

Лекция 11.
Химия элементов VA группы.
Часть II.

Элементы группы VA (часть 2)

Вопросы:

1. Природные ресурсы и аллотропные модификации фосфора
2. Соединения фосфора
3. Соединения мышьяка, сурьмы, висмута
4. Использование соединений p-элементов VA группы в фармацевтическом анализе и в медицине

Природные ресурсы

Фосфор, в отличие от азота, встречается в природе только в виде соединений.

Минералы:

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ – фтор-, хлор и гидроксид-апатит.

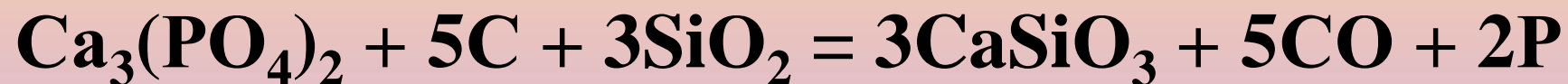


Характеристика связей азота и фосфора

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
N—H	389	P—H	322
N—O	230	P—O	360
N—C	334	P—C	272

Получение

1500 C



Аллотропные модификации фосфора



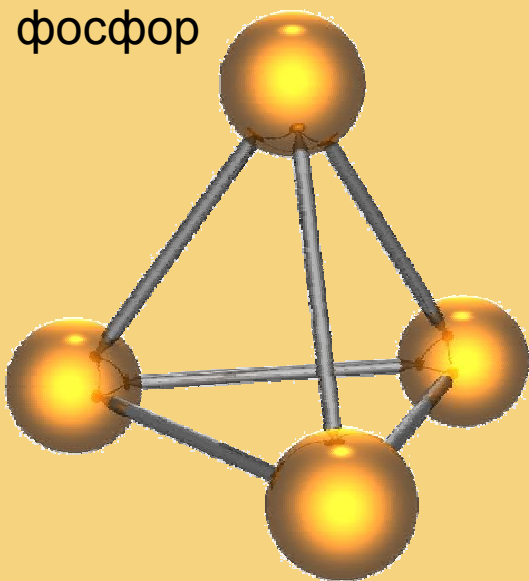
Белый, красный и чёрный

«Жёлтый» фосфор

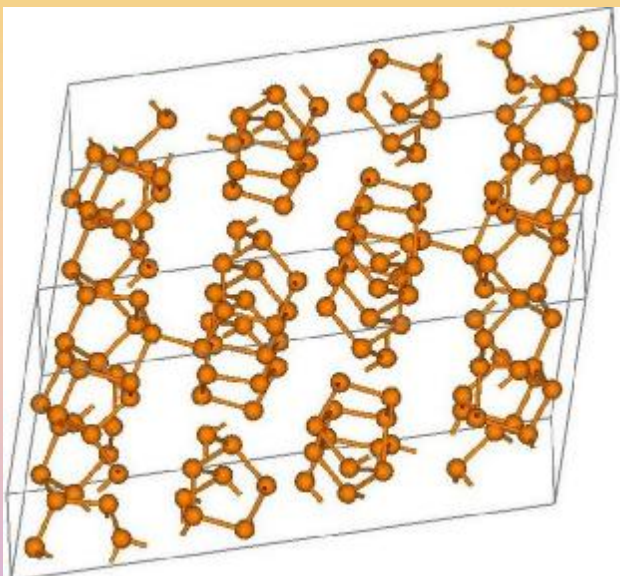


Р белый (Р₄)	Р красный	Р черный
Воскообразное вещество молекулярного строения	Аморфное вещество атомного строения	Атомная кристал. решетка, похож на графит
Чесночный запах	Без запаха	Без запаха
$t_{\text{пл.}} = 44 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{пл.}} = 593 \text{ C}$ под давлением	$t_{\text{пл.}} \approx 1000 \text{ C}$
t воспламенения 50°C	t восплам. $> 250^{\circ}\text{C}$	t восплам. $> 400^{\circ}\text{C}$
не растворяется в воде, растворяется в сероуглероде	не растворяется ни в воде, ни в сероуглероде	не растворяется ни в воде, ни в сероуглероде
Светится в темноте (хемилюминесценция)	Не светится	Не светится
Очень ядовит (смерт. доза 50 -150 мг), ожоги кожи	Не ядовит, на кожу не действует	Не ядовит

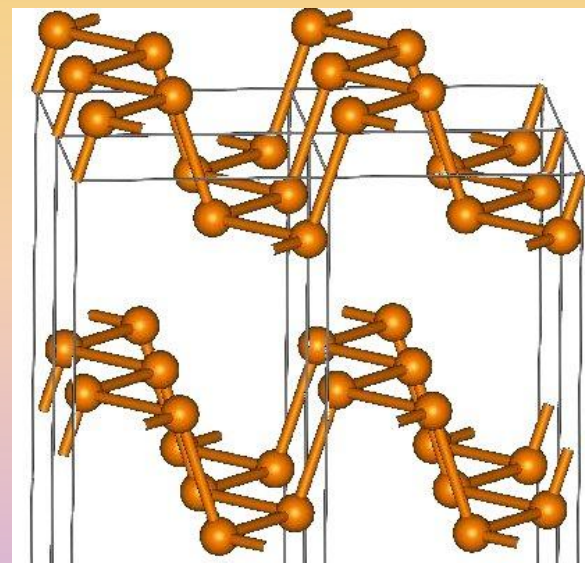
Белый
фосфор



В молекуле P_4 не совпадают значения валентного угла (60°) и угла, под которым расположены 3p-орбитали в атоме фосфора (99°). В результате перекрывание 3p-орбиталей осуществляется не по линии, соединяющей ядра атомов, а под некоторым углом к ней.



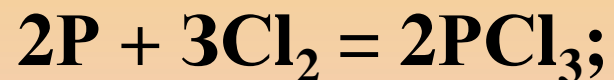
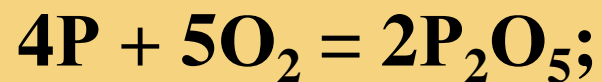
Красный
фосфор



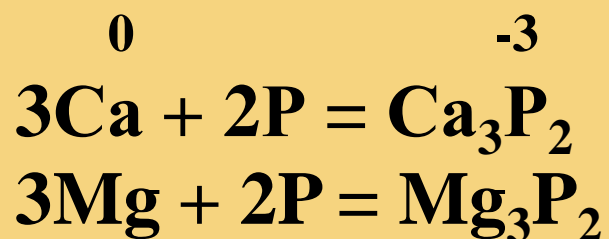
Чёрный
фосфор

Химические свойства

Фосфор реагирует со многими веществами, выступая в качестве **восстановителя**:



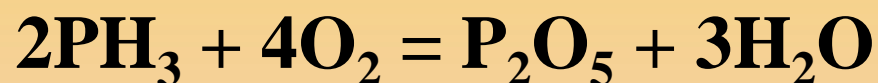
В качестве окислителя выступает при взаимодействии с металлами:



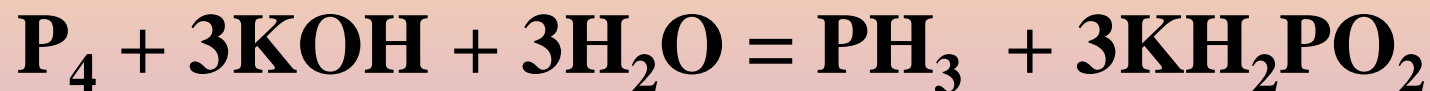
Фосфиды s-элементов разлагаются водой:



Фосфин при этом сгорает на воздухе:

