

Елементи VA групи

1. Загальна характеристика

До складу головної підгрупи V групи¹ входять Нітроген N, Фосфор P, Арсен As, Стилбій Sb і Бісмут Bi. Будова зовнішнього електронного шару елементів — ns^2np^3 . Це р-елементи:

Валентність Нітрогену — III, а в решти елементів — III і V. Як в елемента 2-го періоду, в атома Нітрогену немає d-підрівня, тому збудження атома неможливе. Саме із цієї причини Нітроген ніколи не виявляє валентності V. У решти елементів VA групи наслідком збудження атома є перехід спарених електронів на вакантні d-орбіталі ($n \geq 3$):

Атом Нітрогену, крім трьох ковалентних зв'язків, може утворювати ще один зв'язок за донорно-акцепторним механізмом, тобто надавати свою неподілену пару електронів на вільну орбіталь атома іншого елемента. Таким чином, максимальна валентність Нітрогену — IV.

У сполуках елементи групи Нітрогену, крім Стилбію і Бісмуту, можуть виявляти найнижчий ступінь окиснення (-3). Усі елементи підгрупи здатні виявляти також і позитивні ступені окиснення — +3 та +5.

У групі від Нітрогену до Бісмуту зростає радіус атома, послаблюється притягання валентних електронів до ядра, а тому зменшується електронегативність, послаблюються неметалічні властивості елементів і посилюються металічні. Бісмут уже зараховують до металічних елементів.

Загальна формула гідрогеновмісних сполук — EH_3 . Це амоніак (аміак) NH_3 , фосфін PH_3 , арсин AsH_3 , стилбін SbH_3 , бісмутин BiH_3 . Ступінь окиснення Нітрогену в цих сполуках — -3, тому для них характерні відновні властивості.

Загальні формули оксидів елементів групи — E_2O_3 і E_2O_5 . Вони мають кислотний характер, тому їм відповідають кислоти H_3EO_3 і H_3EO_4 . Кислотні властивості оксидів у ряду N_2O_5 — P_2O_5 — As_2O_5 — Sb_2O_5 — Bi_2O_5 послаблюються.

2. Нітроген

Нітроген N — 7-й елемент періодичної таблиці, заряд ядра — +7. Відносна атомна маса — 14. Відомо два стабільні природні ізотопи Нітрогену: ^{14}N (99,64 %), ^{15}N . Електронна формула — ${}_7N\ 1s^22s^22p^3$:

Електронегативність за Полінгом — 3,04. Найхарактерніша валентність — III. Атом Нітрогену може приєднувати 3 електрони, яких йому не вистачає до завершення зовнішнього енергетичного рівня:



Утворюється нітрид-іон, який входить до складу бінарних сполук Нітрогену з типовими металічними елементами: K_3N , Ca_3N_2 .

Сполуки Нітрогену, у яких він виявляє валентність IV: HNO_3 , іон амонію NH_4^+ , N_2O_5 . Найнижчий ступінь окиснення — -3, а найвищий (у сполуках з більш

електронегативними елементами Флуором і Оксигеном) — +5. Відомі також сполуки з проміжними ступенями окиснення Нітрогену:

Ступені окиснення	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
Приклади сполук	NH_3 , K_3N	N_2H_4	NH_2OH	N_2	N_2O	NO	N_2O_3 , HNO_2	NO_2

Утворює просту речовину азот N_2 , молярна маса — 28 г/моль.

Поширеність Нітрогену в природі

У природі Нітроген існує у вільному стані у вигляді простої речовини азоту N_2 . Об'ємна частка азоту в атмосферному повітрі становить 78,1 %. Зв'язаний Нітроген трапляється у вигляді солей нітратної кислоти, які традиційно називають селітрами: натрієвою (чилійською) — NaNO_3 , калійною (індійською) — KNO_3 .

Нітроген входить до складу органічних сполук, біологічно активних речовин: вітамінів, гормонів, антибіотиків, міститься в рослинних і тваринних організмах (білки, амінокислоти). Масова частка Нітрогену в організмі людини становить 3 %.

Фізичні властивості азоту

Азот — безбарвний газ без запаху і кольору, погано розчиняється у воді, дещо легший за повітря. Унаслідок охолодження до температури -196°C перетворюється на безбарвну рідину, а за -210°C твердне. Молекула азоту N_2 складається з двох атомів Нітрогену, сполучених міцним потрійним неполярним ковалентним зв'язком. Ступінь окиснення Нітрогену в азоті — 0, а валентність — III. Кристалічна ґратка твердого азоту молекулярна.

Отримання азоту

У лабораторії азот отримують нагріванням кристалічного натрій нітриту з амоній хлоридом:

Амоній нітрит термічно нестійкий і відразу ж розкладається:

У промисловості азот отримують з повітря, його фракціонуванням (див. Отримання кисню). Повітря дуже охолоджують до перетворення його на рідину, а потім поступово починають підвищувати температуру. Першим з рідкого повітря випаровується азот, оскільки температура його кипіння становить -196°C .

Хімічні властивості азоту

Азот N_2 має надзвичайно низьку реакційну здатність. Це пояснюється особливою стійкістю його молекули, яка починає розпадатися на атоми за температури 4000°C . Структурна формула азоту — $\text{N} \equiv \text{N}$, атоми сполучаються трьома ковалентними зв'язками:

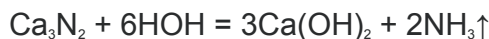
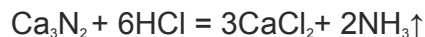
Азот не горить і не підтримує горіння. Не реагує з водою, кислотами, лугами, солями. Унаслідок нагрівання азот взаємодіє з деякими простими речовинами, виявляючи переважно властивості окисника:

1. З металами:

2. За стандартних умов взаємодіє лише з літієм:



Нітриди лужних і лужноземельних металічних елементів — це йонні сполуки, які розкладаються водними розчинами кислот і водою (гідролізують):



2. Азот взаємодіє з воднем за особливих умов (каталізатор — Fe, температура — 500 °C, тиск — ≥ 200 атм):



3. Азот виявляє відновні властивості у реакції з киснем, що відбувається за дуже високої температури (електрична дуга, 2000-3000 °C):



Застосування азоту і біологічне значення Нітрогену

В основному азот використовують для отримання амоніаку.

