ЛЕКЦИЯ 11

# ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

*1. Общая характеристика элементов V группы главной подгруппы*
*2. Распространение в природе, физические свойства и получение*
*3. Химические свойства элементов подгруппы азота*
*4. Кислородсодержащие соединения, получение и применение*
*5. Мышьяк. Сурьма. Висмут*

## *Общая характеристика элементов V группы главной подгруппы*

Общая электронная формула ...$ns^2p^3$.

Для азота известны соединения, в которых он проявляет степени окисления -3, -2, -1, -1/3, +1, +2, +3, +4, +5. Причем, азот довольно легко переходит из одной степени окисления в другую.

Для фосфора, мышьяка и сурьмы характерны степени окисления +5, +3, -3. Для висмута – только +3; соединения Bi (+5) – очень сильные окислители.

Азот, фосфор, мышьяк - типичные неметаллы. Сурьма – полуметалл. Висмут – типичный металл.

## *Распространение в природе, физические свойства и получение*

*Азот.* Большая часть азота в природе находится в свободном состоянии. 78% (по объему) воздуха приходится на долю молекулярного азота $N_2$.. В обычных условиях молекулярный азот - газ. Образует двухатомные молекулы $N_2$. Кратность связи равна трем: N ≡ N, молекула $N_2$ исключительно прочна: даже при $3000^0$C термическая диссоциации составляет лишь 0,1%. Температуры плавления и кипения очень низкие, азот плохо растворяется в воде и других растворителях. Молекулярный азот химически неактивен, а его соединения относительно легко разлагаются при нагревании. Поэтому азот на Земле находится главным образом в свободном состоянии. Азот является необходимой составной частью белка, поэтому входит в состав всех живых организмов и селитр.

В промышленности *азот получают* ректификацией воздуха, т.е. при высоком давлении и низкой температуре сжижают воздух. Затем, повышая

температуру, фракционно испаряют сжиженный воздух. Первой выкипающей фракцией при -196°С является азот. Молекулярный азот не имеет запаха и вкуса, малорастворим в воде, очень инертен.

*Фосфор.* В природе встречаются в виде минералов $Ca_3(PO_4)_2$ – фосфорит, $Ca_5(PO_4)_3F$ -аппатит. В промышленности фосфор получают прокаливанием руды с песком и углем при

температуре 1500°С: $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO\uparrow + 2P\uparrow$

Фосфор имеет три аллотропные модификации: белый, красный и черный. Белый по внешнему виду похож на воск, очень ядовит, в темноте светится (за счет окисления и выделения энергии в видимой части спектра), хорошо растворим в органических растворителях, легко воспламеняется на воздухе.

Красный фосфор менее реакционноспособен, получается из белого путем нагревания без доступа кислорода. Красный фосфор не ядовит, не растворим в воде и органических растворителях. Нагреванием до 400°С (без доступа воздуха) с последующей конденсацией паров красный фосфор можно перевести в белый.

Черный фосфор внешне похож на графит, хорошо проводит электрический ток (полупроводник). Получается из белого или красного нагреванием без доступа кислорода при давлении 12000 атм. Это наименее реакционноспособная модификация фосфора.

*Способы получения фосфора*

1. Белый фосфор получают из природных фосфатов, прокаливая их с коксом и песком в электрической печи:

$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \rightarrow 3CaSiO_3 + 5CO + 2P$

2. Вместо фосфатов можно использовать другие неорганические соединения фосфора, например, метафосфорную кислоту:

$4HPO_3 + 10C \rightarrow P_4 + 2H_2O + 10CO$

3. Красный и черный фосфор получают из белого фосфора.

*Химические свойства элементов подгруппы азота*

1. Все реакции $N_2$ с металлами (кроме реакции с литием) идут при довольно сильном нагревании. Исключением является взаимодействие азота с литием, которое начинается уже при комнатной температуре:

$N_2 + 6Li = 2Li_3N$

Соединения азота с металлами носят название нитриды. Нитриды активных металлов разлагаются водой:

$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3\uparrow$

Нитриды тяжелых металлов входят в состав сплавов, повышая их прочность и коррозионную стойкость.

2. С неметаллами азот взаимодействует только при высоких температурах и обратимо. Равновесие как правило сдвинуто влево:

$N_2 + O_2 = 2NO$ (3700$^o$C);

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (400-550$^o$C)

Реакция получения аммиака имеет большое практическое значение, т.к. аммиак является важным сырьем для химической промышленности. Его синтез идет при давлении 300-500 атм (для смещения равновесия вправо), температуре 400-550$^o$C, в присутствии железо-никелевого катализатора. В лабораторных условиях аммиак можно получить из хлорида аммония: $NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$

Аммиак - ядовитый газ с резким запахом. При -38$^o$C сжижается. Жидкий аммиак – полярный растворитель, имеющий ряд необычных свойств.

