

IL GRUPPO VA: P, As, Sb, Bi

Periodic Table of the Elements

1 IA 11A																	18 VIII A 8A		
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003		
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180		
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305			3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80		
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29		
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018		
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [298]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown		

IL FOSFORO: CENNI STORICI

Isolato per la prima volta nel 1669 dall'urina dall'alchimista tedesco Hennig Brandt, in cerca della pietra filosofale. Credendo che l'urina umana contenesse un ingrediente chiave per la pietra filosofale, Brandt raccolse diverse dozzine di campioni di urina e li lasciò putrefare. Dopo distillazione ad alta T e successiva condensazione, i fumi finali erano raccolti in acqua a dare un solido bianco, ceroso, con proprietà particolari (*e.g.* brillava al buio e si incendiava quando rimosso dall'acqua).

Per un secolo, l'unico modo di isolare P fu la distillazione dell'urina. Nel 1769 si scoprì che poteva essere isolato più agevolmente dalle ossa.

Il nome, attribuito nel XVII secolo, deriva dal greco, *phos* (luce) + *phoros* (portatore). È l'unico tra gli elementi ad essere isolato da animali, piante e minerali.

P è volatile e altamente tossico. Viene assorbito dai denti e distrugge le ossa della mascella, fenomeno che per molti anni fu conseguenza dell'occupazione nelle industrie di fiammiferi.

IL FOSFORO: ABBONDANZA E IMPIEGHI

È l'undicesimo elemento, per abbondanza, sulla crosta terrestre (è lo 0,1%). È presente in molti minerali, ove è più abbondante di N. Come Al e Si, si trova in combinazione con O e isolarlo richiede grande quantità di energia. Tra i minerali ricordiamo gli **ortofosfati**, di cui sono note oltre 200 forme cristalline, di cui la maggior parte appartengono alla famiglia delle **apatiti** $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2]$ ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$), *e.g.* fluoroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; idrossiapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Le apatiti si trovano *e.g.* in vasti depositi di rocce fosfatiche (USA, Marocco).

P ha **impieghi** svariati:

fertilizzanti, detergenti (polifosfati)

biochimica: meccanismi di trasferimento energetico (ATP, ADP)

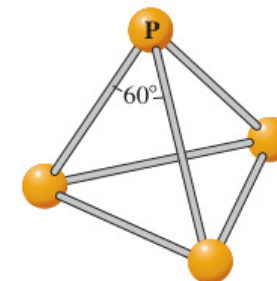
fotosintesi

I primi fiammiferi erano pezzi di legno ricoperti con P elementare conservati in un tubo di vetro evacuato e incendiati alla rottura del tubo.

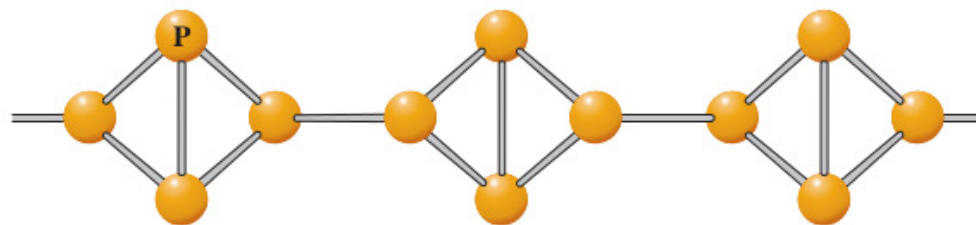
IL FOSFORO: GLI ALLOTROPI

Presenta diversi polimorfi. Sono composti contenenti unità P_4 tetraedriche con legami semplici P-P.

Il polimorfo più comune è il **fosforo bianco**, α - P_4 (cubico, $d = 1,82$ g/cm³, $T_{\text{fus}} 44$ °C), contenente tetraedri P_4 in cui l'angolo P-P-P è molto distorto (prossimo a 60°). Questo ne spiega l'elevata volatilità, reattività e instabilità termodinamica, nonché la facilità con cui si trasforma negli altri polimorfi. È altamente tossico, isolante, insolubile in acqua, ma altamente solubile in CS₂, in NH₃ liquida e in benzene.

