



P-элементы. Азот. Фосфор.

Нахождение в природе,
химические свойства,
биологическая роль.

АЗОТ

- В 1772 году азот как простое вещество описал Даниэль Резерфорд
- часть атмосферы, где его содержание составляет 75,6 % (по массе) или 78,084 % (по объёму), то есть около $3,87 \times 10^{15}$ т.
- Инертен
- при повышенном давлении он вызывает наркоз, опьянение или удушье (при недостатке кислорода); при быстром снижении давления азот вызывает кессонную болезнь.



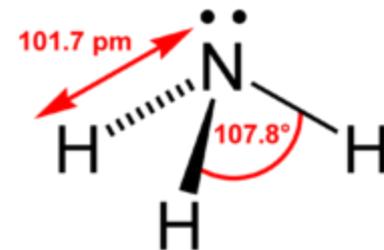
получение

- В лабораториях его можно получать по реакции разложения нитрита аммония:
- $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- Самый чистый азот можно получить разложением азидов металлов:
- $2\text{NaN}_3 \xrightarrow{(t)} 2\text{Na} + 3\text{N}_2\uparrow$
- Так называемый «воздушный», или «атмосферный» азот, то есть смесь азота с благородными газами, получают путём реакции воздуха с раскалённым коксом:
- $\text{O}_2 + 4\text{N}_2 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{N}_2$
- Один из лабораторных способов — пропускание аммиака над оксидом меди (II) при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$:
- $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \rightarrow \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}$

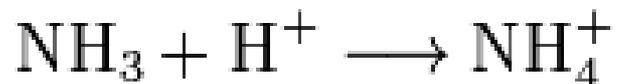
Химические свойства

- Ввиду своей значительной инертности азот при обычных условиях реагирует только с литием:
- $6\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N}$,
- при нагревании он реагирует с некоторыми другими металлами и неметаллами, также образуя нитриды:
- $3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$,
- Наибольшее практическое значение имеет нитрид водорода (аммиак):
- $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$
-

Аммиак



- присоединяет протон, образуя [ион аммония](#):



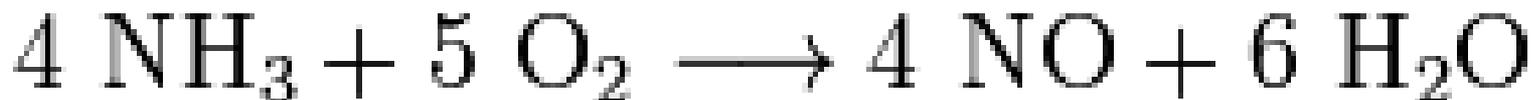
- Водный раствор аммиака («нашатырный спирт») имеет слабощелочную реакцию из-за протекания процесса:
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;
- Взаимодействуя с кислотами даёт соответствующие соли аммония: $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$

Аммиак также является очень слабой кислотой (в 10 000 000 000 раз более слабой, чем вода), способен образовывать с металлами соли — амиды.



Химические свойства аммиака

- При нагревании аммиак проявляет восстановительные свойства. Так, он горит в атмосфере кислорода, образуя воду и азот. Окисление аммиака воздухом на платиновом катализаторе даёт оксиды азота, что используется в промышленности для получения азотной кислоты:



- Окисляя аммиак гипохлоритом натрия в присутствии желатина, получают [гидразин](#):



Биологическая роль

- конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных,
- образуется при метаболизме белков, аминокислот и других азотистых соединений,
- конвертируется печенью в более безвредное и менее токсичное соединение — карбамид (мочевину).
- относится к группе веществ удушающего и нейротропного действия, способных при ингаляционном поражении вызвать токсический отёк лёгких и тяжёлое поражение нервной системы.
- Пары аммиака сильно раздражают слизистые оболочки глаз и органов дыхания, а также кожные покровы



Оксиды азота

- N₂O. При нормальной температуре это бесцветный негорючий газ с приятным сладковатым запахом и привкусом. Иногда называется «веселящим газом» из-за производимого им опьяняющего эффекта.
- Закись азота получают нагреванием сухого нитрата аммония
- $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Более удобным способом является нагревание сульфаминовой кислоты с 73%-й азотной кислотой:
- $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH} + \text{HNO}_3 (73 \%) \rightarrow \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Химические свойства

