МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до самостійної роботи студентів
з дисципліни «Загальна та неорганічна хімія»
до теми «Фосфор, Арсен, Стибій, Бісмут»
за освітнім рівнем бакалавр
для студентів спеціальностей

161 Хімічні технології та інженерія
162 Біотехнологія та біоінженерія
181 Харчові технології
186 Видавництво та поліграфія
226 Фармація, промислова фармація

Дніпро УДХТУ 2019

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до самостійної роботи студентів
з дисципліни «Загальна та неорганічна хімія»
до теми «Фосфор, Арсен, Стибій, Бісмут»
за освітнім рівнем бакалавр
для студентів спеціальностей
161 Хімічні технології та інженерія
162 Біотехнологія та біоінженерія
181 Харчові технології
186 Видавництво та поліграфія
226 Фармація, промислова фармація

Затверджено на засіданні
кафедри неорганічної хімії.
Протокол № 11 від 04.06.2018.

Дніпро УДХТУ 2019

ЗМІСТ

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.

2. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.– техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; – Київ: Вища шк., 2005. –639с.: іл., 83 рис., 80 табл. –с. 635 (22 назви).

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2007. – 743 с.

4. Некрасов, Б.В. Основы общей химии./ Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1974. – 550 с.

5. Карапетянц, М.Х. Неорганическая химия. / М.Х. Карапетянц, С.И. Дракин. – М.: Высш. шк., 1981. – 665 с.

6. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии. / З.Е. Гольбрайх – М.: Химия, 1984. – 256 с.

Питання програми

Фосфор. Алотропні модифікації. Хімічні властивості фосфору. Фосфін та фосфіди, їх добування та властивості. Іон фосфонію, структура та хімічний зв'язок. Солі фосфонію. Оксиди фосфору(III, V). Оксигенвмісні кислоти, добування, будова, властивості. Фосфати, відношення до води. Фосфорні добрива. Галіди фосфору, будова, властивості. Відношення до води. Якісні реакції на PO_4^{3-}.

Арсен, Стибій, Бісмут. Загальна характеристика елементів, находження в природі, добування, алотропія. Ступені окиснення. Сполуки цих елементів з гідрогеном та металами. Реакція Марша. Оксигенвмісні сполуки (оксиди, кислоти). Співставлення цих сполук з властивостями сполук нітрогену та фосфору. Сполуки арсену, стибію та бісмуту катионного та аніонного типу. Сульфіди, галогеніди та тіосолі; добування та хімічні властивості. Якісні реакції на сполуки арсену, стибію та бісмуту.

1 Загальна характеристика. Розповсюдження у природі

Елементи VA групи – N, P, As, Sb, Bi. Усі вони носять загальну назву **пніктогени** (утворено від символів хімічних елементів фосфору P і азоту N) і належать до p-елементів.

Таблиця 1.1

Електронна будова елементів V групи

Елемент	Атомний номер	Електрона конфігурація	Конфігурація зовнішнього шару
Нітроген	7	2.5	$2s^2 2p^5$
Фосфор	15	2.8.5	$3s^2 3p^5$
Арсен	33	2.8.18.5	$4s^2 4p^5$
Стибій	51	2.8.18.18.5	$5s^2 5p^5$
Бісмут	83	2.8.18.32.5	$6s^2 6p^5$

Таблиця 1.2

Деякі історичні відомості про p-елементи V-ої групи

Назва	Символ	Рік відкриття	Походження назви
Фосфор	***P***	1669	Від грец. «*φως-φορος*» *(*світлоносний)
Арсен	***As***	з глибокої давнини	Від грец. «αρσενικόν», що походить від перського زرنيخ (царник) (золотистий).
Стибій	***Sb***	з глибокої давнини	від грец. stibi (назва порошку сурм'яного блиску)
Бісмут	***Bi***	1546	Від ново лат. «bismuth», що походит від нім. «*Wismuth*» *– weiße Masse (*біла маса)

Фосфор досить поширений елемент: вміст його в земній корі становить 0,1%. У вільному стані Фосфор у природі не трапляється. Головним чином він зустрічається у природі у вигляді мінералів, які відносяться до родини апатитів $Ca_9(PO_4)_6 \cdot CaX_2$ ($X = F^-$, Cl^-, OH^-), що є головним компонентом аморфних фосфатних гірських порід.

Арсен, Стибій та Бісмут зустрічаються переважно у вигляді сульфідних мінералів (табл. 1.3).

Бісмут – малопоширений елемент. За відповідним показником цей елемент близький до арґентуму. У природі Бісмут існує у вигляді мінералів, переважно гідротермального походження (табл. 1.3). Ці мінерали як домішки містяться у свинцево-цинкових, мідних, молібденово-кобальтових і олово-вольфрамових рудах. У зв'язку з цим бісмут добувається як побічний продукт переробки поліметалевих руд.

Таблиця 1.3

p-елементи V групи у природі

елемент	Вміст у земні корі, мол.частка %	Найпоширеніші мінерали
P	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$Ca_3(PO_4)_2$ - фосфорит, $Ca_5(PO_4)_3OH$ - гіроксоапатит, $Ca_5(PO_4)_3F$ - фтор апатит
As	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	As_2S_3 - аурипігмент, As_4S_4 - реальгард, $FeAsS$ – арсенопірит, миспікель $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ скородит
Sb	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	Sb_2S_3 - антимоніт, стибит
Bi	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	Bi_2S_3 - бісмутиніт, бісмутовий блиск Bi_2O_3 – бісміт, бісмутова вохра Bi_2Te_2S – тетрадиміт

Колообіг Фосфору

Біогеохімічний цикл Фосфору істотно відрізняється від циклів Карбону та Нітрогену. Джерелом Фосфору є не атмосфера, а земна кора; фосфор не відіграє ролі одного з найголовніших елементів земних оболонок. Але органічні сполуки фосфору мають дуже важливе значення у процесах життєдіяльності всіх рослин і тварин, оскільки входять до складу нуклеїнових кислот, складних білків та є основою біоенергетичних процесів. Джерелом фосфору є літосфера, зокрема гірські породи, які містять фосфор. У процесі вивітрювання гірських порід Фосфор переходить у ґрунтовий розчин і стає доступним для рослин (рис. 1.1).

На суші відбувається інтенсивний колообіг Фосфору в системі ґрунт – рослини – тварини – ґрунт. Редуценти мінералізують органічні сполуки Фосфору у неорганічні форми – фосфати, які знов споживаються коріннями рослин. Фосфати виносяться з річковим стоком, взаємодіють з кальцієм; утворюються фосфорити, поклади яких з часом виходять на поверхню та за допомогою тварин знов включаються до міграційних процесів. Також колообіг Фосфору відбувається і у системі суша – Світовий океан. За підрахунками, щорічно у Світовий океан виноситься $1{,}4 \cdot 10^7$ т Фосфору, а повертається назад на сушу (в основному з продуктами морського промислу) десь приблизно 10Б т.

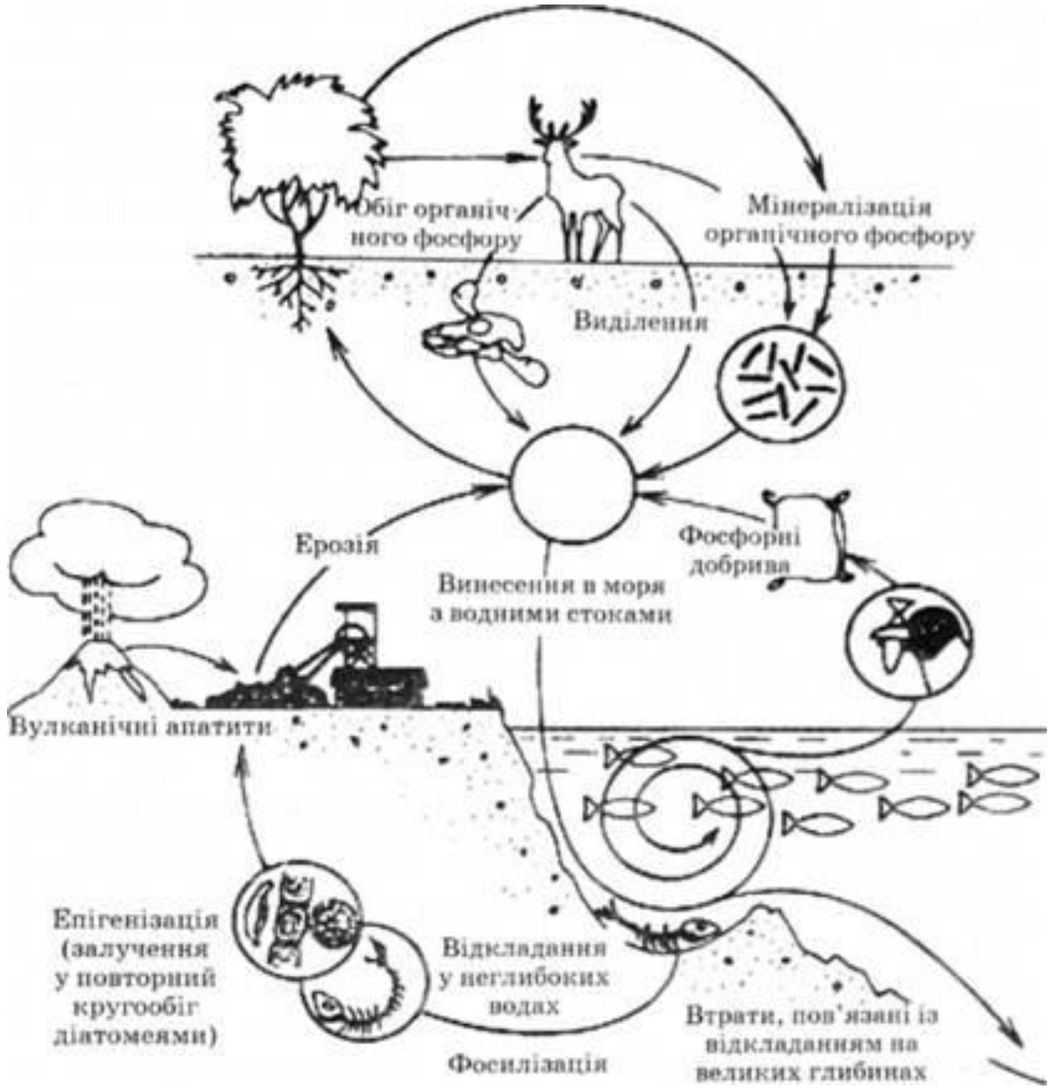


Рис.1.1. Колообіг Фосфору у природі

У природі найчастіше саме нестача Фосфору стримує розвиток біоти. Фосфорні сполуки швидко вимиваються у Світовий океан внаслідок процесів ерозії ґрунту. Багато фосфору виноситься в океан і разом з неочищеними стічними водами. В океані цей Фосфор частково використовується водоростями, а потім споживається морськими консументами і редуцентами. Деяка частина Фосфору може перевідкладатися на суші. Значна частина мінерального фосфору утворює нерозчинні комплекси з ґрунтовими частинками і стає недоступною для продуцентів, а отже, і для інших ланок трофічних ланцюгів.

