

Лекція. 19.

Тема. Елементи VA групи Періодичної системи.

Мета. Розглянути електронну будову атомів хімічних елементів VA групи, способи отримання простих речовин, типові фізичні та хімічні властивості хімічних елементів, їх оксидів, гідроксидів та солей, а також основні області використання простих речовин та їх сполук.

Вступ.

П'ята група періодичної системи елементів складається з двох підгруп: головної – Нітроген, Фосфор, Арсен, Стійбій і Бісмут, і побічної – Ванадій, Ніобій і Тантал. В головній підгрупі виділяють підгрупу Арсену (As, Sb, Bi), побічну підгрупу називають підгрупою Ванадію (V, Nb, Ta). Елементи побічної підгрупи V групи є металами, а до головної підгрупи входять як метали, так і неметали. Важливість знань про ці елементи для хіміка зумовлена їх практичною значущістю, а також тих матеріалів, що виготовляються з їх сполук.

План.

1. Загальна характеристика елементів головної підгрупи V групи.
2. Нітроген.
 - 2.1. Поширеність у природі, способи одержання азоту.
 - 2.2. Фізичні та хімічні властивості азоту. Нітриди.
 - 2.3. Гідрогеновмісні сполуки Нітрогену.
 - 2.4. Оксигеновмісні сполуки Нітрогену.
 - 2.5. Кругообіг Нітрогену в природі.
3. Фосфор.
 - 3.1. Поширеність у природі.
 - 3.2. Добування фосфору.
 - 3.3. Фізичні властивості.
 - 3.4. Хімічні властивості фосфору.
 - 3.5. Оксигеновмісні сполуки фосфору.
 - 3.6. Застосування фосфору та сполук фосфору.
 - 3.7. Кругообіг фосфору.
4. Підгрупа Арсену: Арсен, Стійбій, Бісмут.
 - 4.1. Розповсюдженість у природі.
 - 4.2. Добування.
 - 4.3. Фізичні властивості.
 - 4.4. Хімічні властивості.
 - 4.5. Оксигеновмісні сполуки.
 - 4.6. Застосування.

Зміст лекції.

1. Загальна характеристика елементів головної підгрупи V групи

Атоми елементів головної підгрупи V групи мають на зовнішньому електронному рівні по п'ять електронів (ns^2np^3). Тому вони можуть приєднувати по три електрони, утворюючи восьмиелектронну зовнішню оболонку (тут проявляється CO -3); або за рахунок переходу *s*-електрона на *d*-рівень мати п'ять неспарених електронів і внаслідок

цього проявляти ступінь окиснення +3 або +5. Атом Нітрогену не має *d*-рівня, тому для утворення сполук, в яких його СО +5 він змушений віддавати один електрон атому Оксигену і утворювати чотири електронні пари. Такий стан малостійкий, тому нітратна кислота і нітрати володіють яскраво вираженими окиснювальними властивостями.

У підгрупі Арсену стійкість сполук змінюється так: для Арсену найбільш стійкими є сполуки As (V), а для Бісмуту – Bi(III). Сполуки Стибію займають проміжне положення. Отже, здатність до утворення сполук із СО +5 від Нітрогену до Бісмуту послаблюється.

У ряду N–P–As–Sb–Bi посилюється здатність до утворення позитивно заряджених іонів, і навпаки від бісмуту до нітрогену зі збільшення електронегативностей елементів посилюється їх здатність до утворення сполук з Гідрогеном і металами. Сполуки з Гідрогеном найлегше утворює Нітроген.

При переході від Нітрогену до Бісмуту зростають радіуси атомів, а енергії іонізації, спорідненість до електрона та відносна електронегативність – зменшуються. Найсильніше неметалічні властивості виражені в азоту, у арсену уже починають проявлятися металічні властивості, стибій приблизно однаковою мірою проявляє як металічні, так і неметалічні властивості, а бісмут проявляє переважно металічні властивості.

Розпарування *s*-електронів у атома Нітрогену майже виключено, тому Нітроген частіше проявляє нижчу валентність, ніж найвищу. Алотропія для Нітрогену з тих самих міркувань не характерна.

Для інших елементів головної підгрупи V групи завдяки наявності зовнішніх валентних орбіталей *d*-рівня можливе розпарування *s*-електронів, тому число неспарених електронів може збільшуватися до п'яти. Цим і пояснюється більша кількість варіантів сполучення однакових атомів, а отже, і наявність алотропних видозмін для Фосфору, Арсену і Стибію.

2. Нітроген.

2.1. Поширеність у природі, способи одержання азоту

Азот вперше виділив з повітря англійський хімік Д. Ретерфорд у 1772 р.

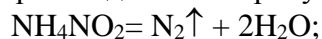
Масова частка Нітрогену у земній корі становить 0,04%. Основна його маса зосереджена в атмосфері: об'ємна частка азоту в повітрі становить 78,03%. Це найпоширеніший у природі елемент V групи.

Найпоширенішим мінералом Нітрогену є натрієва (чилійська) селітра NaNO_3 , багаті поклади якої виявлені у Чилі, дещо рідше зустрічається калійна селітра KNO_3 . Нітроген – необхідний мінерал для життєдіяльності рослинних і тваринних організмів, він входить до складу білкових речовин і багатьох природних органічних сполук (нуклеїнових кислот, вітамінів, алкалоїдів тощо).

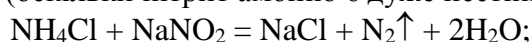
У промисловості азот добувають ректифікацією зрідженого повітря.

У лабораторних умовах азот можна отримати наступними способами:

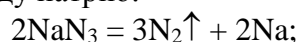
1) термічним розкладанням нітриту амонію:



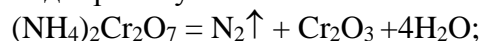
2) нагріванням суміші концентрованих розчинів нітриту калію або натрію і хлориду амонію (оскільки нітрит амонію є дуже нестійким):



3) термічним розкладанням азиду натрію:



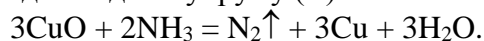
4) термічним розкладанням дихромату амонію:



5) термічним розкладанням оксиду нітрогену (I):



6) розкладанням аміаку над оксидом купрум (II):

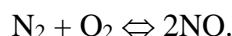


2.2. Фізичні та хімічні властивості азоту. Нітриди

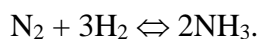
Азот – безбарвний газ без запаху, зріджується при $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура плавлення твердого азоту становить $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$. Азот погано розчиняється у воді, не отруйний, не підтримує дихання живих організмів.

Азот вважається хімічної пасивною речовиною. Атом Нітрогену на зовнішньому рівні має три неспарених електрони ($2s^2 2p^3$), тому у молекулі азоту N_2 його атоми з'єднані трьома ковалентними зв'язками – одним σ -зв'язком і двома π -зв'язками. Внаслідок цього молекула азоту дуже міцна ($d(\text{N}-\text{N}) = 0,109\text{ нм}$, енергія дисоціації становить 940 кДж/моль). Тому азот хімічно малоактивний.

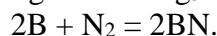
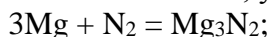
За кімнатної температури азот реагує лише з літієм. Реакційна здатність азоту зростає при нагріванні, дії електричної дуги, за наявності каталізатора. При температурі електричної дуги азот реагує з киснем, утворюючи оксид нітрогену (II) (монооксид нітрогену):



За високих температур і наявності каталізатора азот реагує з воднем, утворюючи *аміак*:

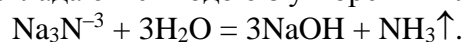


При нагріванні взаємодіє з металами і неметалами, утворюючи *нітриди*:



Властивості нітридів закономірно змінюються за періодами і групами періодичної системи. В малих періодах простежується перехід від основних нітридів до кислотних: Na_3N – основний, AlN – амфотерний, P_3N_5 – кислотний.

Нітриди *s*-елементів I та II груп періодичної системи – кристалічні речовини, досить хімічно активні, вони легко розкладаються водою з утворенням лугу й *аміаку*:

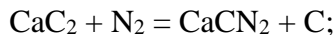


Нітриди *d*-елементів – металічні сполуки. Їх склад найчастіше описується формулами: MeN (TiN , VN , CrN), Me_2N (Nb_2N , Cr_2N , Mo_2N), Me_3N (Ti_3N , V_3N , Mo_3N). Нітриди *d*-елементів характеризуються високою твердістю, металічним блиском та електропровідністю. Вони досить стійкі до дії води і розчинів кислот. Завдяки цим властивостям нітриди *d*-елементів застосовують для виготовлення керамічних матеріалів із спеціальними властивостями.

Застосування азоту:

– для виробництва *аміаку*;

– для отримання *ціанаміду кальцію* (в спеціальних печах нагрівають карбід кальцію в атмосфері азоту):



– для наповнення електроламп (для створення інертної атмосфери);

– в лабораторній практиці для створення інертної атмосфери;

– як газ-носії в газовій хроматографії.

2.3. Гідрогеновмісні сполуки Нітрогену

З Гідрогеном Нітроген утворює низку сполук:

NH_3 – *аміак*;

N_2H_4 (або $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) – *гідразин*;

NH_2OH – *гідроксиламін*;

HN_3 – *азидна кислота*.

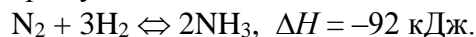
Аміак, NH_3 – безбарвний газ з різким специфічним запахом, температурою плавлення -78 і температурою кипіння $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$. При підвищеному тиску *аміак* легко зріджується навіть за кімнатної температури. Добре розчинний у воді: в 1 об'ємі води

може розчинитися до 700 об'ємів аміаку. Концентрований розчин містить до 25% аміаку, густина такого розчину становить $0,91 \text{ г/см}^3$. Розчин аміаку у воді називають аміачною водою або нашатирним спиртом. У медицині застосовують нашатирний спирт, що містить 10% NH_3 .

