

Лекція за темою «Елементи V A групи»

Загальна характеристика елементів V A групи

До V A групи періодичної системи належать два типових елементи — Нітроген N і Фосфор P, а також три їх електронні аналоги — елементи великих періодів: Арсен As, Стийбій Sb і Бісмут Ві. Елементи V A групи на зовнішньому енергетичному рівні містять п'ять електронів ns^2np^3 . Наявність валентних d -орбіталей у атомів елементів, крім Нітрогену, обумовлює можливість переходу s -електронів на d -підрівень, завдяки чому ці елементи виявляють валентність V, яка відповідає номеру групи. У своїх сполуках елементи V A групи мають широкий діапазон ступенів окиснення від -3 до +5.

У межах V A групи розміри атомів та йонів зростають, енергії іонізації закономірно зменшуються. Неметалічні властивості зверху донизу зменшуються, а металічні збільшуються.

Нітроген

Нітроген — перший p -елемент V A групи. У перекладі з грецької «азот» означає «нежиттєдіяльний». Таку назву азот одержав за нездатність підтримувати горіння органічних речовин. Для життєдіяльності живих і рослинних організмів азот насправді дуже важливий — він входить до складу білкових речовин, без яких неможливе існування.

На зовнішньому енергетичному рівні атом Нітрогену містить 5 електронів, які розміщуються на чотирьох валентних орбіталах. Внаслідок відсутності d -підрівня азот не може переходити у збуджений стан. У зв'язку з цим **максимальна валентність Нітрогену в сполуках дорівнює чотирьом.**

Ступінь окиснення Нітрогену в його сполуках змінюється у широких межах від —3 до +5.

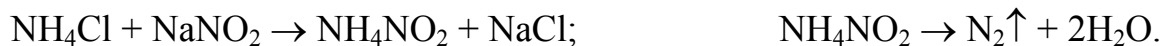
У більшості сполук Нітрогену хімічний зв'язок між атомами ковалентний, тому ступінь окиснення Нітрогену та його валентність не співпадають.

Поширення в природі та одержання азоту

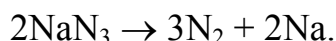
Основна маса Нітрогену зосереджена в атмосфері у вигляді простої речовини азоту (78 об. часток, %). Зв'язаний **Нітроген утворює мінерали у формі нітратів: чилійська NaNO_3 , індійська KNO_3 і норвезька $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ селітри.** Крім того Нітроген входить до складу білкових тіл усіх рослинних і тваринних організмів.

В техніці азот отримують фракційною перегонкою рідкого повітря.

У лабораторії азот одержують нагріванням суміші розчинів амоній хлориду і натрій нітриту. Спочатку як проміжний продукт утворюється амоній нітрит. Це термічно нестійка сполука, яка при подальшому нагріванні розкладається:



Азот можна одержати також іншими методами:

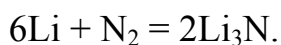


Фізичні та хімічні властивості

Азот — безбарвний газ, який не має ні смаку, ні запаху. Він погано розчиняється у воді та органічних розчинниках.

Потрійний зв'язок між атомами у молекулі N_2 виключно міцний, його енергія дисоціації дорівнює 946 кДж/моль.

Внаслідок міцності молекули азот хімічно малоактивний, при кімнатній температурі реагує лише з літієм, утворюючи літій нітрид Li_3N :



Активність азоту зростає з підвищенням температури. При високих температурах і у присутності каталізаторів азот взаємодіє з неметалами: киснем, воднем, галогенами та ін.

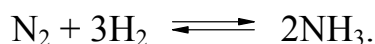
Використовують азот головним чином для промислового одержання амоніаку, нітратної кислоти, а також як хімічно інертний газ для заповнення балонів електроламп, як середовище для перекачки нафтопродуктів та проведення хімічних синтезів, які потребують особливих умов.

При проведенні деяких хірургічних операцій методом кріотерапії використовують рідкий азот, який зберігають у посудині Дьюара.

Амоніак

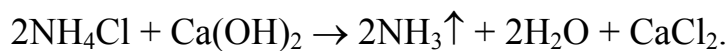
Нітроген утворює декілька сполук з Гідрогеном, з яких найбільше значення має амоніак. У молекулі амоніаку атомні орбіталі Нітрогену знаходяться у sp^3 гібридизованому стані та утворюють три σ -зв'язки з трьома атомами Гідрогену, які займають три вершини тетраедру. Четверта вершина містить неподілену електронну пару Нітрогену.

У промисловості одержують амоніак прямим синтезом з азоту та водню:



Реакцію проводять при температурі 450—500 °С і тиску ≈ 30 МПа у присутності залізного каталізатора, активованого оксидами (Al_2O_3 , K_2O та ін.).

У лабораторії його одержують нагріванням суміші амоній хлориду з кальцій гідроксидом:



За звичайних умов **амоніак** безбарвний газ з різким специфічним запахом. При вдиханні значних кількостей амоніаку відбувається подразнення слизових оболонок очей та органів дихання. Амоніак майже у 1,7 рази легший за повітря, 1 л його має масу 0,77 г. При охолодженні до -33,4 °С амоніак скраплюється, а при — 77,8 °С твердіє. Перевести у рідкий стан амоніак можна і при звичайній температурі, але при високому тиску. Легкість переходу газоподібного амоніаку в рідкий стан пояснюється полярністю зв'язків N-H в його молекулі і дією міцних міжмолекулярних водневих зв'язків.

Завдяки значній полярності молекул рідкий амоніак є відмінним неводним розчинником. Так, у рідкому амоніаку добре розчиняються лужні та лужноземельні метали, фосфор, йод, сірка, більшість солей і кислот.

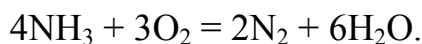
Амоніак – полярна речовина, тому він чудово розчиняється у полярному розчиннику – воді. При 0 °С один об'єм води поглинає 1200 об'ємів газоподібного амоніаку. **Легка розчинність амоніаку у воді пояснюється міцними водневими зв'язками, які утворюються за донорно-акцепторним механізмом.**

Утворені при цьому гідроксид-іони обумовлюють лужне середовище розчину. Виходячи з низької константи дисоціації можна сказати, що гідрат амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ це слабка основа.

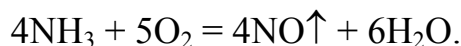
Рівновага дисоціації гідрату амоніаку значно зміщена ліворуч. Тому говорити про існування йонної сполуки NH_4OH (амоній гідроксиду) не можна. Концентрований водний розчин амоніаку містить 25 % (мас.) NH_3 і має густину 0 91 г/см³.

У медичній практиці застосовують розчин амоніаку з масовою часткою 10 % під назвою **нашатирний спирт**.

У хімічному відношенні амоніак досить активний. Оскільки Нітроген у NH_3 має нижчий ступінь окиснення -3, **амоніак виявляє тільки відновні властивості**. На повітрі амоніак не горить, але в атмосфері кисню він окиснюється до вільного азоту:



У присутності платинового каталізатору окиснення амоніаку перебігає до нітроген (II) оксиду:



Амоніак виявляє відновні властивості також у реакціях з іншими окисниками. Так, розчин амоніаку при нагріванні знебарвлює розчин калій перманганату.