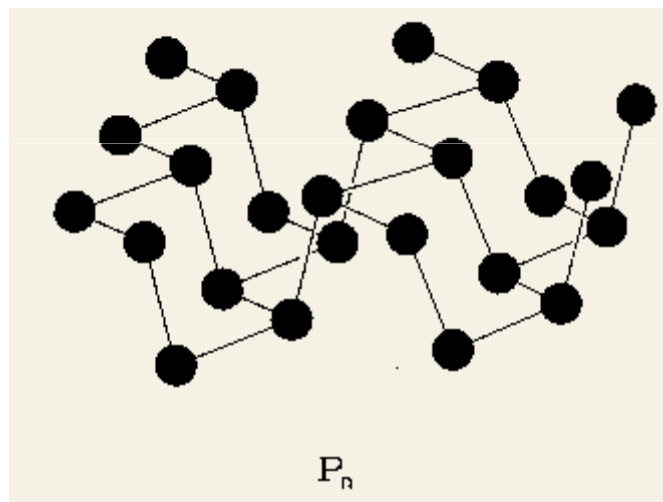


Fosforo rosso: ottenuto per riscaldamento di α - P_4 a 270-300 °C, in assenza di aria, per diversi giorni. Più denso di α - P_4 ($d = 2,16$ g/cm⁻³), con T_{fus} più alta (~ 600 °C) e molto meno reattivo: brucia all'aria solo a caldo. Non tossico. Semiconduttore.



IL FOSFORO: GLI ALLOTROPI

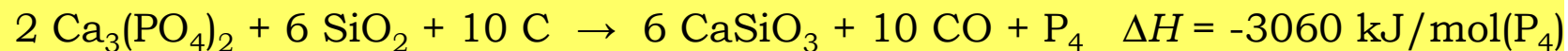
Fosforo nero: Ottenuto per riscaldamento di $\alpha\text{-P}_4$ o di fosforo rosso a 200 °C ad altissima pressione. È la forma termodinamicamente più stabile, quella con T_{fus} più elevata e la più densa ($d > 2,69 \text{ g/cm}^3$). Semiconduttore.



Ha una struttura simile (NON identica) a quella della grafite: gli atomi sono disposti in fogli paralleli di anelli esagonali condensati.

IL FOSFORO: PREPARAZIONE E IMPIEGHI

Preparazione industriale: Riduzione di rocce fosfatiche con C e SiO₂, ad alta temperatura in una fornace elettrica:



Il fosforo vaporizza, viene condensato allo stato solido e conservato sott'acqua per proteggerlo dall'aria.

Il processo presenta impurezze: F (3-4%), Fe (1-5%). F reagisce formando SiF₄, tossico e corrosivo (poi convertito in Na₂SiF₆). Fe₂O₃ è ridotto a “ferrofosforo”, forma impura di Fe₂P (elevata densità, ~6,6 g/cm³, usato per dinamiti, cementi, reattori nucleari, acciai...).

Impieghi P₄ bianco:

- # 80-90% di quello prodotto è ossidato ad acido fosforico.
- # Rimane: ossidi, solfuri, cloruri, ossi-cloruri, composti organo-fosforo.
- # Piccola quantità: convertito in fosforo rosso, per fiammiferi e ritardanti di fiamma.

IL GRUPPO VA: REATTIVITÀ

P è di gran lunga più reattivo di As, Sb e Bi. Forma composti binari con tutti gli elementi della tavola periodica eccetto Sb, Bi e i gas nobili. La reattività decresce scendendo nel Gruppo VA.

P reagisce rapidamente con O_2 , mentre As brucia in O_2 puro e Bi reagisce con O_2 solo se scaldato.

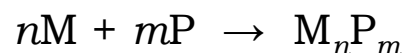
Nessuno di questi elementi reagisce con acidi non ossidanti (*e.g.* HCl acquoso), ma tutti si sciolgono in acidi ossidanti (*e.g.* HNO_3).

Solo Bi si comporta come un metallo e, in HNO_3 , dà il catione idrato Bi(III).

IL FOSFORO: I FOSFURI

I composti del fosforo con i metalli sono detti **fosfuri**. Presentano stechiometrie diverse (M_4P , M_2P , M_3P_4 , MP , MP_7 , MP_{15} . Il nichel forma ben 8 fosfuri diversi!).

