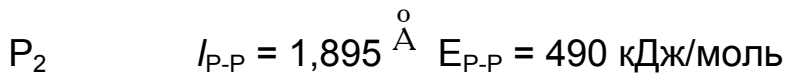
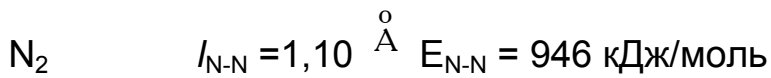
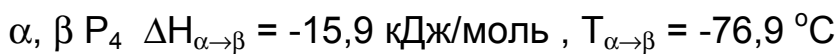
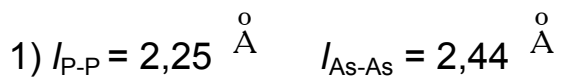
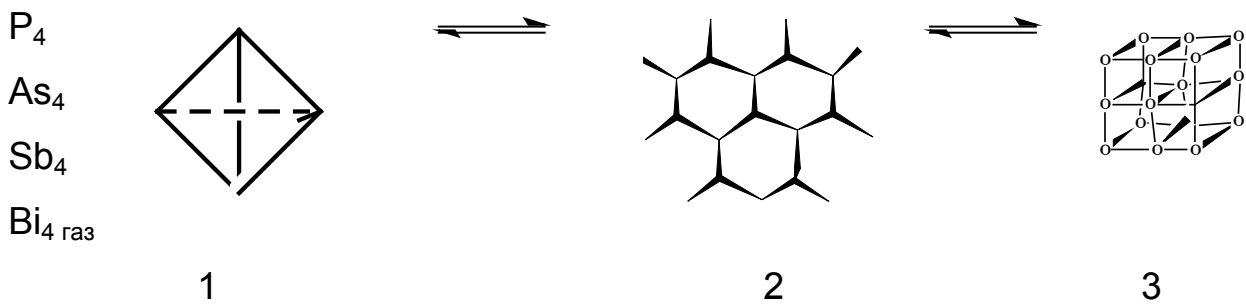
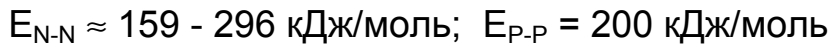


Л9. Структура и реакционная способность элементов V-ой группы.

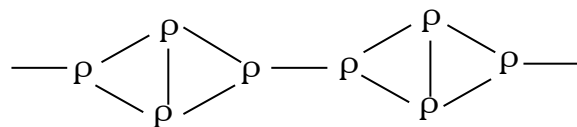
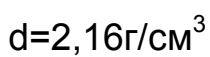
Простые вещества.



Энергия ординарной сигма связи



красный фосфор: P_4 (270-300 °) →



P моноклинный $d = 2,35 \text{ г/см}^3$

черный: орторомбический $d = 2,69 \text{ г/см}^3$

ромбический $d = 3,56 \text{ г/см}^3$

кубический $d = 3,88 \text{ г/см}^3$

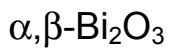
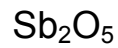
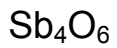
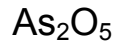
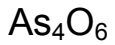
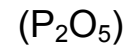
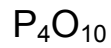
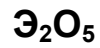
Слоевые модификации:

	$r_1, \overset{\circ}{\text{Å}}$	$r_2, \overset{\circ}{\text{Å}}$	r_1/r_2	$\angle \text{ЭЭЭ}, ^\circ$
P черный	2,231	3,32	1,499	96,3/102
α -As	2,517	3,12	1,24	96,7
β -As	2,908	3,355	1,153	96,6
α -Bi	3,072	3,529	1,149	95,5

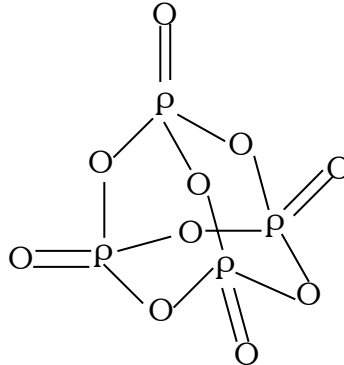
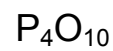
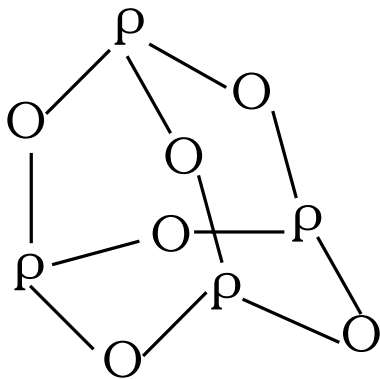
Кубические модификации.

	$l_{\text{Э-Э}}, \overset{\circ}{\text{A}}$
P	2,38
As	?
Sb	2,97
Bi	3,8 (3,29) при высоком давлении

Оксиды.