Крім реакцій окиснення амоніак вступає в реакції заміщення. Відомі похідні NH_3 , в яких атоми Гідрогену замішені на метал, галоген, групу -OH або органічний залишок.

При розчиненні в NH_3 лужних металів утворюються відповідні аміді.

При нагріванні деяких речовин в атмосфері азоту утворюються йонні нітриди (Mg_3N_2 , Mn_3N_2) та нітриди, в яких зв'язок близький до ковалентного (BN , Si_3N_4 та ін.)

Аміді лужних металів і нітриди, які утворені активними металами при кімнатній температурі, гідролізуються.

Неподілена електронна пара Нітрогену надає молекулі амоніаку властивості донора. Тому **амоніак, як ліганд, утворює комплексні сполуки**, які називають *аміакатами*. Наприклад $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Одна з найважливіших властивостей амоніаку — здатність утворювати солі амонію. При взаємодії амоніаку з протоном утворюється йон амонію NH_4^+ за донорно-акцепторним механізмом.

З аніонами кислот іон амонію утворює тверді кристалічні добре розчинні речовини — солі амонію: NH_4Cl — *амоній хлорид*, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — *амоній сульфат*, NH_4NO_3 — *амоній нітрат*.

Особливістю солей амонію, порівняно із солями лужних металів, є їх низька термічна стійкість і леткість ряду солей. Продукти термічного розкладу солей амонію визначаються природою аніона. Якщо сіль амонію утворена кислотою

неокисником, її нагрівання не супроводжується окисно-відновними реакціями. При підвищеній температурі амоній хлорид дисоціює оборотно.

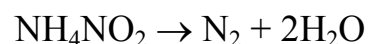
утворюючи леткі продукти NH_3 і HCl , які при охолодженні знову стають NH_4Cl .

Реакція розкладання амоній карбонату та гідрогенкарбонату може відбуватися навіть при кімнатній температурі.

Амоній гідрогенкарбонат NH_4HCO_3 використовують в хлібопекарстві. Його застосування засновано на тому, що при незначному нагріванні одержують NH_3 і CO_2 , які розпушують тісто.

Не супроводжується окиснювальними реакціями і нагрівання амоній гідрогенортофосфатів.

Якщо сіль амонію утворена кислотою окисником, має місце окиснювання азоту катіона амонію, наприклад:



Солі амонію є сильними електролітами, в розчинах вони дисоціюють на катіони амонію та кислотні залишки. При цьому внаслідок гідролізу катіона NH_4^+ , їх розчини мають кислу реакцію.

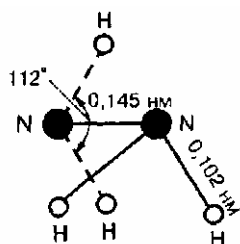
Крім NH_3 відомі дві інші водневі сполуки Нітрогену — гідразин N_2H_4 і гідроксиламін NH_2OH . Обидві ці речовини важливі як дія неорганічної, так і органічної хімії.

Гідразин N_2H_4 формально можна розглядати як продукт заміщення одного з атомів водню в молекулі аміаку на групу NH_2 . Одержують гідразин дією на водний розчин аміаку гіпохлориту натрію. При цьому як проміжний продукт утворюється хлорамін NH_2Cl .

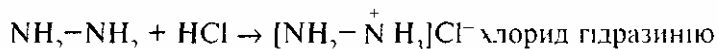
Хлорамін з надлишком амоніаку утворює гідразин.

Безводний гідразин N_2H_4 — димуча рідина з температурою кипіння 114°C .

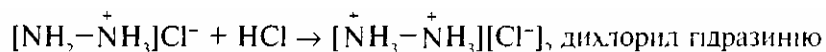
Гідразин має кутову будову та може бути представлений схемою:



Кожний атом Нітрогену в молекулі гідразину містить неподілену пару електронів. Тому гідразин може утворювати ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом з утворенням солей гідразинію:



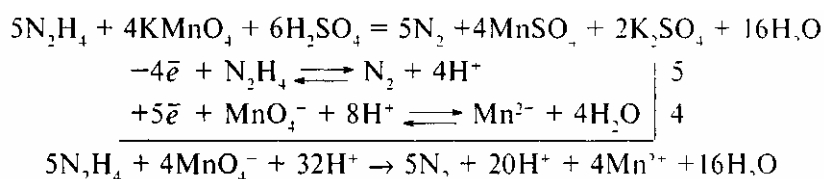
Для протонування другого атома Нітрогену гідразину необхідно створити в розчині надлишок сильної кислоти:



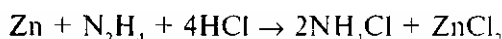
Звичайними солями гідразинію є хлорид гідразинію $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ і сульфат гідразинію $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$.

У фармацевтичній практиці використовують гідразин гідрат $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ як відновник, а також для одержання біологічно активних похідних карбонових кислот-гідразидів.

У зв'язку з тим, що в гідразині знаходиться в проміжному ступені окиснення (-2), гідразин виявляє окисно-відновну двоїстість з перевагою відновної активності:



Відновити гідразин до NH_3 можна лише сильними відновниками, наприклад, Sn^{2+} , Zn :



Гідроксиламін NH_2OH можна представити як похідне амоніаку в якому атом Гідрогену заміщений на групу -ОН. Одержують гідроксиламін відновленням нітратів або нітритів.

Гідроксиламін — безбарвні кристали ($t_{\text{пл}} = 33 \text{ }^\circ\text{C}$) термічне стійкі. Водні розчини гідроксиламіну також стійкі.

Оскільки атом Нітрогену в гідроксиламіні має ступінь окиснення -1, він може функціонувати як окисник і як відновник. Так, у лужному середовищі гідроксиламін відновлює йод.

У кислому середовищі гідроксиламін є окисником, наприклад у реакції з солями Fe (II).

Гідроксиламін використовують в органічній хімії для одержання гідроксамових кислот.

Оксиди Нітрогену

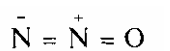
З Оксигеном Нітроген утворює ряд оксидів N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 .

Нітроген (I) оксид N_2O одержують термічним розкладанням амоній нітрату:

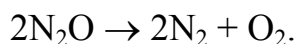


Це безбарвний газ із слабким приємним запахом і солодкуватим смаком.

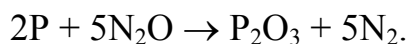
Молекула N_2O має лінійну будову. Хімічний зв'язок у N_2O можна описати валентною схемою:



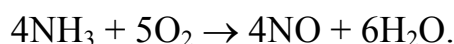
N_2O несолетворний оксид, тому в воді розчиняється мало і не взаємодіє з нею. При кімнатній температурі нітроген (I) оксид відносно інертний і не реагує з галогенами, лужними металами, кислотами і лугами. При нагріванні N_2O легко розкладається на азот і кисень:



При нагріванні його реакційна здатність сильно зростає. В атмосфері нітроген (I) оксиду згоряє більшість неорганічних і органічних речовин:



Нітроген (II) оксид NO . Основним промисловим способом одержання NO є окиснення амоніаку в присутності каталізаторів:

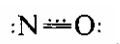


У лабораторії нітроген (II) оксид одержують дією розведеної нітратної кислоти на мідні ошурки:



Нітроген (II) оксид утворюється в атмосфері з азоту і кисню при громових розрядах.