- Относится к несолеобразующим оксидам. В нормальных условиях N_2O химически инертен, при нагревании проявляет свойства окислителя:
- $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{N}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}$.
- При взаимодействии с сильными окислителями N_2O может проявлять свойства восстановителя:
- $5\text{N}_2\text{O} + 8\text{KMnO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.
- При нагревании N_2O разлагается:
- $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$.
- Используется в основном как средство для ингаляционного наркоза,

Оксиды азота

- NO — несолеобразующий оксид азота. Он представляет собой бесцветный газ, плохо растворимый в воде. Сжигается с трудом; в жидком и твёрдом виде имеет голубой цвет.
- В природе он образуется в атмосфере при грозовых разрядах:
- $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$ — 180,9 кДж и тотчас же реагирует с кислородом: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.
- В лаборатории его обычно получают взаимодействием 30%-ной HNO_3 с некоторыми металлами, например, с медью:
- $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 (30\%) \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$.
- Промышленный способ основан на окислении аммиака при высокой температуре и давлении при участии Pt, Cr_2O_3 (как катализаторов):
 - $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$.

Химические свойства

- При комнатной температуре и атмосферном давлении происходит окисление NO кислородом воздуха:
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ Для NO характерны также реакции присоединения галогенов с образованием нитрозилгалогенидов, в этой реакции NO проявляет свойства восстановителя:
- $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ ([нитрозилхлорид](#)). В присутствии более сильных восстановителей NO проявляет окислительные свойства:
- $2\text{SO}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{N}_2\uparrow$.
- NO — токсичен, при вдыхании поражает дыхательные пути.

Оксиды азота

- N_2O_3 — бесцветный газ (при н. у.), в твёрдом виде — синеватого цвета. Устойчив только при температурах ниже $-4\text{ }^\circ\text{C}$. Без примесей NO_2 и NO существует только в твёрдом виде.
- Рекомендуется капать 50%-ю азотную кислоту на твёрдый оксид мышьяка(III):
- $2\text{HNO}_3 (50\%) + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2\uparrow + \text{NO}\uparrow + \text{HAsO}_3$.
- N_2O_3 образуется при охлаждении получающейся смеси газов.
- При пропускании электрического разряда через жидкий воздух N_2O_3 можно получить в виде порошка голубого цвета:
- $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$;
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$;
- $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$.

Химические свойства

- Кислотный оксид. N_2O_3 подвержен термической диссоциации:
- $\text{N}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$.
- При 25 °С содержание N_2O_3 в смеси газов составляет около 10,5 %. Жидкий оксид азота(III) синего цвета, он также частично диссоциирован.
- Являясь азотистым ангидридом, при взаимодействии с водой N_2O_3 даёт азотистую кислоту:
- $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HNO}_2$.
- При взаимодействии с растворами щелочей образуются соответствующие нитриты:
- $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- Применяется в лаборатории для получения азотистой кислоты и её солей.

Оксиды азота

- NO_2 — газ, красно-бурого цвета, с характерным острым запахом.
- В лаборатории NO_2 обычно получают воздействием концентрированной азотной кислотой на медь:
- $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Также его можно получить термическим разложением нитрата свинца,
- $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$.



Химические свойства

- Кислотный оксид, ему соответствуют азотная и азотистая кислоты. NO_2 отличается высокой химической активностью.
- Он взаимодействует с неметаллами (фосфор, сера и углерод горят в нём). В этих реакциях NO_2 — окислитель:
- $2\text{NO}_2 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO}_2\uparrow + \text{N}_2\uparrow$;
- Окисляет SO_2 в SO_3 — на этой реакции основан нитрозный метод получения серной кислоты:
- $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}\uparrow$.
- При растворении оксида азота(IV) в воде образуются азотная и азотистая кислоты (реакция диспропорционирования):
- $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$.