В лабораторних умовах аміак отримують при дії лугів на солі амонію при нагріванні:



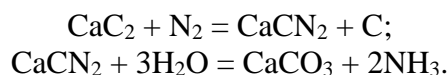
В промисловості аміак отримують синтезом з водню і азоту:



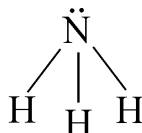
Ця реакція екзотермічна, оборотна і без каталізатора відбувається дуже повільно. Тому процес синтезу аміаку проводять у сталевих колонах при температурах $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску $20\text{-}80 \text{ МПа}$ ($200\text{-}800 \text{ атм}$). В деяких установках застосовують тиски до 100 МПа (1000 атм). Каталізатором є пористе залізо з активними добавками – Al_2O_3 і K_2O .

В невеликих кількостях аміак утворюється при коксуванні вугілля, що завжди містить сполуки Нітрогену.

До розробки методу синтезу аміаку з водню та азоту його отримували так званим ціанамідним методом: з карбіду кальцію отримували ціанамід кальцію, який потім обробляли водяною парою:



Молекула аміаку має форму правильної тригональної піраміди, у вершині якої розміщений атом Нітрогену:

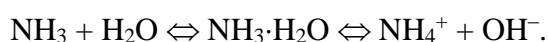


Довжина зв'язку $d(\text{N-H}) = 0,101 \text{ нм}$, валентний кут $\text{HNN} = 107^\circ$. Внаслідок sp^3 -гібридизації атома Нітрогену розпушуюча електронна хмара чітко орієнтована у просторі. Молекула NH_3 є чітко вираженим донором пари електронів. Так, при утворенні іона амонію (NH_4^+) атом Нітрогену – донор електронної пари, а іон Гідрогену, що має вільну s -орбіталь, – акцептор, тобто ковалентний зв'язок в іоні амонію утворюється за донорно-акцепторним механізмом.

Наявністю неподіленої електронної пари і полярністю зв'язку N-H зумовлено виникнення між молекулами аміаку водневого зв'язку. Тому аміак легко зріджується і має велику теплоту випаровування. На цьому ґрунтується його застосування в холодильних установках.

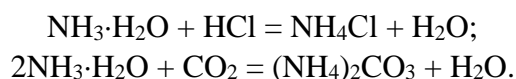
Рідкий аміак – іонізуючий розчинник. У ньому розчиняються різні солі, кислоти, деякі прості речовини (сірка, йод, фосфор, лужні та лужноземельні метали).

Взаємодія аміаку з водою полягає в утворенні водневих зв'язків між атомами Гідрогену води й атомами Нітрогену аміаку. Цей зв'язок наближається до донорно-акцепторного. Під час розведення $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ дисоціація на іони відбувається лише частково:

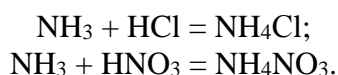


Водний розчин аміаку – це слабка основа, константа дисоціації якої при $18 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $1,8\cdot 10^{-5}$. За традицією водний розчин аміаку зображають формулою NH_4OH і називають гідроксидом амонію. Лужну реакцію розчину аміаку розглядають як наслідок дисоціації умовних молекул NH_4OH . Гідроксид амонію легко розкладається на воду і аміак.

При взаємодії з кислотами та кислотними оксидами гідроксид амонію утворює солі амонію:



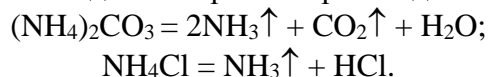
З кислотами також взаємодіє сухий аміак, утворюючи солі амонію:



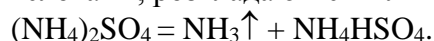
Більшість солей амонію добре розчинні у воді, за розчинність солі амонію подібні до солей калію. Це пояснюється близькістю іонних радіусів іона NH_4^+ і K^+ .

При нагріванні солі амонію, крім NH_4NO_3 і NH_4NO_2 , розкладаються на аміак і кислоту, які, при охолодженні знову утворюють вихідну сіль.

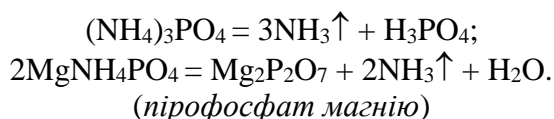
Амонійні солі летких кислот під час нагрівання розкладаються повністю:



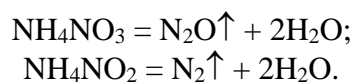
Солі, утворені нелеткими кислотами, розкладаються тільки частково:



Окремі солі амонію і нелетких кислот розкладаються під час нагрівання за такими реакціями:



Нітрат та нітрит амонію розкладаються відповідно з утворенням оксиду Нітрогену (I) і води та азоту і води:

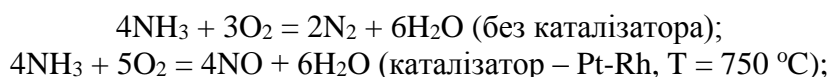


Оскільки водний розчин аміаку є слабкою основою, то солі амонію в розчинах гідролізують. Розчини солей, утворених аміаком і сильними кислотами, мають слабкокисло реакцію середовища:

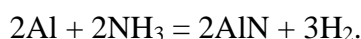


Аміак досить хімічно активний. Оскільки атом Нітрогену в молекулі NH_3 має найнижчий СО (-3), тому він виявляє тільки відновні властивості.

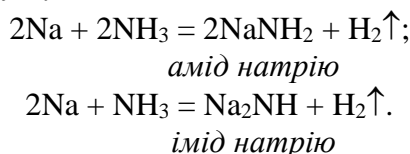
Аміак добре горить в атмосфері кисню, гірше – на повітрі, утворюючи за відсутності каталізатора азот і воду, а за наявності каталізатора – оксид нітрогену (II) і воду:



За високих температур аміак може взаємодіяти з металами, утворюючи *нітриди* і вільний водень:

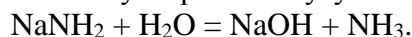


Якщо не всі атоми Гідрогену в молекулі аміаку заміщаються на атоми металів, то утворюються *аміди* та *іміди* металів:



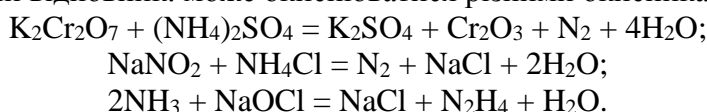
Далі може утворюватися нітрид натрію Na_3N .

При дії води аміди розкладаються з утворенням луку та аміаку:



Амід натрію має сильні основні та водовідбираючі властивості, застосовується у виробництві барвника індиго.

Аміак, як сильний відновник, може окиснюватися різними окисниками:



В останній реакції при окисненні аміаку гіпохлоритом натрію утворюється *гідразин*.

Застосування аміаку:

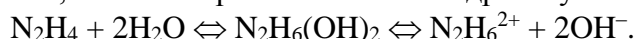
–у холодильних установках;

–водні розчини аміаку – у медицині та побуті;

–для виготовлення нітратної кислоти та азотних добрив (сульфат і нітрат амонію, карбамід). Нітрат амонію є цінним мінеральним добривом, в ньому дуже високий відсотковий вміст Нітрогену, що засвоюється рослинами;

–хлорид амонію, NH_4Cl , застосовується для паяння (сприяє видаленню з поверхні металу оксидних плівок), при фарбуванні, у гальванічних елементах.

Гідразин, N_2H_4 (або $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$) – безбарвна рідина з температурою плавлення $2\text{ }^\circ\text{C}$ і температурою кипіння $113,5\text{ }^\circ\text{C}$. З водою і спиртом гідразин змішується у будь-яких співвідношеннях. Водні розчини гідразину мають лужну реакцію. Оскільки в молекулі гідразину атоми нітрогену мають неподілені пари електронів, гідразин здатний до реакцій приєднання. Подібно до аміаку, гідразин має підвищену електронно-донорну здатність, основні властивості гідразину виражені сильніше, ніж в аміаку. Гідразин може приєднувати не лише протон, але й поляризований атом Гідрогену:



$\text{N}_2\text{H}_6(\text{OH})_2$ – слабка двоокислотна основа. З кислотами гідразин утворює два ряди солей – солі *гідразонію* $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$ і $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$.

Гідразин і солі гідразонію менш стійкі, ніж аміак і солі амонію. Гідразин – сильний відновник:



У суміші з киснем гідразин згоряє з виділенням величезної кількості теплоти, тому його застосовують як компонент ракетного палива. Гідразин і всі його сполуки дуже отруйні.

Гідроксиламін, NH_2OH – біла кристалічна речовина з температурою плавлення $33\text{ }^\circ\text{C}$, його пара шкідливо впливає на організм людини. Гідроксиламін можна добути при електрохімічному відновленні нітратної кислоти атомарним воднем:

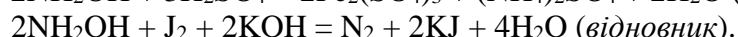
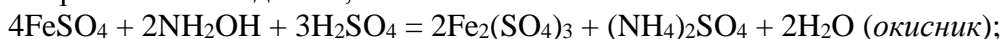


Гідроксиламін при нагріванні розкладається з вибухом. З водою змішується у будь-яких співвідношеннях, його розчини виявляють слабкі основні властивості:



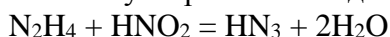
З водою гідроксиламін утворює гідрат $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а з кислотами – солі *гідроксиламонію*, наприклад $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$.

Оскільки ступінь окиснення атома Нітрогену в молекулі гідроксиламіну дорівнює – 1, то він може проявляти як відновні, так і окиснювальні властивості:



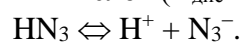
Гідроксиламін та його солі застосовують у органічному синтезі.

При взаємодії нітритної кислоти з гідразином у водному розчині відбувається окисно-відновна реакція, в результаті якої утворюється азидна кислота:



Азидна кислота, HN_3 – безбарвна рідина з різким запахом і температурою плавлення $36\text{ }^\circ\text{C}$. Азидну кислоту також добувають з її солей – *азидів*, діючи на них іншими кислотами.

Азидна кислота належить до слабких кислот ($K_{\text{дис}} = 3 \cdot 10^{-5}$):



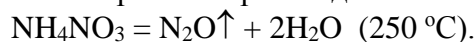
Аніон N_3^- має лінійну будову $\overset{-}{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}}$ з однаковими за міцністю зв'язками $\text{N}=\text{N}$, довжина яких дорівнює $0,112\text{ нм}$.