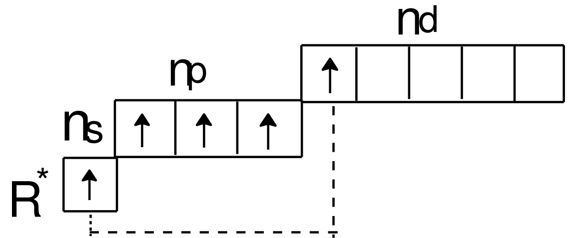
Таблиця 1.4

Деякі властивості p-елементів V групи

Властивості	N	P	As	Sb	Bi
Радіус атома, нм	0,052	0,092	0,1	0,119	0,13
Електронегативність	3,07	2,1	2,2	1,82	1,67
Температура плавлення, ^{0}C	-210	~1000*	817	~630	271

* – дані наведені для чорного фосфору

У збудженому стані всі елементи VA групи мають на зовнішньому шарі 3 неспарених електрони. Отже, вони можуть утворити за обмінним механізмом три ковалентні зв’язки з іншими атомами, а їх валентність в цьому випадку буде дорівнює трьом. У збудженому стані кількість неспарених електронів може збільшуватися до 5 за рахунок розпарювання електронної пари:



Відповідно і валентність в цьому випадку теж буде дорівнювати 5.

2 Способи добування

Отримання фосфору

Сировиною для отримання фосфору та його сполук є фосфорити й апатити. Природні сполуки подрібнюють, змішують з піском і вугіллям, а потім нагрівають в електричних пічках без доступу повітря. За високої температури силіцій(IV) оксид витісняє фосфорний ангідрид з фосфориту й утворює з кальцій оксидом легкоплавкий кальцій силікат:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 \rightarrow 3CaSiO_3 + P_2O_5,$$

а фосфорний ангідрид відновлюється вугіллям до вільного фосфору:

$$P_2O_5 + 5C \rightarrow 2P + 5CO.$$

Додавши обидва рівняння, отримуємо:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \rightarrow 2P + 5CO + 3CaSiO_3.$$

Ця реакція ендотермічна, однак вона супроводжується зростанням ентропії. При конденсації отриманих парів утворюється білий фосфор, який при тривалому нагріванні за 280-340ºC переводять у червоний.

Також відновленню можна піддати інші сполуки Фосфору, наприклад:

$$4HPO_3 + 10C = P_4 + 2H_2O + 10CO.$$

Отримання миш'яку

Для отримання металевого миш'яку на теперішній час найчастіше нагрівають арсенопірит у муфельних печах без доступу повітря. При цьому вивільняється миш'як, пари якого конденсуються і перетворюються на тверду форму в залізних трубках, що йдуть від печей, і в особливих керамічних приймачах:

$$FeAsS_{(тв.)} \rightarrow FeS_{(тв.)} + As_{(газ)}.$$

Залишок в печах потім нагрівають при доступі повітря, і тоді миш'як перетворюється на As_2O_3:

$$4As + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3.$$

Металевий миш'як виходить в досить незначних кількостях, і головна частина арсенвмісних руд переробляється в білий миш'як, тобто в арсен(III) оксид.

Інший спосіб отримання – випал сульфідних руд з подальшим відновненням оксиду вугіллям:

$$2As_2S_3 + 9O_2 \rightarrow 6SO_2\uparrow + 2As_2O_3,$$

$$2As_2O_3 + 3C \rightarrow CO\uparrow + 2As.$$

Для напівпровідників миш'як отримують відновненням воднем з дистильованого $AsCl_3$:

$$2AsCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2As + 6HCl.$$

Отримання сурми

Основний метод отримання сурми – витіснення з стибійвмісних руд:

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS.$$

Однак, це метод придатний лише для доволі чистих руд. Для руд, що містять велику кількість пустої породи, спочатку проводять отримання стибій(III) сульфіду. А далі за великої кількості повітря за методом випалювання-відновнення отримують тетроксид стибію:

$$Sb_2S_3 + 5O_2 \rightarrow Sb_2O_4 + 3SO_2\uparrow.$$

Також випалювання можна проводити за умов помірного доступу повітря, тоді утворюється леткий стибій(III) оксид:

$$2Sb_2S_4 + 9O_2 \rightarrow 2Sb_2O_4 + 6SO_2\uparrow.$$

В подальшому отримані оксиди відновлюються вугіллям:

$$2Sb_2O_4 + 4C \rightarrow 2Sb + 4CO\uparrow,$$

або

$$Sb_2O_4 + 3C \rightarrow 2Sb + 3CO\uparrow.$$

Найчистішу сурму (99,6%) отримують електричним рафінуванням безпосередньо з сульфідних руд.

Отримання бісмуту

Отримання бісмуту засновано на переробці поліметалічних мідних і свинцевих концентратів, бісмутових руд методами пірометалургії та гідрометалургії. Для отримання бісмуту з сульфідних сполук бісмуту, одержаних при попутної переробці мідних концентратів, використовують осаджувальне плавлення зі залізним скрапом і флюсом:

$$Bi_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Bi + 3FeS.$$

У випадку використання окиснених руд, бісмут відновлюють вуглецем під шаром легкоплавкого флюсу:

$$Bi_2O_3 + 3C \xrightarrow{900-1000^\circ \tilde{N}} 2Bi + 3CO\uparrow.$$

Сульфідні руди може бути переведено в оксидні за реакцією:

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 \rightarrow 2Bi_2O_3 + 6SO_2\uparrow.$$

Замість вуглецю може бути використаний натрій сульфіт, який відновлює бісмут(III) оксид:

$$Bi_2O_3 + 4Na_2SO_3 \xrightarrow{800^\circ \tilde{N}} 2Bi + 4Na_2O + SO_2 + 3SO_3.$$

Бісмут(III) сульфід може бути відновлений до бісмуту з допомогою соди або за допомогою натрій гідроксиду за температури 500-600°С. Реакції цих процесів мають наступний вигляд:

$$4Bi_2S_3 + 12Na_2CO_3 \xrightarrow{950^\circ \tilde{N}} 8Bi + 9Na_2S + 3Na_2SO_4 + 12CO_2,$$

$$4Bi_2S_3 + 24NaOH \xrightarrow{900-1000^\circ \tilde{N}} 8Bi + 9Na_2S + 3Na_2SO_4 + 12H_2O.$$

Отримання бісмуту з чорнового свинцю, що утворюється при переробці свинцевих концентратів, полягає у виділенні бісмуту з допомогою магнію або кальцію. При цьому бісмут накопичується у верхніх шарах у вигляді $CaMg_2Bi_2$. Подальше очищення від ***Ca*** і ***Mg*** відбувається при переплаленні під шаром лугу з добавкою окисника ($NaNO_3$). Отриманий продукт піддають електролізу з отриманням шламу, який переплавляють в чорновій бісмут.

3 Будова простих речовини. Алотропні модифікації

Пніктогени в цілому характеризуються як неметали, проте тільки для N, P і As неметалічні властивості є переважаючими. Для сурми й особливо для бісмуту металеві властивості виражені сильніше, ніж неметалеві. У зв’язку з цим Sb і Bi часто відносять до металів. Але, на відміну від типових металів, сурма і бісмут не володіють ковкість, пластичність, а, навпаки, є крихкими речовинами, значно гірше проводять електричний струм.

У низці ***N–P–As–Sb–Bi*** чітко спостерігається зростання металічних ознак простих речовин. Зокрема, у цьому ряді стійкість неметалічних модифікацій зменшується, а металічних – зростає. Фосфор, миш'як та сурма мають декілька алотропних модифікацій, що будуть наведені нижче.

Алотропні модифікації фосфору

Проста речовина фосфор за звичайних умов має декілька стійких алотропічних модифікацій; питання алотропії фосфору складне і до кінця не вирішене. На теперішній час нараховують одинадцять модифікацій простої речовини. Але, зазвичай, виділяють чотири – білий, червоний, чорний і металевий фосфор. Іноді їх ще називають головними алотропними модифікаціями, маючи на увазі, що всі інші є різновидом зазначених чотирьох. За стандартних умов існує тільки три алотропічних модифікації фосфору, а в умовах надвисоких тисків – металева форма. Всі модифікації відрізняються кольором, щільністю та іншим фізичним характеристикам; помітна тенденція до різкого зменшення хімічної активності при переході від білого до металевого фосфору й наростання металевих властивостей (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Фізичні властивості елементарного фосфору

Фосфор	Питома вага, г/см^3	Температура плавлення, ºC	Температура кипіння, ºC	Температура займання, ºC	Температура сублімації, ºC
Білий	1,82-1,88	44,2	275–281	60	–
Червоний	2,3	582	–	250	423
Фіолетовий	2,34	590	–	–	–
Чорний	2,69	1000*	453 (сублімація)	400–490	490
Металічний	3,56–3,83				

*Під тиском 18 тис. атм.

Білий фосфор – це біла речовина, яка через домішки іноді може мати жовтуватий відтінок, тому неочищений білий фосфор зазвичай називають «жовтий фосфор». За зовнішнім виглядом він дуже схожий на очищений віск або парафін, легко ріжеться ножем і деформується від невеликих зусиль. У вузлах кристалічної решітки білого фосфору знаходяться тетраедричні молекули (рис. 3.1), зв'язок між

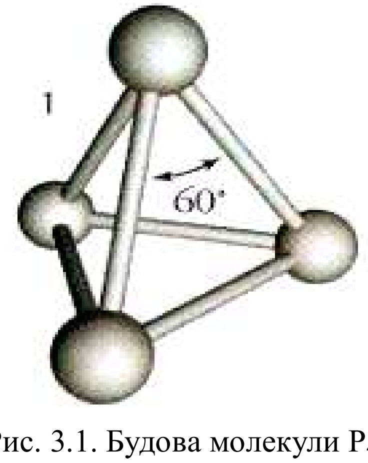


Рис. 3.1. Будова молекули P_4 білого фосфору

атомами Р–Р якої становить 22,1 пм, а валентний кут між ними 60°.

Назва ***червоний фосфор*** відноситься до кількох модифікацій, що відрізняються за густиною і забарвленням: яке може бути від помаранчевого до темно-червоного, і навіть, фіолетового. Червоний фосфор, що утворюється при нагріванні білого до 320°С без доступу повітря, є рентгеноаморфним. При подальшому нагріванні до 560°С він переходить у кристалічний стан за рахунок розриву одного зв'язку Р–Р в тетраедрі P_4 й подальшого зв'язування груп, що залишилися в ланцюзі, кільця і трубки (рис. 3.2). Така полімеризація призводить до зміцнення зв'язку Р–Р, збільшення густини і температури плавлення до 600°С та зменшенню реакційної здатності. Пара над червоним фосфором складається з молекул P_2, довжина зв'язку Р≡Р в яких становить 1,895 Å;

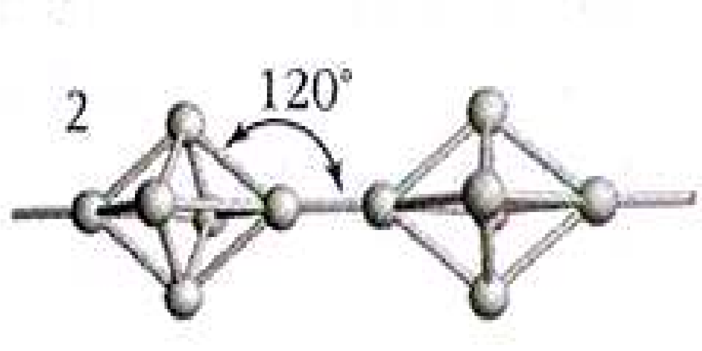


Рис. 3.2. Будова червоного фосфора

Червоний фосфор менш активний, за білий, не розчиняється у води та сірковуглеці, не світиться в темряві, нешкідливий. Під час зберігання на повітрі червоний фосфор у присутності вологи поступово окислюється, утворюючи гігроскопічний оксид, поглинає воду і відволожується («відмокає»), утворюючи в'язку фосфатну кислоту; тому його зберігають у герметичній тарі.

Чорний фосфор – це найбільш термодинамічно стабільна і найменш хімічно активна форма елементарного фосфору. Чорний фосфор чорна речовина з металевим блиском, жирна на дотик і дуже схожа на графіт, і з нерозчинна у воді або органічних розчинниках.