Аммиак очень хорошо растворим в воде: при 20$^o$C в 1 литре воды можно растворить до 800 литров $NH_3$, а при 0$^o$C – около 1200 литров. Молекулы аммиака и воды образуют довольно прочные водородные связи, часть из них соединяются в малоустойчивый гидрат $NH_3\uparrow H_2O$, который в водном растворе диссоциирует как слабое основание ($NH_4OH$):

$NH_3 + H_2ONH_3H_2O \{NH_4OH\} NH_4^+ + OH^-$

$NH_4^+$ – ион аммония. Все соли аммония прекрасно растворимы в воде.

Для аммиака характерны реакции присоединения, окислительно-восстановительные и замещения.

а) Реакции присоединения:

$NH_3 + HCl = NH_4Cl$;

$4NH_3 + CuSO_4 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$

б) Окислительно-восстановительные реакции:

$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O$

$2NH_3 + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + N_2 + 2KOH + 2H_2O$

в) Реакции замещения:

$2NH_3 + 2Na = 2NH_2Na + H_2\uparrow$

$NH_3 + 2Na = NHNa_2 + H_2\uparrow$

$2NH_3 + 6Na = 2NNa_3 + 3H_2\uparrow$

3. Наиболее практически важным продуктом частичного окисления аммиака является гидразин ($N_2H_4$),образующийся при взаимодействии аммиака с перхлоратом натрия:

$2NH_3 + NaOCl = N_2H_4 + NaCl + H_2O$

Как видно из уравнения, под действием окислителя каждая молекула аммиака теряет один атом водорода, а оставшиеся радикалы $-NH_2$ соединяются друг с другом. Следовательно, структурная формула гидразина будет: $H_2N-NH_2$. Это бесцветная жидкость, дымящая на воздухе и смешивающаяся с водой в любых соотношениях. Пары гидразина сгорают на воздухе фиолетовым пламенем: $N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O + 273$ кдж/моль

На этой реакции основано использование гидразина в качестве ракетного топлива.

4. С кислородом азот образует пять оксидов: $N_2O$, $NO$, $N_2O_3$, $NO_2$, $N_2O_5$.

5. Молекула белого фосфора состоит из четырех атомов. При нагревании до 800°С происходит переход: $P_4 = 2P_2$. При окислении на воздухе в обычных условиях светится за счет реакции: $4P + 3O_2 = 2P_2O_5 + h$. При t> 50°С склонен к самовозгоранию на воздухе:

$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$.

2. Хорошо идут реакции с галогенами:

$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$;

$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$

6. Соединения фосфора с металлами называются фосфидами:

$2P + 3Mg = Mg_3P_2$;

$P + 2Cr = Cr_2P$;

$P + 3Fe = Fe_3P$

Последние два фосфида по свойствам напоминают нитриды.

7. Фосфор взаимодействует с кислотами и щелочами:

$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$

$4P + 3NaOH + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3\uparrow$

8. Фосфор с кислородом дает два оксида: $P_2O_3$ и $P_2O_5$.

$P_2O_3$ – ядовитое вещество белого цвета. Медленно реагирует с водой:

$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$ с образованием фосфористой кислоты. Соответствующие ей соли носят название фосфиты. Это двухосновная кислота (один атом водорода не замещается на металл), проявляющая окислительно-восстановительные свойства (восстановительная функция сильнее выражена):

$2KMnO_4 + 5H_3PO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5H_3PO_4 + 3H_2O$

$3Zn + H_3PO_3 + 3H_2SO_4 = PH_3\uparrow + 3ZnSO_4 + 3H_2O$

*Кислородсодержащие соединения, получение и применение*

*$N_2O$* – оксид азота (I) (закись азота, «веселящий газ») может быть получен разложением нитрата аммония по уравнению:

$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$

При 168°С $NH_4NO_3$ плавится, при 190°С начинает разлагаться, выше 300°С распад может протекать с взрывом. $N_2O$ – несолеобразующий оксид, бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом, довольно хорошо растворим в воде. При нагревании может проявлять окислительные свойства, не ядовит, наркотик.

*NO* – оксид азота (II) получается в природе при грозовых разрядах. В лабораторных условиях можно получить действием на медь разбавленной азотной кислотой:

$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$

NO – несолеобразующий оксид. Бесцветный газ, малорастворимый в воде. Ядовит. Легко окисляется на воздухе до $NO_2$. Проявляет восстановительные и окислительные свойства, восстановительная функция выражена сильнее.