Химические свойства

- азотистая кислота неустойчива, при растворении NO_2 в тёплой воде образуются HNO_3 и NO:
- $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}\uparrow$.
- Если растворение проводить в избытке кислорода, образуется только азотная кислота (NO_2 проявляет свойства восстановителя):
- $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow 4\text{HNO}_3$.
- При растворении NO_2 в щелочах образуются как нитраты, так и нитриты:
- $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- Жидкий NO_2 применяется для получения безводных нитратов:
- $\text{Zn} + 2\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}$
- Оксид азота (IV) высокотоксичен. Даже в небольших концентрациях он раздражает дыхательные пути, в больших концентрациях вызывает отёк лёгких.

Оксиды азота

- N_2O_5 — бесцветные, очень летучие кристаллы. Крайне неустойчив.
- Газообразный азотный ангидрид состоит из отдельных молекул,
- Путём дегидратации азотной кислоты HNO_3 посредством P_2O_5 :
- $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \underline{2\text{HPO}_3} + \text{N}_2\text{O}_5$;
- Путём взаимодействия оксида азота(IV) с озоном:
- $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2\uparrow$.

Химические свойства

- Типичный кислотный оксид. N_2O_5 легко летуч и крайне неустойчив. Разложение происходит со взрывом, чаще всего — без видимых причин:
- $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow - Q.$
- Растворяется в воде с образованием азотной кислоты (обратимая реакция):
- $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HNO}_3.$
- Растворяется в щелочах с образованием нитратов:
- $\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$
- Токсичен, при разложении дает NO_2

Азотистая кислота

- HNO_2 — слабая одноосновная кислота, существует только в разбавленных водных растворах,
- Соли азотистой кислоты называются нитритами или азотисто-кислыми. Нитриты гораздо более устойчивы, чем HNO_2 , все они токсичны.



- В водных растворах существует равновесие:
- $2\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO}\uparrow + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Химические свойства

- При нагревании раствора азотистая кислота распадается с выделением NO и NO₂:
- $3\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.
- HNO_2 в водных растворах диссоциирует ($K_D=4,6 \times 10^{-4}$), немного сильнее уксусной кислоты. Легко вытесняется более сильными кислотами из солей:
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_2$.
- Азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. При действии более сильных окислителей (H₂O₂, KMnO₄) окисляется в HNO₃:
- $2\text{HNO}_2 + 2\text{HI} \rightarrow 2\text{NO}\uparrow + \text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$;
- $5\text{HNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- Азотистая кислота токсична, причём обладает ярко выраженным мутагенным действием, поскольку является деаминирующим агентом.

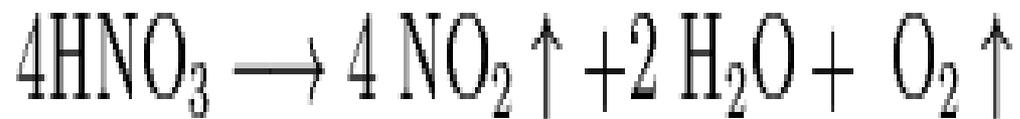
Азотная кислота

- (HNO_3) , — сильная одноосновная кислота.
- Твёрдая азотная кислота образует две кристаллические модификации с моноклинной и ромбической решётками.
- смешивается с водой в любых соотношениях
- $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 (\text{Pt}) \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$.
- Чистую азотную кислоту получил впервые Иоганн Рудольф Глаубер, действуя на селитру концентрированной серной кислотой:
- $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) (t^\circ) \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{HNO}_3 \uparrow$

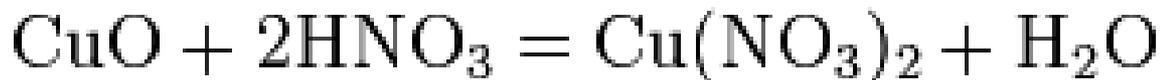


Химические свойства

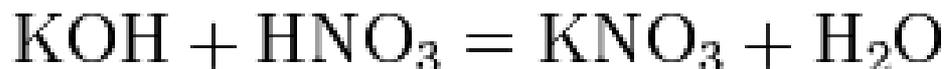
- Высококонцентрированная HNO_3 имеет обычно бурю окраску вследствие происходящего на свету процесса разложения:



- с основными и амфотерными оксидами:



- с основаниями:



- вытесняет слабые кислоты из их солей:



Химические свойства

- При кипении или под действием света азотная кислота частично разлагается:



- с металлами, стоящими в ряду напряжений правее водорода:
- Концентрированная HNO_3

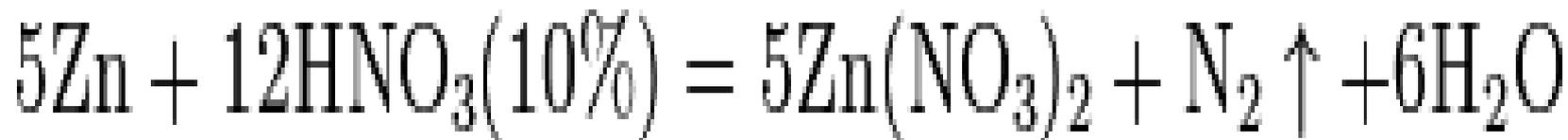
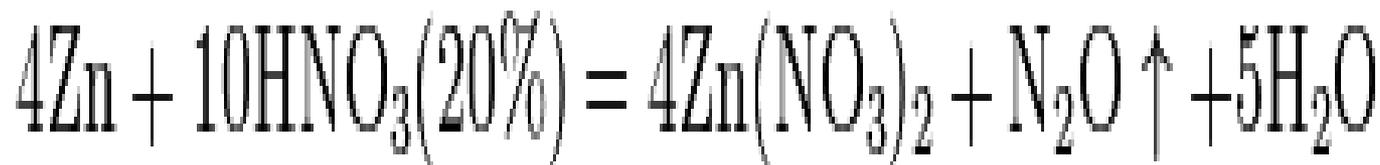


- Разбавленная HNO_3



Химические свойства

- с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода:

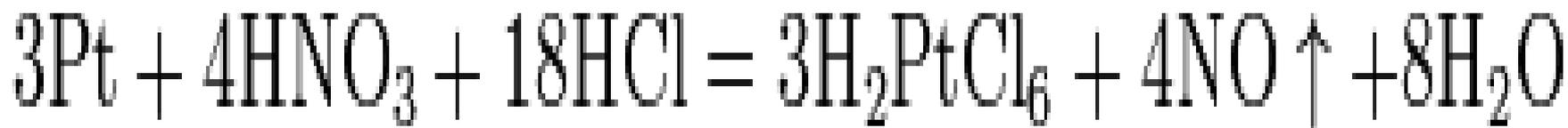


Химические свойства

- закономерность при взаимодействии азотной кислоты с металлами: чем более разбавленная кислота и чем активнее металл, тем глубже восстанавливается азот:
- увеличение концентрации кислоты
- $\Leftarrow \text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_4\text{NO}_3 \Rightarrow$
- увеличение активности металла

С золотом и платиной азотная кислота, даже концентрированная не взаимодействует. Железо, алюминий, хром холодной концентрированной азотной кислотой пассивируются.

Смесь трех объёмов соляной кислоты и одного объёма азотной называется «царской водкой». Царская водка растворяет большинство металлов, в том числе золото и платину. Её сильные окислительные способности обусловлены образующимся атомарным хлором и хлоридом нитрозила:

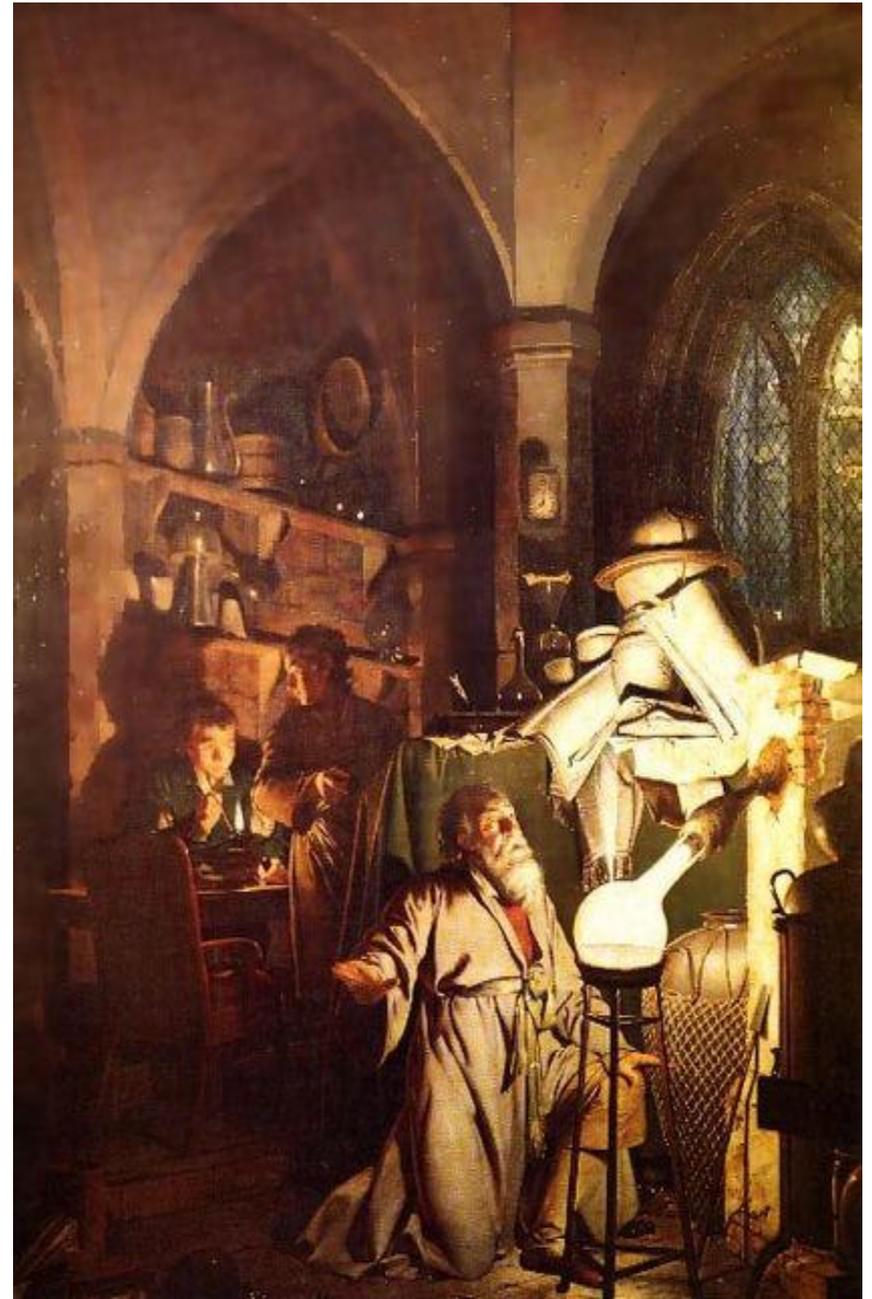


Соли азотной кислоты — нитраты — при нагревании необратимо разлагаются, продукты разложения определяются катионом:

- а) нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений левее магния:
- $2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$
- б) нитраты металлов, расположенных в ряду напряжений между магнием и медью:
- $4\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$
- в) нитраты металлов, расположенных в ряду напряжений правее ртути:
- $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- г) нитрат аммония:
- $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Нитраты в водных растворах практически не проявляют окислительных свойств, но при высокой температуре в твердом состоянии нитраты — сильные окислители, например:
- $\text{Fe} + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ — при сплавлении твердых веществ.

Фосфор

- Фосфор открыт гамбургским алхимиком Хеннигом Брандом в 1669 году
- Картина Джозефа Райта «Алхимик, открывающий фосфор» предположительно описывающая открытие фосфора Хеннигом Брандом, 1771 год



Получение фосфора

- Фосфор получают из апатитов или фосфоритов в результате взаимодействия с коксом и кремнезёмом при температуре 1600 °С:
- $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{C} + 6\text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_4 + 10\text{CO} + 6\text{CaSiO}_3$.
- Образующиеся пары белого фосфора конденсируются в приёмнике под водой. Вместо фосфоритов восстановлению можно подвергнуть и другие соединения, например, метафосфорную кислоту:
- $4\text{HPO}_3 + 12\text{C} \rightarrow 4\text{P} + 2\text{H}_2 + 12\text{CO}$.