Si ottengono per sintesi diretta da fosforo rosso, ad alta T:



Classificabili in:

metallo-ricchi ($M/P > 1$): duri, refrattari, alta conducibilità termica ed elettrica, elevata stabilità termica, inerti;

monofosfuri ($M/P = 1$): strutture differenti a seconda delle dimensioni e della densità elettronica del metallo;

fosforo-ricchi ($M/P < 1$): bassi punti di fusione e minor stabilità termica; semiconduttori; aumento della tendenza degli atomi di P a catenare.

IL FOSFORO: I FOSFURI

Con metalli elettropositivi (Gruppi IA, IIA, lantanidi), si danno fosfuri a parziale carattere ionico (Na_3P_{11} , Sr_3P_{14}), idrolizzati istantaneamente a PH_3 .

Impieghi:

- # “ferrofosforo” ottenuto su larga scala come sottoprodotto nella sintesi di P_4 ;
- # semiconduttori;
- # Ca_3P_2 importante come indicatore luminoso in marina (reagisce con acqua e rilascia fosfine spontaneamente infiammabili).

IL FOSFORO: I TRIALOGENURI

I **trialogenuri di fosforo**, **PX₃**, sono composti a carattere non metallico, volatili e reattivi, con struttura piramidale a base trigonale.

PF₃: Gas incolore e inodore, altamente tossico (si complessa all'emoglobina). Ottenuto per azione di CaF₂, ZnF₂ o AsF₃ su PCl₃. Idrolizza lentamente in acqua secondo la reazione: $PF_3 + 3 H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3 HF$

PCl₃: Liquido incolore, prodotto su scala industriale per clorurazione diretta di P. Idrolizzato dall'acqua e facilmente ossidato a composti di P(V).

Subisce reazioni di sostituzione ed è fonte principale di PF₃, PR₃, P(OR)₃.

Agente clorurante: converte alcoli in R-Cl, acidi carbossilici in R-CO-Cl.

PBr₃: Liquido incolore, preparato per bromurazione diretta.

Ottimo agente bromurante.

PI₃: Solido rossastro, decompone oltre i 200 °C.

Preparato per iodurazione diretta.

Impiegato in chimica organica come agente de-ossigenante.

IL FOSFORO: I PENTAALOGENURI

Ottenuti per alogenazione diretta in eccesso di alogeno (eccetto PF_5).

PF_5 : Gas incolore, stabile termicamente, chimicamente reattivo.

Preparato per fluorurazione di PCl_5 con AsF_3 o CaF_2 (a 300-400 °C) o per decomposizione termica di NaPF_6 o $\text{Ba}(\text{PF}_6)_2$.

Forte acido di Lewis, forma complessi anionici del tipo PF_6^- .

PCl_5 : Solido bianco, ionico ($[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$); molecolare in fase gassosa.

Preparato su scala industriale per azione di Cl_2 su PCl_3 , in CCl_4 .

Reagisce violentemente con acqua, a dare HCl e H_3PO_4 .

Per reazione controllata dà: $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POCl}_3 + 2 \text{HCl}$.

Impiegato in chimica organica per clorurare alcoli e acidi carbossilici.

PBr_5 : Solido cristallino rossastro, $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$; in fase gassosa dissocia a PBr_3 e Br_2

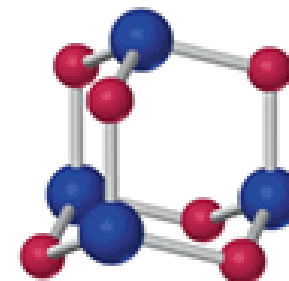
Alogenuri di fosforile, POX_3 ($\text{X}_3\text{P}=\text{O}$): POCl_3 e POBr_3 preparati per ossidazione di PX_3 ; POF_3 e POI_3 per alogenazione di POCl_3 .

Idrolizzati dall'acqua; subiscono reazioni di sostituzione a dare $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$, $(\text{RNH})_3\text{P}=\text{O}$... Impiegati come additivi per oli o combustibili, insetticidi, plasticizzanti, ritardanti di fiamma.