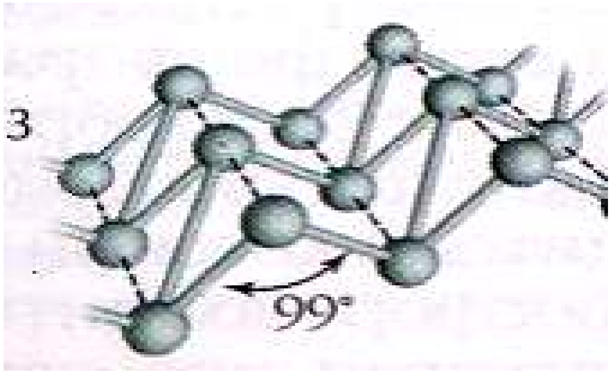


Рис. 3.3. Будова чорного фосфору

Вперше чорний фосфор був отриманий в 1914 р. американським фізиком П. У. Бріджменом з білого фосфору у вигляді чорних блискучих кристалів, з високою щільністю. Для проведення синтезу чорного фосфору Бріджмен застосував тиск в $2 \cdot 10^9$ Па і температуру близько 200°С.

Чорний фосфор має шарувату структуру, у якій кожен атом пов'язаний з трьома іншими. Один шар цієї структури в ідеалізованому вигляді показаний на рис.3.3. Незважаючи на свій незвичайний вигляд, він являє собою лише (гофрований) варіант простої гексагональної сітки; величини двох валентних кутів становлять 102°, а одного –96,5°. Довжина зв’язку Р–Р дорівнює 2,23 А.

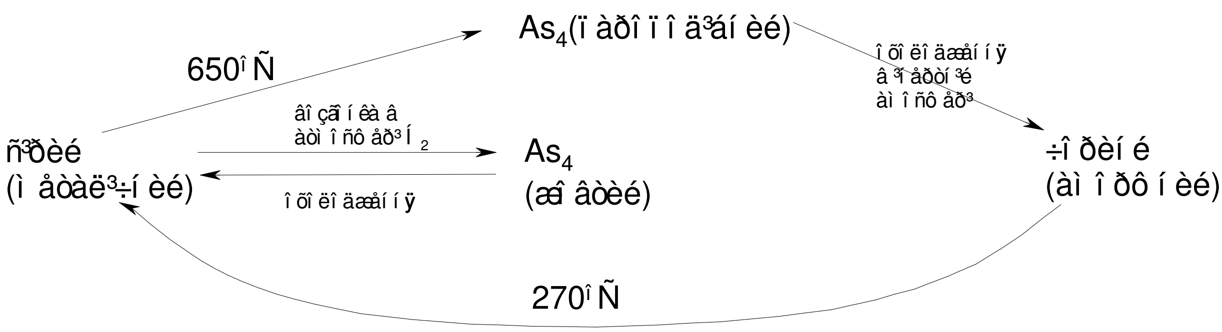
Підпалити чорний фосфор можна, тільки попередньо сильно розжаривши в атмосфері чистого кисню до 400°С. Чорний фосфор проводить електричний струм і має властивості напівпровідника.

При тиску $8{,}3 \cdot 10^{10}$ Па чорний фосфор переходить у нову, ще більш щільну й інертну металеву фазу, а при подальшому підвищенні тиску до $1{,}25 \cdot 10^{11}$ Па – ще більш ущільнюється і набуває кубічну кристалічну решітку. Металевий фосфор дуже добре проводить електричний струм.

Алотропні модифікації миш’яка, сурми, бісмуту

За звичайних умов стійкими є сірий миш’як, сіра сурма та бісмут. Вони мають металічний вигляд та електричну провідність, однак є достатньо крихкими. Ці модифікації ізоморфні та мають шарувату структуру по типу чорного фосфору.

Миш’як у вигляді простої речовини являє собою крихкий напівметал сталевого кольору із зеленуватим відтінком (у сірій алотропній модифікації).



При швидкому охолоджені пари миш’яку, що складаються з молекул As_4, утворюють неметалічну модифікацію – жовтий миш’як (неметалічна модифікація). Ця модифікація за дії світла або нагріванні легко переходить металічну – сірий миш’як.

Сурма у вільному стані утворює сріблясто-білі кристали з металічним блиском, густина 6,68 г/см³. Нагадуючи зовнішнім виглядом метал, кристалічна сурма має більшу крихкістю і меншою тепло- і електропровідністю. На відміну від більшості інших металів, при застиганні розширюється. Sb знижує точки плавлення і кристалізації свинцю, а сам сплав при затвердінні дещо розширюється в об’ємі.

Відомі чотири металевих алотропних модифікацій сурми, існуючих при різному тиску, і три аморфні модифікації: вибухова, чорна і жовта сурма. За молекулярною будовою й властивостями вони наближаються до простих речовин, що утворюють елементи-неметали. Однак, ці модифікації нестійкі. За звичайних умов стабільними є лише металічні форми.

Бісмут – метал сріблясто-білого кольору з рожевим відтінком, який зумовлений наявністю оксидної плівки Плівка переливається різними кольорами від синього до червоного внаслідок інтерференції.

Існує вісім кристалографічних модифікацій бісмуту. При звичайному тиску існує тільки одна ромбоедрична модифікація бісмуту (параметри решітки з періодом а = 0,4746 нм і кутом = 57,23°). Інші алотропні модифікації бісмуту існують при високому тиску. Пари бісмуту за температури 1600-1700°С містять суміш двоатомних молекул Bi_2 й одноатомної пари, що за температури більше 2000°С стає його єдиною складовою. Перехід бісмуту з твердого в рідкий стан супроводжується збільшенням густини з 9,8 г/см^3 до 10,07 г/см^3, яка поступово зменшується з підвищенням температури і становить 9,2 г/см^3 при 900°С. Отже при плавленні бісмут зменшується в об’ємі (як лід), тобто твердий бісмут легше рідкого. Зворотний перехід бісмуту з рідкого у твердий стан супроводжується збільшенням об’єму на 3,3%.

За кімнатної температури бісмут крихкий метал і в зламі має грубозернисту будову, але при температурі 150-250°С виявляє пластичні властивості.

Неметалічна модифікація для бісмуту невідома.

4 Хімічні властивості простих речовин

Всі p-елементи цієї групи легко реагують з галогенами, але не взаємодіють з кислотами-неокисниками. При реакціях з нітратною кислотою утворюються відповідно фосфатна кислота, арсенатна кислота, стибій(III) оксид і бісмут(III) нітрат, що добре ілюструє зростання металічних властивостей у групі.

У реакція з металами та неметалами утворюються фосфіди, арсеніди, тощо.

Фосфор

Фосфор активно реагує з галогенами, киснем, сіркою. При нестачі фосфору утворюються сполуки фосфору(V):

$$\boldsymbol{4P + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_3},$$

$$\boldsymbol{2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3},$$

$$\boldsymbol{2P + 3S \rightarrow P_2S_3},$$

при надлишку –сполуки фосфору(III):

$$\boldsymbol{4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5},$$

$$2P + 5Cl_2 \rightarrow 2PCl_5,$$

$$2P + 5S \rightarrow P_2S_5.$$

З сіркою фосфор взаємодіє при нагріванні. Ця реакція сильно екзотермічна, і нагрівання потрібне тільки для її початку.

При нагріванні фосфор взаємодіє з металами, утворюючи фосфіди:

$$2P + 3Ca \rightarrow Ca_3P_2;$$

Фосфор розчиняється в нітратній кислоті:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO.$$

Миш'як

Проста речовина реагує з галогенами, іншими неметалами, а також з більшістю металів. Утворені при цьому арсеніди можна розглядати як похідні арсіну.

Миш'як у вологому повітрі вкривається оксидною плівкою:

$$4As + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3.$$

За дії кислот-окисників миш'як перетворюється в ортоарсенатну кислоту, наприклад:

$$3As + 5HNO_{3(\text{конц.})} + 2H_2O. \rightarrow 3H_3AsO_4 + 5NO.$$

У лужному середовищі у присутності окисників мишяк перетворюється а арсеніт-іон.

З кислотами-неокисниками As не регує.

Сурма

Здатність витісняти водень з кислот-неокисників у сурми виражена слабко. Однак, у присутності у розчині лігандів, рівновага зміщується в бік утворенням водню:

$$2Sb + 8HCl \rightleftharpoons 2H[SbCl_4] + 3H_2\uparrow.$$

Кислоти-окисники у концентрованому виді активно взаємодіють зі сурмою:

$$6H_2SO_{4\,(\text{конц.})} + 2\,Sb \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O,$$

$$10HNO_{3\,(\text{конц.})} + 2Sb \rightarrow Sb_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O.$$

Сурма активно взаємодіє з неметалами. Так при нагріванні на повітрі мілкоподрібнена сурма згоряє утворюючи Sb_2O_4 й Sb_2O_3. Однак, за звичайної температури сурма не окиснюється киснем.

Металічна сурма реакційноздатна, з іншими металами вона утворює антімоніди NaSb, Na_3Sb, SbSn, тощо. Антімоніди можуть бути розглянуті як солі стібій гідриду SbH_3. За складом та валентним співвідношенням вони ближче до інтерметалічних сполук.

Бісмут

У сухому повітрі за звичайної температури бісмут на повітрі не окиснюється, у вологій атмосфері бісмут поступово вкривається плівкою оксиду. За температури червоного каління (>600°С) окислюється до основного оксиду Bi_2O_3 (жовтого кольору).

При стоплені з сіркою утворює Bi_2S_3. Порошкоподібний бісмут легко реагує з галогенами, зокрема з хлором, переходячи у $BiCl_3$. однак, металічний бісмут не взаємодіє з воднем, карбоном, азотом й силіцієм.

$$2Bi + 5F_2 \rightarrow 2BiF_5;$$

$$2Bi + 3Cl_2 \rightarrow 2BiCl_3.$$

Розчиняється бісмут лише у кислотах-оксиниках, краще за все у нітратній кислоті з утворенням $Bi(NO_3)_3$ й «царській водці» з утворенням $BiCl_3$. З розведеними кислотами й лугами бісмут не реагує.

$$Bi + 4HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO + H_2O;$$

$$Bi + 3HCl + HNO_3 \rightarrow BiCl_3 + NO + 2H_2O;$$

$$2Bi + 6H_2SO_4\ (конц.) \rightarrow Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O;$$

При взаємодії бісмуту з металами утворюється бісмутіди, наприклад, Na_3Bi, Mg_3Bi, тощо При дії на бісмутиди кислот утворюється BiH_3.

5 Сполуки з Гідрогеном та металами

5.1. Загальна характеристика гідридів

З Гідрогеном елементи VA групи утворюють газоподібні сполуки загальної формули EH_3.

Таблиця 5.1.

Властивості гідридів p-елементів V групи

	PH_3	AsH_3	SbH_3
Мольна маса, г/моль	34	47,95	124,77
Довжин звязку, пм	144	152	171
Валентний кут	93,3	92	91
Густина (н.у.) г/л	1,52	3,5	4,6
Температура плавлення, °С	-133,8	-116,92	-94,2
Температура кипіння, °С	-87,42	-62,47	-18,4
Теплота утворення, кДж/моль	5,4	66,4	145
Розчинність у воді	--	$1{,}621^{(-63)}$	$2{,}204^{(-19)}$

Зменшення неметалічних властивостей низки p-елементів V групи виявляється також у сполуках з Гідрогеном. Зі зростанням розмірів електронних хмар в ряду ***N – P – As – Sb – Bi*** полярність та міцність зв'язку Е – Н зменшується. З цієї ж причини незв'язуюча двоелектронна хмара стає просторово менш спрямованою, значення валентного кута наближається до 90° та спостерігається зменшення електронного моменту диполя молекули. Також у цьому ряду спостерігається зменшення ентальпії утворення. Деякі властивості гідридів наведено у таблиці 5.1.