Інше застосування зумовлене його інертними властивостями:

- в енергетиці ним продувають охолоджувальні частини турбогенераторів ТЕЦ, ДРЕС, АЕС та електролізери від водню і повітря, а у нафтохімії — резервуари і трубопроводи (для проведення ремонтно-відновлювальних робіт), використовують для забезпечення вибухо- та пожежобезпеки під час видобутку, перевезенні, зберіганні, переробці нафтопродуктів і хімічних речовин;
- у вугільній промисловості, під час дегазації виробіток і гасінні пожеж, а також для забезпечення пожежної безпеки житлових, промислових споруд, офісів;
- освоєння свердловин у нафтогазовидобувній промисловості;
- у сучасних хіміко-технологічних процесах, де необхідне застосування інертного середовища;
- азотом наповнюють електричні лампочки;
- для тривалого і безвідходного зберігання сільськогосподарської продукції, зокрема фруктів, зерна і насіння в регульованому газовому середовищі;
- у харчовій промисловості, у виробництві олії, жирів, пакуванні продуктів.

Рідкий азот використовують як холодоагент для швидкого заморожування продуктів, для зберігання біологічного матеріалу в медицині й біології.

Нітроген — один з основних хімічних елементів живої природи, але ні рослини, ні тварини не можуть засвоювати атмосферного азоту. Цю функцію у природі виконують деякі прокариоти (бактерії, археї).

Фіксація азоту (азотфіксація, або діазотрофія) — процес зв'язування азоту в хімічні сполуки (амоніак, нітрати, нітроген(IV) оксид), які рослини можуть використовувати для інших біохімічних процесів. Мікроорганізми, що фіксують азот, називають діазотрофами (азотфіксувальними мікроорганізмами). Деякі рослини, гриби і тварини формують з ними симбіотичні асоціації.

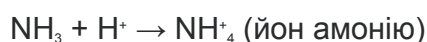
Найактивнішими фіксаторами атмосферного азоту є бульбочкові бактерії в асоціації з бобовими рослинами. За рік вони можуть нагромадити на площі 1 га до 60-300 кг азоту. Також до 30-60 кг/га азоту на рік зв'язує вільноживуча аеробна ґрунтова бактерія *Azotobacter* і до 20-40 кг/га — анаеробна маслянокисла бактерія *Clostridium*. Джерелом енергії і вуглецевого живлення для азотфіксаторів є кореневі виділення рослин, продукти розкладу клітковини та інших органічних решток. Для підвищення азотфіксувальної здатності до ґрунту вносять бактеріальні добрива.

.3. Амоніак

Амоніак (аміак) — одна з найважливіших сполук Нітрогену.

Молекула з чотирма гібридизованими sp^3 -орбіталями має форму майже правильного тетраедра, валентні кути (H-N-H) — $107,8^\circ$. У центрі розташований атом Нітрогену, вершину утворює одна гібридизована sp^3 -орбіталь з неподіленою парою електронів, а в кутах основи (правильного трикутника) розміщуються атоми Гідрогену:

У молекулі амоніаку є три дуже полярні ковалентні сигма-зв'язки. Спільні електронні пари сильно зміщені в бік атома Нітрогену, оскільки його електронегативність набагато більша за електронегативність атома Гідрогену. Наявність трьох ковалентних зв'язків зумовлює валентність Нітрогену — III. За певних умов валентність Нітрогену може зрости до IV за рахунок утворення четвертої ковалентної пари за донорно-акцепторним механізмом:



Фізичні властивості та фізіологічна дія амоніаку

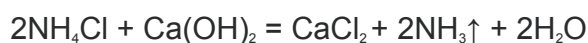
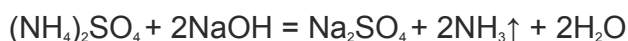
За стандартних умов амоніак — безбарвний газ з різким специфічним запахом. Такий самий запах мають і водні розчини амоніаку, які називають амоніачною водою ($w(\text{NH}_3) > 10\%$) і нашатирним спиртом ($w(\text{NH}_3) = 3-10\%$). За температури $-33,4^\circ\text{C}$ амоніак перетворюється на рідину, а за температури $-77,8^\circ\text{C}$ твердне. У рідкому стані молекули амоніаку утворюють асоціати за рахунок водневих зв'язків. Амоніак легший за повітря в 1,7 разу, дуже добре розчиняється у воді (1 : 1200 за температури 0°C). Високу розчинність у воді пояснюють утворенням водневих зв'язків молекул амоніаку з молекулами води:

Назву «нашатирний спирт» не слід плутати з терміном «нашатир» — тривіальною назвою амоній хлориду NH_4Cl .

Амоніак — надзвичайно токсична речовина (задушливої та нейротропної дії). Він спричиняє отруєння, дуже подразнює слизові, шкіру (хімічний опік), набряк легень та важке ураження нервової системи. Через швидке випаровування під час контакту зі шкірою рідкий амоніак та його розчини можуть призвести до обморожування.

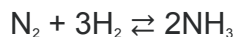
Отримання амоніаку

У лабораторії амоніак отримують нагріванням солей амонію з лугами:

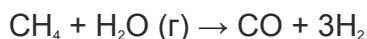


Оскільки амоніак легший за повітря, його збирають у посудину, перевернуту догори дном.