IL FOSFORO: GLI OSSIDI

Triossido P_4O_6 :

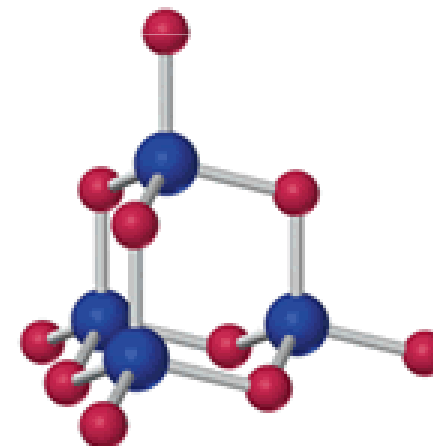
- # Ottenuto per ossidazione di P_4 con una quantità controllata di O_2 (a $\sim 50^\circ\text{C}$).
- # Idrolizza in acqua fredda a dare H_3PO_3 e brucia all'aria se scaldato.



Pentossido P_4O_{10} :

- # Ottenuto bruciando P_4 in eccesso di ossigeno.
- # Contiene unità PO_4 , con legami P–O–P singoli e legami P=O ai vertici (per interazioni $p_\pi-d_\pi$).

È un forte agente essiccante (cfr. produzione acido nitrico): converte HNO_3 e H_2SO_4 negli ossidi corrispondenti. Reagisce con acqua a dare una miscela di acidi fosforici idrati.



Viene impiegato nella sintesi industriale di acidi orto- e poli-fosforici.

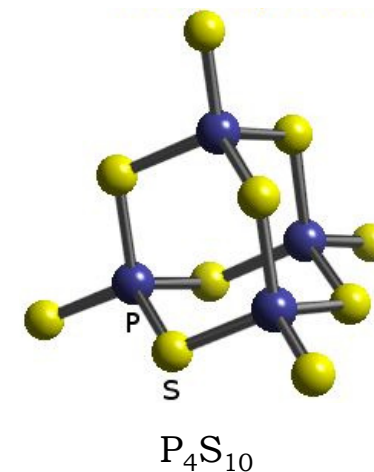
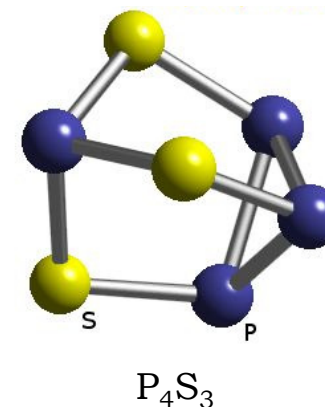
IL FOSFORO: I SOLFURI

P₄S₃: È il più stabile; preparato riscaldando l'opportuna quantità di zolfo e fosforo rosso a 180 °C in atmosfera inerte.

È un componente dei fiammiferi: KClO₃ e P₄S₃ come reagenti, vetro in polvere, Fe₂O₃ e ZnO come moderatori, colla e acqua come adesivi. I fiammiferi di sicurezza svedesi hanno la testa di KClO₃ e il fianco della scatola di P rosso, Sb₂O₃, Fe₂O₃ e colla.

P₄S₁₀: Ottenuto per reazione diretta di P₄ bianco con un eccesso di zolfo oltre i 300 °C.

Idrolizza a dare H₃PO₄ e H₂S.



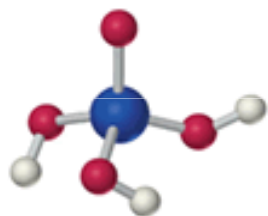
IL FOSFORO: GLI OSSOACIDI

Principi “costruttivi” degli **ossoacidi di fosforo**:

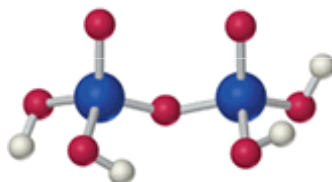
Tutti gli atomi di P sono tetra-coordinati e contengono almeno un'unità P=O e almeno un gruppo O-H coordinato.

Alcuni contengono gruppi P-H, non ionizzabili: solo i protoni dei gruppi O-H sono ionizzabili.

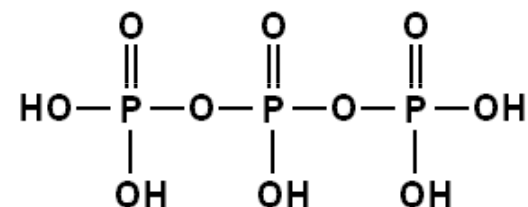
La catenazione avviene tramite legami P-O-P o P-P.