5.2 Фосфін та фосфіди

З Гідрогеном Фосфор не утворює стійких сполук. PH_3 – термодінамічно нестійкий, існує лише внаслідок кінетичного загальмування процесу дисоціації.

Фосфін за звичайних умов − газ з надзвичайно неприємним запахом. Він погано розчиняться у воді та не реагує з нею. За низьких температур утворює твердий кларат $8PH_3{\cdot}46H_2O$. Фосфін практично не має кислотних властивостей та не реагує з NaOH і NH_4OH.

Добути фосфін прямою взаємодією водню й фосфору не можливо. PH_3 можна отримати дією кислот на фосфіди:

$$Ca_3P_2 + 6HCl_{(розв.)} \rightarrow 3CaCl_2 + 2PH_3.$$

В лабораторних умовах фосфін отримують шляхом кипятіння білого фосфору у концентрованому розчині лугу:

$$P_{4\,(тверд.)} + 3NaOH_{(водн.)} + 3H_2O_{(рід.)} \rightarrow 3NaH_2PO_{2\,(водн.)} + PH_{3\,(газ)}.$$

Однак, отриманий у такий спосіб фосфін може самовільно загорятися, внаслідок наявності у ньому нестійкого P_2H_4.

При нагрівання у вакуумі PH_3 розкладається на фосфор і водень. на повітрі в залежності від умов утворює або фосфор(V) оксид або фосфатну кислоту, при цьому виділяється велика кількість тепла:

$$4PH_{3\,(газ)} + 8O_{2\,(газ)} \rightleftharpoons P_2O_{10\,(тв.)} + 6H_2O_{(газ)} \qquad \Delta H^0 = -4456 \text{ кДж};$$

$$PH_{3\,(газ)} + 2O_{2\,(газ)} \rightleftharpoons H_3PO_{4\,(рід.)} \qquad \Delta H^0 = -1270 \text{ кДж}.$$

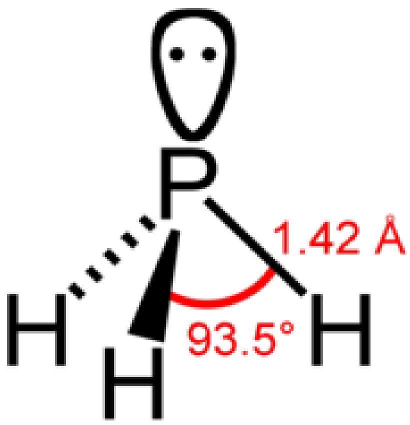


Рис. 5.1. Будова молекули PH_3

Довжина зв'язку Р–Н становить 1,42 Å, а дипольний момент PH_3 – 0,55 Д. Такі значення порівняно з аналогічними значеннями для молекули NH_3 (довжина зв'язку N–H становить 1,014 Å, дипольний момент 1,47 Д) пояснюються відсутністю у фосфіна sp^3-гібридізації валентних електронів, що характерно для аміаку. Валентний кут між зв'язками Р–Н становить 93,5°, тобо близько 90°, що говорить про відсутність sp^3-гібридізації та р-характеристики зв'язків. Отже, неподілена пара електронів ($3s^2$) у Фосфора в PH_3 розташовується на s-орбіталі, має сферичну симетрію. Така будова PH_3 ускладнює утворення донорно-акцепторних зв'язків за участю у якості донора електронів Фосфора. Внаслідок цього у фосфіна погано виражені основні властивості.

Водневий зв'язок між молекулами PH_3 практично не утворюється, тому фосфін характеризується більш низькими температурами плавлення (–133,8°С) й кипіння (–87,42°С) порівняно з аміаком.

Фосфін добре розчиняється у воді, однак з нею практично не взаємодіє.

Фосфін у відсутності води взаємодіє з кислотами з утворенням солей фосфонію:

$$PH_3 + HI \rightarrow PH_4I.$$

Солі фосфонію нестійкі внаслідок того, що у Фосфора слабко виражена здатність до утворення донорно-акцепторних зв'язків. Найбільш стійкими є солі PH_4I й PH_4ClO_4, тобто солі фосфонію найбільш сильних кислот. У цих сполуках зв'язок [PH_4^+] – [аніон кислоти] – найменш міцний, тому катіон PH_4^+ у їх присутності найбільш стійкий.

Однак, й найбільш стійка з солей фосфоній іодид – розкладається внаслідок термолізу вже за 30°С.

Фосфоній іодид також активно розкладається під дією води або лугів:

$$PH_4I + NaOH \rightarrow PH_3 + NaI + H_2O.$$

Фосфін є сильним відновником, окиснюється типовими окисниками H_2SO_4!, I_2, O_2, H_2O_2, HNO_3!, NaClO:

$$4PH_3 + 8O_2 \rightarrow P_4O_{10} + 6H_2O.$$

***P_2H_4* (дифосфін)** – безбарвна рідина з температурою кипіння 60°С, що самозаймається на повітрі. Дифосфін частково утворюється при розкладі фосфідів активних металів. На світлі відбувається самовільний розклад:

$$3P_2H_4 \rightleftharpoons 2PH_3 + P_4H_2 + 2H_2.$$

На відміну від гідразину N_2H_4 (стехіометричний аналог P_2H_4) рідкий дифосфін не виявляє основних властивостей, в наслідок слабких донорних властивостей Фосфору. Домішка P_2H_4 до фосфіну призводить до його самозаймання на повітрі за звичайних умов.

Фосфіди можна розглядати як продукт заміщення Гідрогена у гідридах фосфору на інші елементи. Однак, на практиці фосфіди отримують шляхом безпосередньої взаємодії фосфора з відповідним елементом.

Вирізняють три типи фосфидів:

1. Леткі ковалентні фосфіди – фосфіди елементів-неметалів (H, O, S, Se, Te, тощо).

2. Іонні фосфіди – фосфіди з переважаючим іонним характером зв'язку Р–Е. Їх утворюють лужні, лужно-земельні та рідко-земельні метали (Na_3P, Ca_3P_2, Sr_3P_2, тощо). Ці сполуки розкладаються водою і кислотами-неокисниками з утворенням фосфіну PH_3.

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow.$$

3. Ковалентні полімерні і металоподібні фосфіди. Вони мають складну будову. Фосфіди цього типу нерозчинні у воді, стійкі до дії кислот й лугів. Вони хімічно малоактивні, мають металічний блиск, мають електронну провідність, їх використовують як напівпровідники. Бульшість з них тугоплавкі.

5.3 Сполуки Арсену, Стибію і Бісмуту з Гідрогеном та металами

Миш'як, сурма та бісмут безпосередньо з воднем не реагують. Відповідні сполуки з Гідрогеном отримують дією розведених кислот на арсеніди, стибіди або бісмутіди.

Арсін (AsH_3) – безбарвній газ. Летка ковалентна речовина з молекулярною структурою, одна з найбільш отруйних сполук Арсену (має запах часнику). Погано розчинюється у воді та не реагує з нею. На холоді утворює тверді кларати $8AsH_3{\cdot}46H_2O$. Арсін термічно нестійкий й при нагріванні вище 500°С розкладається, що використовується для хімічного аналізу за так званим методом Марша.

Арсін синтезують дією кислот-неокисників на арсеніди електропозитивних металів, а також відновнення будь-яких сполук Арсену у кислому середовищ, наприклад:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 \rightarrow 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O.$$

Леткість AsH_3 та його здатність легко розкладатися з утворення металічного миш'яку використовується в технології напівповідникових матеріалів.

Арсеніди E_xAs_y за аналогію з іншими бінарними сполуками можуть бути класифіковані на а) леткі з молекулярної решіткою; б) іонні тугоплавкі (сполуки Арсену з лужними та лужно-земельними елементами); в) ковалентні нелеткі полімери; г) металоподібні арсеніди. Тип хімічного зв'язку й відповідно їх властивості визначаються різницею в електронегативності Арсену й елемента.

Стибін (SbH_3) – безколірний газ, розкладається навіть при слабкому нагріванні, погано розчиняється у воді.

На відміну від Нітрогену, Фосфору й Арсену, Бісмут не утворює стабільного гідриду. BiH_3 – найважчій аналог аміаку. Гідрид бісмуту – бісмутин є ендотермічною сполукою. Нестійкий за кімнатної температури, розкладається на бісмут та водень за температури значно нижче 0°C, при цьому прості речовини каталізують розклад BiH_3. BiH_3 є стабільним при температурах нижче −60°C.

$$2BiH_3 \rightarrow 3H_2 + 2Bi, \qquad \Delta H^0 = -278 \text{ кДж/моль}$$

Бісмутин має пірамідальну структуру з кутом H–Bi–H близько 90°.

Газ BiH_3 отримують за реакцією Марша, при цьому BiH_3 швидко розкладається, утворюючи Bi^0. На відміну від As й Sb, бісмутовє дзеркало не розчиняється ні в натрій гіпохлориті ні в амоній полісульфіді.

Бісмутиди є інтерметалічними сполуками між бісмутом та іншими металами.

6 Сполуки Фосфору та елементів підгрупи Арсену у ступені окиснення +3

6.1. Загальна характеристика

У похідних Фосфору(III) в утворенні зв’язків приймають участь три або чотири sp^3-гібридні орбіталі атома Фосфору. Це відповідає пірамідальному або тетраедричному розташуванню зв’язків.

У ступені окиснення +3 атоми Арсену, Стибію та Бісмуту зберігають незв’язуючи електронну пару; мають координаційні числа 3, 4, 5 та 6. Цим координаційним числам відповідають структурні одиниці у вигляді тригональної піраміди, викривленого тетраедра, тетрагональної піраміди, викривленого октаедра відповідно.

Ступінь окиснення +3 у Арсена і його аналогів виявляється у галідах, оксидах і сульфідах. У низці бінарних сполук ***As(III) – Sb(III) – Bi(III)*** кислотні ознаки зменшуються, а основні зростають.

У ряду оксидів $\boldsymbol{P_2O_3 - As_2O_3 - Sb_2O_3 - Bi_2O_3}$ кислотні властивості послаблюються, а основні – зростають.

Оксиди E_2O_3 можна отримати шляхом прямої взаємодії:

$$2E + 3O_2 \rightarrow 2E_2O_3.$$

6.2 Сполуки Фосфору(III)

$\boldsymbol{P_2O_3}$ утворюється за взаємодії фосфора з нестачею кисню. Механізм процесу є ланцюговим, продуктами є димери або більш складні полімерні форми.

Фосфор(III) оксид існує у вигляді декількох модифікацій, що складаються з пірамідальних структурних одиниць (рис. 6.1, а). Зазвичай фосфор(III) оксид має молекулярну гратку, яка утворена молекулами P_4O_6, що складаються з чотирьох пірамід PO_3, сполучених через атоми Оксигену (рис. 6.1, б). Інші модифікації цього оксиду є полімерними сполуками.

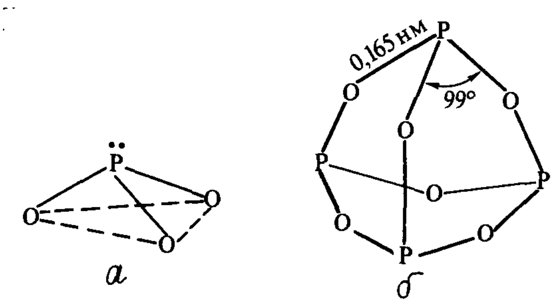


Рис. 6.1 Будова фосфор(III) оксиду: а – структурна одиниця; б – будова молекули P_4O_6.

