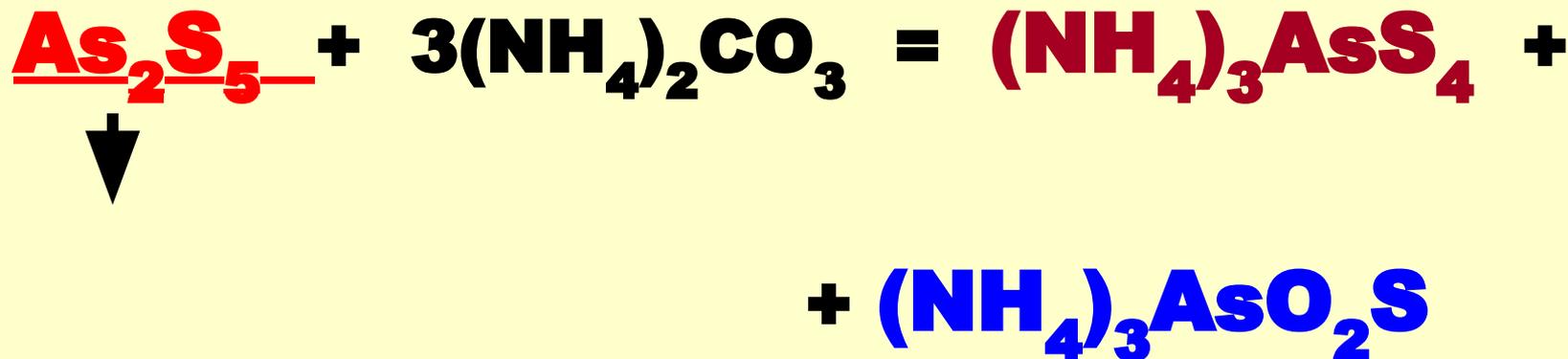


Ангидриды **ТИОКИСЛОТ**

As₂S₅ обладает заметными

КИСЛОТНЫМИ свойствами ,

его можно растворить даже в слабощелочной среде :