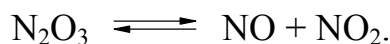
NO — безбарвний, малорозчинний у воді газ. Він є несолетворним оксидом, тому з водою не реагує. Будову молекули NO можна представити схемою:



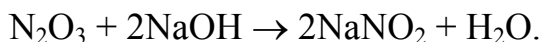
Молекула NO містить непарне число електронів (5 від атома Нітрогену і 6 від атома Оксигену), тому має один неспарений електрон. Такі частинки вважають

радикалами.

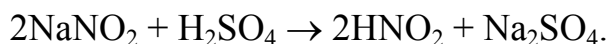
Нітроген (III) оксид N_2O_3 . При низьких температурах N_2O_3 має вигляд темно-синьої рідини, яка кристалізується при температурі нижче $-102\text{ }^\circ\text{C}$, кипить при $+3,5\text{ }^\circ\text{C}$, розкладаючись на нітроген (II) оксид і нітроген (IV) оксид:



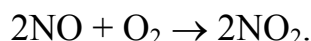
Одержують нітроген (III) оксид охолодженням суміші NO_2 з NO . Нітроген (III) оксид — кислотний оксид, він легко поглинається лугами, утворюючи нітрити:



Дією на нітрити розведеною сульфатною кислотою утворюють нітритну кислоту:



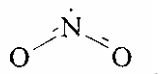
Нітроген (IV) оксид NO_2 — бурий газ із специфічним запахом, важчий за повітря, подразнює дихальні шляхи, дуже отруйний. NO легко окиснюється киснем з утворенням NO_2 :



Це промисловий метод одержання NO_2 , з якого потім одержують нітатну кислоту. У невеликих кількостях в лабораторіях добувають NO_2 взаємодією міді з концентрованою нітратною кислотою:

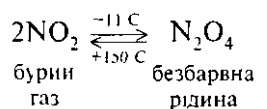


Будову молекули NO_2 можна представити у вигляді кутової форми:

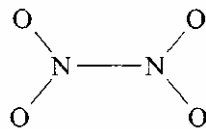


Порядок зв'язку в NO_2 дорівнює 1,5. Один неспарений електрон, локалізований на атомі Нітрогену, обумовлює парамагнітні властивості молекули NO_2 . Як і всі молекули з непарним електронем, NO_2 легко димеризується.

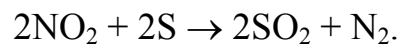
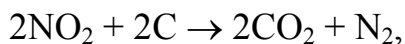
Рівновага між парамагнітним мономером і діамагнітним димером регулюється температурою:



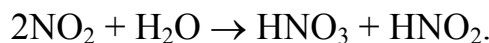
Як рідкий, так і твердий діоксид безбарвний, складається з плоских молекул N_2O_4 :



Нітроген (IV) оксид — сильний окисник, більшість речовин (вугілля, сірка, фосфор) згоряють в ньому:



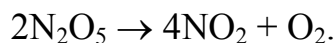
При розчиненні NO_2 у воді утворюються дві кислоти — нітритна і нітратна:



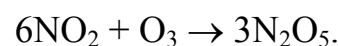
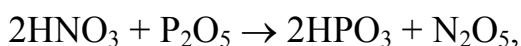
При розчиненні NO_2 в лугах утворюється суміш нітрату і нітриту:



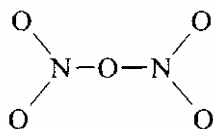
Нітроген (V) оксид N_2O_5 . Це біла кристалічна речовина, термічно нестійка, легко розкладається на оксид азоту (IV) і кисень:



Одержують нітроген (V) оксид дегідратацією нітратної кислоти за допомогою P_2O_5 або окисненням NO_2 озоном:

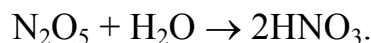


У газоподібному стані нітроген (V) оксид має молекулярну структуру



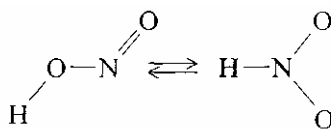
У твердому стані N_2O_5 має структуру яка утворена іонами NO_2^+ і NO_3^- .

N_2O_5 — найсильніший окисник серед оксидів Нітрогену. При розчиненні у воді утворює нітатну кислоту:



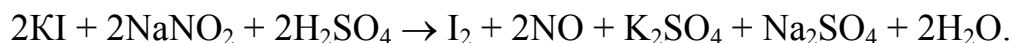
Нітритна кислота HNO_2

Відома лише у водному розчині. Це кислота середньої сили ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$). Для неї цілком ймовірні дві таутомерні форми:



У зв'язку з тим, що атом Нітрогену в нітрит-іоні знаходиться у проміжному ступені окиснення +3, нітрита мають окиснювально-відновну двоїстість.

У реакціях з відновниками, такими як I^- , S^{2-} , Fe^{2+} , нітрити у кислому середовищі виявляють окиснювальні властивості, відновлюючись при цьому до NO:



У кислому середовищі при дії аніонів-окисників нітрити окиснюються до нітратів



Здатність нітрит-іонів знебарвлювати перманганат-іони у кислому середовищі і вилучати йод із підкислених розчинів йодидів дозволяє використовувати ці реакції для **якісного виявлення нітрит-іонів**.

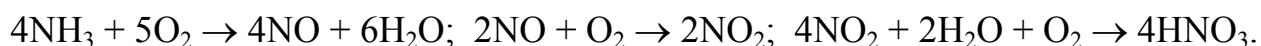
Нітратна кислота HNO_3

Це безбарвна рідина, $t_{кип} = 84\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{пл} = -41,6\text{ }^\circ\text{C}$. Димуча HNO_3 (100 %) має густину $1,52\text{ г/см}^3$ і вже при кімнатній температурі під дією світла частково розкладається з утворенням NO_2 , що зумовлює її жовте забарвлення:

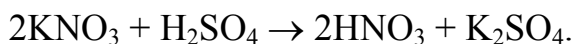


Нітратну кислоту з масовою часткою HNO_3 65 % називають концентрованою.

У промисловості нітратну кислоту одержують окисненням амоніаку до нітроген (II) оксиду у присутності каталізатора (сітка із сплаву платини з родієм), нітроген (II) оксиду до нітроген (IV) оксиду, який потім розчиняють у гарячій воді у присутності кисню повітря:



У лабораторії нітратну кислоту з масовою часткою 98 % одержують кип'ятінням калій або натрій нітратів з концентрованою сульфатною кислотою:



Нітратна кислота одна з найсильніших кислот. У розведених водних розчинах вона повністю дисоційована на йони.

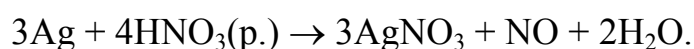
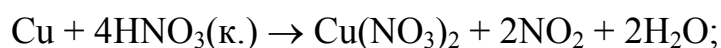
З хімічної точки зору азотна кислота є сильним окисником. Вона окиснює більшість металів і неметалів. Неметали при дії нітратної кислоти окиснюються у кисневмісні кислоти з вищим ступенем окиснення кислотоутворюючого неметалу, наприклад:



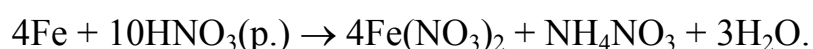
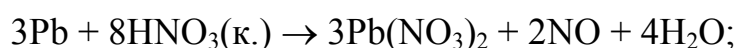
Продукти відновлення нітратної кислоти залежать від фізико-хімічної природи металу, від концентрації кислоти та температури. Відомо, **що чим вище концентрація HNO_3 , тим менше відновлюється Нітроген**. Слід зазначити, що у процесі відновлення нітратної кислоти утворюється суміш сполук, в яких Нітроген знаходиться в різному ступені окиснення від +4 (NO_2) до —3 (NH_4NO_3). Але як продукт хімічної реакції зазвичай записують ту речовину, вміст якої в суміші максимальний.

