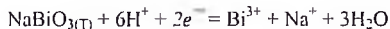


## §1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VA-ГРУППЫ

Эту группу составляют элементы *азот* N, *фосфор* P, *мышьяк* As, *сурьма* Sb, *висмут* Bi. Электронная конфигурация валентного уровня атомов  $ns^2np^3$ . Элементы VA-группы образуют соединения в степенях окисления (+3) и (+5), некоторые элементы (N, P) имеют также другие степени окисления, в том числе и отрицательную (—3). Азот — третий по электроотрицательности неметалл (после фтора и хлорода), фосфор и мышьяк — неметаллы, сурьма — типичный амфотерный элемент, а у висмута преобладают металлические свойства.

Высшая степень окисления у висмута неустойчива, и соединения висмута(V), например висмутат натрия, проявляют сильные окислительные свойства:



В большинстве соединений элементов VA-группы связи ковалентные, даже в таких, как оксид-хлорид висмута  $\text{Bi}(\text{Cl})\text{O}$ .

**Агрегатное состояние.** В свободном состоянии азот  $\text{N}_2$  — газ, а простые вещества остальных элементов твердые. При нагревании они довольно активны (кроме  $\text{N}_2$ ), реагируют с хлородом, галогенами и серой, а P и As также и с металлами, окисляются азотной кисло-

той (кроме  $N_2$ ). В ряду напряжений металл висмут стоит после водорода и не реагирует с кислотами-неокислителями.

**Водородные соединения** элементов VA-группы — *аммиак*  $NH_3$ , *фосфин*  $PH_3$ , *арсин*  $AsH_3$  и *стибин*  $SbH_3$  газообразны при комнатной температуре, обладают невысокой устойчивостью и уже при небольшом нагревании разлагаются (кроме  $NH_3$ ). По химическим свойствам они восстановители. Фосфин  $PH_3$  и особенно аммиак  $NH_3$  образуют сложные катионы — фосфоний  $PH_4^{+}$  и аммоний  $NH_4^{+}$ .

Элементы VA-группы образуют два ряда кислородных соединений — оксиды  $Э_2O_3$  и  $Э_2O_5$ . В качестве гидроксидов им соответствуют кислоты (для N, P и As), амфотерные гидратированные оксиды (Sb) или основания (для  $Bi^{+3}$ , в орто- и мета-форме). Все кислоты, за исключением  $HNO_3$  — слабые электролиты в водном растворе.

## §2. АЗОТ

В соединениях азот проявляет все степени окисления от (-3) до (+5) (см. схему ниже). Рассмотрим наиболее подробно соединения  $N^{-3}$ ,  $N^{+3}$  и  $N^{+5}$ .

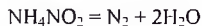
+V	$N_2O_5, HNO_3, NO_3^-, NaNO_3, AgNO_3$
+IV	$NO_2$
+III	$N_2O_3, HNO_2, NO_2^-, NaNO_2, NF_3$
+II	$NO$
+I	$N_2O$
0	$N_2$
-III	$NH_3, NH_3 \cdot H_2O, NH_4^+, NH_4Cl, NaNH_2, Li_2NH, Li_3N$

В свободном состоянии азот  $N_2$  — бесцветный газ без вкуса и запаха, главная составная часть воздуха: содержание в воздухе 78,09% (по объему) и 75,52% (по массе). В молекуле  $N_2$  химическая ковалентная (неполярная) связь, тройная ( $N \equiv N$ ), очень устойчивая и короткая ( $E_{св} = 945$  кДж/моль,  $l_{св} = 110$  пм); этим объясняется химическая инертность азота при обычных условиях и в отсутствие катализаторов. В воде азот очень мало растворим (15,4 мл/л  $H_2O$  при 20 °C).

При комнатной температуре  $N_2$  реагирует только с литием (во влажной атмосфере), образуя нитрид лития  $Li_3N$ ; нитриды других элементов синтезируют при сильном нагревании, например такие, как  $Mg_3N_2$  и  $BN$ . Пассивность газообразного азота используют для создания инертной атмосферы при проведении химических реакций между веществами, чувствительными к кислороду.