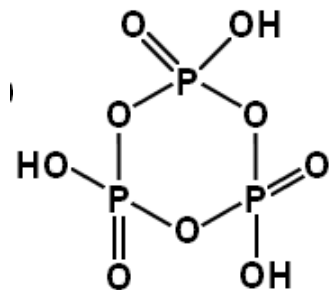
Acido ortofosforico,
 H_3PO_4



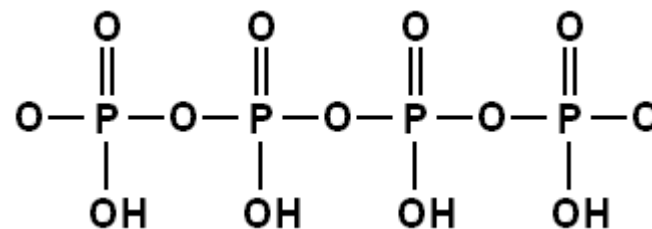
Acido difosforico,
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$



Acido pirofosforico,
 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

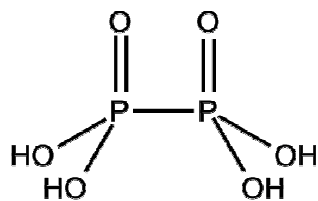


Acido ciclo-trimetafosforico

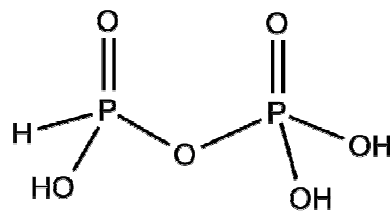


Acido polimetafosforico,
 $(\text{HPO}_3)_n$

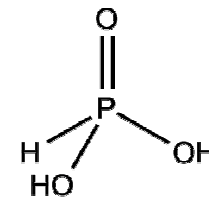
IL FOSFORO: GLI OSSOACIDI



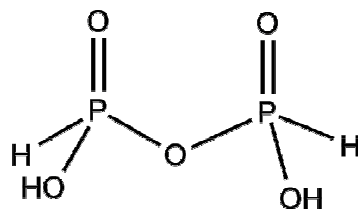
$H_4P_2O_6$
acido ipofosforico



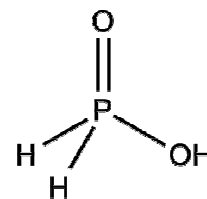
$H_4P_2O_6$
acido isopofosforico



H_3PO_3
acido fosforoso
o fosfonico

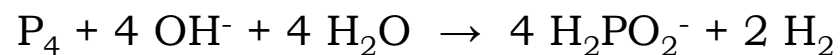


$H_4P_2O_5$
acido difosforoso
o difosfonico



H_3PO_2
acido fosfinico
o ipofosforoso

Acido ipofosforoso, H_3PO_2 (P^I): Si ottiene per acidificazione di soluzioni di ipofosfiti e successiva estrazione con etere dietilico. Gli ipofosfiti vengono ottenuti riscaldando P_4 bianco in soluzione acquosa basica:



IL FOSFORO: GLI OSSOACIDI

Acido fosforoso, H_3PO_3 (P^{III}): Preparato per idrolisi di PCl_3 in CCl_4 :



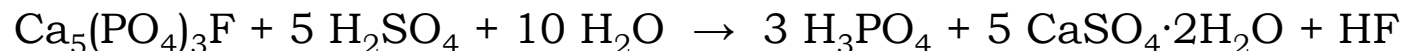
Acido biprotico, forma due classi di sali: fosfiti, HPO_3^{2-} , e idrogenofosfiti, $\text{HPO}_2(\text{OH})^-$.

Acido fosforico, H_3PO_4 (P^{V}): Solido cristallino ($T_{\text{fus}} \sim 42 \text{ }^\circ\text{C}$) con elevata viscosità, anche allo stato liquido, dovuta a legami a idrogeno.

