

Лекция №6

Тема: Общая характеристика p-элементов VA-группы.

В VA-группу периодической системы Д.И. Менделеева входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут.

Электронная формула валентной оболочки атомов элементов VA-группы – ns^2np^3 :

Атомы этих элементов имеют по пять валентных электронов на s- и p-орбиталях внешнего энергетического уровня. Из них в невозбужденном состоянии атома неспарены три p-электрона.

При возбуждении атомов происходит распаривание s-электронов и переход одного из них на d-подуровень (за исключением атома азота, внешние электроны которого не имеют низколежащего d-подуровня). Например, у атома фосфора в возбужденном состоянии электроны внешнего энергетического уровня приобретают конфигурацию $3s^13p^33d^1$.

Соответственно, атомы элементов этой группы способны образовывать три и максимально пять ковалентных связей. Исключение составляет атом азота, который не может образовывать больше четырех ковалентных связей (три за счет неспаренных p-электронов и одну по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов на 2s-подуровне).

В соединениях элементы этой группы проявляют степени окисления +1, +2, +3, +4, +5, -3. Для азота наиболее характерны степени окисления +3, +5, —3, а также +2 и +4.

Для фосфора наиболее характерна степень окисления +5, реже имеет он в соединениях степени окисления +3 и —3. Степени окисления мышьяка, сурьмы и висмута равны +3, +5 и —3. Вследствие особой устойчивости электронной конфигурации $6s^2$ для висмута более характерна степень окисления +3.

С увеличением радиусов атомов от азота к висмуту закономерно уменьшается энергия ионизации и относительная электроотрицательность. Этим обусловлено ослабление неметаллических свойств в ряду N—P—As—Sb—Bi. Азот и фосфор — типичные неметаллы. Мышьяк амфотерен, хотя неметаллические, свойства сильнее выражены, чем металлические. Сурьма амфотерна, неметаллические и металлические свойства выражены примерно одинаково. Для висмута характерно преобладание металлических свойств.

В кислородных соединениях все элементы VA-группы проявляют степени окисления +3 и +5 (для азота характерны кроме того, степени окисления +1, +2, +4). Оксиды азота N_2O_3 и фосфора P_2O_3 являются кислотными и им соответствуют кислоты — азотистая HNO_2 и фосфористая H_3PO_3 . Оксиды мышьяка As_2O_3 и сурьмы Sb_2O_3 проявляют амфотерные свойства, причем у оксида мышьяка(III) преобладают кислотные свойства. Соответствующие им гидроксиды $As(OH)_3$ и $Sb(OH)_3$ амфотерны; у первого преобладают кислотные свойства, у второго — основные.

Оксид висмута (III) Bi_2O_3 и соответствующий ему гидроксид $Bi(OH)_3$ проявляют основные свойства.

Оксиды типа $Э_2O_3$ элементов VA-группы и соответствующие им гидроксиды $HЭO_3$ или $H_3ЭO_4$ проявляют кислотные свойства.

В гидридах типа $ЭH_3$ элементы этой группы проявляют степени окисления —3. Это газообразные водородные соединения. В водных растворах они не отщепляют водород-ионов и поэтому не проявляют кислотных свойств, как, например, гидриды H_2S , HCl VIA- и VIIA-групп. Последнее связано с тем, что вследствие меньшей электроотрицательности по сравнению с p-элементами VIA- и VIIA-групп их связь с водородом менее полярна.

Химические свойства соединений азота. Азот — основной компонент воздуха, где его объемная доля равна 78,2% и массовая доля 76%. Неорганические соединения азота встречаются в природе в незначительных количествах. Массовая доля азота в земной коре (включая гидросферу и атмосферу) составляет 0,04%.

Азот все время извлекается из почвы растениями. В результате этого почва истощается и становится менее плодородной.

В связи с необходимостью вносить в почву азотные удобрения уже в начале XX в. были предприняты усилия по использованию атмосферного азота для получения азотистых соединений, так называемая **азотфиксация**.

В настоящее время синтез аммиака из водорода и азота — основной способ связывания атмосферного азота. Однако такой способ азотфиксации очень энергоемок и, следовательно, дорог. Поэтому в последнее время многие ученые заняты исследованиями по связыванию атмосферного азота с помощью различных комплексных соединений.