У промисловості амоніак отримують взаємодією азоту з воднем. Реакцію здійснюють за температури 450-500 °C і тиску 200-300 атм., каталізатор — Fe з домішками K₂O, Al₂O₃:



Необхідний для реакції азот отримують з повітря, а водень — конверсією метану з водяною парою:



Хімічні властивості амоніаку

Амоніак має основні властивості, які виявляються в реакціях з водою та кислотами:

а) з водою:



Утворюється нашатирний спирт. Наявність гідроксид-іонів зумовлює лужне середовище. Установлено, що за стандартних умов у реакцію вступає не більше 1 % розчиненого амоніаку;

б) з кислотами (утворюються солі амонію):



Унаслідок взаємодії амоніаку з багатоосновними кислотами можуть утворюватись і кислі солі:

Відновні властивості амоніаку пояснюються тим, що Нітроген у молекулі амоніаку має найнижчий ступінь окиснення (-3). Тому амоніак може бути відновником (утворюється N₂ або NO):

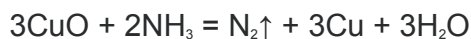
а) амоніак горить (зеленуватим полум'ям) лише в атмосфері кисню:

Якщо ж реакція відбувається за наявності каталізатора (Pt), то утворюється не азот, а нітроген(II) оксид. Реакцію називають каталітичним окисненням амоніаку:

б) амоніак реагує і з іншими окисниками:



в) амоніак відновлює деякі метали з оксидів відповідних металічних елементів:



Застосування амоніаку

Амоніак широко використовують у різних галузях промисловості, у медицині, техніці, сільському господарстві:

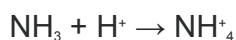
- для отримання нітратної кислоти, отримання соди (амоніачний метод), вибухових речовин, для синтезу пластмас і штучних волокон (капрону);
- у виробництві мінеральних добрив (нітратів, амоній сульфату, сечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$);
- як холодагент у промислових холодильниках.

Амоніак входить до складу мийних засобів для прання білизни, чищення скла, килимів і ювелірних виробів; рідкий амоніак використовують як розчинник. Нашатирний спирт застосовують у медицині, для збудження дихання в непритомному стані (стимуляція дихального і судинорухового центрів головного мозку)¹.

¹ Піднісши до ніздрів шматочок вати, змоченої нашатирним спиртом.

4. Солі амонію

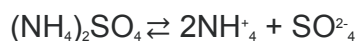
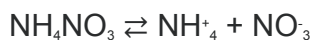
Солі амонію містять у своєму складі складний катіон NH_4^+ . Це кристалічні речовини з йонним типом зв'язку, мають йонні кристалічні ґратки, у вузлах яких розміщуються катіони (NH_4^+) та аніони (кислотні залишки). Солі амонію — це переважно безбарвні² кристалічні речовини, термічно нестійкі, добре розчинні у воді. Йон NH_4^+ має тетраедричну будову й утворюється за донорно-акцепторним механізмом таким чином:



² Амоній дихромат $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — сіль оранжевого кольору, зумовленого забарвленням дихромат-іона.

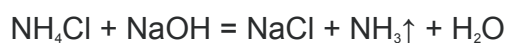
Йон амонію NH_4^+ виявляє властивості йона одновалентного металічного елемента.

Хімічні властивості. Як сильні електроліти солі амонію у водному розчині дисоціюють на йони амонію і йони кислотного залишку:

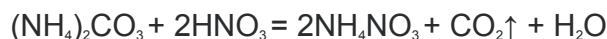


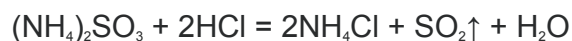
1. Солі амонію вступають у реакції йонного обміну:

а) з лугами унаслідок нагрівання (**якісна реакція для виявлення йонів амонію NH_4^+**). Амоніак, що виділяється, розпізнають за запахом або за зміною кольору вологого лакмусового папірця:

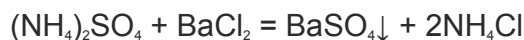
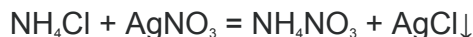


б) деякі солі амонію реагують з кислотами:





в) з іншими солями:



2. Термічний розклад солей амонію:

а) якщо сіль амонію утворена кислотою-неокисником, то вона розкладається з утворенням NH_3 :

Це оборотна реакція; унаслідок нагрівання рівновага зміщується вправо, а на холоді — вліво.

б) якщо сіль утворена нелеткою кислотою, то може бути частковий розклад:

в) якщо аніон кислоти виявляє окиснювальні властивості, то відбувається необоротна реакція:

Отримання солей амонію. Взаємодія амоніаку NH_3 з кислотами:



Застосування солей амонію.

1. Амоній нітрат (амоніачна селітра) NH_4NO_3 , амоній сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, амоній дигідрогенортофосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та амоній гідрогенортофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ є важливими мінеральними добривами.

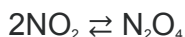
2. Амоній гідроген карбонат NH_4HCO_3 (відомий під побутовою назвою амоняк) використовують як розпушувач тіста у кондитерському виробництві (E_5O_3).

3. Амоній хлорид (нашатир) NH_4Cl застосовують у сухих гальванічних елементах.

5. Нітроген(IV) оксид

Нітроген утворює п'ять оксидів зі ступенями окиснення +1, +2, +3, +4 і +5.

Нітроген(IV) оксид NO_2 за стандартних умов — це газ бурого кольору¹ з характерним гострим запахом, важчий за повітря, добре розчиняється у воді; легко зріджується у безбарвну речовину за температури -11°C і кипить за температури $+21,3^\circ\text{C}$. Нітроген(IV) оксид схильний до димеризації:



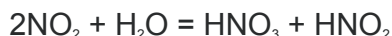
¹ «Лисячий хвіст» — жаргонна назва викидів в атмосферу оксидів Нітрогену на хімічних підприємствах. Назва походить саме від кольору буро-оранжевого нітроген(IV) оксиду.

Реакція утворення димеру є оборотною. Температура плавлення — $-11,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. За температури $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ кристали речовини безбарвні, складаються лише з молекул N_2O_4 . За температури $+21,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ця червоно-бура рідина (яка містить $0,1\%$ NO_2) кипить, а за підвищення температури до $+140\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище речовина складається лише з молекул NO_2 .