Азиди, як і азидна кислота, мають низьку термічну стійкість. Азиди малоактивних металів (меркурію, аргентуму, плюмбуму) розкладаються з вибухом під час удару. Азидом плюмбуму $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ наповнюють капсули-детонатори.

2.4. Оксигеновмісні сполуки Нітрогену

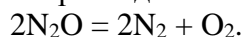
Нітроген з Оксигеном утворює п'ять оксидів: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 (N_2O_4) і N_2O_5 , в яких проявляє відповідно ступені окиснення +1, +2, +3, +4 і +5. Всі оксиди Нітрогену, за винятком N_2O , дуже отруйні.

Оксид нітрогену (I) добувають термічним розкладанням нітрату амонію:



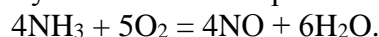
N_2O – несолетворний оксид, термодинамічно нестійкий ($\Delta G > 0$), $T_{\text{плавл}} = -91 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -88 \text{ } ^\circ\text{C}$. Це безбарвний газ, солодкуватий на смак, має слабкий приємний запах. Вдихання великої кількості N_2O викликає стан, подібний до сп'яніння, звідси його інша назва – “веселильний газ”. Суміш оксиду нітрогену (I) з киснем іноді застосовують для наркозу. N_2O погано розчиняється у воді, і з водою не реагує.

Оксид нітрогену (I) нестійкий і легко розпадається на кисень та азот:

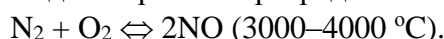


Оскільки утворена суміш значно багатша на кисень, ніж повітря, то всі речовини горять в ній як у кисні, а тліюча скіпка спалахує.

Оксид нітрогену (II) у великих кількостях добувають у процесі виробництва нітратної кислоти окисненням аміаку на Pt-каталізаторах:



У природі NO утворюється під час грозових розрядів за оборотною реакцією:



NO – несолетворний оксид, погано розчинний у воді. Це безбарвний газ, отруйний, важко зріджується, $T_{\text{плавл}} = -163,7 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -151,7 \text{ } ^\circ\text{C}$. Молекули NO досить міцні, реакція розкладу його на азот і кисень помітно перебігає лише при температурі понад $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$.

У лабораторних умовах оксид нітрогену (II) добувають при взаємодії 30-35% розчину HNO_3 з міддю:



Оскільки молекула NO містить непарне число електронів, то в рідкому і твердому стані оксид нітрогену (II) утворює нестійкі димери $ON\text{--}NO$ (N_2O_2).

Молекули NO можуть приєднуватися до катіонів і нейтральних атомів з утворенням *нітрозил-комплексів*, наприклад $Ru(NO)_5$, що пояснюється електронно-донорними властивостями NO (наявність неподілених електронних пар біля атомів Оксигену і Нітрогену) та наявністю неспарених електронів.

При відщепленні неспареного електрона від молекули NO утворюється *нітрозил-іон* NO^+ . Похідними нітрозил-іонів є солеподібні сполуки, наприклад $NOClO_4$, $(NO)_2SeO_4$.

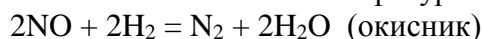
Нітрозилгалогеніди утворюються при взаємодії NO з галогенами:



Оксид нітрогену (II) може проявляти як відновні, так і окиснювальні властивості, проте відновні переважають:



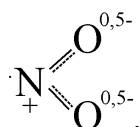
(реакція відбувається миттєво за кімнатної температури і атмосферного тиску);



(відбувається з вибухом, бо виділяється велика кількість енергії, $\Delta H = -665 \text{ кДж}$).

Оксид нітрогену (IV), NO_2 – газ бурого кольору з неприємним запахом, дуже отруйний, легко зріджується у рідину червонуватого кольору, $T_{\text{плавл}} = -11,3 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 21,3 \text{ } ^\circ\text{C}$. При охолодженні рідкого NO_2 утворюються безбарвні кристали.

Молекула NO_2 має кутову форму (кут $ONO = 126^\circ$), довжина зв'язку $d(N\text{--}O) = 0,120 \text{ нм}$:



Пунктиром показано делокалізований π -зв'язок.

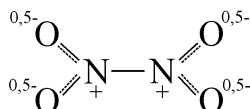
У молекулі NO₂ атом Нітрогену перебуває у стані *sp*²-гібридизації. Одну з *sp*²-гібридизованих орбіталей займає неспарений електрон, що зумовлює парамагнітні властивості оксиду нітрогену (IV).

Молекула NO₂ димеризується при охолодженні:



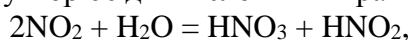
Процес димеризації супроводжується зменшенням інтенсивності забарвлення оксиду нітрогену (IV). У твердому стані (при T < -11°C) весь NO₂ перетворюється на димер, а у рідкому та газоподібному стані він існує у вигляді суміші NO₂+N₂O₄. За температури понад 140 °C NO₂ існує у мономерному стані.

Димер N₂O₄ має таку будову:



При підвищеній температурі NO₂ – сильний окисник, в ньому горять вуглець, сірка, фосфор. За температури понад 500 °C NO₂ розкладається на NO і O₂.

При взаємодії з водою NO₂ утворює дві кислоти – нітратну і нітритну:

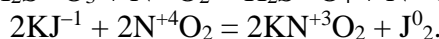
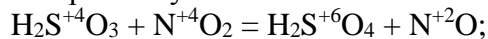


а при взаємодії з лугами – нітрат і нітрит:

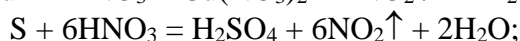


Таким чином, оксид нітрогену (IV) є ангідридом двох кислот – нітратної і нітритної.

З наведених рівнянь видно, що NO₂ проявляє і окиснювальні і відновні властивості, проте окиснювальні властивості виражені у нього значно сильніше, наприклад:



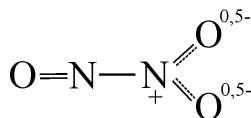
В промисловості NO₂ отримують окисненням NO, а в лабораторній практиці його можна отримати при дії концентрованої нітратної кислоти на різні метали і неметали, а також при термічному розкладанні нітратів важких металів:



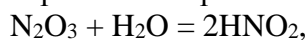
При взаємодії NO₂ з NO утворюється *оксид нітрогену (III)* або ангідрид нітритної кислоти:



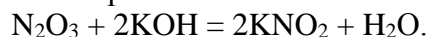
Оксид нітрогену (III), N₂O₃ – темно-синя рідина, що легко розкладається на суміш NO₂ і NO. Будова молекули N₂O₃:



При розчиненні N₂O₃ у воді утворюється нітритна кислота:

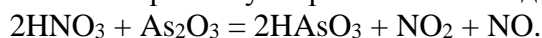


а при взаємодії його з лугами – нітрити:

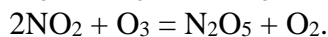
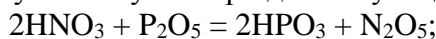


Оксид нітрогену (III) утворюється як проміжний продукт при нітрозному способі виробництва сульфатної кислоти.

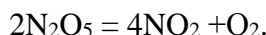
В лабораторних умовах N₂O₃ можна отримати при охолодженні суміші газів, що виділяються під час додавання 50%-го розчину нітратної кислоти до оксиду арсену (III):



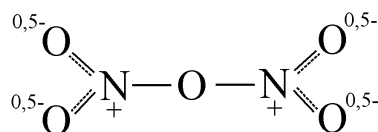
Оксид нітрогену (V), N₂O₅, або нітратний ангідрид, можна добути при дії оксиду фосфору (V) на безводну нітратну кислоту або при дії озону на діоксид нітрогену:



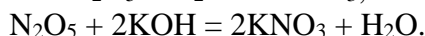
N_2O_5 – біла кристалічна речовина, нестійка, уже за кімнатної температури розкладається на оксид нітрогену (IV) і кисень:



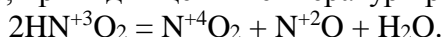
Будова молекули N_2O_5 :



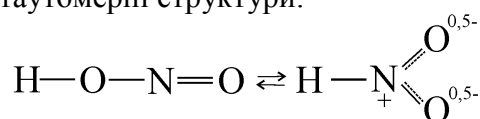
Оксид нітрогену (V) дуже сильний окисник, органічні речовини в середовищі N_2O_5 займаються. Це кислотний оксид, і при взаємодії N_2O_5 з водою або лугами утворюється нітратна кислота або її солі – нітрати:



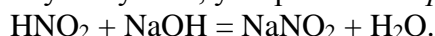
Нітритна кислота, HNO_2 – це слабка і нестійка кислота, існує лише у водних розчинах за низьких температур, при підвищенні температури розкладається:



Для HNO_2 можливі дві таутомерні структури:



Нітритна кислота легко реагує з лугами, утворюючи *нітрити*:

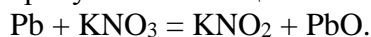


Нітрити лужних і лужноземельних металів добре розчинні у воді. Нітрити значно стійкіші, ніж нітритна кислота. Нітрит натрію $NaNO_2$ використовується в органічному синтезі для виробництва азобарвників.

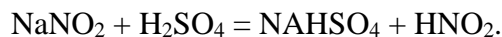
Нітрити лужних і лужноземельних металів можна добути термічним розкладом відповідних нітратів



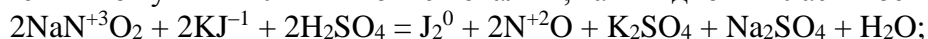
реакція відбувається легше в присутності свинцю:



Нітрити легко розкладаються іншими кислотами:



Нітритна кислота та її солі завдяки наявності атома Нітрогену з проміжним ступенем окиснення можуть виявляти як окиснювальні, так і відновні властивості:



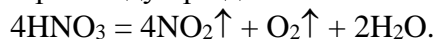
окисник



відновник

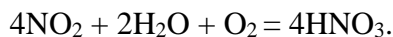
Нітритну кислоту та її солі застосовують при виробництві органічних барвників.