Элементный азот исключительно инертен вследствие большой прочности его двухатомных молекул N_2 . Энергия диссоциации N_2 очень велика. Это обусловлено наличием тройной связи между атомами азота: $N \equiv N$. Поэтому при обычной температуре азот реагирует только с литием, при повышенных — с некоторыми металлами: магнием, кальцием, образуя нитриды, при очень высоких непосредственно соединяется с водородом и кислородом.

Из соединений азота, в которых он проявляет степень окисления —3, наибольший интерес для медиков и биологов представляет аммиак и его производные — соли аммония и аминокислоты.

Аммиак. Аммиак NH_3 в организме человека является одним из продуктов метаболизма аминокислот и белков, поступивших с пищей или присутствующих в самой клетке в качестве запасных веществ.

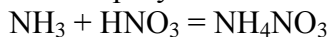
Аммиак — бесцветный газ с резким запахом; очень хорошо растворим в воде: в 1 объеме H_2O при 293 К растворяется около 700 объемов аммиака. В концентрированном водном растворе массовая доля аммиака составляет 25%. В медицинской практике применяют 10%-ный раствор аммиака (нашатырный спирт) для вывода из обморочного состояния. При вдыхании аммиак оказывает возбуждающее влияние на дыхательный центр. При больших дозах наступает удушье.

В молекуле аммиака атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

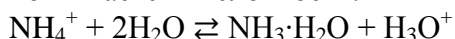
Присутствие на одной из гибридных орбиталей неподеленной пары электронов определяет способность атома азота в аммиаке к образованию связей с другими атомами или ионами по донорно-акцепторному механизму. Этим объясняется характерное свойство аммиака вступать в реакции присоединения с водой, кислотами, катионами металлов.

Наиболее простой является реакция аммиака с протонами. Аммиак, присоединяя протон, образует ион аммония NH_4^+ .

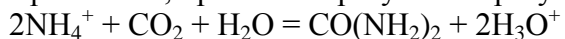
В этой реакции аммиак служит акцептором протонов и с точки зрения протонной теории проявляет свойства основания. В результате связывания протонов понижается их концентрация в растворе, поэтому аммиак, реагируя с кислотами, нейтрализует их. При этом образуются соли аммония, например



Из солей аммония в медицинской практике в качестве мочегонного средства применяют аммоний хлорид NH_4Cl . В крови в результате гидролиза аммония хлорида по катиону повышается кислотность:



Кроме того, протоны образуются в результате превращения аммоний-иона в мочевины:



Для нейтрализации избытка ионов H_3O^+ почки мобилизуют и выделяют в мочу ионы натрия, с которыми одновременно выделяется соответствующее количество воды.

Вместе с тем аммоний хлорид может быть эффективным средством против защелачивания крови (коррекция алкалоза). Образующиеся при введении NH_4^+ протоны H_3O^+ нейтрализуют OH^- -ионы.

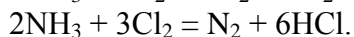
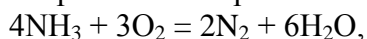
Электронодонорные свойства аммиака и его производных проявляются в их способности образовывать комплексные соединения с ионами металлов. Наиболее прочны комплексы с ионами переходных металлов, предоставляющих, в соответствии с методом валентных связей, свои вакантные d-орбитали для неподеленных пар электронов азота. К числу таких соединений относятся, например, комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Вода при взаимодействии с аммиаком передает протон на атом азота.

Таким образом, щелочные свойства аммиака являются результатом донорно-акцепторного взаимодействия азота аммиака с протоном воды. Это обратимая реакция. При охлаждении равновесие сдвигается вправо (экзотермический процесс), а при нагревании — влево (выделяется аммиак, на что указывает усиление запаха).

Относительно низкое значение константы основности свидетельствует, что в водных растворах аммиака концентрация гидроксид-ионов незначительна. Аммиак в водном растворе главным образом находится в виде гидрата $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Экспериментально доказано отсутствие недиссоциированных молекул NH_4OH в растворе. Однако в полном соответствии с протолитической теорией водный раствор аммиака обладает щелочными свойствами.