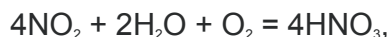
Одержання. Нітроген(IV) оксид утворюється під час окиснення нітроген(II) оксиду за н. у. або під час термічного розкладу нітратів:



Хімічні властивості. Нітроген(IV) оксид — кислотний оксид, реагує з водою, утворюючи дві кислоти, а саме нітратну HNO_3 і нітритну HNO_2 . Нітроген(IV) оксид у цій реакції диспропорціонує:



Якщо ж взаємодія нітроген(IV) оксиду з водою відбувається за наявності кисню, то утворюється лише нітратна кислота:



тому що нітритна кислота окиснюється киснем до нітратної:



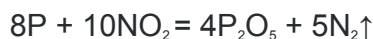
Нітроген(IV) оксид як кислотний оксид реагує з лугами:



За наявності кисню утворюється лише натрій нітрат:



Нітроген(IV) оксид може виступати і як окисник:



Застосування. Нітроген(IV) оксид використовують як проміжну речовину у виробництві нітратної, сульфатної кислот (нітрозний метод, окиснює SO_2 до SO_3), а також як окисник у ракетному паливі.

6. Нітратна кислота

Нітратна кислота HNO_3 — одна з найважливіших неорганічних кислот. Зв'язки між атомами в молекулі кислоти полярні ковалентні. Нітроген у нітратній кислоті виявляє свою максимальну валентність — IV, а ступінь окиснення Нітрогену найвищий для

цього елемента і становить +5. Нітратна кислота має молекулярну будову. Структурна формула:

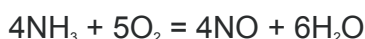
У молекулі нітратної кислоти атом Нітрогену утворює чотири ковалентні зв'язки: три з них утворюються за обмінним механізмом, а ще один — за донорно-акцепторним. Атом Нітрогену — донор, тому що віддає свою неподілену електронну пару одному з атомів Оксигену, який надає вільну р-орбіталь (акцептор).

Властивості. Хімічно чиста нітратна кислота за стандартних умов — це безбарвна рідина з характерним запахом, летка, на повітрі «димить» — її пара утворює з вологою повітря крапельки туману. Температура кипіння за нормального тиску становить +83 °С, за температури -42 °С кислота переходить у кристалічний стан. З водою змішується в будь-яких відношеннях.

Отримання. У лабораторії нітратну кислоту одержують дією на її кристалічні солі концентрованою сульфатною кислотою унаслідок нагрівання:

У промисловості нітратну кислоту отримують амоніачним способом у три стадії:

1) каталітичне окиснення амоніаку з використанням платинового каталізатора:



2) окиснення нітроген(II) оксиду киснем повітря до NO_2 :

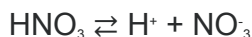


3) поглинання нітроген(IV) оксиду водою за наявності надлишку кисню:

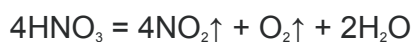


Так одержують кислоту з масовою часткою HNO_3 40-60 %. Її також використовують для отримання більш концентрованої кислоти (з масовою часткою 96-98 %) перегонкою з концентрованою сульфатною кислотою H_2SO_4 (як водовіднімачем).

Хімічні властивості. Нітратну кислоту зараховують до сильних одноосновних кислот. У розведених розчинах вона повністю дисоціює на йони:



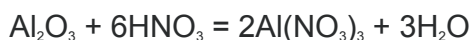
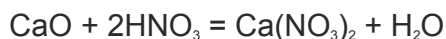
Нітратна кислота є нестійкою, на світлі розкладається, поступово набуваючи буруватого забарвлення (через розчинення у ній нітроген(IV) оксиду). Що вищі температура і концентрація, то швидше протікає процес:



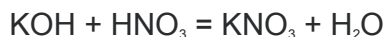
Для неї характерні загальні властивості кислот (за винятком реакцій з металами).

1. Загальні властивості кислот. Взаємодіє:

а) з амфотерними та основними оксидами:



б) з основами:



Якщо основа багатокислотна, то крім середніх можливе утворення й основних солей:

в) із солями слабких кислот:



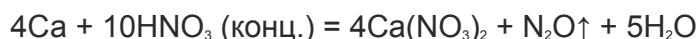
2. Нітратна кислота — один із найсильніших окисників. Ця властивість зумовлена тим, що Нітроген у молекулі має найвищий ступінь окиснення — +5. Відповідно, відновлення кислоти може відбуватись до сполук з нижчими ступенями окиснення — оксидів Нітрогену ($^{+4}\text{NO}_2$, ^{+2}NO , $^{+1}\text{N}_2\text{O}$), азоту $^0\text{N}_2$ та амоніаку $^{-3}\text{NH}_3$ (який, реагуючи з кислотою, утворює амоній нітрат NH_4NO_3). Глибина відновлення залежить від природи відновника, концентрації кислоти¹ (що більше розведена кислота, то глибше відновлення) та інших умов реакції:

а) взаємодія з металами — нітратна кислота як сильний окисник взаємодіє майже з усіма металами (крім Au, Pt, Ir, Rh, Ta), однак водень при цьому не виділяється. (Далі наведено найбільш типові реакції; зазвичай утворюється декілька продуктів реакції).

¹ Концентрованою нітратною кислотою зазвичай називають водний розчин HNO_3 з концентрацією 63-65 %.

У реакціях **концентрованої** нітратної кислоти зазвичай утворюється:

- з лужними і лужноземельними металами — нітроген(I) оксид $^{+1}\text{N}_2\text{O}$:



- з менш активними металами, навіть розташованими у ряду активності правіше водню² — нітроген(IV) оксид $^{+4}\text{NO}_2$:



² $\text{Li} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{H}_2 > \text{Bi} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Au}$

За стандартних умов концентрована кислота не діє на Fe, Cr, Al (а також Co, Ni, Mn, Be), пасивуючи їх.