Нітратна кислота, HNO_3 – стійка, сильна кислота, і у концентрованих і у розведених розчинах є сильним окисником. Чиста нітратна кислота – безбарвна рідина з $T_{\text{кип}} = 86 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{плавл}} = -41 \text{ } ^\circ\text{C}$. На повітрі “димить” внаслідок утворення пари HNO_3 з вологою повітря дрібних крапельок туману. З водою нітратна кислота утворює азеотропну суміш, що містить 68,4% HNO_3 і кипить при $121,9 \text{ } ^\circ\text{C}$. Високонцентрована HNO_3 має буре забарвлення внаслідок часткового розкладу при дії світла:



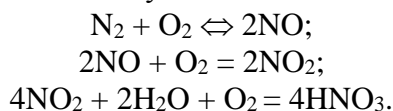
Так само нітратна кислота розкладається при нагріванні.

В промисловості нітратну кислоту добувають каталітичним окисненням NH_3 до NO , потім NO окиснюють киснем повітря до NO_2 і суміш NO_2 з надлишком повітря поглинають водою або розбавленим розчином HNO_3 . Сумарне рівняння цієї реакції можна записати так:



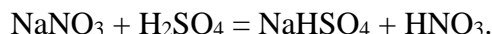
Таким способом отримують 50%-вий розчин HNO_3 . Кислоту, що містить 98% HNO_3 , добувають перегонкою 50%-го розчину в присутності H_2SO_4 , що відіграє роль водовідбирного засобу. Концентровану нітратну кислоту перевозять у алюмінієвих цистернах.

Відомі також інші способи отримання нітратної кислоти. При дуговому способі оксид нітрогену (II) отримують при пропусканні повітря через електричну дугу, де він синтезується з азоту та кисню за температури 3000-3500 °С. NO після охолодження окиснюють до NO_2 , який потім розчиняють у воді:

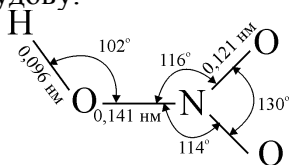


Цей спосіб вимагає значних затрат електроенергії і застосовується рідко.

У лабораторних умовах нітратну кислоту можна отримати шляхом витіснення її з солей при дії сульфатної кислоти:

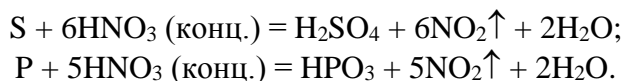


Молекула HNO_3 має плоску будову:

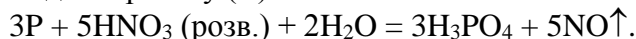


Така форма молекули нітратної кислоти зумовлює її високу полярність і низьку стійкість.

Нітратна кислота – дуже сильний окисник, вона окиснює майже всі метали і неметали. Наприклад, при взаємодії HNO_3 з сіркою утворюється сульфатна кислота, а з фосфором – метафосфатна:



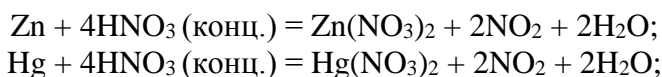
При взаємодії розведеної нітратної кислоти з неметалами у більшості випадків нітроген (V) відновлюється до нітрогену (II):



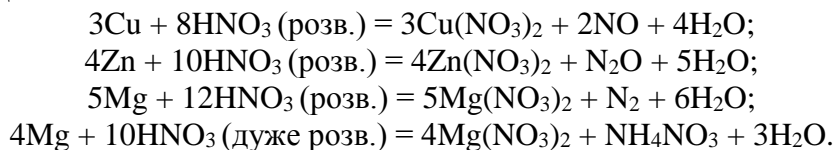
Нітратна кислота взаємодіє з більшістю металів з утворенням нітратів. Такі прості речовини як Si, Au, Pt, Ir, Rh, Ta, Nb, W, Ti, Zr, Hf, Cr, Al і Fe не розчиняються в концентрованій нітратній кислоті внаслідок того, що на їхній поверхні утворюються стійкі оксидні плівки. Проте хром, алюміній і залізо розчиняються у розведеній HNO_3 .

Залежно від концентрації HNO_3 і активності відновника нітратна кислота може відновлюватися до різних продуктів: N^{+4}O_2 , $\text{N}_2^{+3}\text{O}_3$, N^{+2}O , N_2^{+1}O , N_2^0 , N^{-3}H_3 ($\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{NO}_3$).

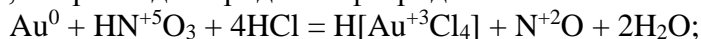
Концентрована HNO_3 при взаємодії з різними металами і неметалами, як правило, відновлюється до NO_2 :

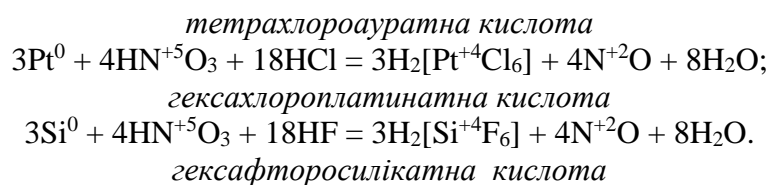


При взаємодії розведеної нітратної кислоти з малоактивними металами утворюється оксид нітрогену (II), а більш активні метали (залізо, цинк, магній) можуть відновлювати розведену нітратну кислоту до оксиду нітрогену (I), вільного азоту або дуже розведену HNO_3 до іона амонію:



Розчинити у нітратній кислоті такі малоактивні речовини як силіцій, золото, платину, вольфрам тощо можна шляхом додавання до розчину HNO_3 іонів-комплексоутворювачів, наприклад хлорид- або фторид-іонів:





Практично всі нітрати добре розчинні у воді. Розчини нітратів мають слабкі окиснювальні властивості. Цинк і алюміній у лужних розчинах відновлюють нітрати і нітрити до аміаку:

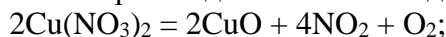


При нагріванні нітрати розкладаються з виділенням кисню, склад решти продуктів залежить від активності металів:

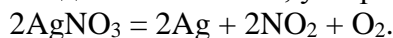
а) нітрати лужних металів перетворюються на нітрити:



б) нітрати менш активних металів розкладаються на оксид металу, NO_2 і O_2 :



в) при розкладанні металів, оксиди яких нестійкі, утворюється вільний метал:

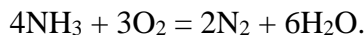


Нітратна кислота застосовується в промисловості для отримання барвників, вибухових речовин, азотних добрив і солей нітратної кислоти. Крім того, вона застосовується для розчинення металів (Cu, Pb, Ag), які не реагують з іншими кислотами.

Нітрати амонію, натрію, калію і кальцію називаються *селітрами* (відповідно амонійна, натрієва, калієва і кальцієва). Їх широко застосовують у сільському господарстві як азотні добрива. Крім того, амонійна селітра використовується при виробництві вибухових речовин, а NaNO_3 і KNO_3 – у харчовій промисловості як консерванти.

2.5. *Кругообіг Нітрогену в природі.*

У природі відбувається неперервний кругообіг Нітрогену. Газоподібний азот утворюється в результаті реакції окиснення аміаку, який надходить в атмосферу при виверженні вулканів та розкладанні біологічних відходів:



Внаслідок гниття органічних речовин значна частина Нітрогену, що входить до їх складу, перетворюється на аміак. Під впливом нітрифікуючих бактерій, що містяться у ґрунті, аміак окиснюється до нітратної кислоти, яка потім перетворюється на нітрати.

Проте не весь Нітроген, що входить до складу рослинних залишків, надходить знову у ґрунти. У процесі гниття деяка частина Нітрогену завжди виділяється у вигляді вільного азоту. Газоподібний азот надходить до атмосфери в результаті життєдіяльності денітрифікуючих бактерій, тоді як інші бактерії – азотофіксуючі (разом з синьо-зеленими водоростями) постійно засвоюють його, перетворюючи в нітрати. Ці бактерії поселяються на коренях бобових рослин у вигляді бульбочок, тому їх ще називають бульбочковими бактеріями. Завдяки діяльності цих бактерій щороку в ґрунт надходить до 25 кг Нітрогену на гектар.

Вільний азот також надходить в атмосферу в результаті згоряння органічних речовин, спалювання кам'яного вугілля, торфу, дров.

В результаті електричних розрядів під час гроз в атмосфері утворюється певна кількість оксиду нітрогену (II), який потім окиснюється до оксиду нітрогену (IV), що при взаємодії з водою утворює нітратну кислоту. Нітратна кислота, потрапляючи у ґрунти, перетворюється на нітрати.

В процесі біологічного циклу нітрат-іони та іони амонію, що поглинаються рослинами з ґрунту, перетворюються у білки, нуклеїнові кислоти і т. д. Білки рослин споживаються тваринами і людиною.

Для поповнення запасу Нітрогену у ґрунт потрібно вносити азотні добрива, оскільки щороку з врожаєм з полів виноситься величезна кількість білків. Таким чином, біологічна активність живих організмів доповнюється промисловими засобами отримання нітрогеновмісних органічних та неорганічних речовин, багато з яких застосовуються в якості добрив для підвищення продуктивності та росту рослин.

3. Фосфор.

3.1. Поширеність у природі.

Фосфор досить поширений елемент: вміст його в земній корі становить 0,1 %. У вільному стані Фосфор у природі не трапляється. Основними мінералами Фосфору є *фосфорит* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та *апатит*, що містить крім $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ще й CaF_2 і CaCl_2 . Великі поклади фосфориту є в Південному Казахстані, апатиту — на Кольському півострові, Забайкаллі та в Україні.

Фосфор має тільки один природний нуклід ^{31}P . Добуто штучні радіоактивні ізотопи. Фосфор є компонентом білків, входить до складу кісток, речовини мозку.

Велика кількість Фосфору міститься в кістках хребетних тварин в основному у вигляді сполук $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ та $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

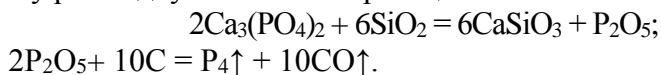
Фосфор — необхідний елемент і для життєдіяльності рослин.

У вигляді кислотного залишку фосфатної кислоти Фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, які є в усіх живих організмах.

В організмі людини міститься близько 1,5 кг фосфору.