**$N_2O_3$** – оксид азота (III) получается в виде синей жидкости в ходе обратимой реакции между NO и $NO_2$, при t = -20°C - -30°C:

$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$

При комнатной температуре неустойчив, разлагается на NO и $NO_2$. При растворении в воде образует слабую азотистую кислоту $HNO_2$. Как азотистая кислота, так и ее соли неустойчивы и уже на воздухе окисляются до нитратов. Соли и кислота обладают окислительно-восстановительными свойствами:

$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + 3H_2O$

$2KJ + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 = J_2 + 2NO + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$

Соли азотистой кислоты используются в производстве взрывчатки, красок, в пищевой промышленности ($KNO_2$ – для сохранения цвета мясных продуктов).

*$NO_2$* - оксид азота (IV) очень ядовитый газ бурого цвета, склонен образовывать димеры состава $N_2O_4$. Сильный окислитель. В лабораторных условиях можно получить действием на медь концентрированной азотной кислотой:

$Cu + 4HNO_{3\,(конц)} = 2NO_2\uparrow + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$

*$N_2O_5$*- оксид азота (V) получается при обезвоживании азотной кислоты оксидом фосфора (V):

$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$

$N_2O_5$ - твердое белое вещество, при ударе взрывается. Растворяясь в воде, образует азотную кислоту.

*Азотная кислота*

В промышленности азотную кислоту получают в три этапа:

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$;

$2NO + O_2 = 2NO_2$;

$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$

Азотная кислота и ее соли - сильные окислители.

$HNO_3$ в отличии от других кислот никогда не взаимодействует с металлами с выделением молекулярного водорода $H_2$. В зависимости от концентрации кислоты и активности металла продуктами восстановления азотной кислоты могут быть $NO_2$, NO, $N_2O$, $N_2$, $NH_3(NH_4NO_3)$. Чем менее активен металл и чем большую концентрацию имеет $HNO_3$, тем более вероятно образование $NO_2$ (или NO):

$Cu + 4HNO_{3\,(конц)} = 2NO_2\uparrow + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$

$3Cu + 8HNO_{3\,(разб)} = 2NO\uparrow + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$

Чем более активен металл и чем меньшую концентрацию имеет $HNO_3$, тем более вероятно образование $N_2O$, $N_2$, $NH_3$ $(NH_4NO_3)$

$4Mg + 10HNO_{3(очень\ разб)} = NH_4NO_3 + 4Mg(NO_3)_2 + 3H_2O$

Концентрированная азотная кислота взаимодействует и с неметаллами. При этом образуются оксиды $NO_2$ и NO (так как неметаллы – слабые восстановители), а сами неметаллы, как правило, окисляются до высших кислот или высших оксидов:

$C + 4HNO_3 = 4NO_2\uparrow + CO_2\uparrow + 2H_2O$

$S + 6HNO_3 = 6NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 2H_2O$

Смесь концентрированных $HNO_3$ и HCl называется “царская водка”. Царская водка обладает значительно более сильными окислительными свойствами, чем азотная кислота любых концентраций за счет наличия в ней хлористого нитрозила (NOCl) и атомарного хлора:

$HNO_3 + 3HCl=NOCl + 2Cl + 2H_2O$

Все соли азотной кислоты растворимы в воде, при нагревании разлагаются по следующим схемам в зависимости от положения металла в ряду активности:

$2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2\uparrow$ (от Li до Mg)

$2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 4NO_{2\uparrow} + O_2\uparrow$ (от Mg до Cu)

$2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ (после Cu)

*$P_2O_5$* – белое аморфное вещество, очень гигроскопичное, т.е. жадно поглощающее воду. При этом образуются различные кислоты P (V):

$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ – метафосфорная кислота

$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$ – пирофосфорная кислота

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ – ортофосфорная кислота

*Ортофосфорная кислота* не ядовита, не обладает окислительно-восстановительными свойствами. Используется в пищевой промышленности как консервант для лимонадов, соков и т.п. Большая часть получаемой в промышленности ортофосфорной кислоты идет на производство минеральных удобрений:

$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$ (простой суперфосфат)

$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$ (двойной суперфосфат)

$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (преципитат)

$3NH_4OH + 2H_3PO_4 = (NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4 + 3H_2O$ (аммофос)

Непосредственно с водородом фосфор не взаимодействует, поэтому фосфористый водород (фосфин) получают косвенным путем из фосфидов:

$Mg_3P_2 + 6HCl = 2PH_3\uparrow + 3MgCl_2$

$PH_3$– фосфин, газ с запахом гнилой рыбы, очень ядовит.