Поскольку азот в аммиаке имеет низшую степень окисления —3, в окислительно-восстановительных реакциях NH_3 может быть только восстановителем. В кислороде и хлоре аммиак горит:



Известно, что аминокислоты — биоорганические вещества, играющие роль строительных блоков для образования белков — основы жизни. Их можно рассматривать как производные аммиака, в котором один из атомов водорода замещен остатком карбоновой кислоты:

Преобразование производных аммиака в организме. Аминогруппа $-\text{NH}_2$ входит в состав различных биолигандов, играющих важную роль в процессах жизнедеятельности: аминокислот, нуклеотидов, нуклеиновых кислот и т.д. В процессах распада этих веществ в организме образуется аммиак.

Причина токсического действия аммиака на мозг до конца не выяснена. В крови при $\text{pH} = 7,4$ аммиак почти полностью находится в виде ионов аммония. Из уравнения Гендерсона—Гассельбаха следует, что доля молекул NH_3 при этом значении pH составляет всего около 1% от общего числа молекул аммиака, поступивших в кровь.

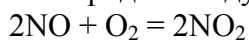
Ионы аммония, несмотря на то, что они в крови находятся в большом избытке, не могут проникать через клеточные мембраны, в то время как нейтральные молекулы NH_3 легко проходят через эти мембраны и могут воздействовать на мозг.

Кислородные соединения азота. Азот образует с кислородом ряд оксидов. Все они могут быть получены из азотной кислоты и ее солей.

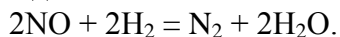
Оксид азота (I) N_2O — несолеобразующий. В настоящее время оксид азота(I) в смеси с кислородом используют для наркоза.

При малых концентрациях N_2O вызывает чувство опьянения (отсюда название веселящий газ). Вдыхание чистого N_2O быстро вызывает наркотическое состояние и удушье. Механизм действия неизвестен.

Оксид азота (II) NO также является несолеобразующим. Для NO характерна окислительно-восстановительная двойственность. Оксид азота (II) легко окисляется кислородом воздуха до оксида азота (IV).

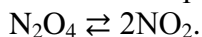


Однако он восстанавливается водородом до элементарного азота:

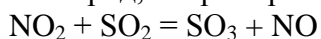


Оксид азота (IV) NO_2 — бурый газ, обладающий характерным запахом, раздражает дыхательные пути. При температурах ниже 25K этот оксид полностью переходит в димер

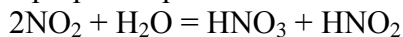
N_2O_4 — бесцветное кристаллическое вещество. В интервале температур от 25 до 413К имеет место равновесие:



Оксид азота (IV) — очень сильный окислитель. Многие вещества горят в нем, отнимая кислород, например:



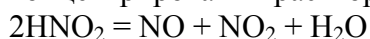
При растворении в воде NO_2 образует азотную и азотистую кислоты:



Соответственно при взаимодействии с щелочами образуются соли — нитраты и нитриты:

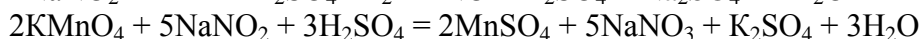
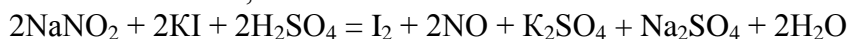


Оксиду азоту (III) N_2O_3 соответствует *азотистая кислота* HNO_2 . Это слабая кислота существует только в разбавленных водных растворах. При нагревании или концентрировании раствора азотистая кислота разлагается:



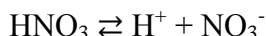
Соли азотистой кислоты — *нитриты* — более устойчивы и при обычных температурах не разлагаются.

Поскольку степень окисления азота в нитритах промежуточная (+3), они могут вести себя и как окислители, и как восстановители:



Гидроксидом, соответствующим *оксиду азота (V)* N_2O_5 , является *азотная кислота* HNO_3 — одно из важнейших неорганических соединений азота. Широко используется в химическом производстве.