Физические свойства

- Обычно выделяют четыре модификации простого вещества — белый, красный, черный и металлический фосфор



Химические свойства

- **Взаимодействие с простыми веществами**
- Фосфор легко окисляется кислородом:
- $4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ (с избытком кислорода),
- $4P + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_3$ (при медленном окислении или при недостатке кислорода).
- Взаимодействует со многими простыми веществами — галогенами, серой, некоторыми металлами, проявляя окислительные и восстановительные свойства:
- с металлами — окислитель, образует фосфиды:
- $2P + 3Ca \rightarrow Ca_3P_2$,
- $2P + 3Mg \rightarrow Mg_3P_2$.
- фосфиды разлагаются водой и кислотами с образованием фосфина

Химические свойства фосфидов

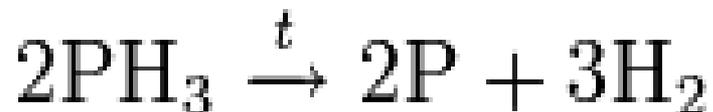
- Фосфиды металлов — неустойчивые соединения, которые разлагаются водой и разбавленными кислотами. При этом получается фосфин и, в случае гидролиза, — гидроксид металла, в случае взаимодействия с кислотами — соли.
- $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3$
 $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3$
- При умеренном нагревании большинство фосфидов разлагаются. Плавятся под избыточным давлением паров фосфора.

Химические свойства

- с неметаллами — восстановитель:
- $2P + 3S \rightarrow P_2S_3$,
- $2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$.
- Не взаимодействует с водородом.
- **Взаимодействие с водой**
- Взаимодействует с водой, при этом диспропорционирует:
- $8P + 12H_2O = 5PH_3 + 3H_3PO_4$ (фосфорная кислота).
- **Взаимодействие со щелочами**
- В растворах щелочей диспропорционирование происходит в большей степени:
- $4P + 3KOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3KH_2PO_2$.

фосфин

- В отсутствие кислорода при нагревании разлагается на элементы:



- на воздухе самопроизвольно воспламеняется (в присутствии паров дифосфина или при температуре выше 100 °С):



- Проявляет сильные восстановительные свойства:



фосфин

- При взаимодействии с сильными донорами протонов фосфин может давать соли [фосфония](#), содержащие ион PH_4^+ (аналогично [аммонию](#)). Соли фосфония, бесцветные кристаллические вещества, крайне неустойчивы, легко гидролизуются.



- Фосфин сильно ядовит, действует на нервную систему, нарушает обмен веществ. [ПДК](#) = 0,1 мг/м³. Запах ощущается при концентрации 2-4 мг/м³, длительное вдыхание при концентрации 10 мг/м³ приводит к летальному исходу.

Восстановительные свойства

- Сильные окислители превращают фосфор в фосфорную кислоту:
- $3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$;
- $2P + 5H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$.

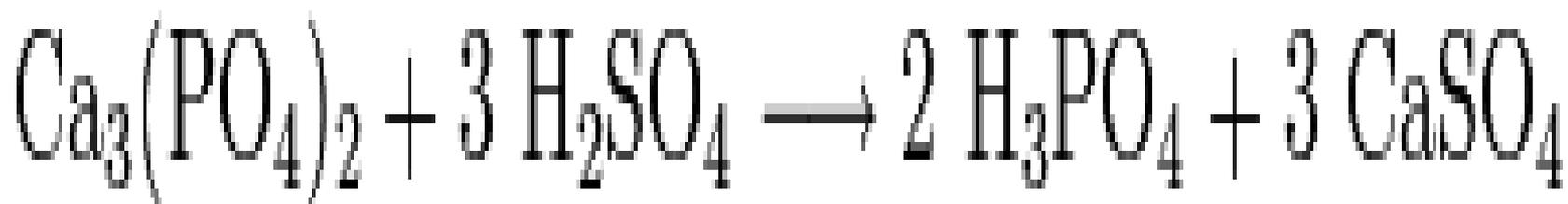
- Реакция окисления также происходит при поджигании спичек, в качестве окислителя выступает бертолетова соль:
- $6P + 5KClO_3 \rightarrow 5KCl + 3P_2O_5$

Кислоты фосфора

- метафосфорная кислота HPO_3



- ортофосфорная кислота H_3PO_4



- пирофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