Такі метали як золото, платина, осмій, іридій, тантал і вольфрам стійкі до дії нітратної кислоти. А такі активні метали як залізо, алюміній і хром з нітратною кислотою не взаємодіють з причини утворення на їх поверхні міцної оксидної плівки (процес пасивації).

Метали, які розташовані у ряді напруг від Н до Аи, розчиняються у концентрованій HNO_3 з виділенням NO_2 . З розведеною нітратною кислотою процес перебігає з виділенням нітроген (II) оксиду:



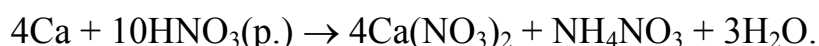
Метали середньої активності (від Fe до Н) відновлюють концентровану нітратну кислоту до NO , а дуже розведену до NH_4NO_3 :



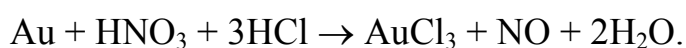
Активні метали розташовані у ряді напруг значно лівіше водню (від Zn до Li), концентровану нітратну кислоту відновлюють до нітроген (I) оксиду:



а дуже розведену HNO_3 відновлюють до NH_4^+ :



Більш сильну окиснювальну дію виявляє, суміш концентрованих нітратної та хлоридної кислот (1:3) — *«царська водка»*. Вона розчиняє «царя металів» — золото та інші метали.



Робота з концентрованою нітратною кислотою потребує особливої обережності. При попаданні крапель нітратної кислоти на шкіру утворюються опіки

у вигляді жовтих плям - продуктів нітрування речовин білкової природи, які містять бензольні кільця.

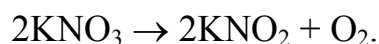
Солі азотної кислоти — нітрати одержують дією HNO_3 на метали, оксиди, гідроксиди та карбонати. Усі нітрати добре розчинні у воді, їх розчини мають незначні окислювальні властивості. Лише у лужному середовищі нітрати окиснюють Zn і Li .

Сильними окисниками нітрати стають у розплавах.

Окиснювальні властивості калій нітрату лежать в основі виготовлення і горіння чорного пороху.

Нітрати досить стійкі при звичайних температурах, але при нагріванні розкладаються з виділенням кисню.

При розкладанні нітратів металів, які розташовані у ряді стандартних електродних потенціалів зліва від магнію, утворюються нітроти металів і кисень, наприклад:



Нітрати металів від Mg до Cu перетворюються на оксиди, наприклад:



При термічному розкладі нітратів неактивних металів виділяється вільний метал:



Нітрати Натрію, Калію, амонію і Кальцію, які використовують як азотні добрива, називають **селітрами**.

Біологічна роль і використання у медицині Нітрогену та його сполук

Нітроген належить до шести елементів — органогенів (C, H, O, N, P, S), які складають основну масу тіла людини. В організмі людини Нітрогену міститься 3,1 %. Він відіграє дуже важливу роль у обміні речовин. Нітроген входить до складу білків, вітамінів, гормонів та інших біологічно активних сполук.

Нітроген — один із хімічних елементів, необхідних для росту і життєдіяльності рослин. Незважаючи на те, що повітря містить 79% Нітрогену, існує досить серйозна проблема нестачі Нітрогену в ґрунті, внаслідок якої спостерігається затримка росту, ненормальний розвиток та інші хвороби рослин.

Нітроген та його сполуки знаходять широке застосування у медицині.

Рідкий азот є ефективним засобом для лікування деяких хвороб шкіри (бородавок, судинних родимок, папілом тощо)

Нітроген (I) оксид N_2O виявляє своєрідну фізіологічну дію, за що дістав назву «газ, що веселить». У суміші з киснем його використовують у медицині для наркозу.

Амоніаку розчин 10 % — нашатирний спирт використовують для збудження дихання і виведення хворих з непритомності.

Амоній хлорид NH_4Cl — нашатир використовують як діуретичний засіб для лікування набряків серцевого походження.

Натрій нітрит — використовують як засіб, який розширює серцеві судини.

Фосфор і його сполуки

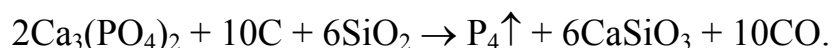
Фосфор P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ є електронним аналогом Нітрогену. Однак з ряду причин хімічні властивості Фосфору значно відрізняються від властивостей Нітрогену. Зростання атомного радіуса Фосфору приводить до зменшення енергії іонізації, стабілізації позитивних ступенів окиснення, у тому числі + 5.

Внаслідок наявності у Фосфору вакантних $3d$ -орбіталей з'являється можливість переходу $3s$ -електрона на $3d$ -підрівень (у збудженому стані). При цьому 5 неспарених електронів утворюють 5 ковалентних зв'язків за обмінним механізмом.

Природні сполуки та одержання фосфору

Вміст Фосфору в земній корі складає 0,04%. На відміну від Нітрогену Фосфор зустрічається у природі лише у вигляді сполук. Найважливіші мінерали Фосфору: **фосфорит** $Ca_3(PO_4)_2$ і **апатит** $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ (X - F, Cl, OH).

У зв'язку з тим, що Фосфор у природних сполуках знаходиться в найвищому ступені окиснення (+5), для одержання у вільному стані його необхідно відновити. У ролі відновника використовують вуглець. В електропіч подають суміш подрібненого фосфориту з піском та вугіллям, її нагрівають електричною дугою. При цьому відбувається процес, який виражають рівнянням:



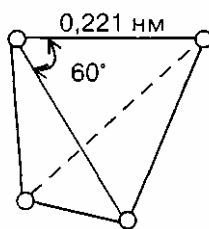
Силіцій (IV) оксид зв'язує кальцій у легкоплавкий шлак. Пару фосфору

конденсують під водою, при цьому утворюється білий фосфор.

Фізичні та хімічні властивості фосфору

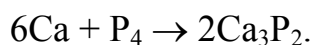
Фосфор утворює декілька алотропних модифікацій, найважливіші з них: білий, червоний і чорний фосфор.

Білий фосфор — м'яка, безбарвна, воскоподібна, легкоплавка ($t_{\text{пл}} = 44,1 \text{ } ^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 275 \text{ } ^\circ\text{C}$) і летка речовина. Він розчиняється в CS_2 і деяких органічних розчинниках, але малорозчинний у воді, тому зберігають фосфор під шаром води. Пара фосфору складається з молекул P_4 :



У компактному стані білий фосфор має молекулярну кристалічну решітку, яка складається з тетраедричних молекул P_4 . В цій молекулі зв'язки $\text{P} - \text{P}$ досить легко руйнуються. Указані фактори пояснюють досить високу реакційну здатність білого фосфору. На повітрі при незначному нагріванні він спалахує. Горіння супроводжується розбризуванням. Бризки фосфору утворюють опіки шкіри, які довго не гояться. Повільне окиснення фосфору на повітрі супроводжується хемілюмінесценцією (світінням). У перекладі з грецької мови слово фосфор означає «світлоносець».