3.2. Добування фосфору.

Фосфор добувають з фосфоритів. Для цього подрібнений фосфорит змішують з піском і коксом, суміш нагрівають в електропечах до 1400—1500 °С без доступу повітря. У цьому разі відбуваються такі реакції:



Фосфор, що утворюється внаслідок реакції, переходить у пару, яка конденсується у приймачі під водою.

3.3. Фізичні властивості.

Відомо кілька алотропних видозмін Фосфору.

За звичайних умов фосфор — тверда речовина. Пара фосфору складається з молекул P_4 , які за температури понад 800 °С розщеплюються на дві молекули P_2 .

У разі швидкого охолодження пари фосфору добувають білий фосфор. Білий фосфор легко окиснюється, тому його зберігають під водою. Під впливом світла білий фосфор перетворюється на червоний. Білий фосфор — вогнебезпечний і дуже отруйний.

Червоний фосфор — це дрібнокристалічна малолетка речовина. Його добувають з білого фосфору нагріванням протягом 50 год без доступу повітря під тиском 152 кПа до температури 280—340 °С. Процес переходу білого фосфору в червоний каталізується йодом.

Червоний фосфор не є чистою модифікацією, це суміш трьох модифікацій, серед яких переважає червоний фосфор. Червоний фосфор не отруйний, повільно окиснюється на повітрі, не світиться в темряві. Займається лише в разі нагрівання на повітрі до 260 °С. Під час нагрівання до 423 °С червоний фосфор сублимується, в разі охолодження його пари утворюється білий фосфор.

Він утворюється з червоного за тиску 1,2 ГПа і температури 220 °С. Чорний фосфор подібний до графіту. Він м'який, жирний на дотик, є напівпровідником. Чорний фосфор займається лише за температури 490 °С. Не отруйний, хімічно малоактивний.

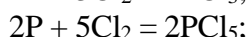
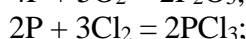
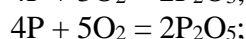
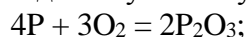
3.4. Хімічні властивості фосфору.

Фосфор ($3s^23p^33d^0$) за числом електронів у зовнішньому електронному шарі атома є аналогом Нітрогену, однак наявність вільних d-орбіталей у зовнішньому електронному шарі його атома спричинює відмінність властивостей сполук Фосфору від властивостей сполук Нітрогену.

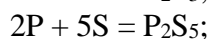
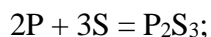
Для Фосфору характерні такі ступені окиснення: -3 (фосфін PH_3), +1 (гіпофосфіт натрію CaH_2PO_2), +3 (фосфітна кислота H_3PO_3), +5 (фосфатна кислота H_3PO_4). Найхарактернішим для нього є ступінь окиснення +5.

У молекулі P_4 зв'язок $\text{P} - \text{P}$ не дуже міцний, тому, на відміну від азоту, білий фосфор поводить себе як активний неметал вже за звичайних умов. Інші модифікації Фосфору виявляють високу реакційну здатність у разі нагрівання.

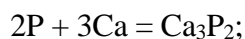
Фосфор активно реагує з галогенами, киснем, сіркою. При недостатчі фосфору утворюються сполуки фосфору(V), при надлишку - сполуки фосфору (III):



З сіркою фосфор взаємодіє при нагріванні. Ця реакція сильно екзотермічна, і нагрівання потрібне тільки для її початку.



При нагріванні фосфор взаємодіє з металами, утворюючи фосфіди, які за властивостями нагадують гідриди.



Фосфіди активних металів розкладаються водою і кислотами-неокисниками з утворенням фосфіну PH_3 .



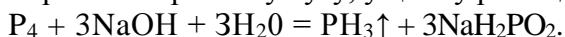
Фосфор розчиняється в нітратній кислоті:



Фосфін. На відміну від азоту, фосфор з воднем не взаємодіє. Газоподібний фосфороводень (фосфін) добувають гідролізом фосфіду кальцію:

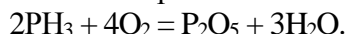


Фосфін утворюється також під час нагрівання суміші білого фосфору і концентрованого розчину лугу, у цьому разі відбувається реакція диспропорціонування:

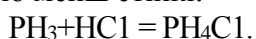


Фосфін — газ із запахом гнилої риби, має температуру плавлення -133 , а температуру кипіння -88 °С. Основні властивості фосфіну виражені слабкіше, ніж аміаку, він погано розчиняється у воді і, на відміну від NH_3 , не взаємодіє з нею. PH_3 дуже отруйний. Молекула PH_3 полярна, оскільки вона має форму трикутної піраміди з атомом Фосфору у вершині; довжина зв'язків $d(\text{P} - \text{H}) = 0,142$ нм, а валентні кути $\angle \text{HPH} = 93,5^\circ$.

Фосфін — енергійний відновник. На повітрі він окиснюється:

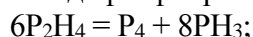


З сильними кислотами PH_3 утворює солі фосфонію, аналогічні солям амонію, але значно менш стійкі:



У воді солі фосфонію повністю гідролізують.

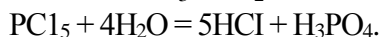
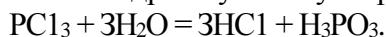
Відома й інша сполука Фосфору з Гідрогеном — дифосфін P_2H_4 (аналог гідразину), який є рідиною. На повітрі дифосфін займається. Дифосфін утворюється як побічний продукт у разі добування PH_3 гідролізом фосфідів. P_2H_4 , на відміну від PH_3 , з кислотами не взаємодіє. За наявності концентрованої HCl дифосфін розкладається на фосфін і фосфор:



Взаємодія з галогенами. З галогенами фосфор сполучається безпосередньо з виділенням великої кількості теплоти з утворенням галогенангідридів кислот. За

надлишку фосфору утворюється сполука PF_3 , за надлишку галогенів — PF_5 .

Під час взаємодії з водою повністю гідролізують з утворенням кислот:



PCl_5 і PCl_3 застосовуються в органічному синтезі.

3.5. Оксигеновмісні сполуки фосфору.

Фосфор має дуже високу спорідненість до Оксигену. Сполучаючись з киснем, фосфор утворює оксид фосфору(III) P_2O_3 й оксид фосфору(V) P_2O_5 .

Сполуки фосфору (+1).

Гіпофосфітна кислота H_3PO_2 - одноосновна, досить сильна ($K_D = 10^{-1}$). Ступінь окиснення Фосфору в молекулі H_3PO_2 низький (+1), тому сама кислота та її солі є дуже активними відновниками. Ангідриду H_3PO_2 не добуто.

Сполуки фосфору (+3).

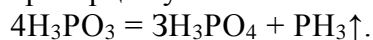
Оксид фосфору(III) P_2O_3 , або ангідрид фосфітної кислоти, утворюється в разі повільного окиснення фосфору. Це білі кристали, що плавляться за температури $23,8^\circ C$. За молекулярною масою P_2O_3 відповідає формулі P_4O_6 . Під час взаємодії P_2O_3 з водою утворюється фосфітна кислота H_3PO_3 , яка у чистому вигляді є безбарвною кристалічною речовиною. У розчині H_3PO_3 , дисоціює як двоосновна кислота середньої сили ($K_{D1} = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_{D2} = 3 \cdot 10^{-7}$).

Солі H_3PO_3 називаються фосфітами. Іноді кислоту H_3PO_3 називають ортофосфітною, оскільки відомі солі метафосфітної кислоти HPO_2 .

P_2O_3 , H_3PO_3 і фосфіти є отруйними речовинами..

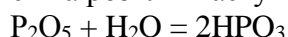
Всі оксигеновмісні сполуки фосфору(III) мають сильні відновні властивості. $AgNO_3 + 2H_3PO_3 = Ag + 2H_3PO_4 + NO$

Під час нагрівання H_3PO_3 диспропорціонує:



Сполуки фосфору (+5).

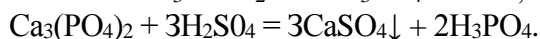
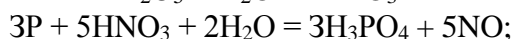
Оксид фосфору(V) P_2O_5 , або ангідрид фосфатної кислоти — це біла снігоподібна маса, що утворюється під час горіння фосфору на повітрі або у кисні. Молекулярна маса оксиду фосфору(V) відповідає формулі P_4O_{10} . Оксид фосфору(V) сильний водовідбирний засіб, притягуючи вологу, він перетворюється на розпливчасту масу метафосфатної кислоти.



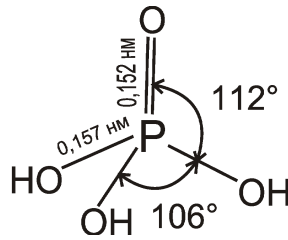
Проявляє кислотні властивості. Використовують для виробництва фосфатної кислоти. При взаємодії з водою утворює 3 кислоти: метафосфатну, пірофосфатну і ортофосфатну.

Фосфатні кислоти. З усіх фосфатних кислот найбільше значення має *ортофосфатна*, яку часто називають просто фосфатною. Це тверда речовина з температурою плавлення $42^\circ C$.

Великі кількості H_3PO_4 добувають розчиненням оксиду фосфору(V) у гарячій воді (реакція йде дуже енергійно), окисненням фосфору нітратною кислотою та під дією сульфатної кислоти на ортофосфат кальцію:



Ортофосфатна кислота може викристалізуватися у вигляді безбарвних ромбічних призм. Довжина зв'язків $d(P=O) = 0,152 \text{ нм}$, а $d(P-OH) = 0,157 \text{ нм}$; валентні кути $\angle O=P-OH = 112^\circ$. А $\angle HO-P-OH = 106^\circ$. Ці довжини зв'язків і величина валентних кутів стають однаковими під час утворення ортофосфат-іона PO_4^{3-} , який має форму правильного тетраедра з довжиною зв'язку $d(P-O) = 0,154 \text{ нм}$.



H_3PO_4 дуже добре розчиняється у воді, це кислота середньої сили ($K_{Д1} = 1 \cdot 10^{-3}$; $K_{Д2} = 6 \cdot 10^{-8}$; $K_{Д3} = 10^{-11}$).