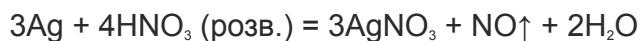
Розведена нітратна кислота відновлюється залежно від концентрації та активності металу:

- з лужними і лужноземельними металами — до амоній нітрату $^{-3}\text{NH}_4\text{NO}_3$:

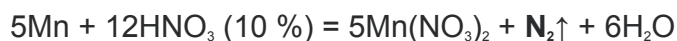
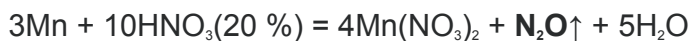
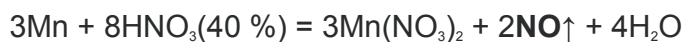
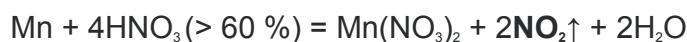


- з магнієм, алюмінієм (унаслідок нагрівання), — до нітроген(I) оксиду $^{+1}\text{N}_2\text{O}$:

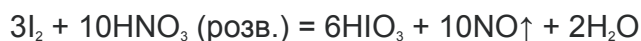
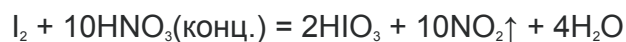
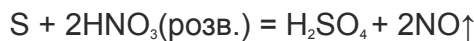
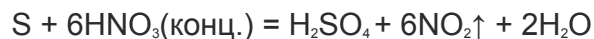
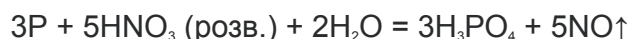
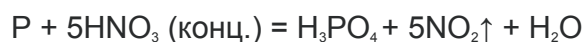
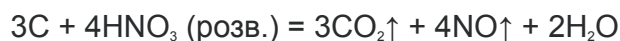
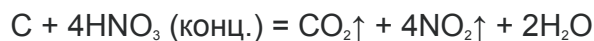
- з малоактивними металами (Ag, Cu, Hg) — до нітроген(II) оксиду ^{+2}NO :



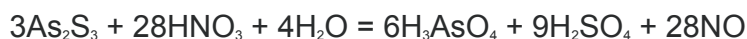
У міру розведення кислоти утворюються різні продукти реакції:

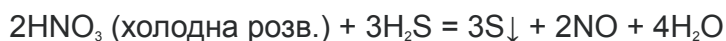


б) взаємодія з неметалами — нітратна кислота окиснює неметали до їхнього найвищого ступеня окиснення. Так, сірку окиснює до сульфатної кислоти (ступінь окиснення Сульфуру — +6), фосфор — до ортофосфатної кислоти (ступінь окиснення Фосфору стає +5), вуглець — до карбон(IV) оксиду (ступінь окиснення Карбону — +4). Концентрована нітратна кислота відновлюється до нітроген(IV) оксиду $^{+4}\text{NO}_2$ (як і в реакціях з металами), а розведена — до нітроген(II) оксиду ^{+2}NO :



в) взаємодія зі складними неорганічними речовинами, які виявляють відновні властивості:





Застосування. Нітратну кислоту застосовують у виробництві барвників, лікарських препаратів, вибухових речовин, пластмас, штучних волокон, кіно- і фотоплівки, азотних добрив, як окисник у реактивних двигунах, у металургії для розчинення металів та очищення їхньої поверхні від оксидів.

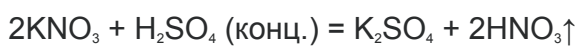
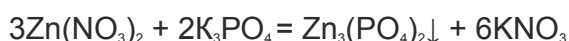
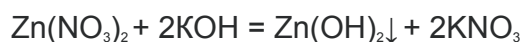
7. Нітрати

Солі нітратної кислоти називають нітратами. Нітрати — це тверді кристалічні речовини йонної будови. Усі нітрати добре розчинні у воді. Після випарювання їхніх розчинів здебільшого утворюються кристалогідрати: хром(III) нітрат наонагідрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, купрум(II) нітрат тригідрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Усі нітрати токсичні. Як сильні електроліти вони дисоціюють з утворенням позитивно зарядженого йона металічного елемента й аніона кислотного залишку:



Хімічні властивості. 1. Нітрати виявляють усі характерні властивості солей. Вступають у реакції обміну з лугами, іншими солями, деякими кислотами:

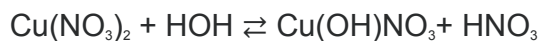


2. Нітрати розкладаються унаслідок нагрівання. Продукти реакцій залежать від активності металу, тобто його розміщення у витискувальному ряду металів. Відомі три варіанти реакцій, які узагальнено в схемі:

Амоній нітрат (як і амоній нітрит) розкладається по-іншому:

3. Нітрати — сильні окисники. У розплавленій селітрі вугільні жаринки спалахують, а сірка згоряє:

4. Якщо нітрат утворений катіоном слабкої основи й аніоном сильної кислоти, то у розчині він поступово піддається гідролізу:



Якісна реакція для виявлення нітрат-іонів NO_3^- : сіль нагрівають з концентрованою сульфатною кислотою і міддю. Спостерігається виділення бурого газу NO_2 :

Застосування нітратів

Нітрати (селітри) використовують у сільському господарстві як мінеральні добрива.

Нітрати Калію, Натрію й амонію застосовують у виробництві вибухових речовин (зокрема й чорного пороху), а нітрати Барію, Літію та Стронцію — у піротехніці.

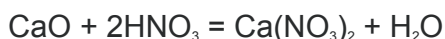
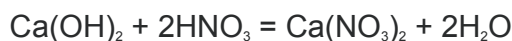
Натрій нітрат (а також натрій нітрит) використовують як консерванти для збільшення терміну зберігання м'ясних виробів і надання їм товарного (червоного, «м'ясного») кольору. Слід пам'ятати, що їх вживання (≥ 5 мг/кг на добу)¹ є небезпечним для здоров'я людини, оскільки в крові людини вони перетворюються на надзвичайно токсичні нітрити, які утворюють з гемоглобіном стійку сполуку — метгемоглобін.