При взаємодії з металами фосфор виявляє **окиснювальні** властивості:

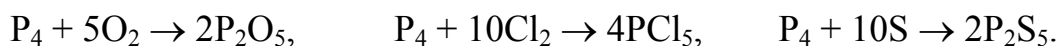


У реакціях з активними неметалами — киснем, галогенами, сіркою — фосфор виступає як **відновник**.

За умов недостатньої кількості окисника утворюються оксиди, хлориди і сульфід фосфору у нижчому ступені окиснення:



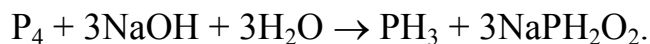
У надлишку кисню, хлору та сірки утворюються сполуки Фосфору у вищому ступені окиснення:



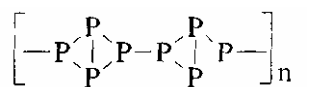
Нітратна кислота окиснює фосфор до ортофосфатної кислоти:



Подібно до багатьох неметалів, таких як галогени, сірка, кремній, фосфор у проміжному ступені окиснення **диспропорціонує** у водних розчинах лугів:



При тривалому нагріванні до 300 °С без доступу повітря білий фосфор перетворюється у червоний. **Червоний фосфор** — це полімерна речовина такої будови:

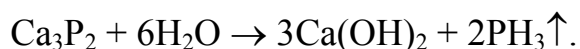


Полімерна будова червоного фосфору обумовлює його хімічну інертність. Наприклад, температура його згоряння на повітрі (300 °С) значно вища, ніж білого фосфору. Однак сильні окисники, такі як хлорат калію (бертолетова сіль), взаємодіють з червоним фосфором за умов тертя або удару. Цю властивість червоного фосфору використовують при виготовленні сірників.

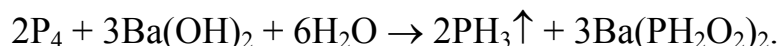
Чорний фосфор одержують нагріванням білого фосфору при температурі 220 °С і тиску 1200 МПа. За зовнішнім виглядом він нагадує графіт. У хімічному відношенні чорний фосфор найменш реакційне здатний, спалахує лише при нагріванні до 400 °С.

Сполуки Фосфору

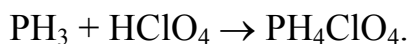
На відміну від азоту **фосфор не реагує з воднем**, хоча сполуки з ним утворює. Гідрид фосфору PH_3 (**фосфін**) одержують гідролізом кальцій фосфіду:



або нагріванням білого фосфору в розчині лугу:



Фосфін — газ із неприємним запахом тухлої риби. Його повільне окиснення супроводжується хемілюмінесценцією як і білого фосфору. Фосфін малорозчинний у воді і, на відміну від аміаку, не взаємодіє з нею, що пояснюється відсутністю міжмолекулярних водневих зв'язків. Електроноакцепторні властивості фосфін виявляє тише з найбільш сильними донорами протонів ($HClO_4$ і HI):

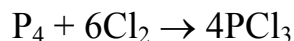


Фосфоній перхлорат — нестійка кристалічна речовина, яка легко

розкладається водою.

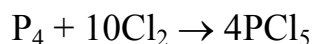
Галогеніди Фосфору

При незначному нагріванні фосфору з хлором утворюється фосфор (III) хлорид:



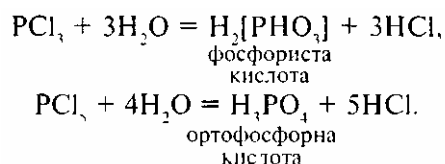
Фосфор (III) хлорид за звичайних умов є легкорухливою рідиною з $t_{\text{кип}} = 74,8 \text{ } ^\circ\text{C}$.

З надлишком хлору фосфор утворює фосфор (V) хлорид:



Фосфор (V) хлорид PCl_5 — тверда речовина, яка легко сублімується.

Водою галогеніди Фосфору гідролізуються, утворюючи галогеноводневу та відповідну кисневмісну кислоту Фосфору:



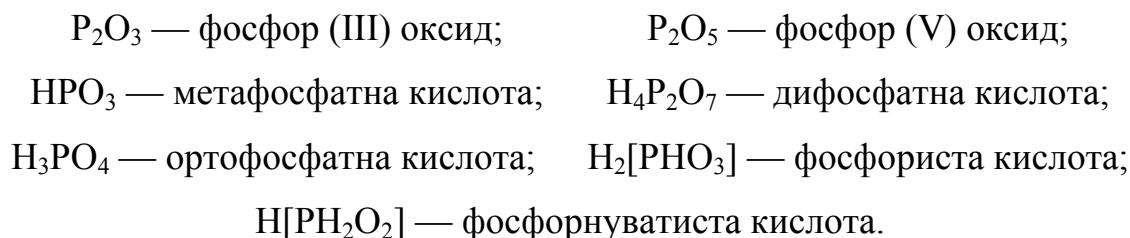
При частковому гідролізі PCl_5 утворюється оксид-трихторид фосфору(V) (хлороксид фосфору).



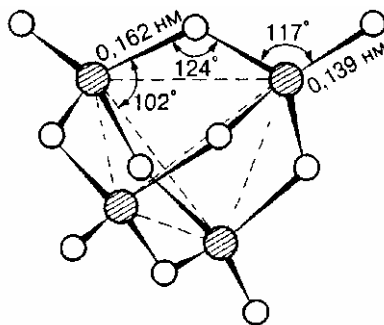
Хлориди фосфору та $POCl_3$ використовують для одержання різноманітних фосфороорганічних сполук, хлорангідридів карбонових кислот, які є напівпродуктами в органічному синтезі лікарських препаратів.

Оксигеновмісні сполуки Фосфору

Фосфор утворює оксиди та ряд оксигеновмісних кислот:

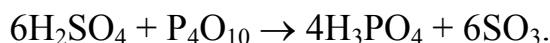
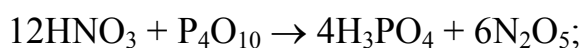


Фосфор (V) оксид зберігає свою тривіальну назву, що склалася історично, але дійсна молекулярна формула цієї речовини P_4O_{10} :

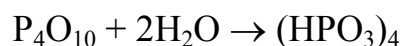


P_4O_{10} одержують спалюванням фосфору в надлишку кисню: $P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$.

