

Подгруппа мышьяка

Селезнев Р. В.

Минералы



аурипигмент
 As_2S_3



реальгар
 AsS



адамин
 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$



оливениит
 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$



антимонит
 Sb_2S_3



буланжерит
 $\text{Pb}_2\text{Sb}_4\text{S}_{11}$

Минералы



БИСМИТ
 Bi_2O_3



ВИСМУТИН
 Bi_2S_3



Тетрадимит
 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$



ВИСМУТИТ
 $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$

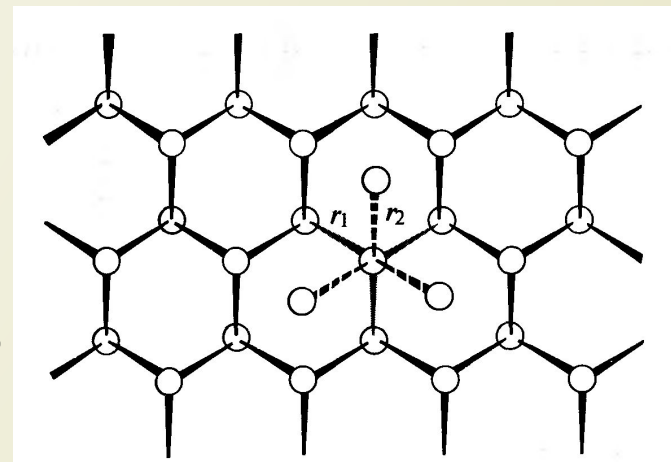


Получение

- ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОКСОМ ИЗ ОКСИДОВ
- металлотермия

Свойства простых веществ

- ▣ **мышьяк** существует в 3-х аллотропных модификациях: α (серой, ромбоэдрической), желтой (кубической) и ε
- ▣ **сурьма** – в 6-ти: α , желтой, взрывчатой, черной, форм I и II
- ▣ у **висмута** тоже несколько модификаций, в том числе α и ζ

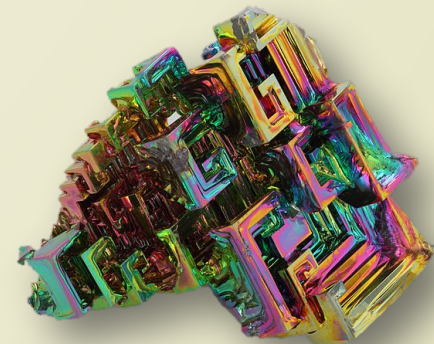


Свойства простых веществ

- ▣ **мышьяк** в сухом воздухе устойчив
- ▣ при нагревании он возгоняется и окисляется до As_4O_6 (запах чеснока)
- ▣ окисляет металлы до арсенидов
- ▣ с галогенами образует три- и пентагалогениды
- ▣ плохо реагирует с водой, щелочами (в растворах) и неокисляющими кислотами
- ▣ азотной кислотой окисляется до мышьяковой кислоты
- ▣ с расплавами щелочей дает арсенаты

Свойства простых веществ

- **сурьма** менее реакционноспособна
- при нагревании на воздухе окисляется до Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5
- с галогенами образует тригалогениды
- растворяется в концентрированной азотной кислоте, образуя гидрат Sb_2O_5
- **висмут** на воздухе покрывается тонкой оксидной пленкой
- неметаллы окисляют его до +3



Гидриды мышьяка

- пятивалентные гидриды мышьяка неизвестны
- простейший гидрид – **арсин** – очень токсичный газ ($t_{\text{пл.}} = -116^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -62^{\circ}\text{C}$) с чесночным запахом
- получается восстановлением хлорида мышьяка аланатом лития в ТГФ или Et_2O , ...
- при реакции между арсенитами и боргидридами в кислой среде, а также ...
- при растворении арсенидов в кислотах
- термически неустойчив (проба Марша)
- образует арсонат-ионы при взаимодействии с бромом- и иодоводородом