Preparato per via “termica”:

$$\text{P}_4 + 5 \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4$$

o per via “umida”, per trattamento di rocce fosfatiche con H_2SO_4 :



In soluzioni acquose diluite è un acido relativamente forte ($K_{\text{a}1} = 7,11 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Sono note tre serie di sali (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4), importanti per preparare soluzioni tampone: $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (0,01 M) pH = 6,88 a 25 °C.

Usi: conversione in fosfati per fertilizzanti, detergenti, prodotti farmaceutici, industria dolciaria (bevande).

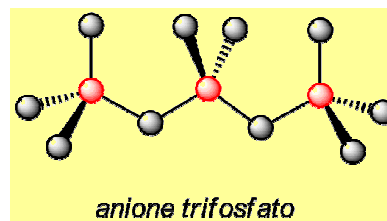
IL FOSFORO: I POLIFOSFATI

Se i fosfati acidi che contengono gruppi P-OH (come Na_2HPO_4) vengono scaldati, si verifica una reazione di condensazione, con perdita di acqua. Contemporaneamente, si forma un legame P-O-P, generando **l'anione pirofosfato $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$** .



Quando si riscalda sodio diidrogeno fosfato (NaH_2PO_4), per condensazione dei due gruppi P-OH presenti si formano i **fosfati ciclici $[(\text{PO}_3)_n]^{n-}$** ($n = 3, 4, 10$). Per $n = 3$ si ottiene lo **ione trimetafosfato, $[(\text{P}_3\text{O}_9)]^{3-}$** .

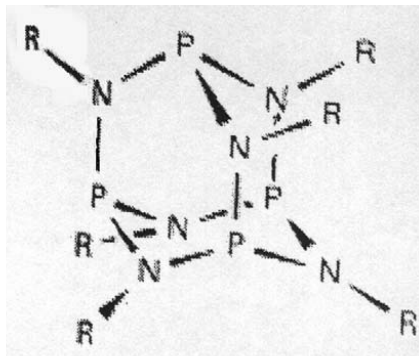
Quando il trimetafosfato è scaldato in presenza di ioni idrossido, un gruppo P-O-P subisce idrolisi e genera il **trifosfato, $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$** .



Polifosfati lineari che contengono catene di ioni $[(\text{PO}_3^-)]_n^{n-}$ terminate da gruppi $-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$, si possono ottenere riscaldando miscele di ioni HPO_4^{2-} e ioni H_2PO_4^- .

IL FOSFORO: I COMPOSTI FOSFORO-AZOTO

Esistono molti composti analoghi a quelli fosforo-ossigeno nei quali O è sostituito da gruppi isolobali N-R:



Si noti che il gruppo P-N è *isoelettronico* al gruppo Si-O.

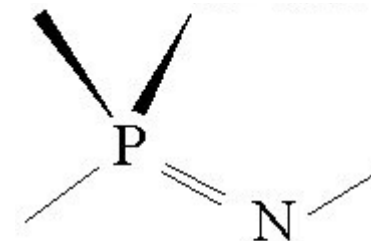
E.g.: $P_4(NR)_6$, analogo di P_4O_6

Nota: due gruppi si dicono isolobali quando hanno:

- # energia e forma degli orbitali molecolari di frontiera simili;
- # simile simmetria geometrica;
- # uguale numero di elettroni negli orbitali di frontiera.

I COMPOSTI FOSFORO-AZOTO: I FOSFAZENI

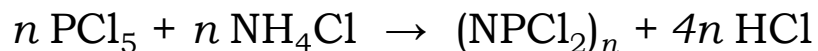
I **fosfazeni** sono composti ciclici o a catena aperta, molto stabili, con atomi di P e N alternati. Contengono unità R_2PN , analoghe alle unità R_2SiO dei silossani.