HNO_3 — сильная кислота, в разбавленных водных растворах полностью диссоциирует на ионы:



Азотная кислота, в особенности концентрированная, — очень сильный окислитель. Из металлов с ней не реагируют лишь Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta. Многие металлы Al, Fe, Co, Ni и Cr — она пассивирует (очевидно, в результате образования малорастворимой оксидной пленки).

При окислении металлов азотной кислотой обычно получается смесь продуктов ее восстановления, чаще всего преобладают NO и NO_2 . Состав продуктов зависит от природы металла, температуры и концентрации кислоты. Например, активные металлы (Zn, Ca) могут восстанавливать HNO_3 до NH_4NO_3 .

Некоторые неметаллы (S, P, C) также окисляются азотной кислотой, например



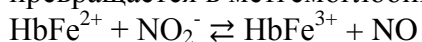
Соли азотной кислоты — *нитраты*. Все нитраты хорошо растворимы в воде. Водные растворы нитратов не обладают окислительными свойствами, но их расплавы — сильные окислители.

При производстве азотной кислоты и некоторых других веществ образуются нитрозные газы, представляющие собой смесь оксидов азота: NO, NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 . При контакте этих газов с влажной поверхностью легких образуются азотистая и азотная кислоты, поражающие легкие, что приводит к отеку и сложным расстройствам. При отравлении нитрозными газами в крови, кроме того, образуются нитраты и нитриты.

Нитриты до последнего времени добавляли в качестве консервантов в колбасу, сосиски и другие мясные продукты. Хотя консерванты добавляют в очень незначительных количествах, существует мнение, что они опасны для человека. Одна из причин ядовитых свойств азотистой кислоты или нитритов в том, что они являются дезаминирующими агентами, способствуют окислению аминок групп нуклеиновых оснований. Особенно сильное действие оказывает азотистая кислота, образующаяся из органических предшественников, например нитрозаминов, а также из нитросоединений. При этом

изменяется структура нуклеиновых оснований ДНК и их способность к образованию водородных связей, т. е. происходят повреждения в ДНК.

Токсическое действие нитритов проявляется и в том, что под их воздействием гемоглобин превращается в метгемоглобин, который не способен связывать и переносить кислород:



связывает кислород не связывает кислород

Таким образом, попадая в кровь, нитриты вызывают кислородную недостаточность.

Аналогично действуют неорганические нитраты.

Вместе с тем в очень незначительных количествах некоторые неорганические нитриты (соединения типа $\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$) и органические нитраты ($\text{R}-\text{O}-\text{NO}_2$) улучшают коронарное кровообращение и применяются для профилактики при ишемической болезни сердца и снятия приступов стенокардии.

Представителями лекарственных нитритов и нитратов являются натрий нитрит NaNO_2 и нитроглицерин (органическое соединение).

Однако в настоящее время NaNO_2 почти не используют, так как он может вызвать осложнения из-за метгемоглобиновой гипоксии в организме.

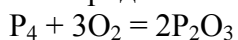
Химические свойства соединений фосфора. В природе фосфор встречается только в формах, содержащих фосфат-анион PO_4^{3-} . Это обусловлено тем, что для фосфора характерно образование прочных связей с кислородом. Энергии связей $\text{P}-\text{H}$ и $\text{P}-\text{C}$ гораздо ниже энергии связи $\text{P}-\text{O}$. Это свойство фосфора отличает его от азота, для которого, наоборот, энергии связей $\text{N}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{C}$ значительно выше энергии связи $\text{N}-\text{O}$. В природе фосфор встречается в виде минералов — фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатитов с общей формулой $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$. массовая доля фосфора в земной коре составляет 0,04%.

Фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций. Наиболее изучены белый и красный фосфор.

Белый фосфор очень токсичен. Это обусловлено его хорошей растворимостью в жирах и, следовательно, способностью проникать через мембраны клеток, а также высокой реакционной активностью. Смертельная доза фосфора для взрослого человека составляет приблизительно 0,1г. Остальные аллотропные модификации фосфора вследствие их нерастворимости не токсичны.

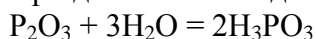
Как уже отмечалось, для фосфора наиболее характерно образование связей с кислородом в неорганических и биоорганических соединениях. Поэтому для медиков и биологов наибольший интерес представляют свойства кислородных соединений фосфора.