Проба Марша



Гидриды мышьяка

- **тетрагидродиарсин** As_2H_4 получается при реакции арсенида Mg/Al с холодной 20% серной кислотой
- уже при $-100^\circ C$ он распадается на арсин и твердый красный полимер $(As_2H)_n$
- **дигидродиарсин** As_2H_2 получается в виде коричневого порошка при восстановлении $AsCl_3$ хлоридом олова (II)
- **дигидротетраарсин** As_4H_2 получается при окислении арсина хлоридом олова (IV)
- это относительно стабильное вещество (в сухой неокислительной атмосфере) красно-коричневого цвета, аморфное
- разлагается на арсин и мышьяк

Гидриды сурьмы

- ▣ **стибин** SbH_3 получается из растворов Sb^{3+} под действием атомарного водорода (*in statu nascendi*), ...
- ▣ при кислотном гидролизе стибиды магния или...
- ▣ при восстановлении хлорида сурьмы (III) боргидридом
- ▣ **стибин** эндотермичен ($\Delta H_f^\circ = 145,1$ кДж/моль), поэтому распадается при комнатной температуре
- ▣ в качестве побочного продукта при получении стибина зафиксированы молекулы **Sb_2H_4**
- ▣ при фотолизе стибина и озона в аргоновой матрице при 12K получены SbH_2 , H_2SbOH , HSbO_2

Гидрид висмута

- **ВИСМУТИН** BiH_3 был получен только в 1961 г.
- его можно получить при растворении сплава Mg/Bi в HCl, при действии аланата лития на хлорид висмута (III) при низких температурах
- **ВИСМУТИН** начинает разлагаться при -45°C ($\Delta H_f^\circ = 277,8$ кДж/моль)
- стабильно его производное – $(2,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{H}_3\text{C}_6)_2\text{BiH}$

Свойство	AsH_3	SbH_3	BiH_3
$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-116,3	-88	—
$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	-62,4	-18,4	+16,8*
$\Delta H_f^\circ,$ кДж/моль	66,4	145,1	277,8

Тригалогениды мышьяка

- известны все 4 тригалогенида
- **трифторид** получается при смешивании серной кислоты и флюорита с оксидом мышьяка (III)
- **трихлорид** – при хлорировании оксида мышьяка (III) SOCl_2 , S_2Cl_2 , прямым синтезом или при хлорировании трифторида PCl_3 , PCl_5 , PSCl_3 , SiCl_4 , SOCl_2
- **трибромид** получается прямым синтезом или при реакции оксида (III) с бромом и серой
- **триодид** – в водном концентрированном растворе HCl при реакции KI с As_4O_6

Тригалогениды мышьяка

Свойство	AsF ₃	AsCl ₃	AsBr ₃	AsI ₃
t _{пл.} , °C	-6,0	-16,2	31,1	140,4
t _{кип.} , °C	62,8	130,2	221	400*
ΔH _f ^o , кДж/моль	-956,5	-305,0	-197,0	-58,2
цвет и агрег. состояние	б/цв. ж.	б/цв. ж.	желт. крист.	красн крист.

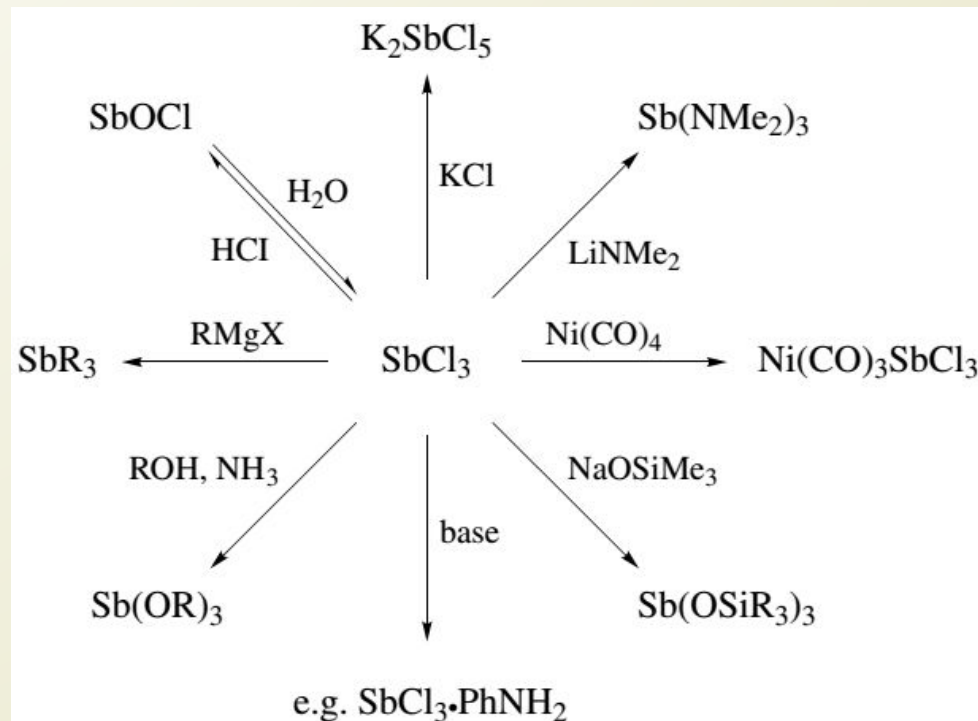
- **трифторид** выступает в КС как донором, так и акцептором фторидов
- **трихлорид** является хорошим растворителем (ε = 12,8)