Одна з поліморфних модифікацій фосфор(III) оксиду має молекулярну гратку, у вузлах якої розташовані димери молекули P_4O_6. Будова молекули, а також структура наведені на рис. 6.2.

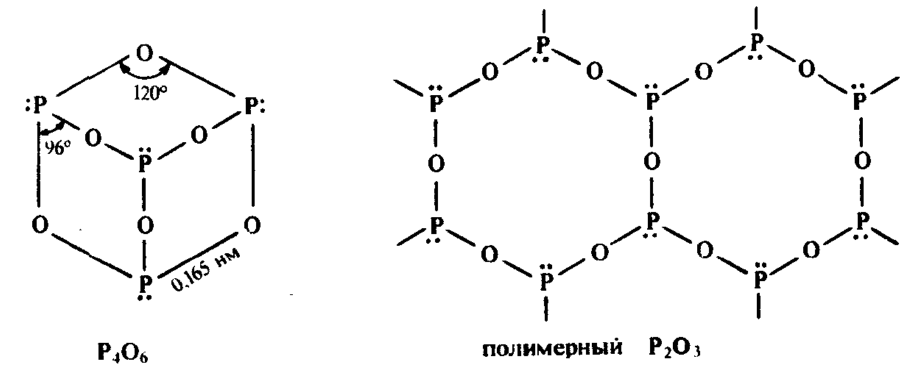


Рис. 6.2 а) площинна будова молекули P_4O_6; б) структура полімерного оксиду P_2O_3.

Молекула складається з чотирьох пірамід [PO_3], що сполучені атомами Оксигену. Модифікація, яка складається з P_4O_6 є легкоплавною. В полімерних структурах, що утворюють тривимірні сітки, також повторюється пірамідальне угрупування [PO_3]. Одна з вершин тетраедра зайнята неподіленою парою електронів, а піраміди сполучені через атом Оксигену. В обох випадках орбіталі атома Фосфору знаходяться у стані sp^3-гібридизації.

За своєю природою P_2O_3 – кислотний оксид. Це доводить його взаємодія з водою та розчинами лугів:

$$P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3;$$

$$P_2O_3 + 4KOH \rightarrow 2K_2HPO_3 + H_2O.$$

6.3 Сполуки Арсену(III), Стибію(III) і Бісмуту(III)

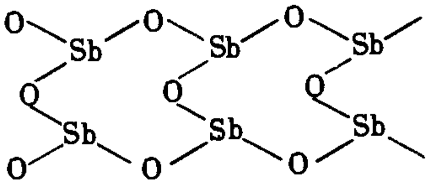
$\boldsymbol{Sb_2O_3}$ отримують окиснення сурми розведеною нітратною кислотою:

$$\boldsymbol{2Sb + 2HNO_{3\,(розв.)} \rightarrow Sb_2O_3 + 2NO + H_2O}.$$

А $\boldsymbol{Bi_2O_3}$ отримують термічним розкладом відповідного нітрату:

$$\boldsymbol{Bi(NO_3)_3 \xrightarrow{t\uparrow} Bi_2O_3 + NO_2 + O_2.}$$

Структура оксидів від арсену(III) до бисмуту(III) значно змінюється. Кристали низькотемпературної модифікації As_2O_3 та Sb_2O_3 подібні за будовою до P_2O_3. У високотемпературних модифікаціях Sb_2O_3 піраміди SbO_3 сполучені в нескінчені подвоєні ланцюги:



Пари As_2O_3 та Sb_2O_3 складаються з молекул As_4O_6 та Sb_4O_6. При діє надлишку кисню на Sb або Sb_2O_3 за 400°C утворюється оксид Sb_2O_4.

Bi_2O_3 має координаційну гратку з викривленною октаєдро-тетраєдричною координацією атомів.

$\boldsymbol{As_2O_3}$ (білий миш'як) – переважно кислотний оксид. Розчиняється у воді й лугах:

$$\boldsymbol{As_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_3},$$

однак на відміну від P_2O_3, арсен(III) оксид взаємодіє з гідрогенгалогенідами:

$$\boldsymbol{As_2O_3 + 8HCl \rightleftharpoons 2H[AsCl_4] + 3H_2O}.$$

При розчинені у воді As_2O_3 утворюється арсенітна кислота , яка існує лише у розчинах. При випарюванні води знову утворюється As_2O_3. Кристалізація As_2O_3 з розчину супроводжується люмінісценцією.

$\boldsymbol{Sb_2O_3}$ практично не розчиняється у воді, однак взаємодіє з лугами та $\boldsymbol{HCl}$:

$$\boldsymbol{Sb_2O_3 + 6KOH \rightleftharpoons 2K_3[Sb(OH)_6]},$$

при цьому утворюється гексагідроксостибат(VI).

$\boldsymbol{Bi_2O_3}$ у воді не розчиняється, з лугами практично не реагує. Однак бісмут(III) оксид легко взаємодіє з кислотами, утворюючи різноманітні солі.

Аналогічним чином змінюються властивості в ряду гідроксидів. $\boldsymbol{As(OH)_3}$ виявляє амфотерні властивості з перевагою кислотних, $\boldsymbol{Sb(OH)_3}$ з перевагою основних.

У вільному стані ***$As(OH)_3$*** не виділений, у водному розчині. У водному розчині існує у вигляді арсенітної кислоти. ***$HAsO_2$*** слабка кислота ($К_д = 6 \cdot 10^{-10}$). У розчинах існує рівновага

$$HAsO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3,$$

яка зсунута вліво.

Ортоарсенітна кислота, на вдміну від H_3PO_3, не містить зв'язку ***As—H*** та має будову $As(OH)_3$.

Арсенітна кислота та її солі є сильними відновниками:

$$HAsO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 2HI.$$

$Sb(OH)_3$ та ***$Bi(OH)_3$*** практично не розчиняються у воді. Їх отримують у вигляді білих осадів ***$E_2O_3{\cdot}nH_2O$*** дією лугів на сполуки E(III):

$$Bi(NO_3)_3 + 3KOH \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3KNO_3;$$

$$Na_3[Sb(OH)_6] + 3HCl \rightarrow Sb(OH)_3 + 3NaCl + 3H_2O.$$

При сплавленні E_2O_3 або $E(OH)_3$ з лугами зазвичай утворюються полімерні мета арсеніти і метастибіти. Утворені метабісмутіти є нестійкими.

Послаблення кислотних ознак виявляється також й у низці сульфідів.

As_2S_3 (жовтий), Sb_2S_3 (помаранчевий), Bi_2S_3 (чорно-бурий) – тверді речовини, що нерозчинні у воді.

Структурною одиницею сульфідів є тригональна піраміда ES_3. Будова As_2S_3 (As_4S_6) аналогічна будові As_2O_3; Sb_2S_3, Bi_2S_3 – являють собою стрічкові полімери.

Зазвичай сульфіди утворюються безпосередньою взаємодією простих речовин або дією H_2S на розчини сполук E(III) у кислому середовищі:

$$2BiCl_3 + 3H_2S \rightleftarrows Bi_2S_3 + 6HCl;$$

$$2Na[As(OH)_4] + 3H_2S + HCl \rightleftarrows 2NaCl + As_2S_3 + 8H_2O.$$

Сульфіди арсена(III) та стибію(III) виявляють переважно кислотний характер. Вони легко взаємодіють з основними сульфідами з утворенням відповідних тіосолей ***MES_2*** або ***M_2ES_3***, наприклад:

$$Sb_2S_3 + Na_2S \rightarrow \underset{\text{натрій метатіостибіт}}{2NaSbS_2}.$$

As_2S_3 і ***Sb_2S_3*** також розчиняються у лугах. ***Bi_2S_3*** кислотних властивостей у розчинах не виявляє, взаємодія з основними сульфідами відбувається лише у розплавах.

Сульфіди E(III) характеризуються невеликим значенням енергії Гіббса утворення, отже доволі легко переходять в оксиди, фториди та хлориди при окиснені O_2, F_2, Cl_2. Наприклад:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 \rightleftarrows 2Sb_2O_3 + 6SO_2.$$

На відміну від $\boldsymbol{As_2S_3}$, сульфіди стибію(III) і бісмуту(III) розчиняються у концентрованій хлоридній кислоті:

$$\boldsymbol{Sb_2S_3 + 8HCl \rightleftarrows 2H[SbCl_4] + 3H_2S.}$$

Тіоарсеніти і тіостибіти в твердому вигляді достатньо стійки сполуки, однак відповідні тіокислоти при отриманні розкладаються:

$$\boldsymbol{2NaAsS_2 + 2HCl \rightarrow 2HAsS_2 + 2NaCl,}$$

$$\boldsymbol{HAsS_2 \rightarrow As_2S_3 + H_2S,}$$

$$\boldsymbol{2NaAsS_2 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + As_2S_3 + H_2S.}$$

7 Сполуки Фосфору(V) та елементів підгрупи Арсену у ступені окиснення +5

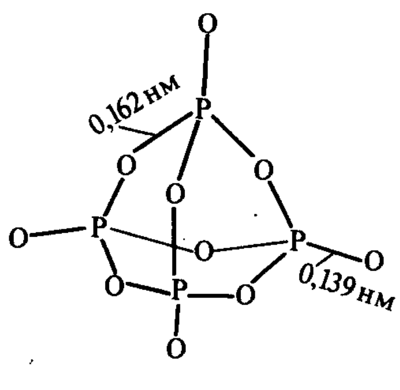
7.1 Фосфор(V) оксид

Фосфорний ангідрид (P_4O_{10}) – білий порошок, дуже гігроскопічний, перевершує за інтенсивністю висушуючої дії практично усі відомі речовини.

Фосфор(V) оксид отримують спалюванням фосфору.

Відомо декілька форм фосфорного ангідриду. α-модифікація складається з окремих молекул P_4O_{10}. Сублімація при 350°C. При нагріванні P_4O_{10} отримують більш щільну полімерну β-модифікацію, що утворена шарами тетраедрів, які містять цикли з 10[PO_4]. При тривалому нагріванні цієї модифікації утворюється ще більш щільна γ-модифікація, що має тривимірну структуру з циклами з 6 тетраедрів (PO_4). Зазвичай формулу фосфорного ангідриду записують $\boldsymbol{P_2O_5}$ оскільки неможливо молекулярний склад різних форм та їх вміст у зразках наданої речовини.

У газоподібному стані фосфор(V) оксид має склад $\boldsymbol{P_2O_{10}}$. Ці молекули складаються з 4 тетраедрів PO_4, кожен з яких пов'язаний з трьома сусідніми через спільний атом Оксигену.



Твердий фосфор(V) оксид має декілька модифікацій, що відрізняються характером розташування тетраедрів (PO_4). При окиснені білого фосфору утворюється літка модифікація $\boldsymbol{P_2O_5}$ з молекулярною кристалічною решіткою, в кутах якої знаходяться молекули $\boldsymbol{P_4O_{10}}$. Активно взаємодіє з водою. Інші модифікації фосфор(V) оксиду є полімерними – утворені нескінченими шарами тетраедрів (PO_4). Вони мають більш високу температуру плавлення та хімічно менш активні.

7.2 Сполуки Арсену(V), Стибію(V) і Бісмуту(V)

За хімічною природою бінарні сполуки Арсену(V) та його аналогів є кислотними.

As_2O_5 – склоподібна речовина, при нагріванні до 500°C розкладається на As_2O_3 та O_2. Арсен(V) оксид є дуже гігроскопічним. При взаємодії з водою утворює $H_3AsO_4{\cdot}0{,}5H_2O$. За структурою й властивостями нагадую фосфор(V) оксид.