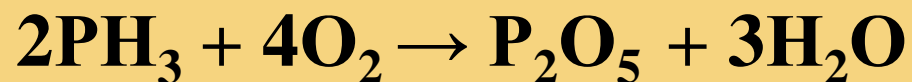


Получение фосфина:

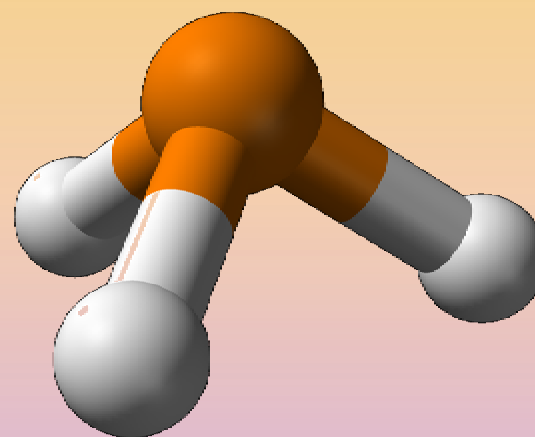
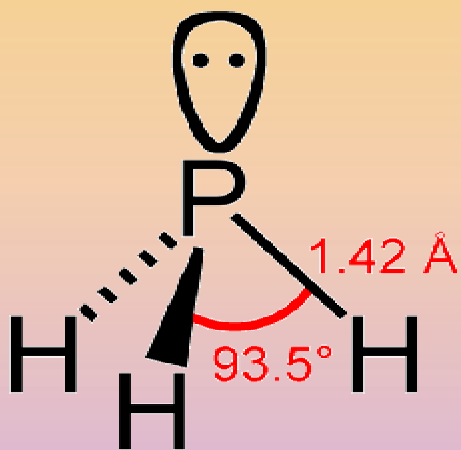


Фосфин PH_3 - ядовитый газ с неприятным чесночным запахом, сильнейший восстановитель.

На воздухе самовоспламеняется:



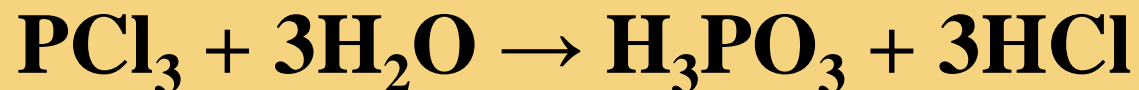
Основные свойства фосфина слабее, чем у аммиака. Фосфин не реагирует с водой с образованием иона фосфония PH_4^+ -аналога иона аммония NH_4^+ .



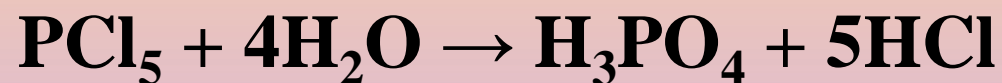
Соединения фосфора с положительными степенями окисления

С галогенами (Г) фосфор образует соединения состава PG_3 и PG_5 (кроме PI_5) – галиды.

Галиды, их гидролиз

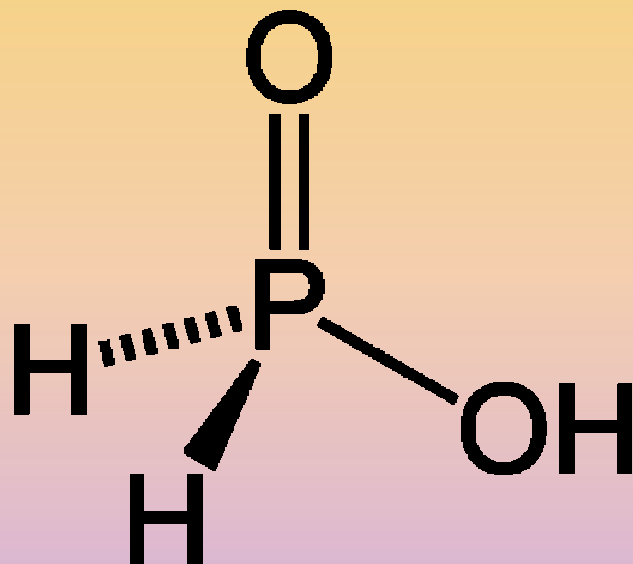


В горячей воде гидролиз протекает полностью:

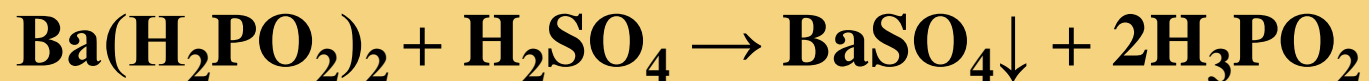


Фосфор образует кислородсодержащие соединения, в которых имеет степени окисления **+1, +3, +5**.

В **фосфорноватистой кислоте (фосфиновой) H_3PO_2** ⁺¹ только один атом водорода из трех связан с кислородом, поэтому способен к диссоциации (кислота одноосновная):



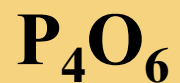
Получают:



Соли - гипофосфиты. Хорошо растворимы в воде.

Разлагаются щелочами:

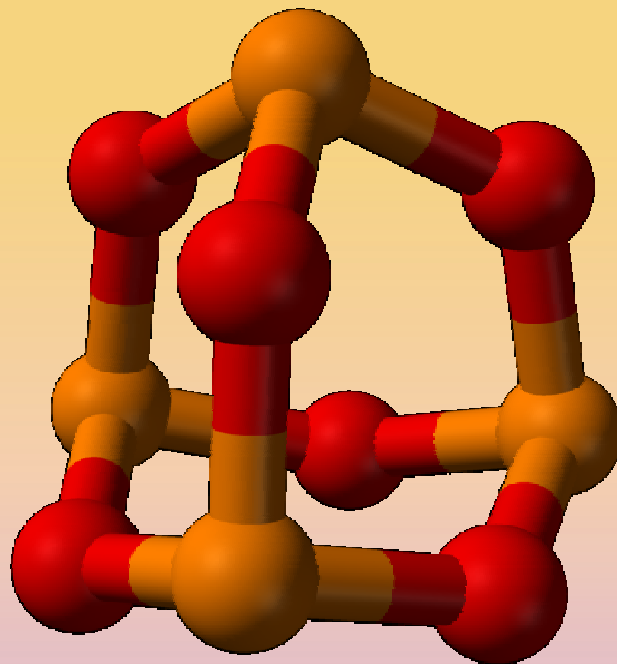




В упрощенном виде - P_2O_3

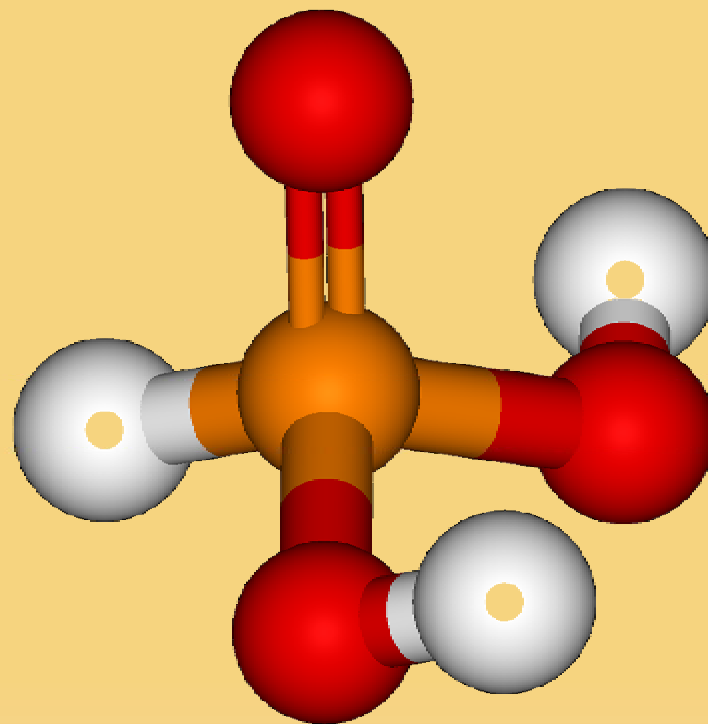
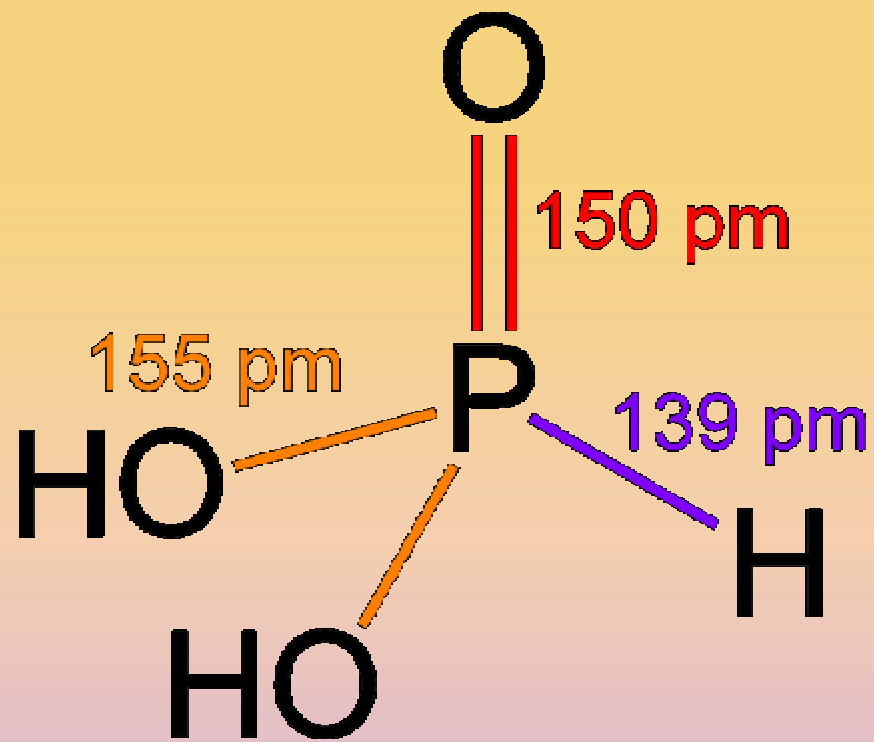
P_4O_6 - воскообразное вещество; $t_{\text{пл}} = 22,5 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Получение:



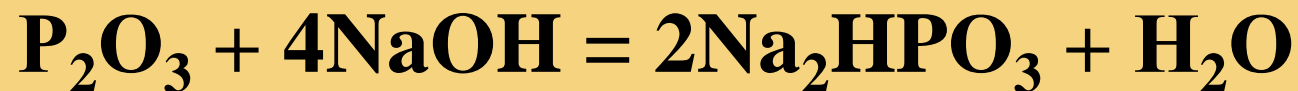


Фосфористая
(фосфоновая)
кислота

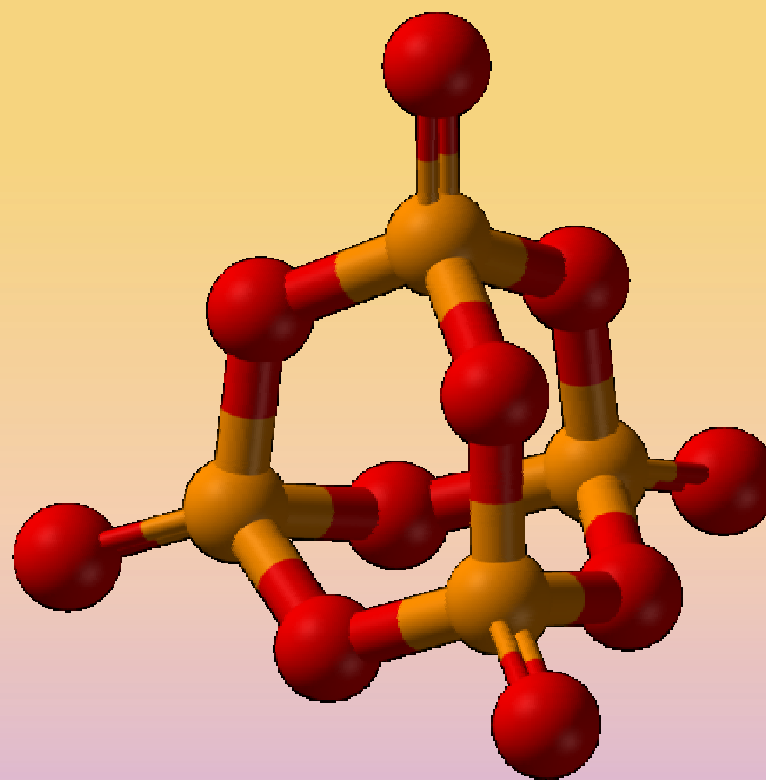
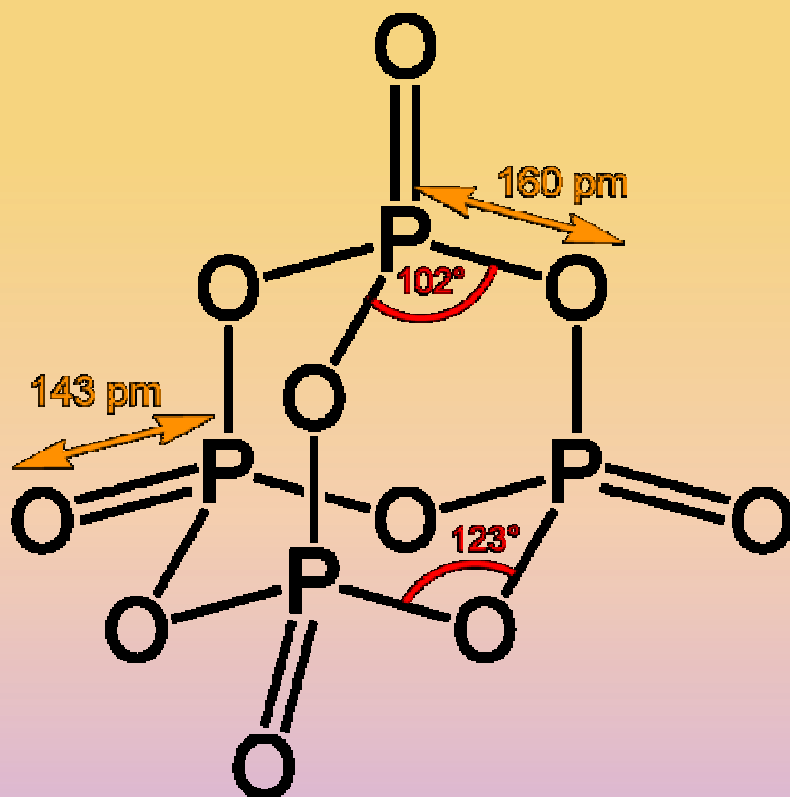
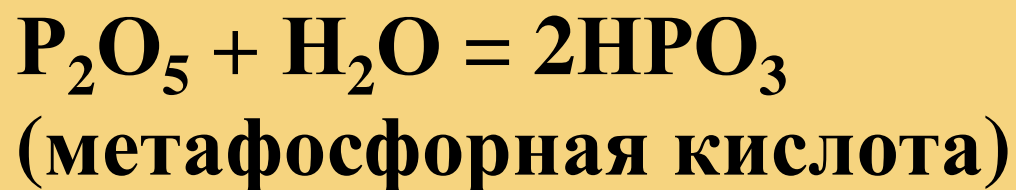
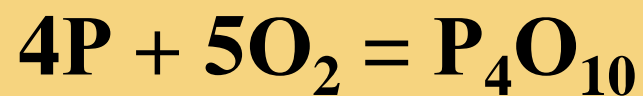