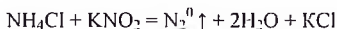
В промышленности азот  $N_2$  получают при фракционной дистилляции жидкого воздуха (одновременно получают кислород) или удалением кислорода из воздуха химическим путем, например по реакции  $2C(\text{кокс}) + O_2 = 2CO$  при нагревании. В этих случаях получают азот, содержащий примеси благородных газов (главным образом аргона).

В лаборатории небольшие количества химически чистого азота можно получить по реакции коммутации при умеренном нагревании нитрита аммония



или при сливании горячих насыщенных растворов хлорида аммония и нитрита калия:

+5

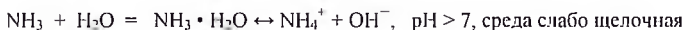


В природе азот — семнадцатый по химической распространенности элемент; помимо воздуха, встречается (редко) в связанном состоянии в виде селитры — патронной  $NaNO_3$  или калийной  $KNO_3$ ; он содержится во всех организмах, является элементом органогеном (составная часть белковых тел, входит в состав гемоглобина, нуклеиновых кислот и т.д.).

**Аммиак  $NH_3$**  — бесцветный газ с резким характерным запахом, значительно легче воздуха. Очень хорошо растворим в воде (700 л/1 л  $H_2O$  при 20 °C).

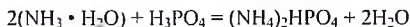
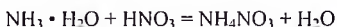
Наличие у атома азота в молекуле  $NH_3$  донорной пары электронов на  $sp^3$ -гибридной орбитали обуславливает характерную реакцию присоединения катиона водорода, при этом образуется катион аммония  $NH_4^+$  (например,  $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ ).

При растворении в воде аммиак присоединяет молекулу воды за счет водородной связи с образованием гидрата аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$ , который в растворе играет роль слабого основания:



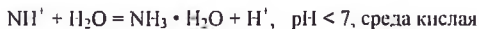
В 1М растворе аммиака при комнатной температуре содержится всего 0,4% ионов  $NH_4^+$  и  $OH^-$ . Это говорит о том, что водный раствор аммиака является слабым электролитом. Разбавленный раствор аммиака (3—10%) часто называют нашатырным спиртом (название придумано алхимиками) и используется в медицинской практике, а концентрированный раствор (18,5—25%-ный) — аммиачной водой (выпускается промышленностью).

При добавлении кислот к водному раствору аммиака образуются соответствующие соли аммония (средние — для сильных кислот, кислые — для слабых кислот):

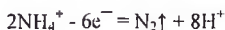
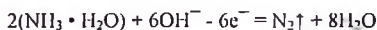


Соли аммония в водном растворе подвергаются гидролизу:



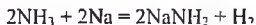


Аммиак проявляет восстановительные свойства за счет  $\text{N}^{-3}$ :



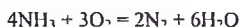
причем более активное выделение азота наблюдается в щелочной среде.

При взаимодействии с типичными металлами аммиак становится окислителем за счет

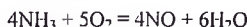


Продукты таких реакций содержат амид-ион  $\text{NH}_2^-$ ; известен также амид лития  $\text{Li}_2\text{NH}$ .

В атмосфере чистого кислорода аммиак сгорает с образованием азота:

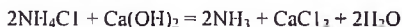


однако в присутствии катализатора ( $\text{Pt} + \text{Rh}$ ) образуется монооксид азота:



(эта реакция лежит в основе промышленного способа получения азотной кислоты).

В лаборатории для получения небольших количеств аммиака либо кипятят его водный раствор, либо термически разлагают малоустойчивые соли аммония:



Две соли аммония — нитрит  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  и нитрат  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  разлагаются иначе:  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  дает азот  $\text{N}_2$  (уравнение см. выше), а  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  дает оксид диазота  $\text{N}_2\text{O}$  (т. е.  $\text{N}=\text{N}=\text{O}$ ) и воду. Напишите уравнение реакций.