Фосфин сильный восстановитель:

$8KMnO_4+5PH_3+12H_2SO_4 = 5H_3PO_4+8MnSO_4+4K_2SO_4+12H_2O$

Фосфин медленно окисляется на воздухе с выделением тепла и света (блуждающие огоньки в местах гниения органических веществ).

Аналоги фосфина: $P_2H_4$ – жидкость, $P_6H_{12}$ – твердое вещество. Оба сильные восстановители, ядовиты.

С галогенами фосфор соединяется с образованием галогенангидрида фосфористой кислоты $PCl_3$ и галогенангидрида фосфорной кислоты $PCl_5$:

$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$;

$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$

*Фосфорная кислота $H_3PO_4$* - это кислота средней силы, трехосновная, прочная и нелетучая. При обычных условиях фосфорная кислота - твердое вещество, хорошо растворимое в воде и гигроскопичное. Валентность фосфора в фосфорной кислоте = V.

При температуре выше +213 °С ортофосфорная кислота переходит в пирофосфорную $H_4P_2O_7$.

При взаимодействии высшего оксида фосфора с водой на холоде образуется метафосфорная кислота $HPO_3$, представляющая собой прозрачную стекловидную массу.

*Способы получения*

Наибольшее практическое значение из фосфорных кислот имеет ортофосфорная кислота.

1. Ее можно получить взаимодействием оксида фосфора (V) с водой

2. Еще один способ получения фосфорной кислоты - вытеснение фосфорной кислоты из солей (фосфатов, гидрофосфатов и дигидрофосфатов) под действием более сильных кислот (серной, азотной, соляной и др.).

Промышленный способ получения фосфорной кислоты обработка фосфорита концентрированной серной кислотой:

$Ca_3(PO_4)_2(тв) + 3H_2SO_4(конц) \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$

3. Фосфорную кислоту также можно получить жестким окислением соединений фосфора в водном растворе в присутствии кислот.

Например, концентрированная азотная кислота окисляет фосфор до фосфорной кислоты: $5HNO_3 + P \rightarrow H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$

*Химические свойства*

Фосфорная кислота - это кислота средней силы (по второй и третьей ступени слабая).

1. Фосфорная кислота частично и ступенчато диссоциирует в водном растворе.

$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$

$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$

$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$

2. Фосфорная кислота реагирует с основными оксидами, основаниями, амфотерными оксидами и амфотерными гидроксидами.

Например, фосфорная кислота взаимодействует с оксидом магния:

$2H_3PO_4 + 3MgO \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3H_2O$

Еще пример: при взаимодействии фосфорной кислоты с гидроксидом калия образуются фосфаты, гидрофосфаты или дигидрофосфаты:

$H_3PO_4 + KOH \rightarrow KH_2PO_4 + H_2O$

$H_3PO_4 + 2KOH \rightarrow K_2HPO4 + 2H_2O$

$H_3PO_4 + 3KOH \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$

3. Фосфорная кислота вытесняет более слабые кислоты из их солей (карбонатов, сульфидов и др.). Также фосфорная кислота вступает в обменные реакции с солями.

Фосфорная кислота взаимодействует с гидрокарбонатом натрия:

$H_3PO_4 + 3NaHCO_3 \rightarrow Na_3PO_4 + CO_2 + 3H_2O$

4. При нагревании $H_3PO_4$ до 200°С происходит отщепление от нее молекулы воды с образованием пирофосфорной кислоты $H_2P_2O_7$:

$2H_3PO_4 \rightarrow H_2P_2O_7 + H_2O$

5. Фосфорная кислота взаимодействует с металлами, которые расположены в ряду активности металлов до водорода. При этом образуются соль и водород.

Например, с магнием: $2H_3PO_4 + 3Mg \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3H_2$

Фосфорная кислота взаимодействует также с аммиаком с образованием солей аммония: $2H_3PO_4 + 3NH_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4$

7. Качественная реакция на фосфат-ионы и фосфорную кислоту - взаимодействие с нитратом серебра. При этом образуется ярко-желтый осадок фосфата серебра:

$H_3PO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3HNO_3$

*Фосфористая кислота*

Фосфористая кислота $H_3PO_3$ - это двухосновная кислородсодержащая кислота. При нормальных условиях бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

Валентность фосфора в фосфористой кислота равна V, а степень окисления +3.

*Получение фосфористой кислоты*

Фосфористую кислоту можно получить гидролизом галогенидов фосфора (III).