¹ Нітрати потрапляють в організм людини не лише з м'ясними продуктами, але й у значній кількості з овочами, ягодами, особливо такими, що продаються не в сезон («перші» кавуни, білокачанна капуста, кабачки, огірки, зелена цибуля тощо).

Аргентум нітрат (ляпіс) AgNO_3 використовують у медицині для дезінфекції дрібних ран (сплав аргентум нітрату AgNO_3 і калій нітрату KNO_3 в масовому відношенні 1 : 2 у вигляді т. зв. ляпісного олівця) і у виробництві дзеркал.

8. Нітратні добрива

NaNO_3 — натрієва (чилійська) селітра, KNO_3 — калієва (індійська) селітра, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — кальцієва (норвезька) селітра. Для отримання кальцієвої селітри використовують реакції кальцій оксиду або кальцій гідроксиду з нітратною кислотою:



Амоніачну селітру NH_4NO_3 отримують взаємодією амоніаку з нітратною кислотою:



Амоніачна вода — водний розчин амоніаку.

Використання мінеральних добрив, попри підвищення врожаїв, несе із собою багато ризиків: це вже згадуване засолення ґрунтів (див. главу 8.2.4. Калійні добрива), а також евтрофікація водойм. Евтрофікацією називають насичення водойм рослинними біогенами (які містять насамперед Фосфор і Нітроген), що спричиняє бурхливий ріст фітопланктону (синьо-зелених водоростей) у поверхневій плівці («цвітіння» води), дефіцит кисню, загибель водяних рослин і замор риби та інших водяних тварин, зараження води хвороботворними мікроорганізмами. Так, щорічні замори на Чорному й Азовському морях відбуваються не лише внаслідок викиду на поверхню глибинного сірководню (як вважали раніше), а передусім унаслідок діяльності людини. Мінеральні добрива змиваються з полів, вони потрапляють у підземні води, прісноводні водойми: озера й ріки (Дніпро, Дністер, Дон), а потім — і в моря.

9. Фосфор

Фосфор — 15-й елемент періодичної таблиці, заряд ядра — +15. Хімічний символ — P, відносна атомна маса — 31. У вільному стані у природі не трапляється. Штучно отриманий фосфор у вільному стані утворює понад 10 алотропічних модифікацій, головними з яких є фосфор білий, червоний і чорний.

Електронна формула атома Фосфору — $_{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Виявляє валентність III в основному стані та V у збудженому. Найнижчий ступінь окиснення — -3, а найвищий — +5:

Ступінь окиснення	-3	0	+ 1	+3	+5
Приклад сполуки	$\text{PH}_3, \text{Mg}_3\text{P}_2, \text{Na}_3\text{P}$	P_4, P	$\text{H}_3\text{PO}_2, \text{KH}_2\text{PO}_2$	$\text{H}_3\text{PO}_3, \text{K}_2\text{HPO}_3, \text{P}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{S}_3, \text{PCl}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{PCl}_5, \text{P}_2\text{O}_5$

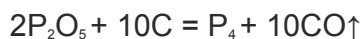
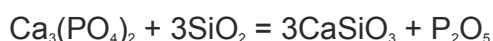
Поширеність в природі. У земній корі міститься близько 0,1 % Фосфору (за масою), відомо понад 190 мінералів, що містять Фосфор. Найважливіші серед них фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (осадові породи, які містять P_2O_5) та апатит (мінерали у яких поряд з $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ є CaF_2 і CaCl_2)¹. Значну кількість Фосфору містить морська вода (0,07 мг/л).

¹ Мінерали класу фосфатів непостійного складу можуть містити домішки Феруму, Мангану, Алюмінію, Торію, рідкоземельних елементів, карбонатів.

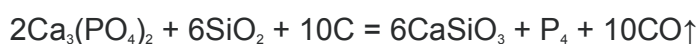
Фосфор — біогенний елемент, в організмі людини його близько 1,5 кг. Кальцій ортофосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ входить до складу кісткової тканини, зумовлюючи її міцність; також входить до складу білків, фосфоліпідів, нуклеотидів (АТФ, ДНК, РНК), коферментів (ФАД, ФМН, НАД⁺, НАДФ⁺) усіх живих організмів.

Отримання фосфору

В електропечах фосфорити відновлюють вуглецем у суміші з піском за температури 1600 °С без доступу кисню:



або сумарне рівняння:



Фізичні властивості фосфору

Найважливішими алотропічними модифікаціями є білий і червоний фосфор.

Чистий **білий фосфор** — прозора безбарвна речовина (домішки додають йому жовтуватого відтінку), м'яка, воскоподібна (за температури вище 15 °С), легкоплавка. Має молекулярну кристалічну ґратку, у вузлах якої розташовано тетраедричні молекули P_4 :

Білий фосфор дуже токсичний — смертельна доза становить 0,05 г. На повітрі повільно окиснюється і при цьому світиться (це явище називають хемілюмінесценцією). У воді не розчиняється (саме тому його зберігають у воді), але добре розчиняється у карбон(IV) сульфіді (сірковуглеці) CS_2 . Температура плавлення — +44,1 °С, кипіння — +237 °С. У рідкому, розчиненому і пароподібному станах (до 800 °С) складається з молекул P_4 . Унаслідок нагрівання до 250-300 °С без доступу кисню перетворюється на червоний фосфор.

Червоний фосфор — стійкіша і значно менш токсична, порівняно з білим фосфором, модифікація. Має атомну кристалічну ґратку. Це неорганічний полімер P_n червоно-фіолетового кольору зі складною структурою:

Це і є основною причиною відмінностей його властивостей у порівнянні з білим фосфором: для червоного явище хемілюмінесценції не властиве, на повітрі повільно окиснюється, спалахує через удар, тертя, що використовують у виготовленні та застосуванні сірників.

Хімічні властивості фосфору

У хімічних реакціях фосфор виступає і як окисник, і як відновник.