H_3AsO_4 – ортоарсенатна кислота – тверда, розчина у воді речовина. Отримують окисненням миш'яку або арсен(III) оксиду нітратною кислотою:

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 4NO.$$

Ортоарсенатна кислота слабша ніж ортофосфатна кислота ($K_{д1} = 6{\cdot}10^{-3}$; $K_{д2} = 2{\cdot}10^{-7}$; $K_{д3} = 3{\cdot}10^{-12}$).

Sb_2O_5 – речовина жовтого кольору, малорозчина у воді.

Утворюється при дії концентрованої нітратної кислоти на сурму у гідратованому вигляді $Sb_2O_5{\cdot}nH_2O$. Стибій(V) оксид розчинний у розчинах лугів:

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O \rightarrow 2K[Sb(OH)_6].$$

Однак, відповідна натрієва сіль малорозчина у воді, її утворення є якісною реакцією на іони Na^+.

У кислому середовищі Sb_2O_5 є сильним окисником.

Bi_2O_5 – речовина червоно-коричневого кольору. Отримують взаємодією Bi_2O_3 з O_3. Нестійка сполука, що інтенсивно розкладається на бісмут(III) оксид й кисень за 100°C.

Бісмутатні кислоти у вільному стані не виділені.

Сполуки бісмуту(V) є сильними окисниками, наприклад:

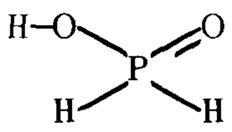
$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 14HNO_3 \rightarrow 5Bi(NO_3)_3 + 2NaMnO_4 + 3NaNO_3 + 7H_2O.$$

8 Оксигенвмісні кислоти Фосфору

Фосфор утворює цілу низку оксигенвмісних кислот (оксокислот). Кислоти Фосфору можуть бути одноосновними (однопротонними) або багато основними (багатопротонними). Окрім того, Фосфор утворює полімерні оксикислоти, які можуть мати ациклічну або циклічну будову.

Одноосновна ***гіпофосфітна кислота H_3PO_2*** відноситься до сильних кислот:

$$\boldsymbol{H_3PO_2 \rightarrow H^+ + H_2PO_2^-} \qquad К_д = 8{,}5\cdot10^{-2}.$$

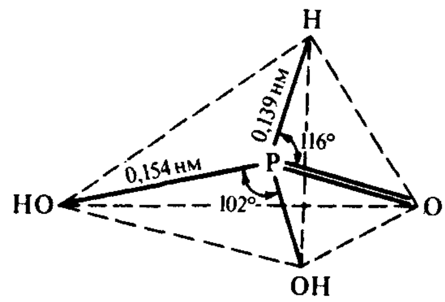


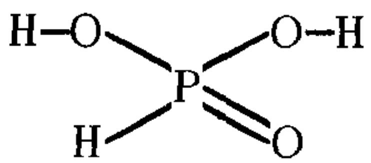
Гіпофосфіти зазвичай добре розчиняються у воді. Гіпофосфітна кислота та її солі є енергійними відновниками, які відновлюють солі деяких металів до вільного стану:

$$\boldsymbol{Ni^{2+} + H_2PO_2^- + 2H_2O \rightarrow 2Ni + PO_4^{3-} + 6H^+.}$$

Також за допомогою таких реакції отримують міцні металеві покриття.

Фосфітна кислота H_3PO_3 являє собою безкольорові легкоплавкі кристали ($t_{плавл.}$ = 74°C)., що добре розчиняються у воді. За хімічною будовою являє собою викривлений тетраедр, в центрі якого знаходиться атом Фосфору з sp^3-гібридними орбіталями, а вершини зайняті двома гідроксогрупами.й атомами Оксигену та Гідрогену.



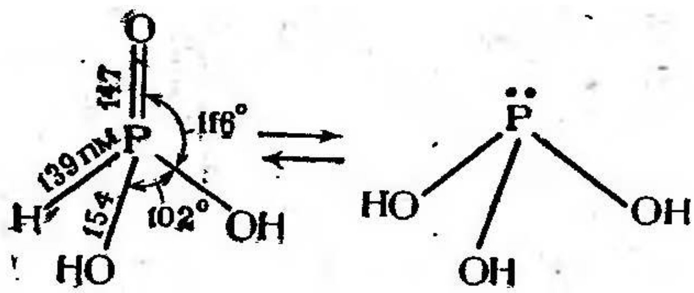


Атом Гідрогену безпосередньо зв’язаний з Фосфором нездатний до заміщення, тому H_3PO_3 є двоосновною кислотою. У зв’язку з цим фосфітну кислоту записують як: $H_2[HPO_3]$. За стандартних умов це кристалічна речовина H_3PO_3 є кислотою середньої сили:

$$\boldsymbol{H_3PO_3 \rightarrow H^+ + H_2PO_3^-} \qquad К_{д1} = 8\cdot10^{-3}$$

$$\boldsymbol{H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}} \qquad К_{д2} = 2{,}6\cdot10^{-7}$$

Для ортофосфітної кислоти можливе існування двох таутамерних форм, що знаходяться у рівновазі:



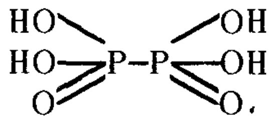
яке у водних розчинах практично повністю зміщене ліворуч.

Ортофосфітна кислота утворюється за взаємодії P_4O_6 з холодною водою або при гідролізі фосфор(III) галогені дів:

$$\boldsymbol{PHal_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_3PO_3 + 3HHal.}$$

При повільному окиснені білого фосфору у вологому повітрі разом з $\boldsymbol{P_2O_5}$, $\boldsymbol{P_2O_3}$ та іншими фосфоровмісними кислотами утворюється кислота $\boldsymbol{H_4P_2O_6}$, у якій формальна ступінь окиснення Фосфора становить «+4».

У її структурі атоми Фосфору пов'язані один з одним безпосередньо на відміну від полі фосфатних кислот:



$\boldsymbol{H_4P_2O_6}$ є кислотою середньої сили, усі атоми Гідрогена можуть заміщуватися на метал. При нагріванні водних розчинів кислота розкладається, приєднуючи воду:

$$\boldsymbol{H_4P_2O_6 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4;}$$

Розчини цієї кислоти – гіпофосфати – стійки у воді. Натрієву сіль цієї кислоти ($\boldsymbol{Na_2H_2P_2O_6}$) отримують дією концентрованого лугу, що містить H_2O_2, на червоний фосфор. Ангідрид цієї кислоти не відомий.

Ортофосфатна кислота $\boldsymbol{H_3PO_4}$ являє собою тверду речовину з температурою плавлення +42°C. H_3PO_4 не виявляє окисних властивостей нижче температур 350-400°C. Зі збільшенням температури фосфатна кислота бурхливо взаємодіє з металами, що відновнюють її.

Ортофосфатну кислоту отримують у великих кількостях, зазвичай у вигляді 85%-ої сироподібної рідини, за прямою реакцією основних фосфатних мінералів з сульфатною кислотою, наприклад з фосфорита:

$$\boldsymbol{Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4,}$$

або за взаємодії з водою фосфор(V) оксиду, який було попередньої отримано випалювання фосфору:

$$\boldsymbol{P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4.}$$

Дифосфатна кислота ($H_4P_2O_7$) – це безбарвні кристали з температурою плавлення 61°C. Будова молекули показана на рис. 8.1. $H_4P_2O_7$ добре розчиняється у воді, вона сильніша, ніж H_3PO_4 ($К_{Д1} = 3 \cdot 10^{-2}$; $К_{Д2} = 4 \cdot 10^{-3}$; $К_{Д3} = 2 \cdot 10^{-7}$; $К_{Д4} = 5 \cdot 10^{-10}$). Для $H_4P_2O_7$ відомі кислі ($Na_2H_2P_2O_7$) і середні ($Na_4P_2O_7$) солі. Кислі солі дифосфатної кислоти розчиняються у воді, середні — малорозчинні.

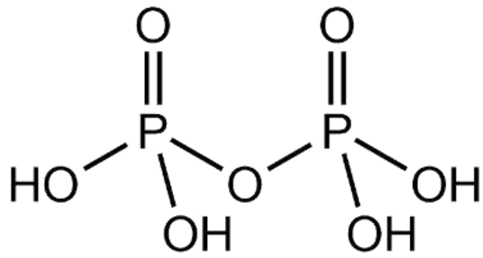


Рис.8.1 Схема будови молекули $H_4P_2O_7$

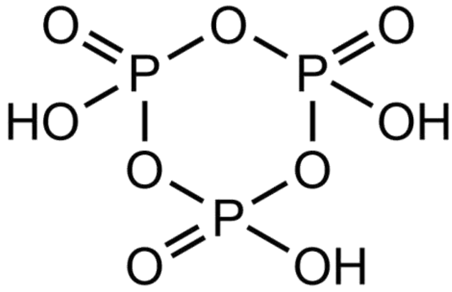


Рис.8.2 Схема будови молекули $(HPO_3)_3$

Поліметафосфатні кислоти $(HPO_3)_n$ де $n > 3$, циклічні. На рис.8.2 зображено схему будови молекули триметафосфатної кислоти. Часто склад поліметафосфатних кислот виражають простішою формулою HPO_3. Ці кислоти подібні до скла, добре розчиняються у воді, належать до кислот середньої сили. Поліметафосфатні кислоти отруйні, їхні солі називаються метафосфатами. Всі поліфосфатні кислоти та їхні солі під дією води та внаслідок нагрівання здатні переходити в ортофосфатну кислоту або в ортофосфати..

9 Використання

Фосфоровмісні сполуки

Червоний фосфор застосовується у виробництві сірників; вибухових речовин; а також у якості газопоглинача у виробництві ламп. Білий фосфор – для виробництва напівпровідникових матеріалів.

Фосфати входять до складу миючих засобів, їх застосовують для усунення жорсткості води, так званий "фосфатний метод". Також вони застосовуються в якості уповільнювачів горіння.

Фосфати використовують як мінеральні добрива. Найважливішими є:

– простий суперфосфат $CaSO_4 \cdot Ca(H_2PO_4)_2$;

– подвійний суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$;

– преципітат $CaHPO_4$ (завдяки поганій розчинності у воді преципітат вносять переважно в кислі ґрунти;

– амофоси – $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2(HPO_4)_2$;

– нітрофоска – потрійне добриво, що містить азот, фосфор та калій.

Миш'як і сполуки Арсену

Миш'як знаходить обмежене застосування в вигляді домішок до сплавів і напівпровідникових матеріалів. Миш'як особливої чистоти використовують для синтезу напівпровідникових сполук. Елементарний миш'як використовується головним чином в якості добавки (близько 0,3%) до свинцю при виробленні дробу. Добавка ця підвищує твердість металу і надає йому здатність застигати у вигляді крапель строго сферичної форми.

As_2O_3 використовують, як консервуючий засіб при виробленні хутрів і шкір, у виробництві оптичних стекол, як інсектицид, в аналітичній хімії, як лікарський засіб.

As_2O_5 застосовують як гербіцид, антисептик для просочення деревини. Оксиди арсену входять до складу утворених на поверхні напівпровідникових сполук (GaAs, InAs та ін.) тонких оксидних плівок, що визначають електрофізичні параметри інтегральних пристроїв на основі цих напівпровідників.

Сурма і сполуки Стибію

Сурма входить до складу майже 200 сплавів. Додавання в сплав сурми збільшує його твердість. Досить часто застосовуються сплави зі свинцем, оловом, міддю і бісмутом для отримання легкоплавких, але твердих, зносо- і корозійностійкі сплавів для виробництва підшипників, друкарських шрифтів, труб для перекачування агресивних рідин (твердий свинець), куль і шрапнелі.

Стибій(III) оксид відрізняється високою термостійкістю, тому входить до складу жаростійких фарб і емалей, стекол, кераміки, тканин, антипіренів. Фарба на його основі використовується для фарбування кораблів, в тому числі їх підводної частини. Sb_2O_3 використовується для отримання Sb високої чистоти для металургії та виробництва напівпровідників.