Пентагалогениды мышьяка

- известны только **пентафторид** и **пентахлорид**
- **пентафторид** ($t_{\text{пл.}} = -79,8^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -52,8^{\circ}\text{C}$)
получается прямым синтезом, а также при реакции трифторида мышьяка с пентафторидом сурьмы и бромом
- **пентахлорид** получается при УФ облучении смеси трифторида и хлора при -105°C , при -50°C начинается обратная реакция
- он стабилизируется в комплексах
- **пентафторид** – сильный акцептор фторидов

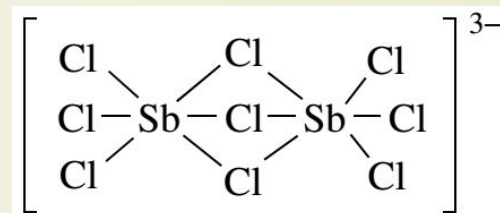
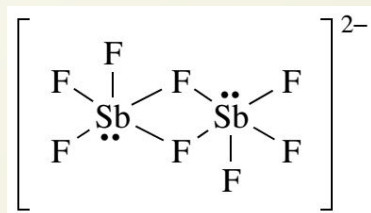
Тригалогениды сурьмы

- известны все 4 тригалогенида
- **тригалогениды** получаются при реакции оксида с концентрированными HX



Тригалогениды сурьмы

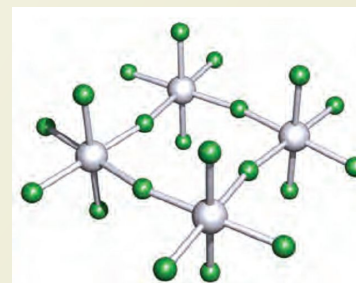
- ▣ **трихлорид** служит хорошим растворителем ($\epsilon = 33,2$)
- ▣ в анионных комплексах имеют димерное строение



Свойство	SbF ₃	SbCl ₃	SbBr ₃	SbI ₃
t _{пл.} , °C	290	73,4	96,0	170,5
t _{кип.} , °C	~345	223	288	401
ΔH _f ⁰ , кДж/моль	-915,5	-382,2	-259,4	-100,4
цвет и агр. состояние	б/цв. крист.	бел. крист.	бел. крист.	красн. крист.

Пентагалогениды сурьмы

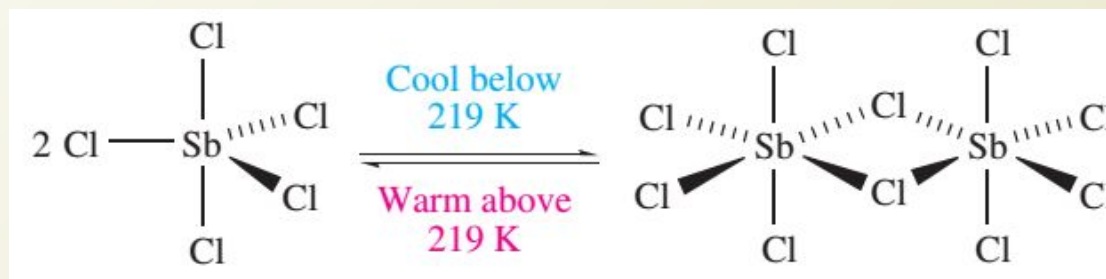
- известны только **пентафторид** и **пентахлорид**
- **пентафторид** ($t_{\text{пл.}} = 8,3^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 141^{\circ}\text{C}$)
получается при реакции фтороводорода с SbCl_5 в виде б/цв. очень вязкой жидкости