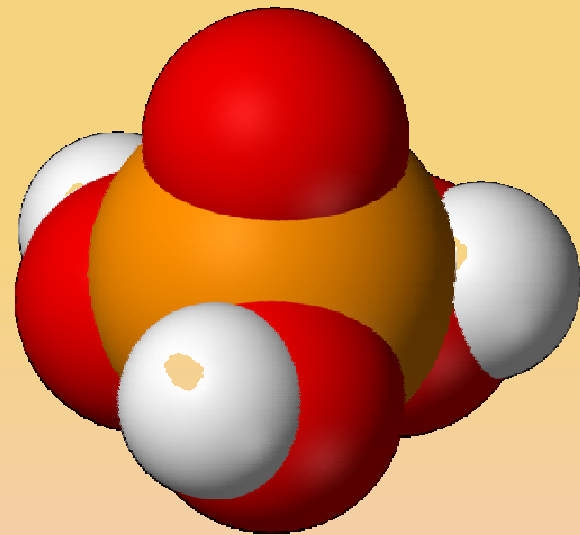
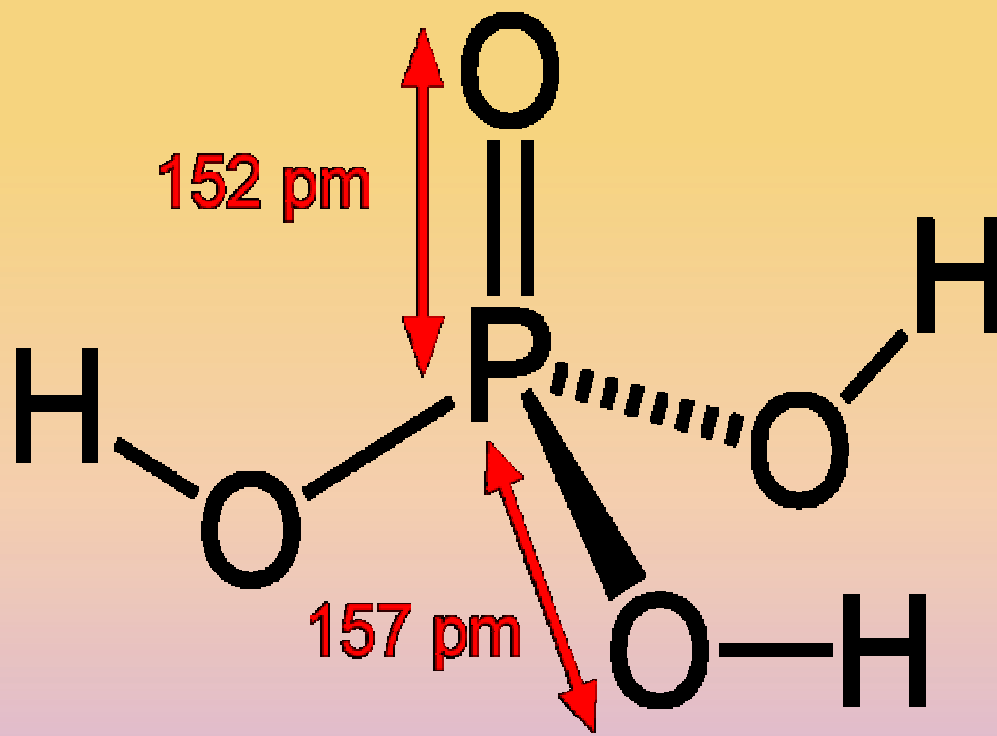


фосфит натрия - Na_2HPO_3 и
гидрофосфит натрия - NaH_2PO_3



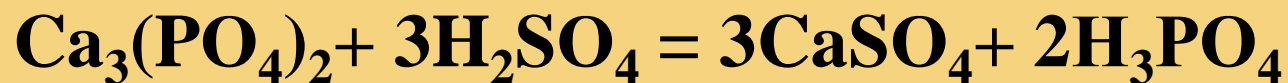
Строение молекулы фосфора (V) оксида P_4O_{10}





H_3PO_4 - белое кристаллическое вещество

Получают:

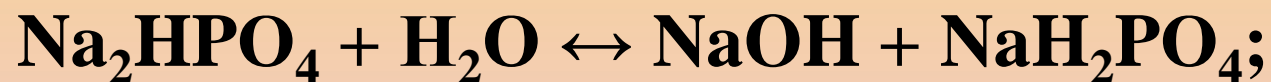
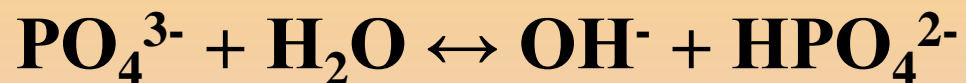


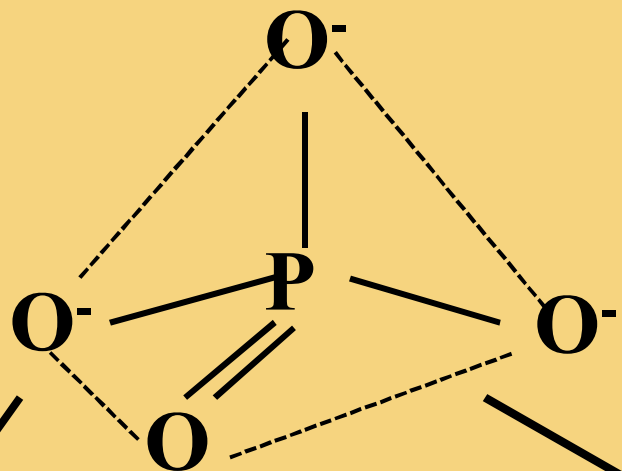
$$K_1 = 8 \cdot 10^{-3}, K_2 = 6 \cdot 10^{-8}, K_3 = 10^{-12}$$