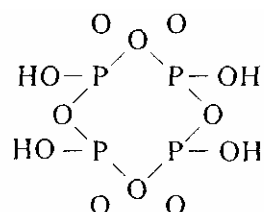
P_4O_{10} — біла кристалічна дуже гігроскопічна речовина, сублимується при $360^\circ C$. Це одна з найактивніших водовіднімаючих речовин. Так, вона перетворює концентровану нітратну кислоту на нітроген (V)оксид, а сульфатну на сульфур (VI) оксид:



З водою оксид фосфору(V) утворює суміш фосфорних кислот, склад яких визначається співвідношенням оксиду і води та іншими умовами. При розчиненні P_4O_{10} у холодній воді одержують **тетраметафосфорну кислоту**:



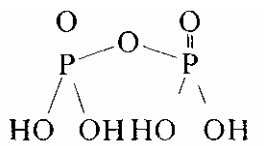
Цей тетрамер можна представити у вигляді кільцевої форми:



За інших умов можна одержати **дифосфорну (пірофосфорну) кислоту**:



яка має таку просторову будову:

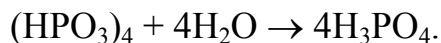


Кип'ятінням P_4O_{10} з надлишком води одержують **ортофосфатну (ортофосфорну) кислоту**:

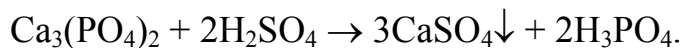


При кип'ятінні розведеного водного розчину тетраметафосфорної кислоти

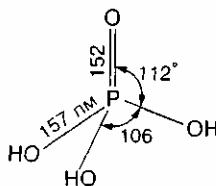
$(\text{HPO}_3)_4$ вона перетворюється на ортофосфатну:



В промисловості ортофосфатну кислоту одержують із кальцій ортофосфату:



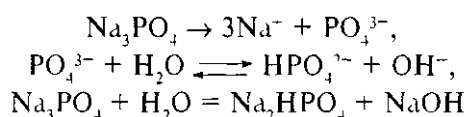
Ортофосфатна кислота H_3PO_4 (яку часто називають фосфорною) має таку будову:



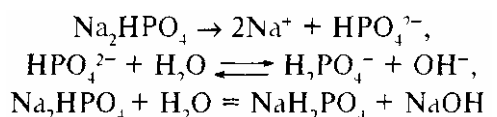
В обезвоженому стані H_3PO_4 — безбарвні, дуже гігроскопічні кристали з $t_{\text{пл}} = 42$ °С. У твердій речовині та в концентрованих розчинах діють міжмолекулярні водневі зв'язки. Саме тому кислота, яка поступає у продаж з масовою часткою 90 %, є безбарвною сиропоподібною рідиною.

У водному розчині H_3PO_4 — трьохосновна кислота середньої сили. H_3PO_4 утворює три типи солей: ортофосфати Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; гідрогенортофосфати Na_2HPO_4 , CaHPO_4 та дигідрогенортофосфати NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Серед середніх солей розчинні у воді лише ортофосфати лужних металів та амонію, серед кислих — ще й гідроген- та дигідрогенортофосфати лужноземельних металів. Розчинні солі фосфорної кислоти використовують як добриво у сільському господарстві.

Ортофосфати лужних металів, як соті, утворені сильними основами і кислотою середньої сили, гідролізуються у водних розчинах з утворенням лужного середовища:



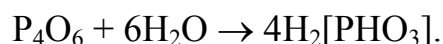
Для лікування сечокам'яної хвороби призначається лікарський препарат “Уродан”. До його складу входить натрій гідрогенортофосфат. Слаболужне середовище, яке утворюється внаслідок гідролізу солі, сприяє розчиненню каменів, утворених сечовою кислотою:



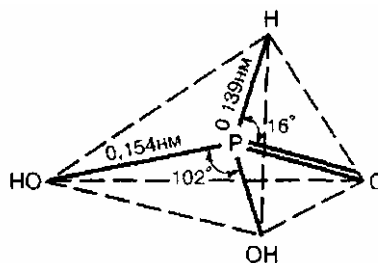
Не менш цікавими є сполуки Фосфору в інших ступенях окиснення.

Фосфор (III) оксид утворюється при взаємодії фосфору з недостатчею кисню. Існує у вигляді декількох алотропних модифікацій. Основна модифікація має молекулярну кристалічну решітку, у вузлах якої знаходяться димерні молекули P_4O_6 . Інші модифікації фосфор (III) оксиду — полімерні сполуки.

У хімічних реакціях фосфор (III) оксид виявляє кислотну природу. При розчиненні у воді утворює **фосфористу кислоту**:

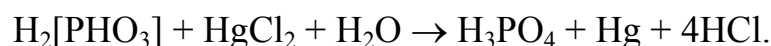


Фосфориста кислота — безбарвні, добре розчинні у воді кристали з $t_{пл} = 74\text{ }^\circ\text{C}$. Будова молекули має вигляд:

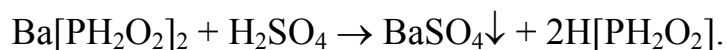


Фосфориста кислота — двохосновна кислота середньої сили. $H_2[PHO_3]$ утворює солі — **фосфіти**.

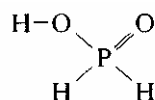
Сполуки Фосфору (III) — сильні відновники. Вони відновлюють малоактивні метали із розчинів їх солей:



Також відомі кисневмісні сполуки, в яких фосфор виявляє найнижчий позитивний ступінь окиснення +1. Прикладом може бути **фосфорнуватиста кислота** $H[PH_2O_2]$, яку одержують у вільному стані витісненням із солей гіпофосфітів, що утворюються внаслідок диспропорціонування фосфору в розчинах лугів:



Фосфорнуватиста кислота — безбарвні кристали, добре розчинні у воді. $H[PH_2O_2]$ є сильною одноосновною кислотою ($K = 9 \cdot 10^{-2}$), яка має таку будову:



Фосфорнуватиста кислота та її солі **гіпофосфіти** — сильні відновники.

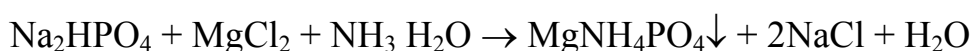
Реакції якісного визначення ортофосфат-іону PO_4^{3-}

У зв'язку з тим, що заміщені ортофосфати використовують у медицині та сільському господарстві як добрива, дія них розроблені реакції тотожності.

Утворення малорозчинного аргентум (I) ортофосфату. При взаємодії Na_2HPO_4 з розчином AgNO_3 утворюється осад забарвленого у жовтий колір аргентум (I) ортофосфату:



Утворення магній-амоній ортофосфату — MgNH_4PO_4 . До розчину Na_2HPO_4 додають магnezіальну суміш (MgCl_2 , NH_4Cl , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



Біологічна роль і використання в медицині сполук Фосфору

Фосфор. Вміст фосфору в організмі людини складає 0,95 %. Скелет людини містить близько двох кілограмів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, багато Фосфору знаходиться у мозку людини. У сечі Фосфор міститься у вигляді $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$.

Тварини та люди одержують фосфор за рахунок рослинної їжі. Добова потреба організму складає 1,3 г фосфору. Він поповнюється вживанням таких продуктів, як боби, квасоля, рис, мука, вівсяні пластівці.

При недостатній кількості в організмі фосфору і вітаміну D, необхідного для всмоктування та обміну Фосфору, розвивається таке захворювання як рахіт. Фосфорна кислота та її похідні в організмі людини приймають участь в обміні білків, жирів вуглеводів і вітамінів:

Із сполук Фосфору, які знаходять використання у медичній практиці, слід відмітити такі:

— натрію аденозинтрифосфат (АТФ) — застосовують при по рушенні м'язової діяльності (дистрофії) та хронічній серцевій недостатності,

— розчин натрій ортофосфату дія ін'єкцій, помічений фосфором-32, використовують дія діагностики і лікування злоякісних пухлин.