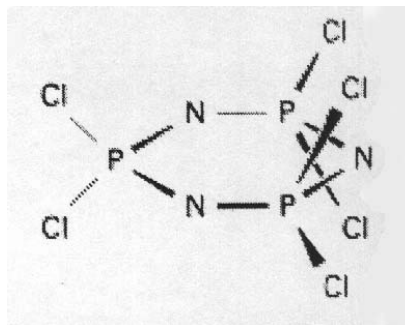
Unità funzionale
dei fosfazeni

I COMPOSTI FOSFORO-AZOTO: I FOSFAZENI, segue

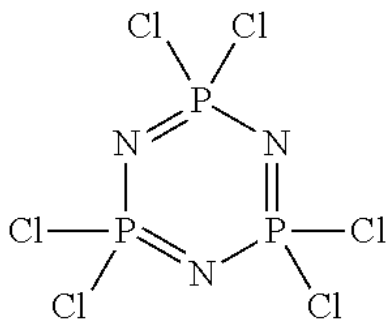
(NPCl₂)_n: sintesi



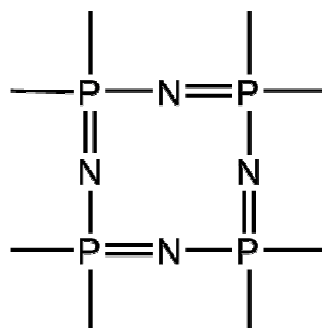
(solvente: PhCl, 1,2-diclorobenzene)



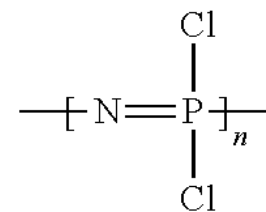
Vicino ai 130 °C si possono ottenere un trimero e un tetramero ciclici. Il trimero, riscaldato a circa 290 °C, si trasforma in **polifosfazene** (Cl₂PN)_n, materiale polimerico gommoso.



Trimero ciclico



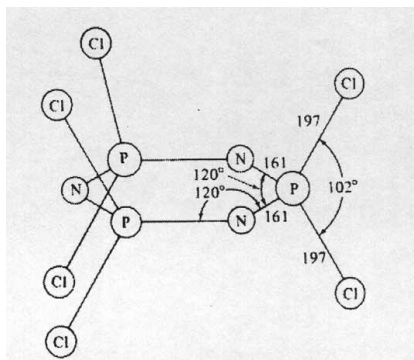
Tetramero ciclico



Polimero

I COMPOSTI FOSFORO-AZOTO: I FOSFAZENI, segue

Nei fosfazeni, le distanze P-N sono inferiori a quelle di un legame semplice. Gli atomi di N sono leggermente basici (*lone pair* in sp^2); è probabile un'interazione $p_\pi-d_\pi$ (con P ibridizzato sp^3). NON sono costituiti da legami semplici e doppi alternati:

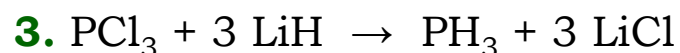
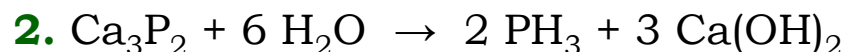


I legami P-Cl presenti nei polifosfazeni li rendono variamente sostituibili. Come la gomma al silicone, i polifosfazeni conservano la consistenza gommosa a bassa temperatura dato che, al pari del gruppo Si-O-Si, i gruppi P-N-P sono dotati di grande flessibilità.

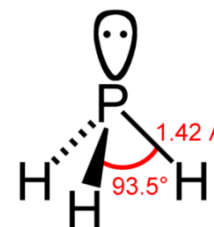
I polifosfazeni sono repellenti verso l'acqua, resistenti ai solventi, resistenti alle fiamme, flessibili. Si impiegano in gomme, fibre, tessuti, film flessibili (come i siliconi).

IL FOSFORO: LA FOSFINA

Il più stabile tra i composti del tipo P_nH_{n+2} è la **fosfina**, **PH₃**, un gas incolore, altamente reattivo e tossico. Tre le vie di sintesi più diffuse:



La stereochimica è piramidale, ma con angoli P-H-P di 93.5°.

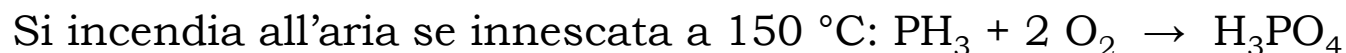


La stabilità è inferiore a NH₃, ma superiore ad AsH₃ e SbH₃.

	ΔH_f° , kJ/mol	ΔH_{E-H} , kJ/mol
NH₃	-46.2	+391
PH₃	+9.3	+322
AsH₃	+172.2	+247
SbH₃	+142.8	+255

Proprietà: Scarsamente solubile in acqua, scarsamente basica.

Reattività: Si comporta da forte agente riducente verso i sali dei metalli.