NaH_2PO_4 - дигидрофосфат натрия

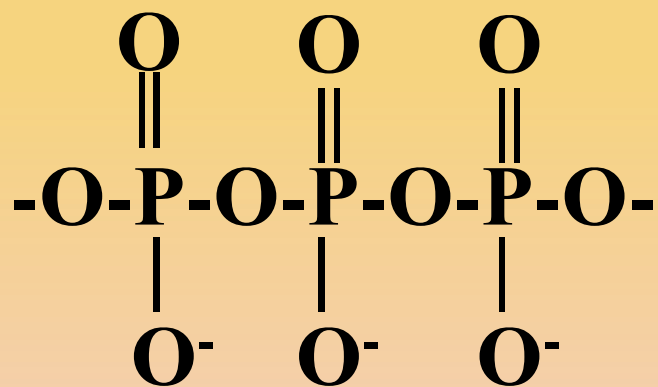
Na_2HPO_4 - гидрофосфат натрия

Na_3PO_4 - фосфат натрия

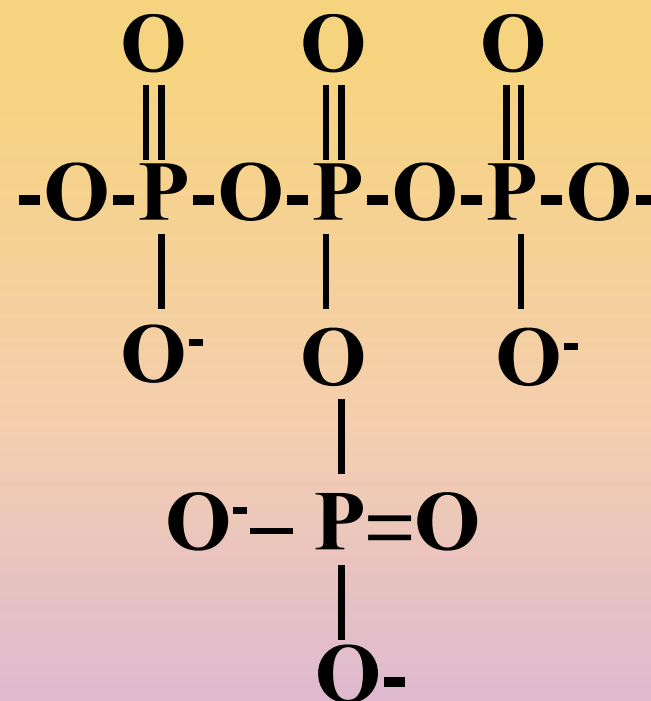


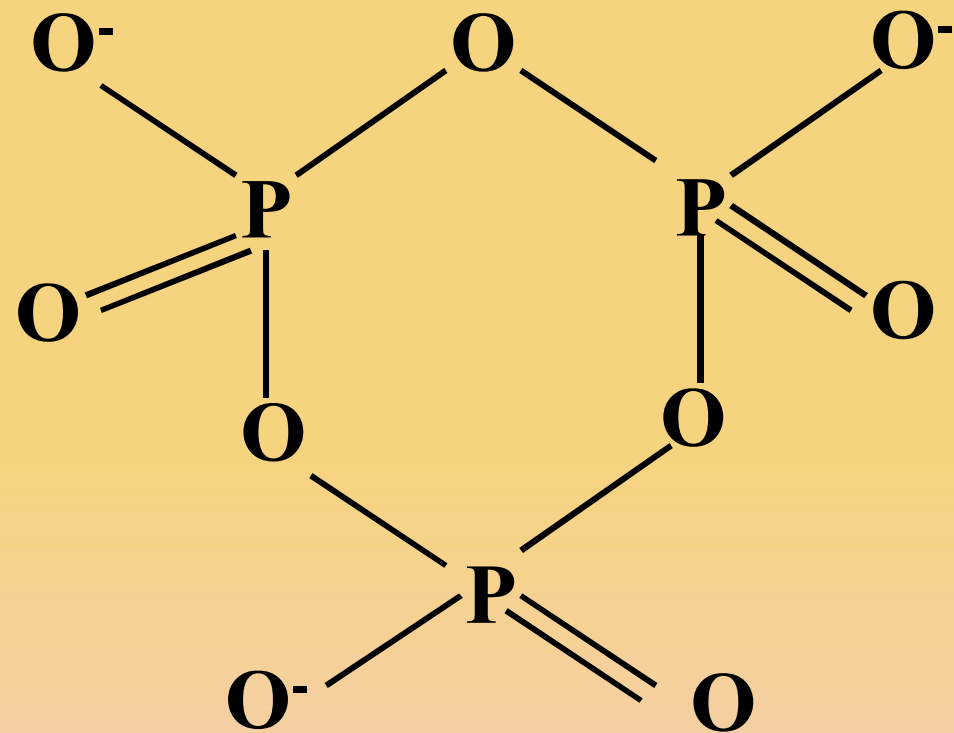


**Разветвленный
полифосфат**



**Неразветвленный
полифосфат**





Циклический метафосфат

Полифосфорные кислоты

Дифосфорная (или пиррофосфорная) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

$t_{\text{пл}} = 61 \text{ } ^\circ\text{C}$. Хорошо растворяется в воде.

Более сильная кислота, чем H_3PO_4 .

Соли - **дифосфаты** или **пиррофосфаты**.

В $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ион $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ построен из двух тетраэдров PO_4^{3-} с общим атомом кислорода.

Метафосфорные кислоты $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$,

где n – от 3 до 8, **$(\text{HPO}_3)_n$**

Ядовиты. Соли метафосфорных кислот – метафосфаты.

Фосфаты органические

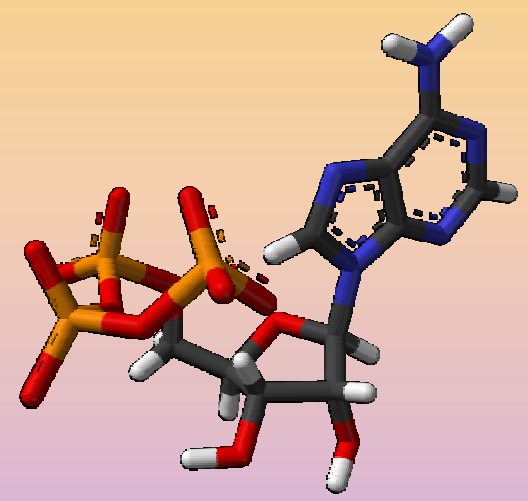
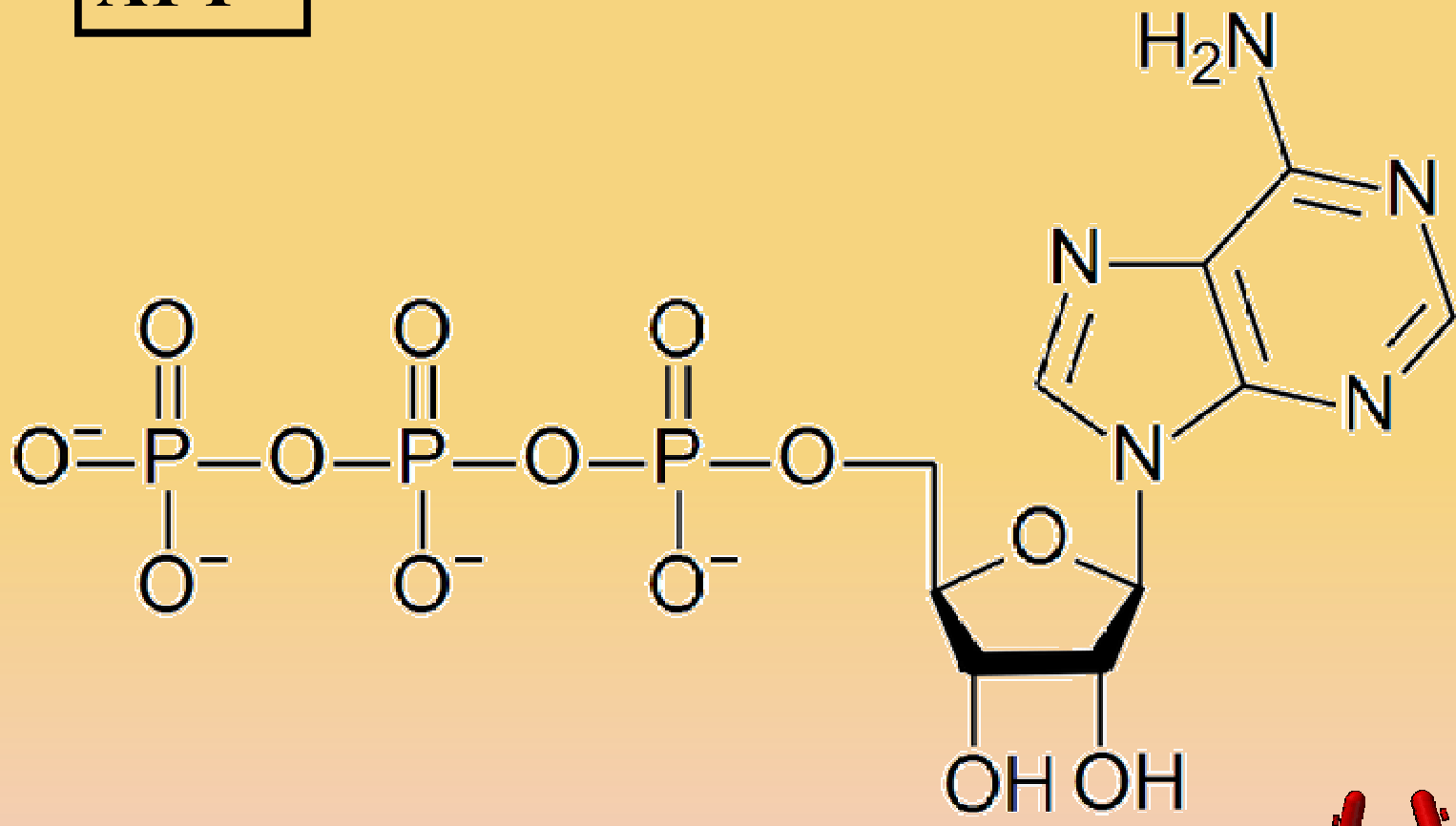
Эфиры фосфорной кислоты общей формулы:



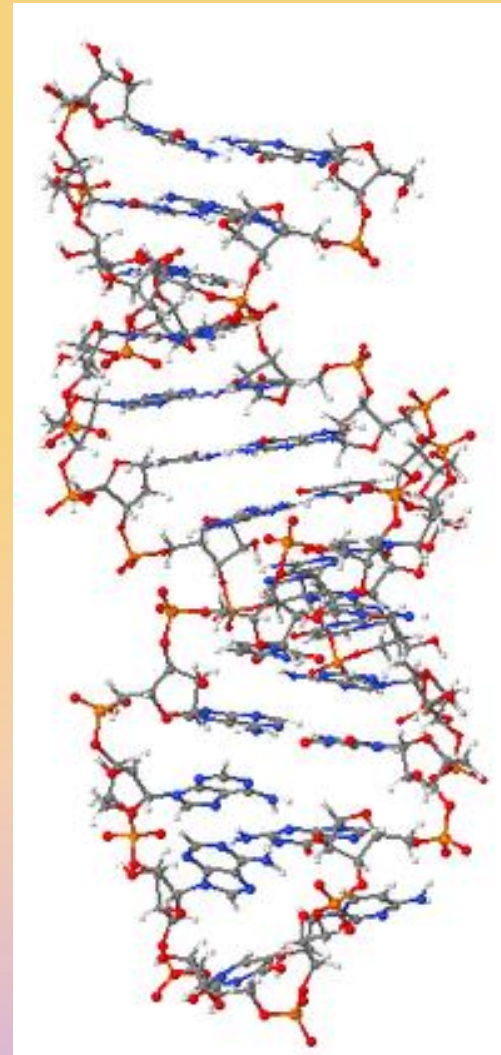
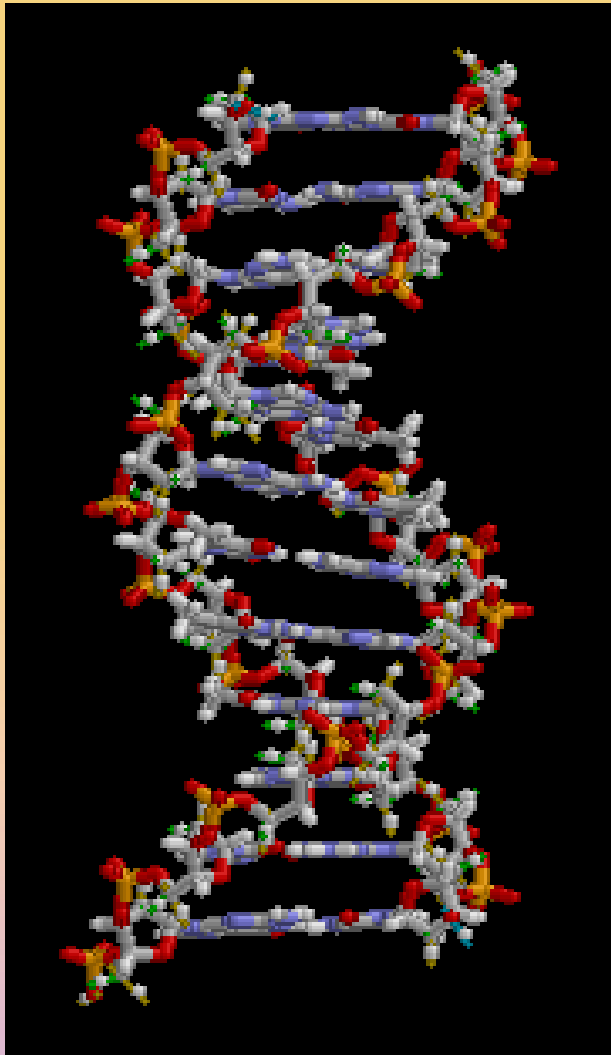
где **R** - орг. радикал, **n = 1-3**.

Различают полные (**n=3**; средние фосфаты органические) и кислые фосфаты органические (**n=1,2**)