- **пентахлорид** ($t_{\text{пл.}} = 4^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{разл.}} = 140^{\circ}\text{C}$) получается при реакции трихлорида сурьмы с хлором
- **пентафторид сурьмы** – компонент сильнейшей известной протонной кислоты (супер-кислоты)

Пентагалогениды сурьмы

- **пентафторид** – сильная кислота Льюиса, при реакции с фторидами ЩМ дает ионы:
- **пентахлорид** на холоду димеризуется



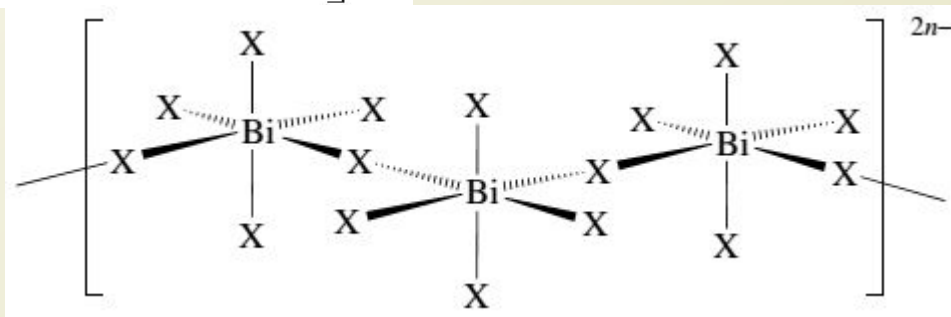
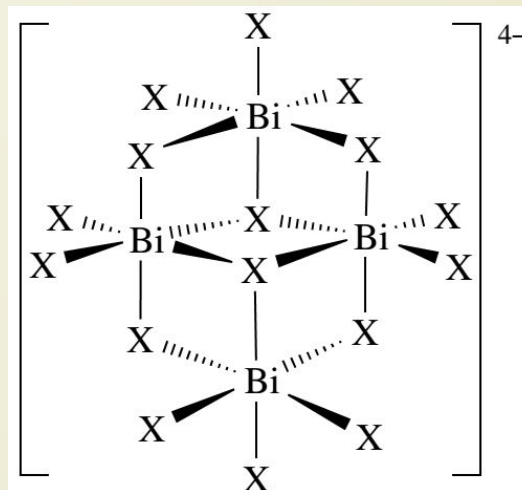
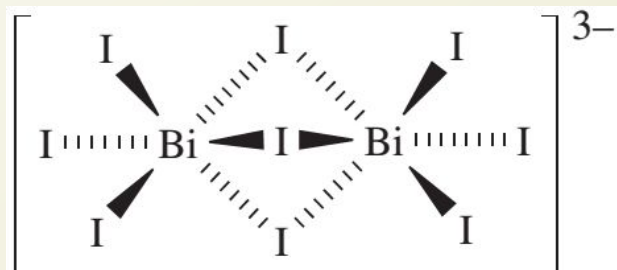
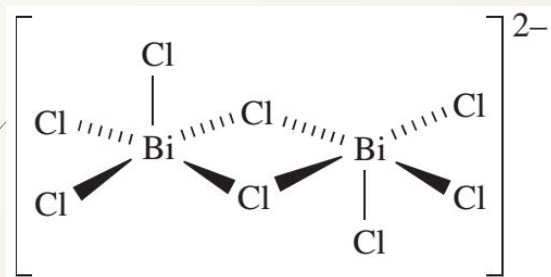
Галогениды висмута

- ▣ **тригалогениды** получают прямым синтезом при повышенных температурах
- ▣ очень чувствительны к влаге
- ▣ применяются для получения металлоорганических соединений висмута
- ▣ из **пентагалогенидов** устойчив только фторид, который получается при фторировании трифторида висмута при 600°C