Оксид фосфора (III) P_2O_3 образуется при медленном окислении белого фосфора кислородом:



Обычная форма P_2O_3 имеет кристаллическую решетку, образованную молекулами P_4O_6 . Кристаллическая структура P_4O_6 или $(\text{P}_2\text{O}_3)_2$ определяется тетраэдрическим расположением четырех атомов фосфора в P_4O_6 (рис. 8.2).

При действии холодной воды на P_2O_3 образуется фосфористая кислота H_3PO_3 :



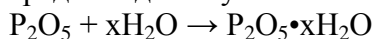
Молекула H_3PO_3 имеет тетраэдрическое строение (sp^3 -гибридизация атома P):

водорода из трех в H_3PO_3 связаны с фосфором через кислород и обладают кислотными свойствами. Действительно, H_3PO_3 является двухосновной кислотой. Поэтому ее соли — фосфиты — бывают одно- или чаще двухзамещенными, например NaH_2PO_3 , Ag_2HPO_3 , K_2HPO_3 .

Большинство солей фосфористой кислоты — фосфитов, кроме фосфитов IА-группы, плохо растворимы в воде. .

Оксид фосфора (V) P_2O_5 — наиболее стабильный оксид фосфора. В газообразном состоянии оксид фосфора (V) имеет состав P_4O_{10} . Молекулы P_4O_{10} состоят из четырех тетраэдров PO_4 , каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы

кислорода (рис. 8.3). P_2O_{10} образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде. Этот оксид жадно поглощает воду, поэтому его используют в качестве дегидратирующего средства для осушения газов и органических растворителей:



Эти гидраты с разным содержанием воды представляют собой смесь фосфорных кислот. Среди фосфорных кислот, которые содержат фосфор в высшей степени окисления +5, наибольшее значение имеют ортофосфорная кислота H_3PO_4 и полифосфорные кислоты. Многообразие полифосфорных кислот вызвано тем, что тетраэдрические структурные единицы PO_4 могут различным образом соединяться с соседними единицами PO_4 .

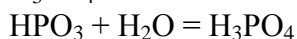
Соединения двух тетраэдров PO_4^{3-} посредством обобществления одного атома кислорода отвечает образованию дифосфат- (пирофосфат-) иона $P_2O_7^{4-}$ — аниона дифосфорной (пирофосфорной) кислоты $H_4P_2O_7$:

Таким же образом в открытую цепь могут соединяться 3, 4 и большее число тетраэдров. Например, при соединении трех тетраэдров получается трифосфат-анион трифосфорной кислоты:

Кислоты такого типа с открытой цепью называют *полифосфорными*.

При взаимодействии P_2O_5 с водой на холоду образуется метафосфорная кислота HPO_3 .

При кипячении разбавленного водного раствора HPO_3 образуется ортофосфорная кислота H_3PO_4 :



Ортофосфорная кислота в безводном состоянии представляет собой белые кристаллы. В продажу поступает препарат — 90%-ный водный раствор H_3PO_4 . Эта кислота средней силы. Пространственная структура ортофосфорной кислоты — тетраэдр:

Будучи трехосновной, она образует средние и кислые соли. Средние соли ортофосфорной кислоты называются *ортофосфатами* или просто фосфатами, например натрий ортофосфат Na_3PO_4 , кислые с одним атомом водорода — *гидрофосфатами*, например, Na_2HPO_4 , кислые с двумя атомами водорода — *дигидрофосфатами*, например, NaH_2PO_4 .

Дигидрофосфаты растворимы в воде, из водородфосфатов и средних фосфатов хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония.

В водных растворах соли ортофосфорной кислоты гидролизуются. Дигидрофосфаты дают при гидролизе кислую среду ($pH < 7$), гидрофосфаты — слабощелочную ($pH > 7$), средние фосфаты — щелочную ($pH \gg 7$). Так, в 1%-ных водных растворах NaH_2PO_4 $pH=4,6$, Na_2HPO_4 $pH=3,9$ и Na_3PO_4 $pH=12,1$. Кислые фосфаты NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 образуют в крови буферную систему, которая вместе с другими буферными системами обеспечивает постоянство pH крови.