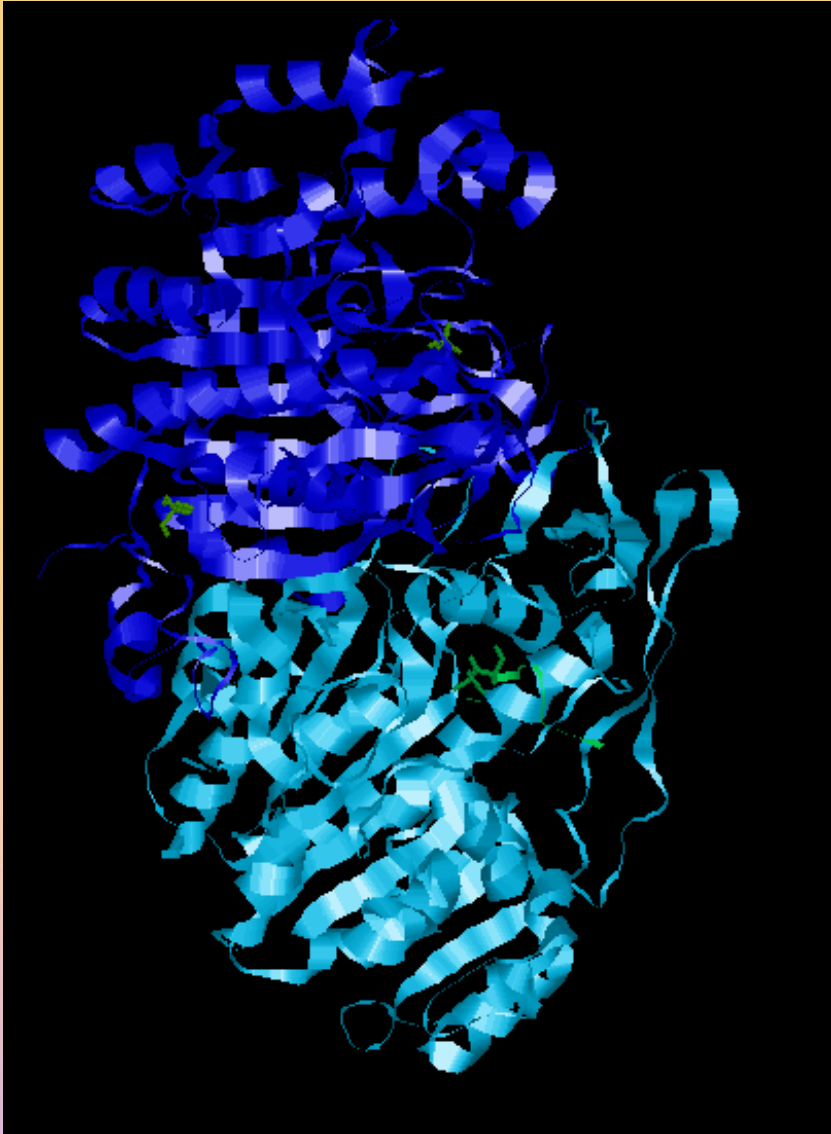
АТФ



ДНК и РНК

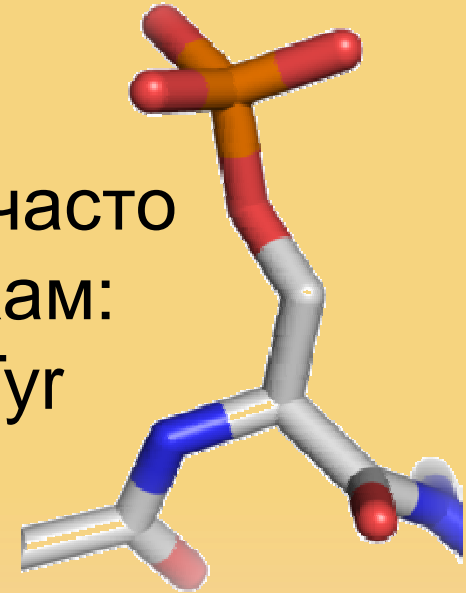


Фосфорилирование белков



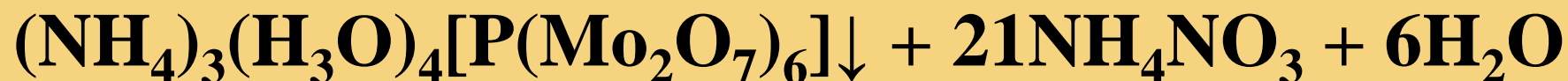
Наиболее часто
– по остаткам:
Ser, Thr и Tyr

Также
встречается по
остаткам:
His, Lys и Arg ???



Киназа // Фосфатаза

Обнаружение фосфат-иона



фосфомолибдат аммония
(желтого цвета)



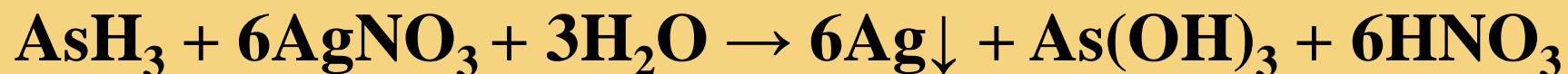
Химические свойства важнейших соединений мышьяка, сурьмы, висмута.

q В отличие от азота (в биомолекулах наиболее характерны связи с водородом и углеродом) и фосфора (характерны связи с кислородом) более тяжелые элементы группы **As, Sb, Bi** склонны образовывать связи с кислородом и с серой.

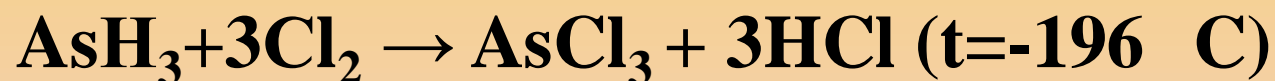
q В природе **As, Sb** и **Bi** встречаются в виде сульфидов **As₂S₃, Sb₂S₃, Bi₂S₃**.

Арсин AsH_3 , стибин SbH_3

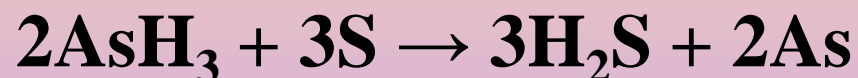
Сильные восстановители:



$2\text{AsH}_3 \rightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2$ разлагается при комн. t



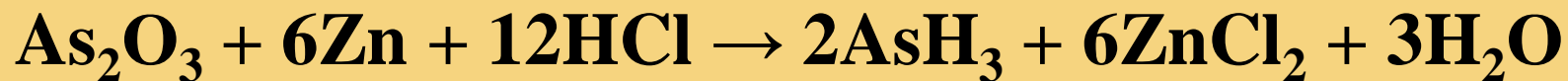
С бромом и йодом реагирует таким же образом, давая соответствующие галогениды.



Определение мышьяка по реакции Марша:

+3

-3

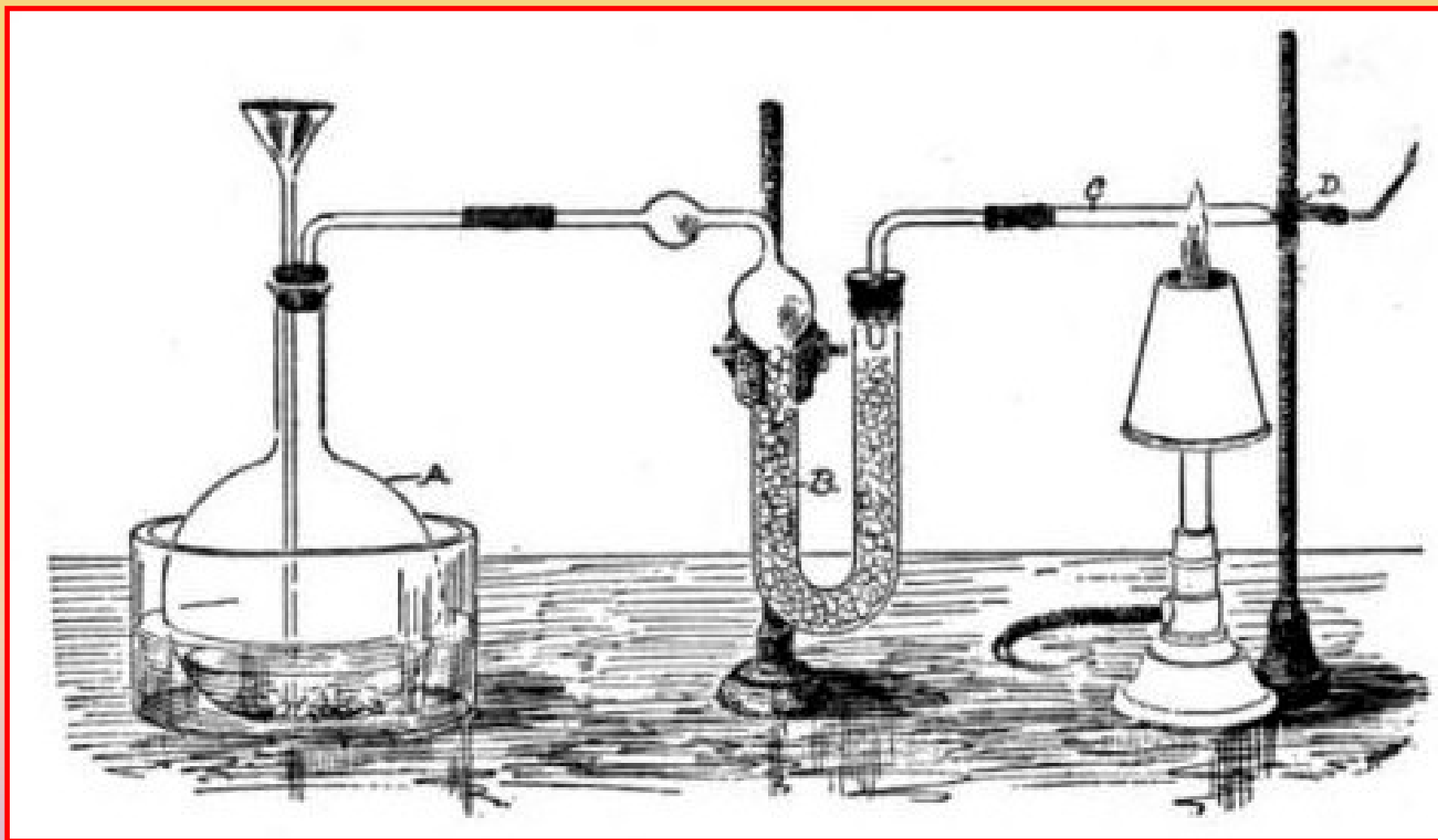


Газовую смесь пропускают через нагретую кварцевую трубку. При этом арсин разлагается с образованием блестящего черного налета мышьяка - «мышьякового зеркала»:



Реакция позволяет обнаружить следы мышьяка (7^{-10} мг).