В промышленности аммиак получают по обратной реакции с катализатором  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ :



В соответствии с принципом Лс-Шагеля увеличение выхода аммиака должно происходить при повышении давления и понижении температуры. Однако скорость реакции при низких температурах очень мала, поэтому температуру поддерживают в интервале 450—500 °С, достигая 15%-ного выхода аммиака. Непрореагировавшие  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  возвращают в реактор и тем самым увеличивают степень протекания реакции.

Аммиак — важнейшее сырье для производства всех остальных соединений азота, особенно солей аммония и азотной кислоты, а из них — удобрений, взрывчатых веществ, красителей и др.

### §3. Краткая характеристика оксидов азота.

$N_2O$  — оксид азота, (несолеобразующий оксид) бесцветный газ с приятным запахом («веселящий газ»), образуется при термическом разложении  $NH_4NO_3$  (см. выше); обладает наркотическим действием, в смеси с кислородом используют для наркоза. При малых концентрациях  $N_2O$  вызывает чувство опьянения, вдыхание чистого  $N_2O$  быстро вызывает наркотическое состояние, а затем удушье. Механизм действия неизвестен.

$NO$  — монооксид азота (несолеобразующий), бесцветный газ, практически не растворяется в воде, реагирует с кислородом (продукт —  $NO_2$ ), образуется при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с диоксидом серы, а в природе — при грозовых разрядах ( $N_2 + O \rightarrow 2NO$ ), является промежуточным продуктом в промышленном синтезе азотной кислоты из аммиака:

$N_2O_3$  — триоксид азота, (солеобразующий оксид) при низких температурах — бесцветная жидкость, разлагается выше  $0^\circ C$  на  $NO$  и  $NO_2$ , на холоду при взаимодействии с водой образует азотистую кислоту  $HNO_2$  (напишите уравнение реакции).

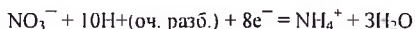
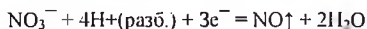
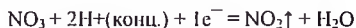
$NO_2$  — диоксид азота, бурый газ с характерным запахом, очень ядовит, при охлаждении димеризуется (продукт — бесцветный жидкий  $(N_2O_4)$ ); при взаимодействии с водой образует  $HNO_3$  и  $NO$ , а со щелочами — соответствующие нитриты и нитраты, поэтому данный оксид соответствует как  $HNO_2$ , так и  $HNO_3$ . Данный оксид является промежуточным продуктом при синтезе азотной кислоты в промышленности:

$N_2O_5$  — пентаоксид азота, бесцветное твердое вещество, термически неустойчивое ( $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ ), при взаимодействии с водой образует  $HNO_3$ . Т.е. является ангидридом азотной кислоты.

Азотная кислота  $HNO_3$  — важнейшее кислородсодержащее соединение азота. При обычных условиях  $HNO_3$  — бесцветная жидкость, неограниченно смешивающаяся с водой. Концентрированная (дымящая) азотная кислота при хранении на свету окрашивается в бурый цвет из-за разложения до  $NO_2$  (а также  $O_2$  и  $H_2O$ ).

Азотная кислота  $HNO_3$  достаточно сильный окислитель; продуктами восстановления являются одновременно  $NO_2$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $N_2$  и  $NH_4^+$ , причем доля продуктов с низкими степенями окисления азота возрастает по мере разбавления кислоты, на состав продуктов влияет сила восстановителя. [Вот почему условно будем считать, что  $HNO_3$ (конц.) переходит в  $NO_2$ ,  $HNO_3$ (разб.) — в  $NO$  и  $HNO_3$ (очень разб.) — в  $NH_4NO_3$ , если конкретный продукт не указан в задании.] Схема взаимодействия азотной кислоты с металлами представлена на схеме 1.

Полуреакции восстановления азотной кислоты:



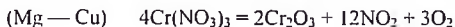
С азотной кислотой реагируют все металлы, кроме Au и Pt. Концентрированная  $\text{HNO}_3$  пассивирует Al, Co, Cr, Fe и Pb.