Свойство	BiF_3	BiCl_3	BiBr_3	BiI_3
$t_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	725	233	219	409
$t_{\text{кип.}}, ^{\circ}\text{C}$	—	441	462	542

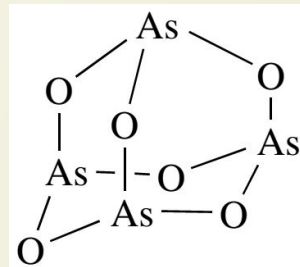
Галогениды висмута

- комплексные ионы обладают мостиковой структурой, иногда полимерной



Оксиды и гидроксиды мышьяка

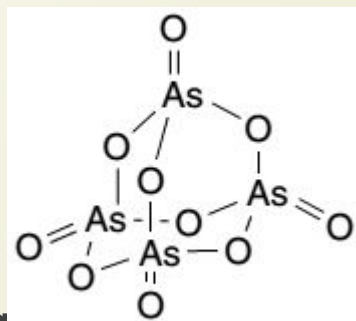
- мышьяк горит на воздухе и в кислороде с образованием **оксида мышьяка (III)**



- при его растворении в воде получается **мышьяковистая кислота** (существует только в растворах)
- при нагревании оксида мышьяка (III) в автоклаве при 260°C и давлении O₂ 5-50 Мпа в течении 14 дней получается смешанный оксид **AsO₂**
- его структура включает бесконечные слои As, координированного с 3-мя или 4-мя атомами O

Оксиды и гидроксиды мышьяка

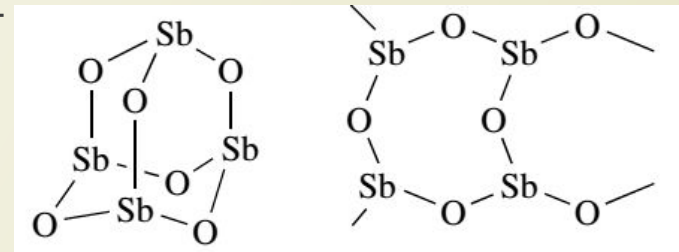
- **оксид мышьяка (V)** получается при осторожной дегидратации мышьяковой кислоты, полученной при окислении мышьяка азотной кислотой



- **мышьяковистая кислота** — очень слабая кислота ($pK_{a1} = 9,2$), образует соли — арсениты
- **мышьяковая кислота** выделяется в виде гидрата
- по силе она сравнима с ортофосфорной ($pK_{a1} = 2,25$), хороший окислитель ($E^{\circ} = 0,599 \text{ В}$)

Оксиды и гидроксиды сурьмы

- **оксид сурьмы (III)** получается при сгорании металла, имеет две модификации: сенармонтит и валентинит



- он нерастворим в воде и разбавленных кислотах, проявляет амфотерные свойства
- растворяясь в щелочах дает **стибаты (антимонаты)**
- **оксид сурьмы (V)** получается при нагревании низшего оксида при высоком давлении или гидролизом пентахлорида сурьмы (с раствором аммиака)

Оксиды и гидроксиды сурьмы

- **оксокислоты сурьмы (III)** не устойчивы, хотя несколько антимонитов было получено
- безводные **антимониты** имеют полимерную структуру
- **оксокислот сурьмы (V)** не известно, как и неизвестен ион SbO_4^{3-}
- все известные **антимонаты** содержат ион $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$
- твердые соли следует рассматривать как смешанные оксиды

Оксиды и гидроксиды висмута

- **оксид висмута (III)** получается при окислении металла кислородом воздуха, обладает ионной проводимостью
- **оксид висмута (V)** получается при нагревании Bi_2O_3 с KClO_3
- это соединение очень нестабильно и не выделено в чистом виде
- **оксокислоты висмута** не получены
- однако известны соли – **висмутаты**, которые лучше рассматривать как смешанные оксиды
- это очень сильные окислители
- **висмутат бария-калия** $\text{K}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{BiO}_{3-x}$ ($x \approx 0,02$) – сверхпроводник (30 К)