Арсен, Стибій, Бісмут

У незбудженому стані атоми цих елементів мають електронну конфігурацію As $4s^24p^3$; Sb $5s^25p^3$; Ві $6s^26p^3$. Отже, Арсен, Стибій, Бісмут — повні електронні аналоги. У ряді As — Sb — Ві монотонно зростають радіуси атомів, зменшується

енергія іонізації, спорідненість до електрона та електронегативність. Це призводить до зменшення неметалічності та підсилення металічних властивостей.

Починається VA група типовим неметалом Нітрогеном, а закінчується металом Бісмутом. Згідно з електронною будовою, **характерними ступенями окиснення елементів підгрупи Арсену є —3, +3 та +5.**

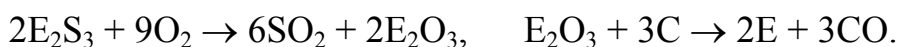
У VA групі, як і в інших головних підгрупах періодичної системи, із збільшенням заряду ядра стабілізується нижчий позитивний ступінь окиснення (+3). Так, ступінь окиснення +5 для Бісмуту менш стійкий, ніж для Стибію. Це пояснюється тим, що для утворення хімічного зв'язку атомом Ві залучаються лише *p*-електрони, а *bs*-електрони проникають під екран $5d^{10}$ - і $4f^{14}$ -орбіталей.

Слід зазначити, що для Арсену, Стибію, Бісмуту стабільність сполук у мінімальному ступені окиснення (-3) зменшується.

Природні сполуки і одержання

Вміст у земній корі Арсену, Стибію, Бісмуту порівняно невеликий і, відповідно, складає $1,7 \cdot 10^{-4}$ %, $5 \cdot 10^{-5}$ % та $2 \cdot 10^{-5}$ %. Усі елементи в незначній кількості зустрічаються у вільному стані. Однак основна їх маса у природі знаходиться у вигляді сульфідних мінералів: As_2S_3 — *аурпінігмент*, As_4S_4 — *реальгар*, Sb_2S_3 — *сурм'яний блиск (антимоніт)*, Bi_2S_3 — *вісмутівий блиск (вісмутін)*.

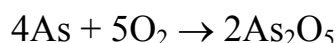
Миш'як, сурму і вісмут у вільному стані одержують шляхом окиснювального випалювання відповідних сульфідів з наступним відновленням вуглецем:



Прості речовини. Фізичні та хімічні властивості

У вільному стані миш'як, сурма та вісмут — тверді кристалічні речовини з металічним блиском, сріблястого кольору (As), з блакитнуватим (Sb) або рожевим відтінком на зломі (Bi).

При нагріванні на повітрі всі три речовини згоряють з утворенням оксидів E_2O_3 . В атмосфері кисню миш'як утворює вищий оксид:



Sb_2O_5 і Bi_2O_5 можна одержати окисненням сурми та Bi_2O_3 в атмосфері кисню насиченого озоном.

В електрохімічному ряді напруг миш'як, сурма і вісмут розміщені праворуч від водню, перед міддю, отже «з кислотами-неокисниками HCl, H₂SO₄(р.) не взаємодіють. Посилення металічних властивостей у підгрупі миш'яку зумовлює утворення різних продуктів їх взаємодії з азотною кислотою. Як відомо, неметали окиснюються азотною кислотою до кисневмісних кислот, а метали — до солей.

При взаємодії з концентрованою HNO₃ миш'як утворює ортомиш'якову кислоту:



Сурма в аналогічних умовах утворює метасурм'яну кислоту. HSbO₃ (Sb₂O₅·nH₂O):

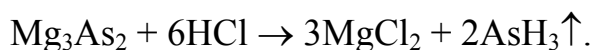


Вісмут, на відміну від миш'яку та сурми, при взаємодії з азотною кислотою завжди перетворюється на бісмут (III) нітрат тобто поводить себе як типовий метал:



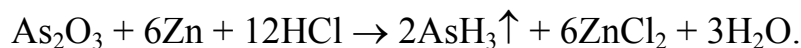
Сполуки Арсену, Стибію, Бісмуту

З воднем миш'як, сурма і вісмут не взаємодіють. Гідриди елементів загальної формули EH₃ одержують дією кислот неокисників на сполуки As, Sb і Bi з металами, наприклад:



За звичайних умов **арсин** AsH₃, **стибін** SbH₃, **вісмутин** BiH₃ - нестійкі газоподібні речовини Вісмутин розкладається вже під час утворення.

Арсин можна одержати відновленням сполук миш'яку цинком у солянокислому середовищі:



На цій реакції базується визначення домішок миш'яку в лікарських препаратах. Арсин — це отруйний газ із запахом часнику. При контакті з папером, змоченим HgCl₂, він утворює забарвлені продукти, головним компонентом яких є As₂Hg₃↓ жовто-бурого кольору.

У токсикологічній практиці використовують реакцію Марша. Вона базується на термічній нестійкості арсину, який розкладається при нагріванні:



На холодних стінках трубки припаду (рис.) миш'як осідає у вигляді чорного нальоту металічного миш'яку — «миш'якового дзеркала». Ця реакція дуже чутлива і дає можливість визначити досить малі концентрації сполук миш'яку.

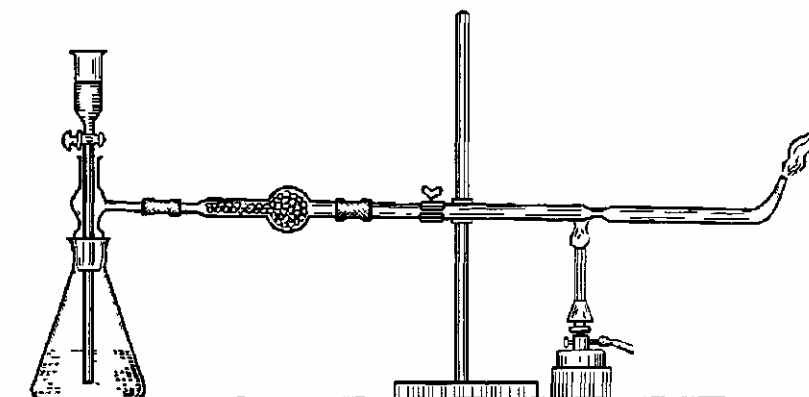


Рис. Прилад для виявлення миш'яку за методом Марша

Арсин і стибін малорозчинні у воді і, на відміну від NH_3 та PH_3 не утворюють з кислотами солей.

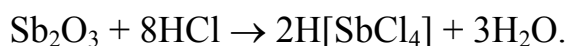
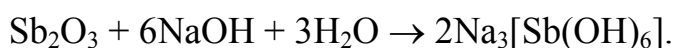
При взаємодії з киснем As, Sb і Bi утворюють оксиди E_2O_3 .

Арсен (III) оксид — біла кристалічна речовина, розчинна у воді, відповідні **стибій (III) і бісмуту(III) оксиди** — нерозчинні. Тому гідроксиди $\text{Sb}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ одержують дією лугів на розчини їх солей.