Схема 1. Особенности взаимодействия  $\text{HNO}_3$  с металлами различной активности

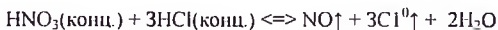
В отличие от  $\text{HNO}_3$  ее соли — нитраты — в щелочной среде почти не проявляют окислительных свойств, что объясняется симметричным строением иона  $\text{NO}_3^-$  (треугольная форма вследствие  $sp^2$ -гибридизации атомных орбиталей азота).

Все нитраты термически неустойчивы и при нагревании разлагаются, продукты разложения определяют по положению металла в ряду напряжений (см. приложение 2):



Поэтому все нитраты при сплавлении проявляют сильное окислительное действие (выделение атомарного кислорода  $\text{O}_0$ ).

Смесь  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  и  $\text{HCl}(\text{конц.})$  — «царская водка» — содержит очень сильный окислитель — атомарный хлор  $\text{Cl}^0$



За счет этого смесь окисляет самые благородные металлы — золото и платину:



Названия комплексных продуктов этих реакций:

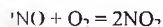
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$  — тетрахлороаурат(III) водорода

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  — гексахлороплатинат(IV) водорода.

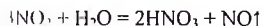
В промышленности азотную кислоту синтезируют в три стадии:

а) каталитическое окисление аммиака до монооксида азота NO (см. выше);

б) окисление NO кислородом до диоксида азота  $\text{NO}_2$ :



в) дисмутация  $\text{NO}_2$  в горячей воде (или разбавленной азотной кислоте):



Монооксид азота NO возвращают в стадию (б), получают концентрированную азотную кислоту (60% -ную).

Азотная кислота — один из важнейших продуктов химической промышленности. Ежегодно 15% производимой кислоты используется для выработки удобрений, кроме того, она применяется на получение нитратов и различных органических нитросоединений.

Азотные удобрения содержат азот в качестве основного питательного элемента. Главные виды азотных удобрений:

жидкий аммиак $\text{NH}_3$	смесь $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3$
мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	смесь $\text{NH}_4\text{NO}_3$ и $\text{CaCO}_3$
сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	селитры $\text{NaNO}_3$ , $\text{KNO}_3$ , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Растения усваивают азот в форме нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$ , поэтому аммиак, катион аммония и мочевина сначала переводятся почвенными бактериями в ионы  $\text{NO}_3^-$ .

По сравнению с углеродом, водородом и кислородом азот N является не столь универсальным органогенным элементом. Поэтому и его массовая доля в организме значительно ниже. Азот не входит в состав углеводов, жиров (триглицеридов). Однако он является обязательным компонентом таких биологически важных веществ, как аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты. Атомы азота входят в состав большинства витаминов и гормонов.

Среди неорганических соединений азота, участвующих в обмене веществ, следует указать аммиак  $\text{NH}_3$ , нитроксильный радикал  $\text{NO}^\cdot$ , ионы аммония  $\text{NH}_4^+$ , нитрат-ионы  $\text{NO}_3^-$ .

Относительно нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$  следует отметить, что они попадают в организм с растительной пищей и в больших дозах — более 5 мг на 1 кг массы тела — оказывают токсическое действие, проявлениями которого являются отек легких, кашель, острая сердечно-сосудистая недостаточность и др.

#### §4. ФОСФОР

В соединениях фосфор проявляет степени окисления от  $(-III)$  до  $(+V)$ , главной из которых является особенно устойчивая степень окисления  $(+V)$  (рис. 16). Рассмотрим важнейшие соединения фосфора.

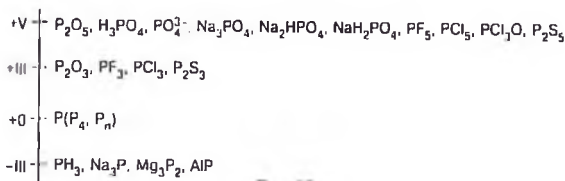
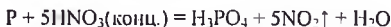


Рис. 16

Известно несколько аллотропных форм фосфора в свободном виде: белый фосфор  $\text{P}_4$ , красный фосфор  $\text{P}_n$  и др. Белый фосфор  $\text{P}_4$  значительно активнее полимерного красного фосфора: так, температура вспышки белого фосфора  $34^\circ\text{C}$  (часто самовозгорается на воздухе), а красного фосфора  $240^\circ\text{C}$ . [Далее в уравнениях реакций фосфор будем записывать просто  $\text{P}$ .]