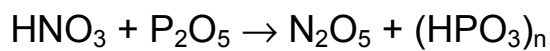
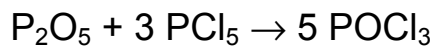
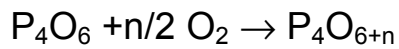
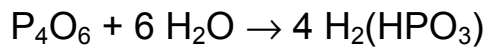
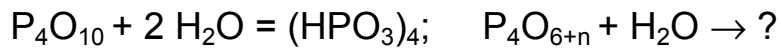
Оксиды фосфора.



Строение P_4O_{6+n} .

	P_4O_6	P_4O_7	P_4O_8	P_4O_9	P_4O_{10}
Симметрия	43m	3m	2m	3m	43m
$ \text{P}^{\text{III}}\text{-O-P}^{\text{V}} $	-	1.68	1.67	1.68	-
$ \text{P}^{\text{III}}\text{-O-P}^{\text{III}} $	1.64	1.64	1.63	-	-
$ \text{P}^{\text{V}}\text{-O-P}^{\text{V}} $	-	- 1.60	1.59		1.60
$ \text{P}^{\text{V}}\text{-O-P}^{\text{III}} $	-	1.59	1.58	1.60	-
$ \text{P}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{конц.}} $	-	1.44	1.41	1.42	1.43

$\angle O_k-P^V-O$	-	115	115	117	117
$\angle O_M-P^V-O_M$	-	103	103	102	102
$\angle O_M-P^{III}-O_M$	100	99	98	97	-
$\angle P^V-O_M-P^V$	-	-	121	123	124
$\angle P^V-O_M-P^{III}$	-	124	124	127	-
$\angle P^{III}-O_M-P^{III}$	126	126	128	130	-



Строение пентаоксида фосфора P_2O_5 .

1. Молекулярное P_4O_{10} .

2. Слоистое (PO_4 - 3 связи): $r_{P-O} = 1,56, 1,49 \text{ \AA}$, $\angle POP = 145^\circ$.

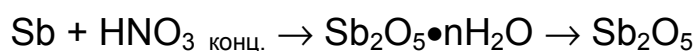
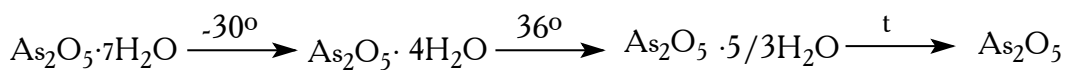
3. Каркасное (10 PO_4 - 3 связи).

4. Стеклообразное.

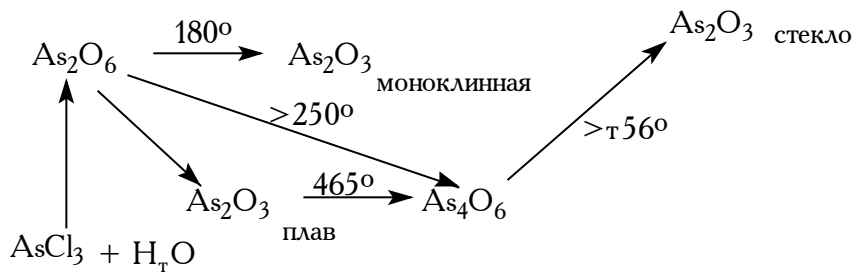
Строение $Э_4O_6$.

$Э_4O_6$	$Э - O_M$	$Э - O_{\text{конц.}}$	$\angle ЭОЭ$	$\angle ОЭО$
P_4O_6	1.604	1.429	124	102, 117
As_4O_6	1.78	-	128	99
Sb_4O_6	2.00	-	129	98

Способы получения высших оксидов.

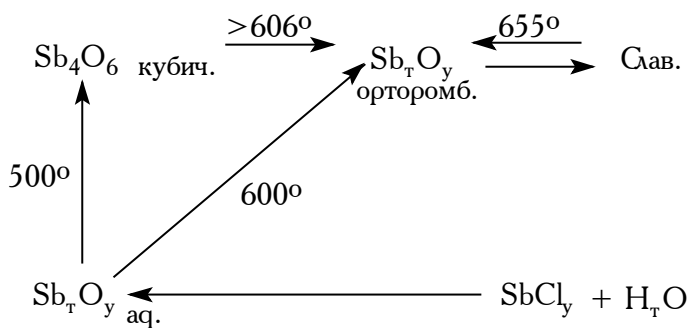


Получение и превращения As_2O_3 .



As_2O_3 моноклинный / $As - O = 1,97 \text{ \AA}$, $\angle OAsO = 95,5^\circ$

Получение и превращения Sb_2O_3 .