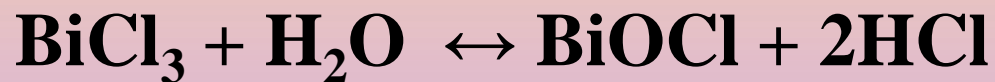
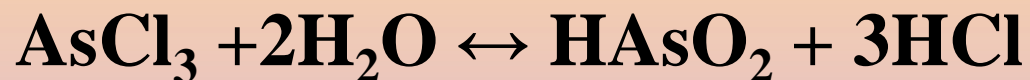
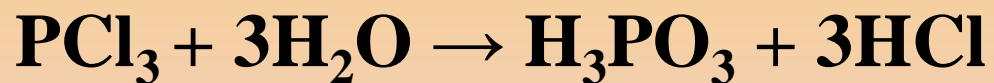
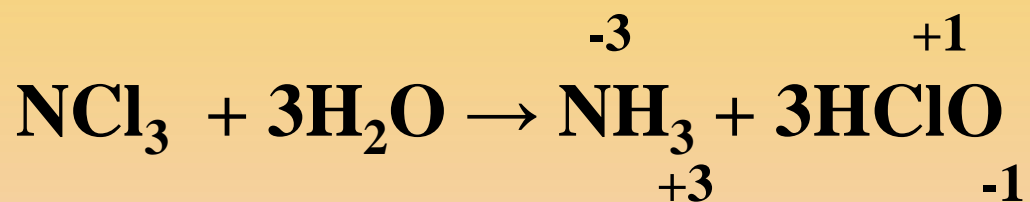
Прибор для проведения пробы Марша



**Соединения мышьяка, сурьмы, висмута с
положительными степенями окисления.**

**Степень окисления +3 : галиды ЭГ_3 ,
оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$,
сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$ и тиосоли.**

**Галиды и изменение их свойств в группе
(азот-висмут).**



Сульфиды, тиосоли



Получают сплавлением серы с элементом:



Оба сульфида соединяются с ионами S^{-2} с образованием **тиосолей**.



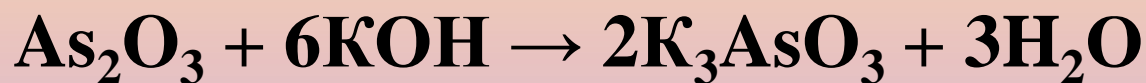
Мышьяк (III) оксид As_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств.



Мышьяк (III) гидроксид — амфотерен, но так же, как у As_2O_3 , у него преобладают кислотные свойства. В свободном состоянии $\text{As}(\text{OH})_3$ не выделен, в водном растворе ведет себя как слабая кислота H_3AsO_3 , ортомышьяковистая (мышьяковистая). В водных растворах она находится в равновесии с метамышьяковистой кислотой HAsO_2 :



Соли этих кислот соответственно называются ортоарсенитами и метаарсенитами.



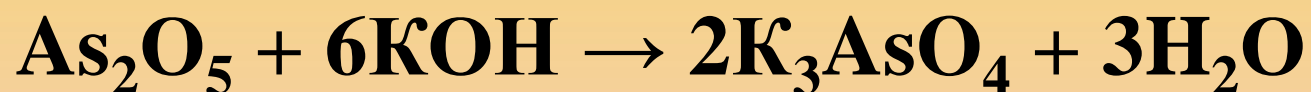
ортоарсенит калия

Оксид мышьяка (V):



(ортомышьяковая кислота,
слабее ортофосфорной).

При растворении оксида мышьяка (V) в щелочах образуются **арсенаты**.



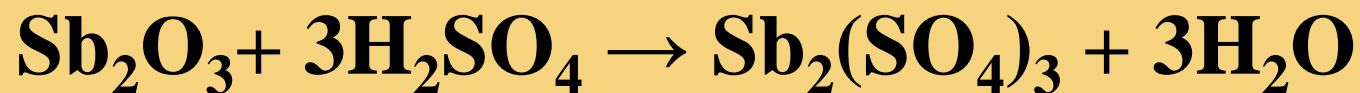
Соединения мышьяка (V) и особенно мышьяка (III) очень токсичны. Механизм токсического действия объясняют способностью мышьяка блокировать группы $-SH$ ферментов и других биологически активных соединений. Также, мышьяк может замещать иод, селен и фосфор. Нарушая биохимические процессы метаболизма в организме, As является антиметаболитом этих элементов. Смертельная доза для человека **0,1-0,3 г**.

Однако As_2O_3 применяют наружно (препарат белый мышьяк) при кожных заболеваниях.

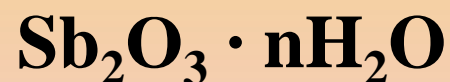
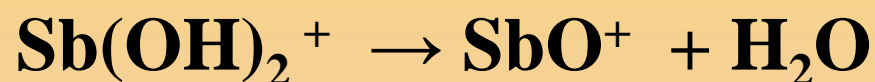
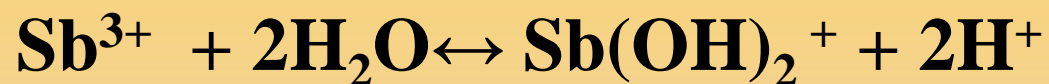
- В стоматологии As_2O_3 используют для омертвления мягких тканей зуба.
- Препарат назначают в микродозах (0,001 г на прием) при малокровии, истощении и нервозности.
- Организм может привыкнуть к As_2O_3 , если его вводить постепенно, увеличивая дозу.

В медицинской практике используют и раствор калия арсенита K_3AsO_3 (Фаулеров раствор мышьяка). Препарат применяют при тех же заболеваниях, что и As_2O_3 .

Сурьма (III) оксид Sb_2O_3 в воде нерастворим.
Амфотерен.

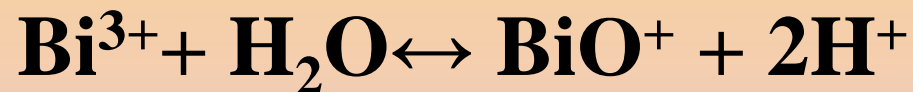


При гидролизе соединений сурьмы (III) образуется неустойчивый катион $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$, отщепляющий воду с образованием катиона SbO^+ (стибил, антимонил):



Висмут (III) оксид Bi_2O_3 в воде нерастворим. **Bi_2O_3** имеет основной характер. Соответствующий ему гидроксид **$\text{Bi}(\text{OH})_3$** , получаемый косвенно, является слабым основанием.

Соли висмута (III) в растворе сильно гидролизуются с образованием катиона висмутила **BiO^+** :



Bi_2O_3 входит в состав препарата *ксероформ*. Применяют наружно как вяжущее средство, подсушивающее и антисептическое средство.

Препарат *висмута нитрат основной* состоит из смеси продуктов гидролиза **$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$** : **$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$** , **$\text{BiONO}_3$** и дегидратированного висмута гидроксида **BiOОН** . Препарат применяют в качестве вяжущего и антибактериального средства при желудочно-кишечных заболеваниях.

Спасибо за внимание!