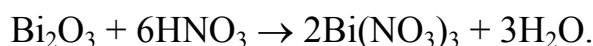
As_2O_3 — амфотерний оксид з перевагою кислотних властивостей:



Sb_2O_3 однаково легко розчиняється як у кислотах, так і в лугах:



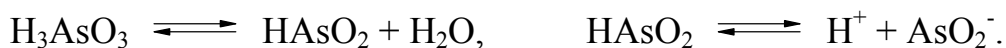
Bi_2O_3 легко взаємодіє з кислотами, утворюючи солі Бісмуту(III), а з лугами практично не реагує:



Хімічні властивості гідроксидів у ряді $\text{As}(\text{OH})_3$ — $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — $\text{Bi}(\text{OH})_3$ змінюються закономірно. Усі вони амфотерні, однак у $\text{As}(\text{OH})_3$ переважає кислотний характер, а у $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — основний.

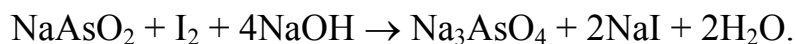
Слабка **миш'яковиста кислота** H_3AsO_3 у вільному стані не виділена. Вона

існує у водному розчині:

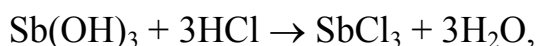


У першій реакції рівновага зміщена праворуч, а в другій — ліворуч, отже, розчин головним чином містить, **метамиш'яковисту кислоту** HAsO_2 .

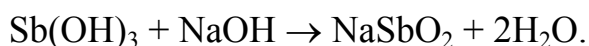
Метамиш'яковиста кислота та її солі **метаарсеніти** — сильні відновники:



Стибій (III) гідроксид має амфотерні властивості, він розчиняється у кислотах та лугах:

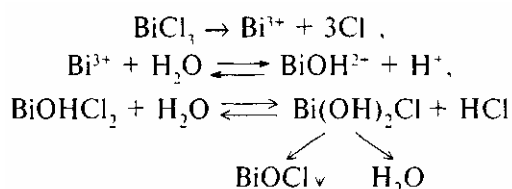


При сплавленні $\text{Sb}(\text{OH})_3$, з лугами утворюються **метастибіти**:



$\text{Bi}(\text{OH})_3$ має основні властивості: $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

У зв'язку з тим, що $\text{Sb}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ слабкі основи, їх солі легко гідролізуються. Слід зазначити, що солі $\text{Sb}(\text{III})$ і $\text{Bi}(\text{III})$, на відміну від інших солей, утворених слабкими багатокислотними основами, гідролізуються не лише за першим, але і за другим ступенем:



Дигідроксосолі вісмуту не існують, оскільки внаслідок відщеплення молекули води випадає осад малорозчинної оксосолі — оксиду-хлориду вісмуту BiOCl . При підкисленні осад розчиняється:



При повторному розведенні одержаного розчину водою, знову випадає осад.

Продукт гідролізу бісмут (III) нітрату — бісмут (III) оксид-нітрат BiONO_3 є основним діючим компонентом лікарського препарату — **вісмуту нітрату основного**.

Стибій (III) хлорид, як сіль більш слабкої основи, гідролізується ще в більшій мірі з утворенням SbOCl — стибій (III) оксиду-хлориду.

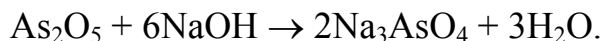
Вищі оксиди елементів підгрупи Арсену за звичайних умов — тверді речовини загальної формули E_2O_5 . Їх стійкість зменшується при переході від As до

Ві. Як відомо, кислотні властивості оксидів підсилюються із зростанням ступеня окиснення елементів. Тому оксиди As_2O_5 і Sb_2O_5 характеризуються виключно кислотним характером.

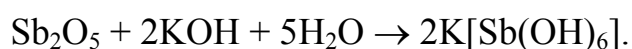
As_2O_5 добре розчиняється у воді, утворюючи *ортомиш'якову кислоту*:



H_3AsO_4 — трьохосновна кислота середньої сили. З лугами As_2O_5 взаємодіє з утворенням відповідних солей — *арсенатів*:

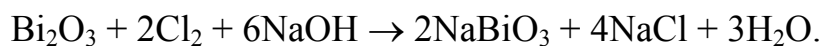


Sb_2O_5 мало розчиняється у воді, краще — в розчині KOH :



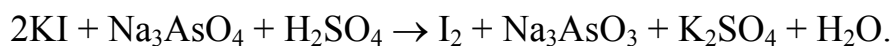
калій гексагідроксостібат(V)

Ступінь окиснення +5 мало характерний для Бісмуту, щоб одержати сполуки Бісмуту (V) необхідно використати сильні окисники:



вісмутат натрію

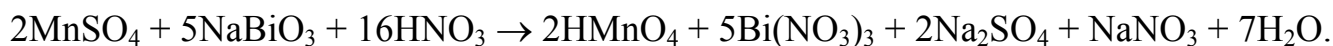
Похідні Арсену, Стибію та Бісмуту у вищому ступені окиснення +5 характеризуються окиснювальними властивостями, які посилюються від As до Ві. Миш'якова кислота та арсенати виявляють окиснювальні властивості лише у кислому середовищі в присутності сильних відновників:



Sb_2O_5 у кислому середовищі виявляє сильні окиснювальні властивості:



Сполуки Бісмуту (V) більш сильні окисники, ніж сполуки Стибію (V). Так, калій вісмутат у кислому середовищі окиснює катіон Mn^{2+} до MnO_4^- незважаючи на те, що перманганат-іон є одним із найбільш сильних окисників:



Сполуки Арсену застосовують для боротьби із шкідниками сільськогосподарських культур. Стибій входить до складу багатьох сплавів. Із сплаву свинцю з сурмою та миш'яком виготовляють решітки пластин свинцевих акумуляторів. Сполуки Арсену та Бісмуту використовують у медичній галузі.

Біологічна роль та використання у медицині сполук Арсену та Бісмуту

Арсен. Масова частка Арсену в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-6}$ %. Він

накопичується у мозку, м'язах, волоссі, кістках, залишаючись у них на довгі роки (при необхідності використовується для судової експертизи).

Концентруючись в еритроцитах, Арсен приймає участь у синтезі гемоглобіну. Окрім того він активно впливає на окисно-відновні процеси, а також на процеси нуклеїнового обміну У великих дозах усі сполуки Арсену отруйні.

У медичній практиці використовують:

— **арсен (III) оксид** As_2O_3 (миш'яковистий ангідрид, білий миш'як). При місцевому використанні білий миш'як некротизує пульпу зуба, завдяки чому його застосовують у стоматології.

— **натрій арсенат** $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. У лікарських дозах стимулює утворення еритроцитів крові, тому рекомендується як загальнозміцнюючий та тонізуючий засіб.

Бісмут. Біологічна роль Бісмуту досі повністю не вивчена. При лікуванні виразки шлунку використовують колоїдні розчини основних солей Бісмуту. Вони здійснюють в'яжучу, місцеву протизапальну та антибактеріальну дію, а також підвищують виділення слизу, утворюючи захисні покриття у місцях виразки.

Солі Бісмуту при зовнішньому використанні взаємодіють з білками клітин слизової оболонки та шкіри й здійснюють в'яжучу, протизапальну і підсушуючу дію. Для зовнішнього використання застосовують такі вісмутовмісні препарати як "Ксероформ" та "Дерматол".