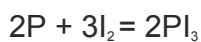
1. Взаємодія з простими речовинами:

- як відновник з киснем, сіркою і галогенами:

чи за повільного окиснення або нестачі кисню O_2 може утворитися фосфор(III) оксид P_2O_3 ; аналогічно відбуваються реакції з галогенами і сіркою:



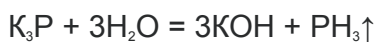
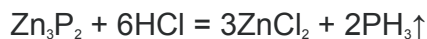
З йодом утворюється лише PI_3 :



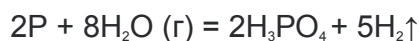
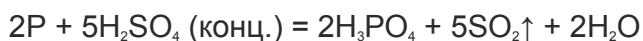
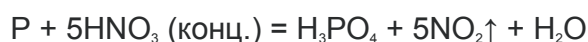
- як окисник з активними металами (фосфор відновлюється до найнижчого ступеня окиснення — -3):

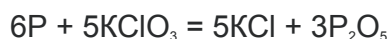


Фосфіди розкладаються водою і кислотами, утворюючи летку сполуку з Гідроґеном — фосфін:



2. Фосфор виявляє відновні властивості у реакціях з деякими кислотами (сильними окисниками), водяною парою, бертолетовою сіллю $KClO_3$:





Остання реакція відбувається унаслідок запалювання сірника (головка сірника містить $KClO_3$ з домішками $K_2Cr_2O_7$, S, MnO_2 , а стінка коробки — 31 % фосфору).

Застосування фосфору

Значну частину Фосфору витрачають на отримання фосфор(V) оксиду й ортофосфатної кислоти, з якої одержують мінеральні добрива та інші важливі фосфоровмісні речовини: медикаментозні засоби, засоби боротьби зі шкідниками рослин, вибухові речовини. Фосфор використовують у виробництві сірників.

10. Фосфор(V) оксид

Фосфор(V) оксид P_2O_5 — твердий білий гігроскопічний (здатний вбирати вологу) порошок, сильний водопоглинальний засіб; також може забирати воду навіть з хімічних сполук. Стійкий оксид, не виявляє окиснювальних властивостей. Типовий кислотний оксид.

Хімічні властивості фосфор(V) оксиду

1. Взаємодіє з водою, утворюючи різні кислоти:

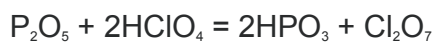
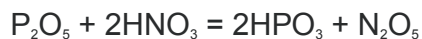
Метафосфатна кислота (отруйна) також реагує з водою унаслідок нагрівання і перетворюється на ортофосфатну:

2. Взаємодіє з лугами (у залежності від пропорцій реагентів):

3. Взаємодіє з основними й амфотерними оксидами:



4. Відбирає воду в кристалогідратів і навіть хімічних сполук:

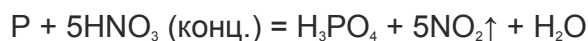


Застосування. Фосфор(V) оксид використовують для осушування газів, проведення реакцій дегідратації в органічному синтезі.

11. Ортофосфатна кислота

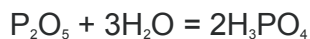
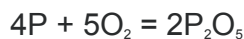
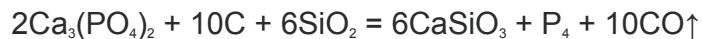
Ортофосфатна кислота H_3PO_4 — це біла тверда речовина, температура плавлення — +42 °С, має необмежену розчинність у воді. Це речовина молекулярної будови, неотруйна. Графічна формула:

Отримання. У лабораторії:

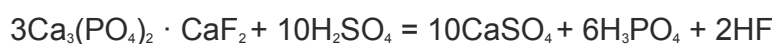
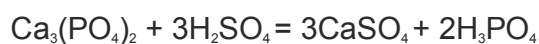


У промисловості ортофосфатну кислоту H_3PO_4 одержують:

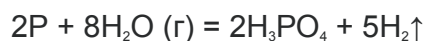
- піролітичним (електролітичним) способом — спочатку отримують фосфор, потім його спалюють і одержаний фосфор(V) оксид розчиняють у воді:



- гідролітичним способом — фосфорити або апатити обробляють сульфатною кислотою:

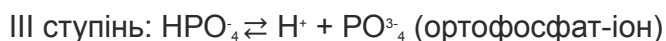
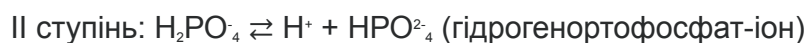
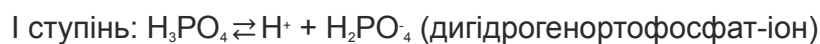


Найчистішу кислоту отримують так:



Хімічні властивості ортофосфатної кислоти

Ортофосфатна кислота — це трьохосновна кислота середньої сили, дисоціює ступенево:

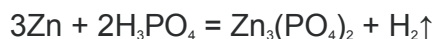


Найлегше відбувається дисоціація за першим ступенем, а тому в розчині ортофосфатної кислоти є найбільше йонів H^+ і H_2PO_4^- .

1. Ортофосфатна кислота має загальні властивості кислот. Реагує:

- з основами, утворюючи різні типи солей залежно від мольного відношення кислоти й лугу:

з металами, які розміщуються у витискувальному ряду лівіше від водню:

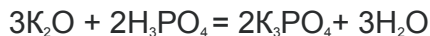


Реакції активно починаються і швидко припиняються, тому що утворюються нерозчинні фосфати, які вкривають поверхню металу (пасивують). Щоб реакція пройшла до кінця, беруть надлишок кислоти; тоді утворюються розчинні у воді кислі солі:

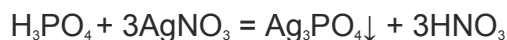
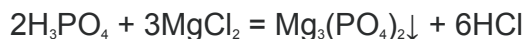
- із солями слабких кислот:



- з основними й амфотерними оксидами:



- із солями за умови утворення осаду:



Утворюється жовтий осад аргентум ортофосфату — це **якісна реакція для виявлення фосфат-іонів PO_4^{3-}** .