Сульфіди стибію(III) та стибію(V) використовуються в піротехніці, у виробництві трасуючих куль, в складі сірникових головок, для вулканізації каучуку, в складі особливо еластичною і термостійкої гуми для медичних виробів (гума червоних відтінків).

Стибій(III) хлорид застосовується у хімічній промисловості для одержання сурми високої чистоти, в органічному синтезі, для отримання рідкого неводного розчинника. Використовується в аналітичній хімії; в текстильній промисловості в якості протрави.

Крім того, сурма застосовується в люмінесцентних лампах; в лікарських препаратах; як джерело γ-випромінювання і нейтронів, в безсвинцевому припої.

Бісмут і сполуки Бісмуту

Основне застосування бісмуту – використання в якості компонента легкоплавких сплавів. Бісмут входить, наприклад, у відомий сплав Вуда, температура плавлення якого нижче температури кипіння води, в багато інших сплави, що використовуються, наприклад, при виготовленні легкоплавких запобіжників. Сплави бісмуту і марганцю характеризуються феромагнітними властивостями, і тому йдуть на виготовлення потужних постійних магнітів.

Невеликі добавки бісмуту (0,003%-0,01%), в стали і в сплави на основі алюмінію покращує пластичні властивості металу, різко спрощує його обробку.

Деяке значення бісмут має в ядерній технології при отриманні полонію – важливого елемента радіоізотопної промисловості. Сполуки Бісмуту, особливо Bi_2O_3, у фармацевтичній промисловості, застосовують в скловарінні й кераміці, тощо.

10 Завдання та задачі для підготовки

1. Напишіть електронну формулу атома Фосфору і електронно-графічну схему його валентних електронів у нормальному і збудженому станах. Чому дорівнює ступені окислення і координаційні числа Фосфору? Порівняйте з Нітрогеном і поясніть причину подібності та відмінності.
2. Напишіть рівняння реакції одержання білого фосфору у промисловості. Обчисліть його ентальпію, ентропію та енергію Гіббса за стандартних умов. Поясніть, чому цей процес, неможливий за звичайних умов, можливий при 1500ºС.
3. Опишіть електронну і геометричну будову молекули PH_3, вкажіть довжину і енергію зв’язків, проведіть порівняння з молекулою аміаку. Чому валентний кут у молекулі фосфіну (92º) менше, ніж у молекулі аміаку (107,5º)?
4. Як змінюються відновні властивості в ряду: фосфін – арсин – стибін – бісмутин? Дайте пояснення. Наведіть приклади.
5. Опишіть основно-кислотні властивості фосфіну у порівнянні з аміаком. Напишіть рівняння реакцій PH_3 з хлоридною, бромідною, іодидиною і розведеною сульфатною кислотами, назви продуктів. Поясніть, чому PH_3, на відміну від NH_3, не утворює солей фосфонію з нітратною та хлоратною кислотами?
6. Безводна фосфітна кислота за 250ºС диспропорціонує, а при нагріванні її водних розчинів виділяється водень. Напишіть рівняння цих реакцій і структурну формулу кислоти, опишіть її властивості.
7. Кислоти H_3PO_2 і H_3PO_3 використовуються для відновлення металів з розчинів солей та нанесення металевих покриттів на неметалеві поверхні, коли не можна застосувати електроліз. Які метали можна відновлювати цими кислотами?
8. Чи можна окислити фосфористу кислоту:

а) йодом?

б) арґентум(I) нітратом?

Напишіть рівняння. Відповідь обґрунтуйте за допомогою окисно-відновних потенціалів.

9. Які найпростіша і справжня формули метафосфатної кислоти, яка будова її молекул? За яких умов метафосфатна, дифосфатна (пірофосфатна) і ортофосфатна кислоти перетворюються одна у іншу за схемою: $H_3PO_4 – H_4P_2O_7 – HPO_3$?
10. На прикладі PCl_3, PCl_5 і $POCl_3$ опишіть утворення хімічних зв'язків у молекулах галогенідів і оксогалогенідов фосфору і покажіть їх просторову будову. Напишіть рівняння гідролізу цих сполук.
11. Чому фосфорний ангідрид вважається найбільш ефективним осушувачем? Чи можна з його допомогою осушувати повітря, азот, кисень, водень, CO, CO_2, SO_2, HCl, NO, NH_3?
12. Як можна добути As, Sb, Bi з природних сполук? Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються при добуванні арсену з оксиду арсену (III) та арсенопириту (FeAsS), бісмуту з бісмутину – бісмут (III) сульфіду.
13. Чи можна окиснити фосфитну кислоту за допомогою аргентум(I) нітрату або кадмій нітрату? Напишіть рівняння і оцініть можливість перебігу реакцій за стандартних умов.
14. Як змінюється хімічна природа простих речовин в ряду фосфор – арсен – стибій – бісмут? Який характер зміни температури плавлення стійких модІфікацій в цьому ряду й чим це можна пояснити?
15. Як змінюється термічна стійкість сполук: фосфін – арсин – стибін – бісмутин? Дайте пояснення. Напишіть рівняння реакції добуття та термічного розкладу арсину. Де використовується ця реакція?
16. Яке середовище у розчині солі стибію(III)? Чому середовище не нейтральне? Напишіть рівняння гідролізу. Чому утворюється осад? Який його склад? Як можна його розчинити? Дати пояснення.
17. Що відбудеться, якщо фосфор(V) хлорид розчинити у воді? Які солі утворюються при нейтралізації одержаного розчину?
18. Напишіть рівняння реакцій миш'яку, сурми і бісмуту з концентрованою сульфатною кислотою. Поясніть, чому вони не взаємодіють з хлоридною і розбавленою сульфатною кислотами.
19. Де використовується реакція Марша? Опишіть її. Як розпізнати миш'якове та сурм'яне дзеркало? Напишіть рівняння.
20. Як змінюються основно-кислотні властивості у низці однотипних сполук: $As_2O_3 – Sb_2O_3 – Bi_2O_3$? Як можна очистити бісмут(III) оксид від домішки Sb_2O_3? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

$As_2O_3 + HCl \rightarrow$	$As_2O_3 + NaOH \rightarrow$
$Sb_2O_3 + HCl \rightarrow$	$Sb_2O_3 + NaOH \rightarrow$
$Bi_2O_3 + HCl \rightarrow$	$Bi_2O_3 + NaOH \rightarrow$

21. Наведіть приклади сполук арсену(III) катионного та аніонного типу. Які комплексні сполуки можна добути, якщо до розчину арсен(III) хлориду додати хлороводень?
22. Поясніть, чому у літературі зустрічається п'ять формул арсен(III) гідроксиду: $As(OH)_3$, H_3AsO_3, $HAsO_2$, $AsO(OH)$, $H[As(OH)_4]$?
23. Арсен, стибій і бісмут утворюють сульфіди As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Bi_2S_3. Які з них взаємодіють з сульфідами лужних металів і амонію? Чому не існує бісмут(V) сульфід? Відповідь ілюструйте рівняннями реакцій.
24. Як можна розділити сульфіди стибію(III) та бісмуту(III)? Напишіть рівняння.
25. Сульфіди стибію(III) і бісмуту(III) взаємодіють з концентрованою хлоридною кислотою з утворенням комплексних кислот $HECl_4$. Напишіть рівняння реакцій. Чому така реакція неможлива для As_2S_3?
26. При розведенні водою концентрованого розчину стибій(III) хлориду розчин стає мутним, а при додаванні концентрованої хлоридної кислоти він знову стає прозорим. Поясніть це явище, напишіть рівняння реакцій.
27. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких отримують стибій(V) оксид, і його взаємодії з розчином і розплавом лугу. Чи взаємодіє цей оксид з водою? Яка речовина у хімії ототожнюється зі стибатною кислотою, які солі відповідають цій кислоті?
28. Бісмут(V) оксид утворюється при взаємодії Bi_2O_3 з озоном. За нагрівання він розкладається з виділенням кисню, а при взаємодії з Bi_2O_3 утворює подвійний оксид. Напишіть рівняння цих реакцій і поясніть причину утворення подвійного оксиду.
29. Які з перелічених пар речовин реагують з утворенням солей: CaO і P_2O_5; Sb і Cl_2; P і Cl_2; Bi_2O_3 і KOH; H_3PO_3 і KOH.

Напишіть рівняння, назвіть сполуки.

Напишіть емпіричні формули та зобразьте графічні формули сполук. Які процеси відбуваються при розчиненні їх у воді?

1. Ортофосфатна кислота, магній фосфід.
2. Гіпофосфітна кислота, натрій метабісмутат.
3. Метафосфатна кислота, кальцій ортоарсенат.
4. Стибін, гіпофосфітна кислота.
5. Ортофосфітна кислота, аргентум(I) метаарсенат.

6. Пірофосфатна кислота, бісмут(III) хлорид.
7. Кальцій арсенід, метастибатна кислота.
8. Барій гіпофосфіт, стибій(III) гідроксохлорид.
9. Натрій дигідрофосфіт, алюміній фосфід.
10. Ферум(II) гідрогенортофосфат, арсин.
11. Барій дигідрофосфат, бісмут(III) нітрат.
12. Фосфоній іодид, кальцій дигідрогенортофосфат.
13. Амоній гідроортофосфат, натрій ортоарсеніт.
14. Натрій сульфідоарсеніт, ортостибатна кислота.
15. Стибій(III) нітрат, калій дигідрофосфат.

У пунктах 1-68 запишіть рівняння в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:

1. $P + Ba(OH)_2 + H_2O \rightarrow$
2. $P + HNO_3 + H_2O \rightarrow$
3. $AsCl_3+I_2+H_2O \rightarrow$
4. $Ca_3(PO_4)_2 + C + SiO_2 \rightarrow$
5. $BiCl_3+Cl_2+NaOH \rightarrow$
6. $H_3PO_2 + FeCl_3 + HCl \rightarrow$
7. $Sb(OH)_3+KOH \rightarrow$
8. $H_3PO_2 + HNO_3 \rightarrow$
9. $As + NaClO + NaOH \rightarrow$
10. $H_3PO_2 + I_2 + H_2O \rightarrow$
11. $Mg_3Sb_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
12. $NaH_2PO_2 + NiCl_2 + H_2O \rightarrow$
13. $Mg_3P_4 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
14. $H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow$
15. $HgCl_2 + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow$
16. $H_3PO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
17. $PH_3 + HI \rightarrow$
18. $SbCl_3 + HCl + Zn \rightarrow$
19. $PH_3+ HClO \rightarrow$
20. $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
21. $PH_3 + Cl_2 \rightarrow$
22. $PH_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
23. $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
24. $PH_4I + HClO_3 \rightarrow HIO_3 +\ldots$
25. $PH_4Cl + HClO_3 \rightarrow Cl_2 +\ldots$
26. $PH_3 + H_2O \rightarrow$
27. $PH_3 + HCl \rightarrow$
28. $P_2H_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
29. $PH_3 + O_2 \rightarrow$
30. $PH_3 + HNO_3 \rightarrow$
31. $As + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
32. $AsCl_3+I_2+H_2O \rightarrow$
33. $AsCl_5 + KCl \rightarrow$
34. $As_2S_3 + HNO_3$ (конц.) $\rightarrow$
35. $As_2S_5 + Na_2S \rightarrow$
36. $As_2O_3+ HNO_3 \rightarrow$
37. $HAsO_2 + HCl \rightarrow$
38. $Bi + NaClO + H_2O \rightarrow$
39. $Na_3AsO_{4(р)} + H_2S_{(р)} + HCl_{(р)} \rightarrow As_2S_5$
40. $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
41. $As + KClO_3 + KOH \rightarrow$
42. $Mg_3Sb_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
43. $Sb + Br_2 + NaOH \rightarrow$
44. $Sb + NaMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
45. $HAsO_2 + HCl \rightarrow$
46. $BiF_5 + KF \rightarrow$
47. $Bi(NO_3)_3 + Na_2[Sn(OH)_4] + NaOH \rightarrow$
48. $Bi + O_2 + H_2O \rightarrow$