Фосфор сгорает при недостатке кислорода с образованием оксида  $\text{P}_2\text{O}_3$ , при избытке кислорода — оксида  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Концентрированной азотной кислотой фосфор переводится в ортофосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :

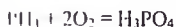


С фтором, хлором и серой, подобно кислороду, фосфор также образует два ряда соединений —  $\text{PF}_3, \text{PCl}_3, \text{P}_2\text{S}_3$  и  $\text{PF}_5, \text{PCl}_5, \text{P}_2\text{S}_5$ , которые легко гидролизуются даже во влажном воздухе.

Взаимодействие фосфора с металлами приводит к образованию фосфидов, например  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  и  $\text{Na}_3\text{P}$ , которые можно считать производными водородного соединения фосфора — фосфина  $\text{PH}_3$ . В фосфине и фосфидах степень окисления фосфора равна  $(-III)$ . Фосфиды подвергаются необратимому гидролизу:



Фосфин и фосфиды являются сильными восстановителями:



В промышленности фосфор получают из природных ортофосфатов при 800—1000 °С прямым восстановлением кокса (как восстановителя) и песка (для связывания летучего CaO):



Пар фосфора (имеет состав P<sub>4</sub>) охлаждением конденсируют в твердый белый фосфор. Черный фосфор (Pn) получают расплавлением белого фосфора без доступа воздуха; в зависимости от условий степень полимеризации может быть различной. Белый фосфор хранят под водой, красный фосфор — в закрытых банках. Белый фосфор чрезвычайно ядовит.

В природе фосфор — 13-й по химической распространенности элемент, встречается только в связанном виде; важнейшие минералы: фосфорит  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$  и апатит  $10Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, F)_2$ .

Фосфор — жизненно важный элемент для всех организмов, относится к элементам питания.

Пентаоксид дифосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — кислотный оксид, который энергично взаимодействует с водой, образуя последовательно метафосфорную HPO<sub>3</sub>, дифосфорную H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и ортофосфорную кислоту H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Оксид P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — активное водопоглощающее средство, используется как осушитель (более эффективный, чем серная кислота).

Ортофосфорная кислота H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при комнатной температуре — белое твердое вещество. Она хорошо растворяется в воде (548 г/100 г H<sub>2</sub>O). В водном растворе — слабая кислота.

При ступенчатой нейтрализации ортофосфорной кислоты образуются ее соли — ортофосфаты: кислые соли, содержащие анионы H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>−</sup> и HPO<sub>4</sub><sup>2−</sup>, и средние с анионом PO<sub>4</sub><sup>3−</sup> (последние только для реакций со щелочами, но не с гидратами аммиака). Ортофосфаты многих металлов (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) и почти все дигидроортофосфаты, например Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, хорошо растворимы в воде, остальные ортофосфаты выпадают из водного раствора в осадок.

Растворимые средние ортофосфаты и гидроортофосфаты подвергаются гидролизу (в наибольшей степени — средние соли):



а дигидроортофосфаты диссоциируют, создавая в растворе кислотную среду:



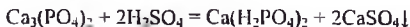
Вследствие устойчивости состояния  $P^V$  фосфорные кислоты и соли окислительными свойствами не обладают.

В промышленности кислоту  $H_3PO_4$  получают из природных фосфатов, например:



Фосфорные удобрения содержат фосфор в качестве основного питательного элемента, называются они суперфосфатами. Различают простой и двойной суперфосфаты.

Простой суперфосфат получается при вскрытии фосфоритных руд холодной концентрированной серной кислотой, он содержит дигидроортофосфат и сульфат кальция:



Двойной суперфосфат получается при вскрытии фосфоритных руд концентрированной ортофосфорной кислотой:



Он содержит также примесь  $CaHPO_4$ . Суперфосфат, внесенный в почву, легко усваивается растениями.