На відміну від метафосфатної кислоти, H_3PO_4 не отруйна, утворює одно-, дво- і тризаміщені солі. Середні солі цієї кислоти називаються фосфатами, кислі — гідрогенфосфатами і дигідрогенфосфатами. Дигідрогенфосфати добре розчиняються у воді, а більшість фосфатів і гідрогенфосфатів — погано, за винятком солей лужних металів та амонію.

Під час нагрівання до $225\text{ }^\circ\text{C}$ ортофосфатна кислота частково втрачає воду і переходить у дифосфатну кислоту:



Фосфати у водних розчинах гідролізують. Найбільша кількість фосфатної кислоти використовується на виробництво фосфорних добрив.

Дифосфатна кислота—це безбарвні кристали з температурою плавлення $61\text{ }^\circ\text{C}$. Будова молекули $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ показана на рис. 41. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ добре розчиняється у воді, вона сильніша, ніж H_3PO_4 ($K_{Д1} = 3 \cdot 10^{-2}$; $K_{Д2} = 4 \cdot 10^{-3}$; $K_{Д3} = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_{Д4} = 5 \cdot 10^{-10}$). Для $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ відомі кислі ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) і середні ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) солі. Кислі солі дифосфатної кислоти розчиняються у воді, середні — малорозчинні.

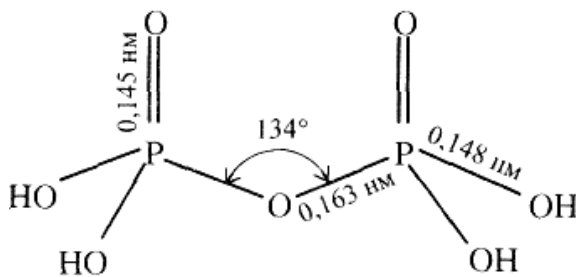


Схема будови молекули $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

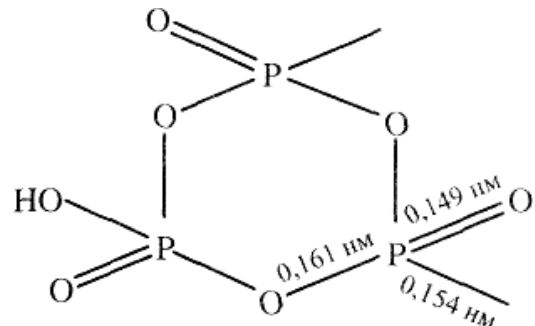


Схема будови молекули $(\text{HPO}_3)_3$

Поліметафосфатні кислоти $(\text{HPO}_3)_n$ де $n > 3$, циклічні. На рис. зображено схему будови молекули триметафосфатної кислоти. Часто склад поліметафосфатних кислот виражають простішою формулою HPO_3 . Ці кислоти подібні до скла, добре розчиняються у воді, належать до кислот середньої сили. Поліметафосфатні кислоти отруйні, їхні солі називаються метафосфатами. Всі поліфосфатні кислоти та їхні солі під дією води та внаслідок нагрівання здатні переходити в ортофосфатну кислоту або в ортофосфати.

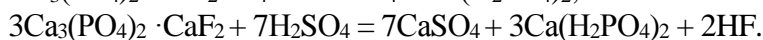
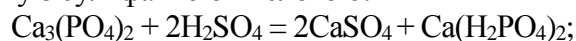
3.6. Застосування фосфору та сполук фосфору.

Фосфор як проста речовина застосовується для добування P_2O_5 та H_3PO_4 , у сірниковому виробництві, в органічному синтезі, P_2O_5 — найефективніший водовідбирний засіб.

Найбільша кількість сполук Фосфору йде на виробництво мінеральних добрив. Фосфорити й апатити — природні сполуки Фосфору — не розчиняються у воді і тому

погано засвоюються рослинами. Хімічна промисловість виробляє розчинні фосфорні добрива — суперфосфат, подвійний суперфосфат, преципітат.

Простий суперфосфат. Суміш CaSO_4 з $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ називається суперфосфатом. Простий суперфосфат виготовляють нагріванням суміші дрібно розмеленого фосфориту чи апатиту з сульфатною кислотою:

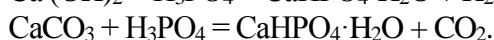
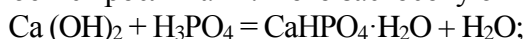


Дигідрогенфосфат кальцію розчиняється у воді і тому легко засвоюється рослинами.

Подвійний суперфосфат, на відміну від простого суперфосфату, не містить у своєму складі баласту — сульфату кальцію, його добувають за реакціями:

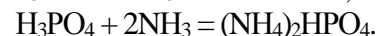
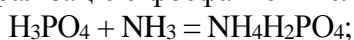


Преципітат — це мінеральне добриво, до складу якого входить гідрогенфосфат кальцію CaHPO_4 , що не розчиняється у воді, але розчиняється в кислотах ґрунту і тому засвоюється рослинами. Його застосовують на кислих ґрунтах.



Фосфоритне борошно — це розмелений фосфорит. Апатит для цього непридатний, оскільки він містить фторид кальцію, а всі фториди дуже шкідливі для рослин. Фосфоритне борошно не розчинна у воді, тому вона придатна для використання тільки на кислих ґрунтах або в суміші з кислими добривами, такими як $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ефективнішими є добрива, що містять у своєму складі не тільки Фосфор, а й Нітроген, це так звані складні добрива. До них належать *амофоси*, які добувають нейтралізацією фосфатної кислоти аміаком:



Потрійне добриво нітрофоска містить не тільки Нітроген і Фосфор, а ще й Калій. Його добувають сплавленням гідрогенфосфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, нітрату амонію NH_4NO_3 і хлориду калію KCl .

Одержують також ряд добрив, що містять в невеликих кількостях такі елементи як цинк, манган, купрум, молібден. Вони називаються *мікродобривами*. Мікродобрива вносять в ґрунт в кількості від кількох грамів до кількох кілограмів на гектар.

Фосфати, поліфосфати лужних металів входять до складу мийних засобів. Поліфосфати використовуються як інгібітори корозії. Дифосфати є складовою частиною електролітів, що використовуються для нанесення гальванічних покриттів.

Сполуки POCl_3 і PCl_3 є компонентами для синтезу різних фосфорорганічних сполук. Це біологічно активні речовини, застосовуються як лікарські засоби, а також для боротьби з шкідниками сільського господарства.

3.7. Кругообіг фосфору.

Фосфор — один з основних компонентів (головним чином у вигляді HPO_4^{2-}) живої речовини і входить у склад нуклеїнових кислот (ДНК і РНК), клітинних мембран, аденозінтрифосфата (АТФ) и аденозіндифосфата (АДФ), жирів, кісток і зубів.

Запаси фосфору, доступні живим істотам, повністю сконцентровані в літосфері. Основні джерела неорганічного фосфора — виверження вулканів або осадові породи. З порід земної кори неорганічний фосфор залучається в циркуляцію континентальними водами. Він поглинається рослинами, котрі при його участі синтезують різні органічні сполуки і таким чином включаються в трофічні ланцюги. Потім органічні фосфати разом з трупами, відходами та виділеннями живих істот повертаються в землю, де знов піддаються впливу мікроорганізмів і претворюються в мінеральні форми, які використовуються зеленими рослинами.

В екосистемі океану фосфор приноситься текучими водами, що сприяє розвитку фітопланктону і живих організмів.

В океані фосфор постійно осідає. Осівший на невеликій глибині органічний фосфор повертається в кругообіг. Фосфати, відкладені на великих морських глибинах не приймають участь в малому кругообігу. Однак тектонічні рухи сприяють підйому осадових порід на поверхню.

Таким чином фосфор повільно переміщується з фосфатних родовищ на суші і мілководних океанічних осадів до живих організмів назад.

4. Підгрупа Арсену: Арсен, Стибій, Бісмут.

Арсен As, стибій Sb і бісмут Bi належать до елементів підгрупи арсену.

На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщуються по 5 електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані ns^2np^3 . Головна їх відмінність від типових елементів V групи — азоту та фосфору — полягає в наявності в їхніх атомах заповненого $(n-1)d^{10}$ -підрівня, а у бісмуту, якому в періодичній системі передують лантаноїди, — також і $(n-2)f^{14}$ -підрівня, що значно впливає на властивості елементів.

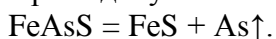
У сполуках атоми елементів підгрупи арсену здатні набувати ступенів окиснення від -3 до +5. Як було зазначено вище, найхарактернішими ступенями окиснення для арсену є +3, +5, для стибію +3 (хоча досить поширені також сполуки зі ступенем окиснення +5), для бісмуту +3.

4.1. Розповсюдженість у природі.

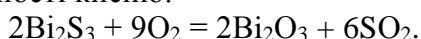
Арсен, Стибій, Бісмут перебувають у земній корі лише у зв'язаному стані, вміст їх становить: As $1,7 \cdot 10^{-4}$ %, Sb $5 \cdot 10^{-5}$ %, Bi $2 \cdot 10^{-5}$ %. Вони трапляються у вигляді сульфідів: As_2S_3 — аурипігмент, As_4S_4 — реальгар, Sb_2S_3 — антимоніт, Bi_2S_3 — бісмутувий блиск. Найбільше значення як сировина для добування арсену має $FeAsS$ — арсенопірит.

4.2. Добування.

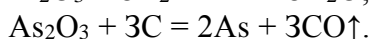
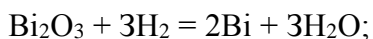
Арсен добувають термічним розкладанням арсенопіриту:



Стибій і бісмут добувають переважно випалюванням сульфідів цих елементів за наявності кисню:



Арсен, стибій і бісмут можна добути відновленням його оксиду, вуглецем або воднем:



Бісмут і стибій найчастіше добувають як побічні продукти переробки сульфідних поліметалічних руд.

Металічні стибій і бісмут використовують для виготовлення легкоплавких сплавів (наприклад, друкарський сплав містить 20 % стибію).

4.3. Фізичні властивості.

Арсен, стибій і бісмут за зовнішнім виглядом — метали з темно-сірим (As), сріблясто-білим (Sb) і червонуватим (Bi) блиском. Вони мають низькі температури плавлення (817 — 271 °C). Арсен під час нагрівання до 615 °C сублимується.