As, Sb, Bi: CENNI STORICI

As: Come pigmento, l'orpimento (As_2S_3) era noto già agli antichi greci, anche se venne isolato secoli più tardi, probabilmente da Alberto Magno per riscaldamento dell'orpimento con sapone. Il nome deriva dal latino *arsenicum*, a sua volta derivato dal greco *arsenicon*, orpimento giallo.

Sb: riscontrato nella stibnite (Sb_2S_3 , nero), usato nell'antichità, almeno dai tempi della Bibbia, come cosmetico per occhi, e dagli Egizi per ricoprire oggetti in rame. Fu probabilmente il primo a essere ottenuto in forma elementare e ad essere riconosciuto come elemento. Il suo nome deriva dal latino *stilbium*.



Bi: Isolato nel XV secolo, è noto almeno fin dal 1480, quando venne usato per macchine da stampa. È utilizzato nelle macchine da stampa perché è una delle poche sostanze il cui stato solido è meno denso del liquido: le sue leghe si espandono quando raffreddano, producendo lettere adeguate.

As, Sb, Bi: ABBONDANZA

As, Sb e Bi sono elementi **poco abbondanti** e, in quanto **calcofili**, presenti soprattutto in minerali con S, Se, Te: orpimento, As_2S_3 ; stibnite, Sb_2S_3 ; bismutinite, Bi_2S_3 ; bismite, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$; solfuri misti con metalli di transizione, *e.g.* cobaltite, CoAsS .

As: Presente nella crosta terrestre in concentrazioni di *ca.* 2 ppm.

Sb: un ordine di grandezza meno abbondante di As.

Bi: È raro come l'oro.

As, Sb e Bi hanno lustro metallico ma non sono duttili e sono scarsi conduttori di elettricità.

As, Sb, Bi: ISOLAMENTO E IMPIEGHI

As: Ottenuto per fusione di FeAs_2 o FeAsS a 650-700 °C, in assenza di aria, e successiva condensazione di As metallico, oppure da As_2O_3 ridotto con carbone. Impiegato in leghe con il piombo ed il rame, in semiconduttori (es. GaAs), in erbicidi.

Sb: Ottenuto dai solfuri, convertiti in ossidi e ridotti con carbone.

Usato nelle batterie in lega con il piombo (diminuisce inquinamento elettrodi e ne minimizza il consumo, aumentandone la durezza e la resistenza meccanica).

Bi: Ottenuto dai solfuri, convertiti in ossidi e ridotti con carbone o ferro.

Usato in metallurgia come additivo; macchine da stampa.

As, Sb, Bi: IDRURI

Tutti gli idruri **MH₃** (M = As, Sb, Bi) sono gas incolori, tossici, instabili termicamente:

AsH₃ decompone negli elementi a 250-300 °C;

SbH₃ decompone a temperatura ambiente;

BiH₃ è stabile solo al di sotto dei -45 °C.

AsH₃ e **SbH₃** si ossidano rapidamente a dare l'ossido e acqua.

SbH₃ pura utilizzata come dopante nei semiconduttori al silicio.

As, Sb, Bi: OSSIDI

Si riscontrano due importanti andamenti periodici:

1. la stabilità degli stati di ossidazione più alti diminuisce all'aumentare di Z;
2. in un dato stato di ossidazione, la basicità dell'ossido aumenta all'aumentare di Z:

P_2O_3 e As_2O_3 sono acidi; Sb_2O_3 è anfotero; Bi_2O_3 è basico.

As, Sb, Bi: PENTAALOGENURI

$SbCl_5$, liquido fumante, è un forte agente clorurante.

SbF_5 è forte accettore di ioni F^- , a dare SbF_6^- .

Liquido viscoso, con molecole associate mediante ponti F.

Allo stato solido i ponti formano un tetramero ciclico.

SbF_5 reagisce con acidi a dare superacidi: $SbF_5 + HSO_3F \rightleftharpoons [H_2SO_3F]^+ [SO_3FSbF_5]^-$

$AsCl_5$ meno stabile di PCl_5 e $SbCl_5$ (contrazione blocco *d*, maggior difficoltà a promuovere gli elettroni $4s^2$).

$BiCl_5$ non esiste.