Ортофосфорная кислота и труднорастворимые фосфаты алюминия $AlPO_4$ и цинка $Zn_3(PO_4)_2$ входят в состав фосфат-цементов, применяемых в стоматологии в качестве пломбировочного материала.

Обезвоживание H_3PO_4 при 473—523К приводит к получению дифосфорной (пирофосфорной) кислоты $H_4P_2O_7$. Пирофосфорная кислота в свободном состоянии представляет собой твердое вещество. Это более сильная кислота, чем H_3PO_4 .

С биологической точки зрения чрезвычайно важными являются бионеорганические производные дифосфорной кислоты $H_4P_2O_7$ и не выделенной в свободном виде трифосфорной кислоты $H_5P_3O_{10}$. Это аденозиндифосфорная кислота (АДФ) и аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). Напомним, что в состав АТФ и АДФ входит азотистое основание (Ad) и пятиуглеродный сахар D-рибоза (R). Строение аниона ATP^{4-} может быть представлено в виде

Являясь бионеорганическими производными дифосфорной и трифосфорной кислот, АДФ и АТФ во многом ведут себя при ионизации аналогично этим кислотам. Так, для дифосфорной кислоты значение pK_a третьей ступени составляет 6,7 а для АТФ pK_a второй ступени равно 7,2.

При физиологическом $pH=7,4$ АТФ и АДФ практически полностью существуют в виде анионов ATP^{4-} и ADP^{3-} , т.е. их фосфатные группы почти полностью ионизированы. Подобно анионам полифосфорных кислот анионы ATP^{4-} и ADP^{3-} подвергаются гидролизу.

В результате присоединения одной молекулы воды ATP^{4-} гидролизует до аниона аденозиндифосфата ADP^{3-} и водородфосфат-иона HPO_4^{2-} :

Как и полифосфорные кислоты, АДФ и АТФ образуют с катионами металлов комплексные соли. Так, во внутриклеточной жидкости АТФ и АДФ присутствуют главным образом в виде комплексов с магнием: $MgATP^{2-}$ и $MgADP^-$.

В очень многих ферментативных реакциях, в которых АТФ участвует в качестве донора фосфатной группы, активной формой АТФ является комплекс $MgATP^{2-}$. Главным образом по этой причине магний — жизненно необходимый элемент для организма.

Среди соединений фосфора со степенью окисления —3 следует отметить очень токсичный гидрид фосфора PH_3 . Это аналог аммиака, называемый *фосфином* PH_3 является сильным восстановителем и способен осаждать тяжелые металлы из растворов солей. Электронодонорные свойства фосфина слабее, чем у аммиака. Только при действии на него сильных доноров протонов — $HClO_4$, HI — образуются малоустойчивые кристаллические вещества — соли фосфония:



Химические свойства важнейших соединений мышьяка, сурьмы, висмута. Массовая доля этих элементов в земной коре составляет: As — $1,7 \cdot 10^{-4}\%$, Sb — $5 \cdot 10^{-5}\%$, Bi — $2 \cdot 10^{-5}\%$. Для мышьяка одинаково характерны степени окисления +3 и +5, сурьма чаще проявляет в соединениях степень окисления +3, хотя имеются соединения, в которых Sb проявляет степень окисления +5 ($SbCl_5$ и др.). Для висмута известно много соединений Bi^{3+} , в то время как вещества, содержащие Bi^{5+} , немногочисленны и являются сильными окислителями.

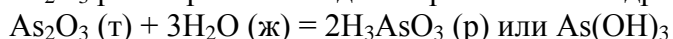
Соединения мышьяка, сурьмы и висмута очень ядовиты, в особенности катионные соли As^{3+} и арсин AsH_3 .

При переходе от фосфора к мышьяку, сурьме и висмуту усиливается тенденция к образованию соединений с серой и серосодержащими лигандами. В отличие от азота (в биомолекулах наиболее характерны связи с водородом и углеродом) и фосфора (характерны связи с кислородом) более тяжелые элементы VA-группы As, Sb, Bi склонны образовывать связи с кислородом и с серой. В частности, в природе As, Sb и Bi, как правило, встречаются в виде сульфидов As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 .