До 800 °C молекули арсену, що перебувають у газоподібному стані, за складом відповідають формулі As_4 , за вищої температури — As_2 . Газоподібні стибій і бісмут також складаються з молекул E_4 і E_2 , а за температури 2000 °C вони одноатомні.

Як для Фосфору і Арсену, так і для Стибію і Бісмуту характерна алотропія.

Металічні модифікації As, Sb, Bi електропровідні, крихкі.

Арсен крім металічної має жовту алотропну видозміну (нагадує білий фосфор) і чорну. Модифікація дуже нестійка, під час освітлення переходить у чорну.

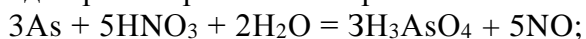
Стибій має такі алотропні видозміни: сіро-сріблясту, жовту, чорну і гримучу. Чорний стибій характеризується високою хімічною активністю, але він швидко переходить у металічний навіть у разі слабого нагрівання.

Існують також алотропні видозміни Бісмуту. Однак неметалічна модифікація бісмуту дуже нестійка.

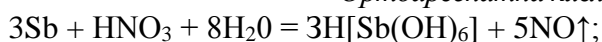
Отже, найстійкішими алотропними видозмінами As, Sb, Bi є їхні металічні модифікації.

4.4. Хімічні властивості.

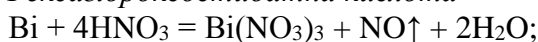
Як і в інших головних підгрупах періодичної системи, у разі переходу від елементів до елементів зверху вниз стабілізуються нижчі ступені їх окиснення (+3). Для Арсену приблизно однаковою мірою характерні ступені окиснення +5 і +3, для Стибію характерніший ступінь окиснення +3, проте є ряд сполук, де Стибій має ступінь окиснення +5, для Бісмуту характерніший ступінь окиснення +3 і відомо дуже мало сполук, де він виявляє ступінь окиснення +5. Ця закономірність стає очевидною у разі взаємодії простих речовин з нітратною кислотою:



Ортоарсенатна кислота

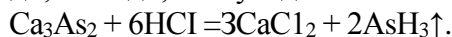


Гексагідроксостибатна кислота



Нітрат бісмуту(III)

З воднем As, Sb, Bi не взаємодіють. Арсин AsH_3 , стибін SbH_3 і бісмутин BiH_3 добувають дією кислот на арсеніди, стибіди, бісмутиди:



AsH_3 і SbH_3 — гази з неприємним запахом, *надзвичайно отруйні*, мало розчиняються у воді і, на відміну від NH_3 і PH_3 , не утворюють з кислотами солей, тобто не виявляють основних властивостей. AsH_3 і SbH_3 легко розкладаються, вони сильні відновники.

BiH_3 ще менш стійка сполука, ніж AsH_3 і SbH_3 .

Прості речовини арсен, стибій і бісмут здатні безпосередньо сполучатися з киснем, з утворенням оксидів E_2O_3 . Це кристалічні речовини. Під дією надлишку кисню за температури 400 °C утворюється оксид Sb_2O_4 , який має

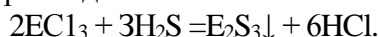
будову $(\text{SbO})(\text{SbO}_3)$; за температури 1060 °C цей оксид розкладається на Sb_2O_3 та O_2 .

As, Sb, Bi легко взаємодіють з галогенами з утворенням EG_3 , EG_5 . Однак не всі галогеніди EG_5 добуто.

Галогеніди бісмуту — це солі, які сильно гідролізують з утворенням основних солей



Сульфіди арсену, стибію і бісмуту утворюються внаслідок взаємодії відповідних простих речовин із сіркою. Сульфіди складу E_2S_3 і E_2S_5 можна добути з кислих розчинів відповідних солей, діючи на них сірководнем:



Сульфіди арсену використовують у шкіряному виробництві, у виробництві мінеральних добрив, Sb_2S_5 — для вулканізації каучуку. Сполуки Арсену застосовують у медицині, в сільському господарстві як інсектициди, As_2S_3 — як зооцид (отрута для знищення гризунів).

4.5. Оксигеновмісні сполуки.

Оксиди арсену(III), стибію(III) і бісмуту(III) з точки зору кислотно-основних

перетворень закономірно змінюють свої властивості від кислотного As_2O_3 до основного Bi_2O_3 . Звідси й хімічна природа гідроксидів: H_3AsO_3 — ортоарсенітна кислота, $Sb(OH)_3$ — амфотерний гідроксид, $Bi(OH)_3$ — основа. Всі гідроксиди — білі тверді речовини; $Sb(OH)_3$ та $Bi(OH)_3$ погано розчиняються у воді.

As_2O_3 — ангідрид арсенітної кислоти, у воді розчиняється з утворенням H_3AsO_3 , яку у вільному стані не добуто.

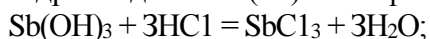
Ця рівновага зміщена вліво. Обидві кислоти слабкі, виявляють деякі ознаки амфотерності.

Ортоарсенітна кислота H_3AsO_3 та її солі є сильними відновниками:

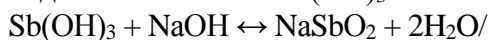


З водних розчинів здебільшого кристалізуються метаарсеніти, що містять йони AsO_2^- . Проте можна добути також і ортоарсеніти, наприклад Ag_3AsO_3 .

Гідроксид стибію(III) — амфотерна сполука:



Під час сплавлення $Sb(OH)_3$ з $NaOH$ утворюються метастибіти (метаантимоніти):



Оскільки $Sb(OH)_3$ — дуже слабка основа, то солі стибію(III) сильно гідролізують з утворенням основних солей:

Для $Bi(OH)_3$ характерні основні властивості. Солі $Bi(OH)_3$ гідролізують меншою мірою, ніж солі $Sb(OH)_3$;

На відміну від фосфору, арсен, стибій і бісмут не утворюють оксидів E_2O_5 у разі окиснення їх надлишком кисню.

Стійкість оксидів E_2O_5 у разі переходу від Арсену до Бісмуту зменшується.

Оксид арсену(V) As_2O_5 можна добути зневоднюванням за температури $120\text{ }^\circ\text{C}$ арсенатної кислоти H_3AsO_4 .

Оксид арсену(V) — склоподібна речовина, у разі нагрівання до $500\text{ }^\circ\text{C}$ розкладається на As_2O_3 і O_2 , дуже гігроскопічна. Внаслідок взаємодії з водою утворює арсенатну кислоту H_3AsO_4 . Арсенатну кислоту H_3AsO_4 можна також добути дією нітратної кислоти на арсен або за реакцією



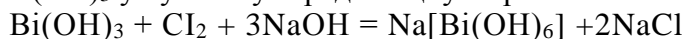
На відміну від H_3AsO_3 , арсенатна кислота існує не тільки в розчині, а може бути виділена у вільному стані. H_3AsO_4 — кислота середньої сили ($K_{д1} = 6 \cdot 10^{-3}$; $K_{д2} = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_{д3} = 3 \cdot 10^{-12}$).

Оксид стибію(V) Sb_2O_5 можна добути зневоднюванням кислоти $H[Sb(OH)_6]$. Остання є слабкою нерозчинною у воді кислотою, що утворюється під дією концентрованої HNO_3 на стибій. Взаємодією з KOH добувають розчинну сіль — гексагідроксостибат калію $K[Sb(OH)_6]$.

Sb_2O_5 у кислому середовищі є сильним окисником:



Значно важче добути сполуки Бісмуту(V), для цього потрібні дуже сильні окисники. Так, під дією хлору на $Bi(OH)_3$ у лужному середовищі утворюються бісмутати:



гексагідроксостибат натрію

Бісмутати — сполуки нестійкі і є сильними окисниками особливо у кислому середовищі:



Оксид бісмуту(V) Bi_2O_5 — це сполука темно-червоного кольору, її можна добути під час взаємодії Bi_2O_3 з озоном. Проте ця сполука дуже нестійка, вже за температури $100\text{ }^\circ\text{C}$ вона інтенсивно розкладається на Bi_2O_3 і O_2 .

4.6. Застосування

Елементи підгрупи арсену використовують переважно як легувальні домішки до

металів та стопів для надання їм необхідних властивостей. Так, додавання 0,5—1,6 % арсену до свинцю підвищує поверхневий натяг рідкого металу, що сприяє одержанню дробу сферичної форми та збільшенню його твердості. Стибій входить до складу *бабітів* — друкарських (свинець з домішками 15—20 % Sb та 5—15 % Sn) та підшипникових (свинець з домішками олова, міді та 4—15 % Sb) сплавів. Домішки стибію зумовлюють тут підвищення твердості свинцево-олов'яної основи. Стоп стибію зі свинцем (5—15 % Sb), так званий *твердий свинець*, використовують для виготовлення ґраток свинцевих акумуляторів, листів та труб для хімічної промисловості, оболонки телеграфних, телефонних та електричних кабелів. Чистий стибій використовують як донорну домішку під час виготовлення напівпровідників. Вісмут є основою низки стопів, у тім числі легкоплавких, зокрема стопу Вуда (50 % Bi, 25 % Sb, 12,5 % Sn, 12,5 % Sn), температура топлення якого становить 65—70 °С.

Такі стопи застосовують для виготовлення матриць, моделей та форм для виливання пластмас, для легкоплавких запобіжників у системах протипожежної сигналізації, для нагрівних металевих ванн тощо.

Вісмут завдяки своїм фізичним властивостям (низька температура топлення (271 °С) та висока температура кипіння (1427 °С), значна теплопровідність порівняно з неметалічними теплоносіями (водою, солями, органічними речовинами), хімічна стійкість та малий переріз захоплення повільних нейтронів) застосовують в енергетичних ядерних реакторах як теплоносії.

Багато сполук арсену та стибію використовують у напівпровідниковій техніці. Так, значно поширені кристали GaAs, InAs, InSb, AlSb та інших сполук типу $A^{III}B^V$ (індекси відповідають номерам груп елементів у періодичній системі). Антимонід індію InSb застосовують для перетворення неелектричних величин на електричні на основі AlSb і GaSb створено високочастотні діоди та тріоди. Завдяки значній ширині забороненої зони антимонід алюмінію AlSb використовують для виготовлення сонячних батарей.