Ортофосфатна кислота реагує з розчином амоніаку, утворюючи солі трьох типів:

Ортофосфатна кислота взаємодіє зі своїми середніми солями, перетворюючи їх на кислі солі:



2. Специфічні властивості ортофосфатної кислоти. Унаслідок нагрівання ортофосфатна кислота поступово перетворюється на дифосфатну $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та метафосфатну HPO_3 кислоти:

Застосування ортофосфатної кислоти

Ортофосфатну кислоту використовують для отримання фосфатних мінеральних добрив.

У харчовій промисловості ортофосфатну кислоту застосовують як добавку до безалкогольних напоїв (регулятор кислотності, харчовий стабілізатор Е338¹).

¹ Застосування заборонено в багатьох цивілізованих країнах. Слід пам'ятати, що у словосполученні харчовий стабілізатор слово «харчовий» не означає, що він є їстівним, нешкідливим і його можна вживати в їжу. Застосування таких речовин не є необхідним, а продиктоване потребою виробників у максимальному подовженні термінів зберігання продуктів. Біологічна цінність таких «харчових» продуктів щонайменше є спірною, а шкода для здоров'я людей, які їх вживають, — безперечна.

Вона іде на виробництво синтетичних мийних засобів (триполіфосфату натрію $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, E451²).

² Також шкідлива речовина.

Її використовують для очищення поверхонь металів від іржі, створення захисного покриття (запобігання корозії).

12. Солі ортофосфатної кислоти

Як трьохосновна кислота H_3PO_4 утворює три ряди солей:

1) середні (нормальні): K_3PO_4 — калій ортофосфат, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ — магній ортофосфат; і кислі:

2) однозаміщені: KH_2PO_4 — калій дигідрогенфосфат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — кальцій дигідрогенортофосфат;

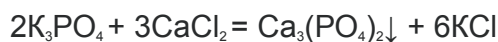
3) двозаміщені: K_2HPO_4 — калій гідрогенортофосфат, CaHPO_4 — кальцій гідрогенортофосфат.

Більшість середніх солей у воді нерозчинні, за винятком ортофосфатів лужних елементів і амонію. Усі ж дигідрогенортофосфати у воді розчиняються добре, краще, ніж гідрогенортофосфати.

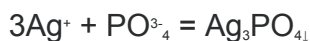
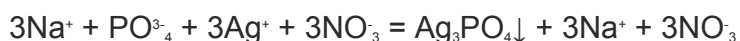
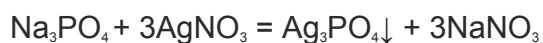
Хімічні властивості солей ортофосфатної кислоти

Розчинні у воді ортофосфати виявляють загальні властивості солей.

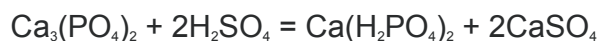
1. Розчинні солі взаємодіють з іншими солями за умови утворення осаду:



Якісною реакцією для виявлення ортофосфат-іонів PO_4^{3-} є реакція розчину аргентум(I) нітрату AgNO_3 з розчинами солей ортофосфатної кислоти, утворюється жовтий осад Ag_3PO_4 :



2. Реагують з кислотами, утворюючи кислі солі:



3. Розчинні у воді ортофосфата підлягають гідролізу:



3. Середні солі термічно стійкі, а кислі унаслідок нагрівання розкладаються з утворенням солей метафосфатної або пірофосфатної кислот:

Застосування фосфатів

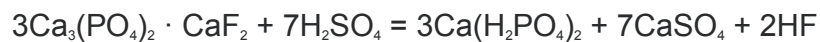
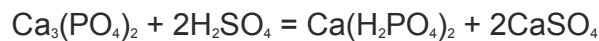
Виробництво фосфатних добрив, синтетичних мийних засобів¹, харчова промисловість.

¹ Можуть містити до 40 % фосфатів (найчастіше пентанатрій трифосфат $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), які пом'якшують воду, утворюючи комплексні сполуки з іонами Ca^{2+} та Mg^{2+} . У багатьох країнах використання фосфатів у мийних засобах заборонено.

.13. Фосфорні добрива та їх отримання

Фосфорні добрива отримують з фосфоритів і апатитів, які містять Фосфор у вигляді важкорозчинного кальцій ортофосфату, а тому погано засвоюються рослинами. Фосфорити й апатити хімічним шляхом перетворюють на кислі солі.

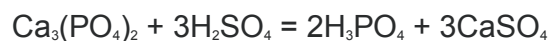
Простий суперфосфат — це суміш $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Подвійний суперфосфат — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



Для одержання подвійного суперфосфату з природного фосфориту виділяють спочатку ортофосфатну кислоту:



А потім одержаною кислотою діють на нову порцію фосфориту:



Преципітат — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

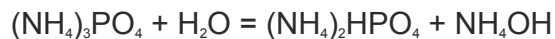


Преципітат використовують на кислих ґрунтах, оскільки він погано розчиняється у воді.

Фосфоритне борошно — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Використовують на кислих ґрунтах.

Кісткове борошно $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ готують із кісток тварин (як відходи м'ясокомбінатів).

Амофос відносять до комплексних (комбінованих) добрив. Це суміш, яка містить амоній дигідрогенортофосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і гідрогенортофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Утворюються унаслідок насичення ортофосфатної кислоти амоніаком. Амоній ортофосфат практично не утворюється, оскільки він сильно гідролізує:



Амоній ортофосфат практично може існувати лише в розчині з великим надлишком амоніаку. На повітрі відбувається його розклад:



Амофоска — це суміш амофосу з калійною селітрою. Це добриво містить всі необхідні рослинам елементи — Нітроген, Фосфор та Калій (NPK).

Нітрофоска — це комбіноване добриво складу $\text{CaHPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$. Дуже цінне добриво, містить всі необхідні рослинам елементи.