Среди соединений мышьяка, сурьмы и висмута со степенью окисления —3 интерес представляют газообразные водородные соединения: арсин AsH_3 , стибин SbH_3 и висмутин BiH_3 . Все они очень токсичны.

Степень окисления +3 мышьяк и его аналоги проявляют в галогенидах $ЭГ_3$, оксидах $Э_2O_3$ и сульфидах $Э_2S_3$.

Оксид мышьяка (III) As_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств. As_2O_3 растворяется в воде с образованием гидроксида:



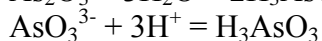
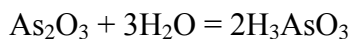
Гидроксид мышьяка (III) — амфотерен, но так же, как у As_2O_3 , у него преобладают кислотные свойства. В свободном состоянии $As(OH)_3$ не выделен, в водном растворе ведет себя как слабая кислота H_3AsO_3 , называемая ортомышьяковистой (мышьяковистой). В водных растворах она находится в равновесии с метамышьяковистой кислотой $HAsO_2$:



Соли этих кислот соответственно называются ортоарсенитами и метаарсенитами. Из водных растворов обычно кристаллизуются метаарсениты состава MEO_2 .

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 . Это нетрудно

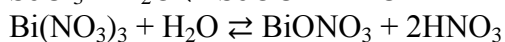
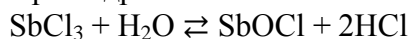
объяснить тем, что в обоих случаях в кислой среде желудка образуется мышьяковистая кислота:



Механизм действия этих препаратов, очевидно, связан с блокированием сульфгидрильных групп.

*Оксид сурьмы (III) Sb_2O_3 и оксид висмута (III) Bi_2O_3 в воде нерастворимы. Оксид сурьмы — амфотерен, а оксид висмута имеет основной характер. Bi_2O_3 (50—55%) входит в состав препарата *ксероформ*. Применяют наружно как вяжущее средство, подсушивающее и антисептическое средство.*

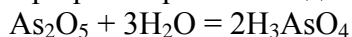
При гидролизе солей Sb^{3+} и Bi^{3+} образуются оксосоли:



Оксосоли Sb^{3+} и Bi^{3+} можно рассматривать как соединения радикалов антимонила (стибила) SbO^+ и висмутила BiO^+ . Отсюда их названия: антимонил хлорид, висмутил нитрат. Препарат *висмута нитрат основной* состоит из смеси продуктов гидролиза $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, BiONO_3 и дегидратированного висмута гидроксида BiOOH . Препарат применяют в качестве вяжущего и отчасти антисептического средства при желудочно-кишечных заболеваниях. На рис. 8.4 показаны превращения $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ при поступлении в организм.

Важнейшие соединения As (V), Sb (V), Bi (V). Оксиды высшей степени окисления тяжелых элементов VA-группы E_2O_5 при обычных условиях — твердые вещества. Устойчивость этих оксидов уменьшается при переходе от мышьяка к висмуту:

При растворении в воде As_2O_5 образуется *мышьяковая кислота* H_3AsO_4 :



Это кислота средней силы — аналог ортофосфорной кислоты H_3PO_4 .

Оксид Sb_2O_5 плохо растворим в воде. При попытке получения сурьмяных кислот образуется осадок $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В свободном состоянии не выделены и кислородные кислоты Bi (V).

Соли H_3AsO_4 — арсенаты вследствие сходства строения электронных оболочек атомов P и As похожи на ортофосфаты. Существует три ряда солей: *арсенаты*, например Na_3AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, *гидроарсенаты*, например Na_2HAsO_4 , и *дигидроарсенаты*, например NaH_2AsO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$.

В отличие от фосфора, у которого токсичны только соединения фосфора(III), мышьяк токсичен и в степени окисления +5. Последнее обусловлено тем, что в организме человека мышьяк (V) легко восстанавливается до соединений мышьяка (III).

В медицинской практике используют $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в виде 1%-ного раствора при нервных расстройствах, легких формах малокровия. Механизм действия препарата также, очевидно, связан с блокированием сульфгидрильных групп белков, ферментов.