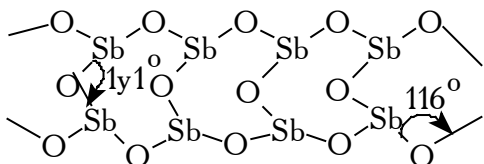


Sb_2O_3 орторомбический

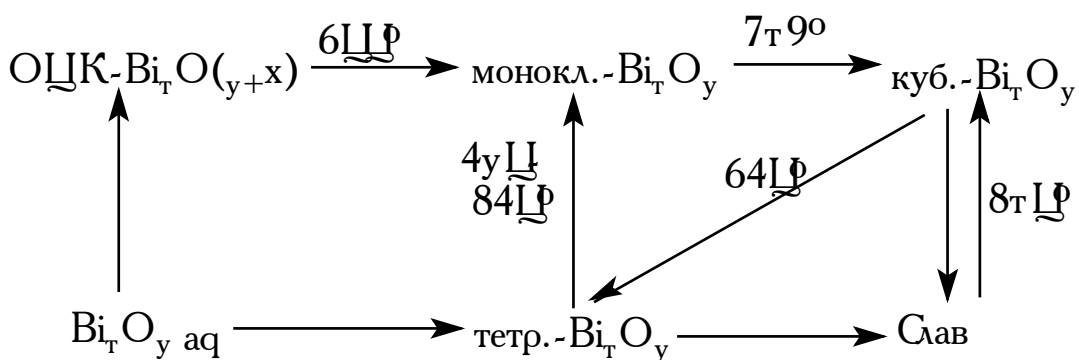
$Sb - O = 2,01 \text{ \AA}$

$\angle OsbO = 80, 92, 98^\circ$

$\angle SbOSb = 116^\circ, 131^\circ$.



Получение и превращения Bi_2O_3 .



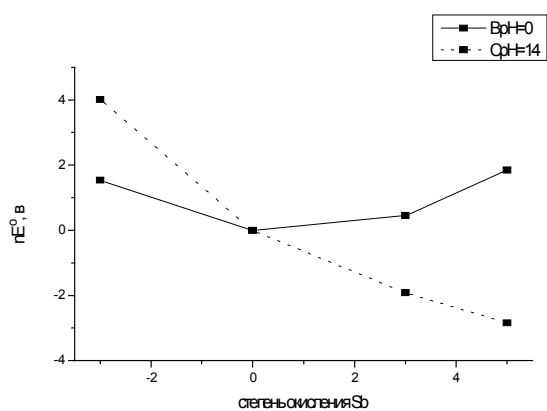
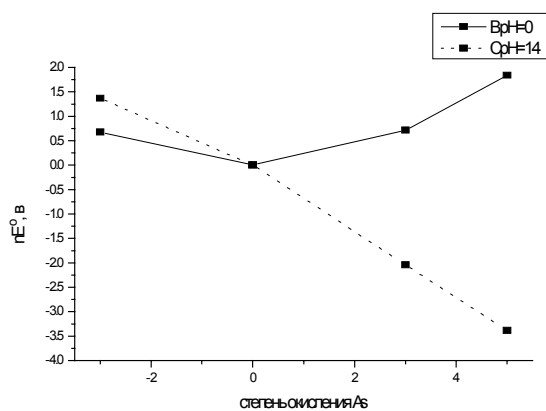
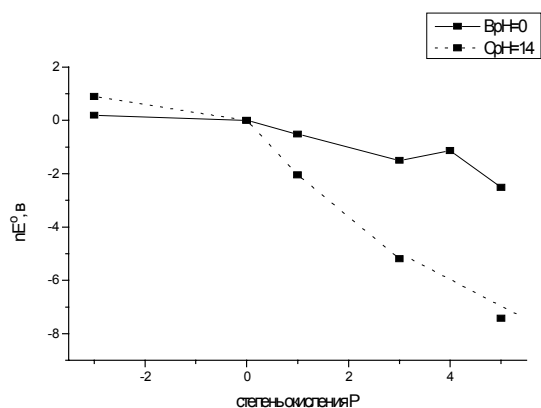
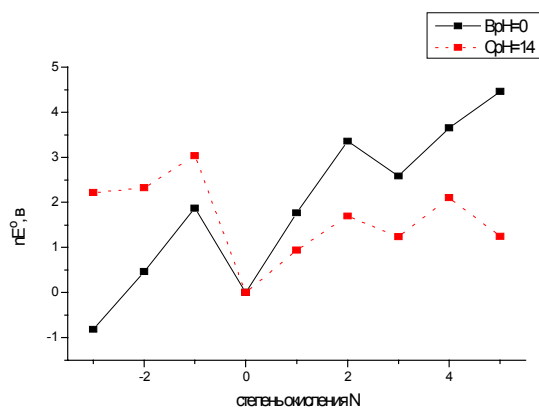
Моноклинная модификация α - Bi_2O_3 : кч $\text{Bi} = 5, 2, 13 - 2,6$ Å

6 2,8 Å

Тетрагональная модификация β - Bi_2O_3

Объемноцентрированная кубическая модификация γ - Bi_2O_3 (BO_5E)

Кубическая модификация σ - Bi_2O_3 .



Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М. “Высшая школа”, 1988, стр.347-371.
2. Некрасов
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, т.2, стр.337-374.

Дополнительная литература.

1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 602-686.