49. $SbH_3 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
50. $Mg_2As_3 + HClO_3 + H_2O \rightarrow$
51. $Ca_2Sb_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow$
52. $NaBiO_3 + HCl$(конц)
53. $NaBiO_3 + MnSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
54. $NaBiO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$
55. $SnCl_2 + NaBiO_3 + HCl \rightarrow$
56. $Na_3AsO_4 + SnCl_2 + HCl \rightarrow$
57. $NaBiO_3 + HBr \rightarrow$
58. . $AsCl5 + NaOH \rightarrow$
59. $Bi(NO_3)_3 + Zn \rightarrow$
60. $Bi(NO_3)_3 + Na_2SO_3 + NaOH \rightarrow$
61. $As_2S_5 + (NH_4)_2S \rightarrow$
62. $As_2S_3 + KOH \rightarrow$
63. $Sb_2S_3 + Na_2S \rightarrow$
64. $Sb_2S_5 + (NH_4)_2S \rightarrow$
65. $As_2S_3 + O_2 + H_2O \rightarrow$
66. $As_2S_3 + H_2O_2 + NH_3 \rightarrow$
67. $SbCl_3 + NaOH_{\text{(надлишок)}} \rightarrow$
68. $Na_3AsS_3 + HCl \rightarrow$

У пунктах 1-7 напишіть рівняння і оцініть можливість перебігу реакцій за стандартних умов.

1. $MnO_4^- + PH_3 + H^+ \rightarrow$
2. $As_2O_3 + Zn + HCl \rightarrow$
3. $BiO_3^- + Mn^{2+} + H^+ \rightarrow$
4. $As_2O_3^+ + Zn + HCl \rightarrow$
5. $MnO_4^- + PH_3 + H^+ \rightarrow$
6. $SbS_3 + S^{2-} \rightarrow$
7. $BiO_3^- + Mn^{2+} + H^+ \rightarrow$

У пунктах 1-20 здійсніть перетворення та запишіть рівняння в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:

1. $P_4 \rightarrow PCl_3 \rightarrow H_3PO_3 \rightarrow NaH_2PO_3 \rightarrow Na_2HPO_3$;
2. $H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow KH_2PO_4 \xrightarrow{\text{+магнезіальна суміш}} ?$;
3. $Sb \rightarrow SbCl_3 \rightarrow SbOCl \rightarrow Sb_2S_3$;
4. $Bi \rightarrow BiCl_3 \rightarrow NaBiO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3$;
5. Червоний фосфор → кальцій фосфід → фосфін → ортофосфатна кислота;
6. Гіпофосфітна кислота → ортофосфатна кислота → кальцій дигідроген-ортофосфат → кальцій гідрогенортофосфат;
7. Фосфорит → фосфор → ортофосфатна кислота → кальцій гідрогенфосфат → кальцій пірофосфат;
8. Фосфор(III) хлорид → фосфор(V) хлорид → ортофосфатна кислота → натрій дигідрофосфат → натрій метафосфат;
9. Магній арсенід → арсин → арсен → ортоарсенатна кислота;
10. Сурма → стибій(III) оксид→метастибіт натрію → гексааквастибій(III) хлорид;

11. Миш'як → ортоарсенатна кислота → арсин → арсен(III) оксид;
12. Арсенопирит → арсен → ортоарсенатна кислота → аргентум(I) арсенат;
13. Арсен → арсен(III) оксид → арсен(III) хлорид → арсен(III) сульфід → → натрій тіоарсеніт;
14. Sb → стибій(III) хлорид → стибіл хлорид → стибій(III) сульфід → гідроген тетрахлоростибат(III);
15. стибій(III) оксид→ натрій гексагідроксостибат(III) →стибій(III) хлорид;
16. Стибій(III) сульфід → стибій(III) оксид → сурма →стибій(III) нітрат → → стибіл нітрат;
17. Гексааквастибій(III) хлорид → стибій(III) гідроксид → натрій гексагідро-ксостибат(III).
18. Бісмутин → бісмут(III) нітрат → натрій метабісмутат → бісмут(III) хлорид;
19. Бісмут(III) хлорид → бісмут → бісмут(III) нітрат → бісмутил нітрат;
20. Бісмут(III) нітрат → натрій метабісмутат → бісмут(III) хлорид → бісмут.

Розрахункові задачі

1. При 800°С густина пари фосфору відносно повітря дорівнює 4,27, при 1500°С вона зменшується у два рази. Скільки атомів містять молекули фосфору у цих випадках? Який процес відбувається в інтервалі цих температур?
2. Який об'єм газоподібної сполуки Фосфору утворюється за взаємодії 15,5 г фосфору з концентрованим розчином натрій гідроксиду? Як називається ця сполука і на якій підставі ступінь окиснення фосфору в ньому вважається рівною «–3»?
3. Фосфін при нагріванні (вище 450ºС) без доступу повітря розкладається на прості речовини. Обчисліть термодинамічні параметри цього процесу: ентальпію, ентропію та енергію Гіббса за 25ºС і 450ºС.
4. Яка маса фосфітної кислоти (у чистому вигляді) потрібна для відновлення всієї міді, що міститься у 2,5 кг мідного купоросу?
5. Яку масу фосфору необхідно спалити у кисні, щоб з утвореного фосфорного ангідриду отримати одну тонну 80%-ї ортофосфатної кислоти?
6. До 100 мл 80%-ої ортофосфатної кислоти (ρ = 1,625 г/мл) додали 100 г фосфорного ангідриду. Якою стала масова частка H_3PO_4 у розчині?
7. Який об'єм розчину калій гідроксиду з масовою часткою 27% (ρ = 1,25 г/мл) потрібний для нейтралізації 200 мл розчину ортофосфітної кислоти з масовою часткою 40% (ρ = 1,25 г/мл)?

8. Фосфор(V) оксид, що утворився внаслідок спалювання 6,2 г фосфору в кисні, розчинили в 2 л води. Знайдіть масову частку кислоти й молярну концентрацію розчину, що утворився.
9. При взаємодії амоній сульфату масою 66,0 г з надлишком їдкого натру виділився газ, який пропустили через розчин 49 г ортофосфатної кислоти. Визначте масу солі, що утворилась
10. Суміш натрій фосфату, кальцій фосфату, барій сульфату та кальцій карбонату масою 20 г обробили водою. Залишок, що не розчинився, мав масу 18 г. При дії на нього надлишком соляної кислоти виділилось 2,24 л газу (н.у.), а маса осаду, що залишився, дорівнювала 3 г. Знайдіть вміст фосфору у вихідній суміші
11. Знайдіть молекулярну формулу речовини, якщо вона містить: Натрію 42,1%. Фосфору – 18,9%, Оксигену – 39,0 %.
12. Скільки грамів сухої речовини можна добути при термічному розкладі 27,4 г подвійної солі – ортофосфату магнію і амонію? Який склад цієї речовини?
13. Розрахуйте масу води, яку треба взяти для отримання ортофосфатної кислоти з 0,5 моль фосфор(V) оксиду. Якою буде масова частка ортофосфатної кислоти, якщо взяти вдвічі більш води, ніж розраховано?
14. Як можна здобути гіпофосфітну кислоту, якщо є білий фосфор, баритова вода й сульфатна кислота? Напишіть рівняння. Скільки грамів кислоти можна добути, якщо є 15,5 г фосфору?
15. Скільки грамів міді можна відновити з розчину купрум(II) хлориду за допомогою 2 л 0,5 М розчину H_3PO_2?
16. Розрахуйте, яке з добрив має найбільший вміст фосфору: а)фосфорит; б) преципітат; в) суперфосфат.
17. Знайдіть масу прецепітату, що утворюється при взаємодії з вапном 98 г розчину ортофосфатної кислоти з масовою часткою кислоти 10%.
18. До суміші сульфідів арсену(III), стибію(III) та бісмуту(III) додали розчин натрій сульфіду. Напишіть рівняння реакції, назвіть сполуки, що утворилися. Який склад розчину й склад осаду?
19. Реакція розкладу пентахлориду фосфору відбувається відповідно до рівняння:

$$PCl_5(г.) = PCl_3(г.) + Cl_2(г.); \Delta H = 92,59 \text{ кДж/моль}.$$

Як треба змінити: а) температуру; б) тиск, в) концентрацію кожної речовини, щоб змінити рівновагу в бік реакції розкладу PCl_5

20. З фосфориту масою 620 кг добули ортофосфатну кислоту масою 300 кг. Знайдіть масову частку кальцій ортофосфату у природному фосфориті, якщо виробничі втрати становлять 12%.

21. На зразок фосфору подіяли надлишком суміші азоту та хлору. Які продукти реакції утворилися? Що відбудеться, якщо до отриманої речовини додати розчин вапна?
22. Через розчин 98,0 г ортофосфатної кислоти пропустили 26,88 л аміаку (н.у). Знайдіть мольне співвідношення одно- та двозаміщених солей, що утворилися.
23. Розрахуйте масову частку P_2O_5 у фторапатиті $3Ca_3(PO_4)_2$ CaF_2.
24. Розрахуйте витрати сировини – вапна та As_2O_3, що необхідні для добування 1 т кальцій метаарсенату.
25. Необхідно внести фосфорне добриво у перерахунку на оксид фосфору(V) масою 5 г. Яку масу безводного подвійного суперфосфату треба взяти?
26. У 250мл води при 25ºС розчиняється 0,0957 г літій ортофосфату. Визначити добуток розчинності цієї солі.
27. За добутком розчинності барій ортофосфату розрахуйте, в якому об'ємі міститься 0,2 г та 0,2 моль цієї солі.
28. Добуток розчинності арґентум(I) ортофосфату становить $1,3 \cdot 10^{-20}$, а арґентум(I) іодиду – $8,3 \cdot 10^{-17}$. Яка з цих солей більш розчинна? Обчисліть концентрацію іонів арґентуму(I) у насичених розчинах цих солей.
29. Розрахуйте розчинність в моль/л і г/л бісмут(III) сульфіду.
30. До розчину, що містить 9,84 г кальцій нітрату, додали розчин, що містить 9,84 г натрій ортофосфату. Осад, що утворився, відфільтрували і фільтрат випарили. Визначити кількість продуктів реакції та їх склад після випарення фільтрату. Вважати, що утворюються безводні солі.
31. Визначте молярну концентрацію розчину ортофосфатної кислоти з масовою часткою кислоти 47,7% (ρ = 1,31 г/мл).
32. Який склад мають молекули газоподібного миш'яку у пароподібному стані при 800ºС, якщо густина цього пара за воднем дорівнює 150?
33. Визначте густину арсіну і стибіну за воднем і за повітрям. Обчисліть об'єм кисню, необхідний для спалювання 10 л арсину.
34. Скільки грамів натрій тіоарсенату можна добути з 200 г Na_3AsO_4?
35. Скільки мілілітрів 0,5 М розчину амоній сульфіду необхідно для розчинення 8,2 г арсен(III) сульфіду?
36. Який об'єм 30%-ої нітратної кислоти (ρ = 1,18 г/мл) буде потрібний для перетворення 121,6 г основний солі $Bi(OH)_2NO_3$ у середню?
37. 5,6 г натрій метабісмутату обробили концентрованою хлоридною кислотою. Визначте об'єм газу, який утворився , за нормальних умов.