Із сполук арсену(III) практично найважливіший оксид арсену(III) As_2O_3 , який є основою вихідною речовиною для добування інших похідних арсену. Безпосередньо його використовують для знебарвлення скла, як консервувальний засіб на хутряних виробництвах та в медицині. Оксид стибію(III) Sb_2O_3 застосовують переважно як пігмент фарб, у виробництві оптичного (прояшеного) скла, для отримання різних емалей та глазурей, а Bi_2O_3 — у виробництві емалей і керамічних фарб, а також кришталю.

Похідні арсену використовують у сільському господарстві як засоби боротьби зі шкідниками культурних рослин, зокрема, як інсектициди застосовують $NaAsO_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$, $Ca(AsO_2)_2$ та ін.

Усі сполуки арсену, які розчинні у воді або здатні переходити в розчин під дією шлункового соку, надзвичайно отруйні, але в малих кількостях вони можуть благотворно впливати на організм людини і тварин. У медицині застосовують ліки на основі As_2O_3 та $KAsO_2$ (при некрофії), а також стоматологічні препарати. Сульфід арсену впроваджені у піротехніці та виробництві мінеральних фарб. Склоподібний стоп арсену із сульфуром, склад якого змінюється в межах $AsS_{1,17}$ — $AsS_{5,54}$, є сировиною для виготовлення інфрачервоної оптики. Сульфід стибію(III) Sb_2S_3 використовують у сірниковому та скляному виробництвах, Sb_2S_3 — у гумовій промисловості для вулканізації каучуку. У напівпровідникових термоелементах використовують телуриди та селеніди бісмуту і стибію (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3). На основі сульфідів та селенідів арсену і стибію виготовляють склоподібні напівпровідники, так зване халькогенідне скло, вони слугують також приймачами оптичної інформації.

Деякі тіоарсеніти та тіоарсенати застосовують для боротьби зі шкідниками сільського господарства.

Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Березан О.В. Збірник задач з хімії. – Тернопіль: Підручники і посібники, 2009. – 320 с.
3. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія: задачі та вправи. Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 400 с.
4. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
5. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
6. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
7. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
8. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
9. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
10. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
11. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
12. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Иванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
13. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
14. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.

15. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедев.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
16. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
17. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Охарактеризуйте стійкість сполук фосфору, сурми і вісмуту в ступенях окислення +3 і +5.
2. Чому газоподібний аміак збирають шляхом витіснення повітря (в колбу, перевернуту горлом вниз)? У чому причина виникнення «фонтану»? Чому колба-приймач повинна бути абсолютно сухою? Яку властивість аміаку ілюструє його реакція з хлорводнем?
3. Дайте порівняльну характеристику будови і фізико-хімічних властивостей водневих сполук азоту.
4. Запишіть рівняння реакцій взаємодії аміаку а) з фтором; б) з бромною водою.
5. Порівняйте протолітичні і окислювально-відновні властивості всіх відомих вам водневих сполук азоту і фосфору.
6. Як побудована молекула оксиду азоту? Чому цей газ підтримує горіння? Які продукти термічного розкладання нітриту амонію?
7. Відомо, що монооксид азоту та діоксид азоту є радикалами і утворюють димери. Поясніть, чому тетраоксид діазоту міцніше, ніж діоксид діазоту.
8. Використовуючи метод молекулярних орбіталей, визначте порядок зв'язку і передбачте магнітні властивості для NO , NO^+ і NO^- .
9. Як йде термічний розклад сульфату, гідрокарбонату, гідроортофосфатів амонію? Які властивості газоподібних продуктів розкладу дозволяють їх розділити? Який характер взаємодії досліджуваних продуктів з водою?
10. Як протікає протоліз азотної і азотистої кислот у водному розчині? Охарактеризуйте цей процес кількісно.
11. Порівняйте кислотно-основні і окислювально-відновні властивості оксидів азоту та відповідальних їм кислот.
12. Який склад мають продукти взаємодії оксидів фосфору (III) і фосфору (V) з водою?
13. Охарактеризуйте розчинність ортофосфатів, гідроортофосфатів і дигідроортофосфатів лужних і лужноземельних елементів, свинцю (II) і срібла (I) у воді. У чому причина переходу в розчин осадів ортофосфатів при додаванні сильних кислот?
14. У чому причина термічного розкладання солей амонію і гідроортофосфатів?
15. Порівняйте окисні властивості нітрат- і нітрит-іонів, фосфатів (V), фосфатів (III) і фосфатів (I).
16. Порівняйте окислювально-відновні властивості кисневих сполук елементів у ступенях окислення +3 і +5 в ряду азот - фосфор - арсен - стибій - бісмут.
17. Як протікає гідроліз трихлориду фосфору і пентахлориду фосфору? Чим зумовлена кислотність продуктів реакцій?
18. Які склад і кислотно-основні властивості кисневих сполук арсену, стибію, бісмуту?
19. До якого типу сульфідів відносяться Sb_2S_3 і Bi_2S_3 ? Чому сульфід стибію (III), взаємодіючи з надлишком сульфід-іонів, утворює тіосполуки, а сульфід бісмуту (III) - ні? В якому середовищі стійкі тіосполуки стибію (III)?

20. Як розділити катіони стибію (III) та бісмуту (III) при їх спільній присутності в розчині?
21. Складіть рівняння реакцій термічного розкладу: а) нітрату амонію; б) нітриту амонію; в) нітрату срібла.
22. Як отримують фосфор в промисловості? Запишіть рівняння відповідних реакцій.
23. Поясніть, чому білий фосфор володіє підвищеною реакційною здатністю. Наведіть приклади реакцій, що ілюструють ваш відповідь.
24. Опишіть способи отримання і хімічні властивості аміачних комплексів. Запишіть рівняння відповідних реакцій.
25. Складіть рівняння реакцій термічного розкладання: а) карбонату амонію; б) сульфату амонію.
26. Вкажіть сполуки, при взаємодії з якими гідразин буде проявляти властивості відновника. Складіть рівняння реакцій, які при цьому будуть протікати.
27. Вкажіть з'єднання, при взаємодії з якими гідразин проявляє властивості окислювача. Складіть рівняння реакцій, які при цьому протікають.
28. Порівняйте кислотно-основні властивості аміаку та фосфіну.
29. Поясніть, чому аміак, гідразин і гідроксиламін схильні до реакцій приєднання.
30. Запишіть рівняння реакцій взаємодії аміаку з: а) фтором; б) бромною водою; в) нітрит-іоном з подальшим кип'ятінням розчину.
31. Порівняйте будову і кислотні властивості таутомерних форм HNO_2 .
32. Опишіть механізм самозаймання білого фосфору на повітрі. Запишіть рівняння відповідних реакцій.
33. Що станеться при взаємодії нітриду літію з водою. Запишіть рівняння реакцій і вкажіть, до якого типу вони відносяться.
34. Які основні природні форми існування азоту на Землі?
35. Як отримують азот в промисловості? Які існують лабораторні способи одержання азоту?
36. Які ступені окислення проявляє азот в своїх водневих сполуках?
37. Яке з відомих вам водневих сполук азоту в принципі не може бути окислювачем? В якій мірі ця здатність виражена у всіх інших водневих сполук азоту?
38. Як слід розглядати аміак з точки зору загальних правил номенклатури бінарних сполук?
39. Як отримують аміак в промисловості і в лабораторії? Яке «планетарне» значення процесу синтезу аміаку?
40. На чому ґрунтується використання рідкого аміаку в якості холодоагенту?
41. Чим обумовлені властивості рідкого аміаку як розчинника?
42. Чим можна пояснити рекордно високу розчинність аміаку у воді? Якими властивостями володіє водний розчин аміаку? Чим пояснюються ці властивості?
43. Як можна отримати гідразин з аміаку? Що означає його назва? Яка тут ступінь окислення азоту? Чому гідразин є більш сильним відновником, ніж аміак? Наведіть приклади, які це підтверджують.
44. Існують сполуки, що мають торгові назви: сірчаноокислий гідразин ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), соляноокислий гідразин ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$), гідразингідрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Що вони собою представляють з хімічної точки зору, і як їх слід називати? Яку реакцію середовища будуть показувати водні розчини цих сполук?
45. Якими способами можна отримати гідроксиламін? Що означає назва цієї сполуки?
46. Перелічіть відомі вам оксиди азоту. Вкажіть хоча б по одному способу їх отримання.
47. Яку суміш називають «царською водою»? На чому ґрунтується її окислювальна дія? Чому золото не розчиняється в HNO_3 , а розчиняється в «царській воді»?
48. Зіставте поширеність і природні сполук фосфору і азоту. Чому фосфор, на відміну від азоту, не зустрічається в природі в вільному стані, хоча хімічно цей елемент менш активний?

49. Чому білий фосфор хімічно значно активніший, ніж червоний? У якому розчиннику він розчиняється краще?
50. Як поведуть себе елементи підгрупи миш'яку з мінеральними кислотами, лугами (розчинами і розплавами)? Поясніть ці факти.
51. До яких оксидів окислюються при нагріванні на повітрі і в кисні Арсен, Стибій і Бісмут? Про що це говорить і чим пояснюється?
52. Які загальні способи отримання летючих водневих сполук для елементів підгрупи Арсену? Чи можна ці сполуки називати гідридами? Зіставте властивості цих сполук для всіх елементів 5А групи і поясніть закономірності, які спостерігаються.
53. Охарактеризуйте закономірності зміни кислотно-основних і окисно-відновних властивостей в рядах оксидів і гідроксидів елементів підгрупи Арсену для ступенів окислення +3 і +5. Наведіть найбільш типові приклади.
54. Чому у сурми існує подвійний оксид Sb_2O_4 , а для Арсену подібні сполуки невідомі?
55. Які за складом галогеніди можуть утворювати елементи підгрупи Арсену? Як можна пояснити закономірності що спостерігаються?
56. Які основні типи хімічних реакцій характерні для галогенідів Арсену, Стибію і Бісмуту? Наведіть приклади.