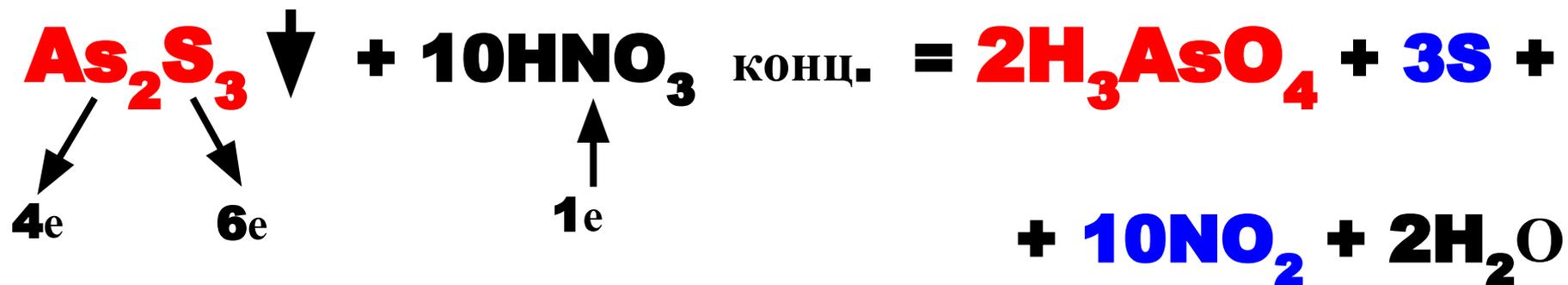


Аналитические характеристики

As

Sb

Bi

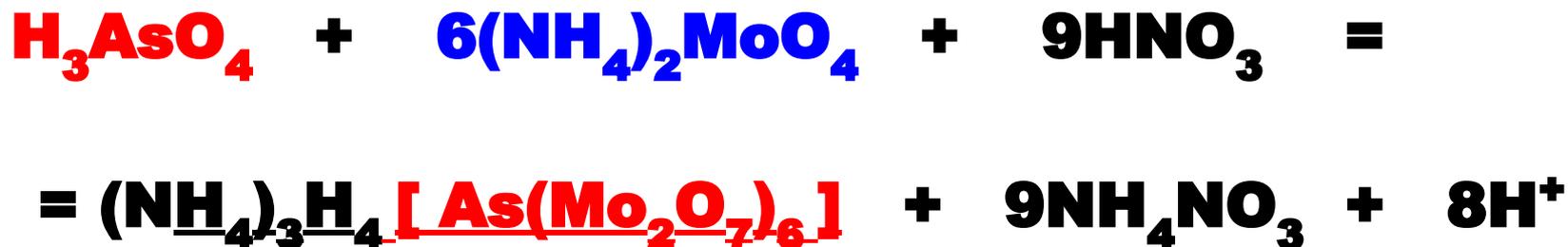


осадок по составу, цвету, формам

кристаллов походит на



Аналитические характеристики **As** **Sb** **Bi**



↓
Желтый осадок – соль

мышьяково-молибденовой гетерополикислоты

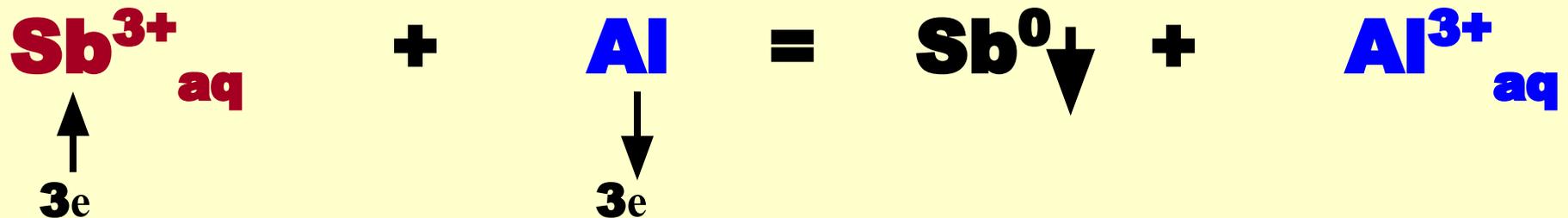
Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3 называется молибденовой
жидкостью

Этот раствор является аналитическим реагентом для
определения AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} ионов

Открытие сурьмы

Открывают **Sb³⁺** с помощью **гальванопары**

Cu – Al :



черное пятно на меди

Открытие сурьмы

Открытие Sb^{3+} с помощью
тиосульфат - иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

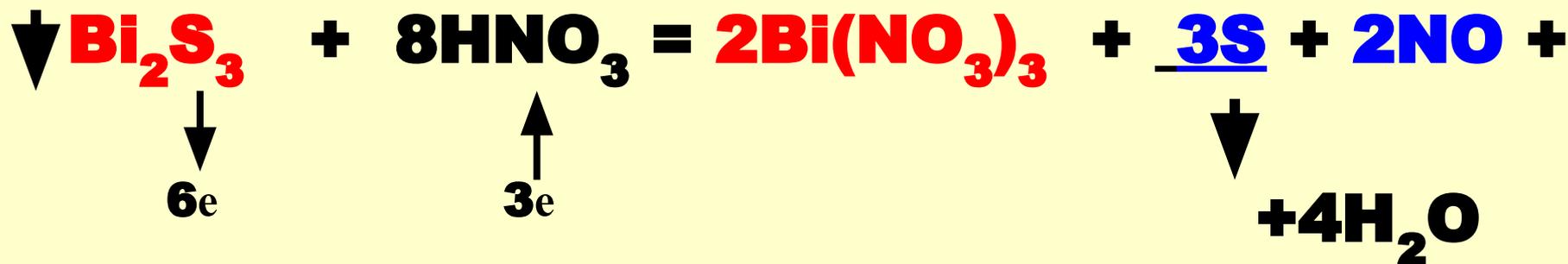


оранжевый осадок

Открытие висмута (III)

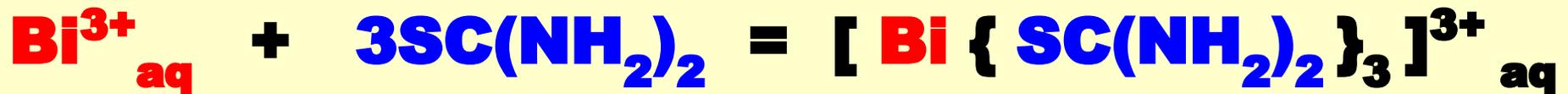


растворяются только в HNO_3 !



Открытие висмута (III)

Bi³⁺ образует комплексы с тиомочевинной :



раствор желтого цвета

Эта реакция является **специфической**,
высокоселективной, позволяет открыть **Bi³⁺** в
присутствии катионов других металлов

Соединения

Ві(V)

Для **Ві** характерны **металлические** свойства.

Однако существуют соединения со степенью

окисления (+5)

кислотного характера

Висмутат натрия NaBiO_3

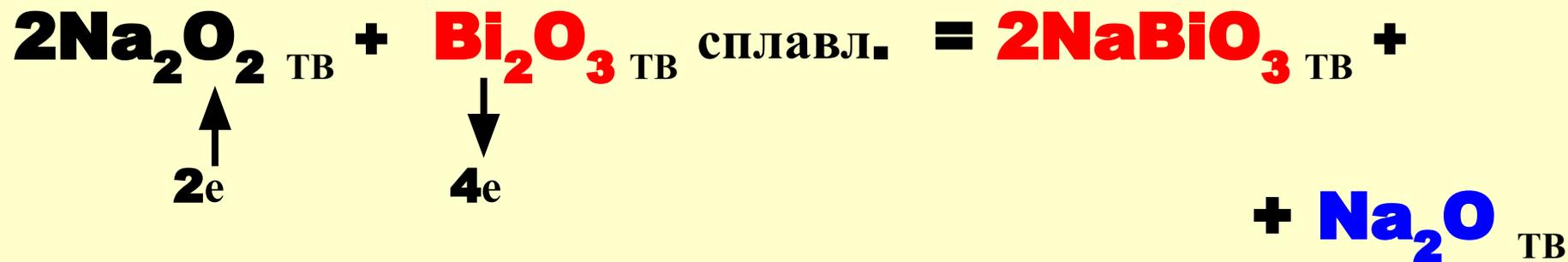
можно рассматривать в качестве

соли висмутовой кислоты HBiO_3

Соединения

Ві (V)

Получение NaBiO_3 в твердой фазе :



Оксид Na_2O растворяют в воде.

NaBiO_3 в воде малорастворим

Соединения

Bi (V)

Получение в водной среде :