Например, гидролизом хлорида фосфора (III):

$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$

Фосфористую кислоту можно получить также взаимодействием оксида фосфора (III) с водой: $P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$

*Химические свойства*

1. Фосфористая кислота $H_3PO_3$ в водном растворе - двухосновная кислота средней силы. Взаимодействует с основаниями с образованием солей-фосфитов.

Например, при взаимодействии с гидроксидом натрия фосфористая кислота образует фосфит натрия: $H_3PO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_3 + 2H_2O$

2. При нагревании фосфористая кислота разлагается на фосфин ($P^{-3}$) и фосфорную кислоту ($P^{+5}$): $4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$

3. За счет фосфора в степени окисления +3 фосфористая кислота проявляет восстановительные свойства.

Например, $H_3PO_3$ окисляется перманганатом калия в кислой среде:

$5H3PO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5H_3PO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

Еще пример: фосфористая кислота окисляется соединениями ртути (II):

$H_3PO_3 + HgCl_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + Hg + 2HCl$

*Соли фосфорной кислоты - фосфаты*

Фосфорная кислота образует разные типы солей: средние - фосфаты, кислые - гидрофосфаты, дигидрофосфаты.

1. Качественная реакция на фосфаты - взаимодействие с нитратом серебра. При этом образуется желтый осадок фосфата серебра:

$K_3PO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3KNO_3$

2. Нерастворимые фосфаты растворяются под действием сильных кислот, либо под действием фосфорной кислоты.

Например, фосфат кальция реагирует с фосфорной кислотой с образованием дигидрофосфата кальция:

$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$

Фосфат кальция растворяется под действием серной кислоты:

$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$

3. За счет фосфора со степенью окисления +5 фосфаты проявляют слабые окислительные свойства и могут взаимодействовать с восстановителями.

Например, фосфат кальция при сплавлении реагирует с углеродом с образованием фосфида кальция и угарного газа:

$Ca_3(PO_4)_2 + 8C \rightarrow Ca_3P_2 + 8CO$

Фосфат кальция также восстанавливается алюминием при сплавлении:

$3Ca_3(PO_4)_2 + 16Al \rightarrow 3Ca_3P_2 + 8Al_2O_3$

4. Гидрофосфаты могут взаимодействовать и с более сильными кислотами, и с щелочами. Под действием фосфорной кислоты гидрофосфаты переходят в дигидрофосфаты.

Например, гидрофосфат калия взаимодействует с фосфорной кислотой с образованием дигидрофосфата калия: $K_2HPO_4 + H_3PO_4 \rightarrow 2KH_2PO_4$

Под действием едкого кали гидрофосфат калия образует более среднюю соль - фосфат калия: $K_2HPO_4 + KOH \rightarrow K_3PO_4 + H_2O$

5. Дигидрофосфаты могут взаимодействовать с более сильными кислотами и щелочами, но не реагируют с фосфорной кислотой.

Например, дигидрофосфат натрия взаимодействует с избытком гидроксида натрия с образованием фосфата:

$NaH_2PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 2H_2O$

*Применение*

Соли азотной кислоты являются важным сырьем в химической промышленности. Используются для производства удобрений, красителей, нитролаков, взрывчатых веществ, чистых металлов, лекарств, пластмасс, а также широко применяются в пищевой промышленности.

Фосфор в производстве удобрений, спичек, дымовых шашек, сигнальных ракет, фосфорорганических соединений, пластмасс, каучуков, моющих средств.

*Мышьяк, сурьма, висмут*

Содержание элементов в земной коре сравнительно невелико: $1 \cdot 10^{-4}$% - As, $5 \cdot 10^{-6}$% - Sb, $2 \cdot 10^{-6}$% - Bi. Изредко встречаются в самородном состоянии. Главный природный источник - сульфидные минералы: $As_4S_4$ - реальгар, $As_2S_3$ - аурипигмент, $Sb_2S_3$ - сурьмяный блеск,$Bi_2S_3$ - висмутовый блеск, $Bi_2O_3$ - висмутовая охра.

Получают эти элементы прокаливанием на воздухе сульфидных руд, сернистые соединения переходят в оксиды, которые восстанавливают углем:

$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$;

$Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$.

Простые вещества имеют металлический блеск, довольно хорошо проводят электрический ток и тепло, очень хрупкие.

*Химические свойства*

1. Мышьяк имеет две модификации (желтый и серый), сурьма тоже две (серая и черная). Характерные степени окисления в соединениях +5, +3, -3. В ряду As--Sb--Bi происходит стабилизация степени окисления +3 и дестабилизация степени окисления +5.

2. Все три элемента активно реагируют с кислородом, серой, галогенами, металлами:

$4As + 3O_2 = As_2O_3$;

$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3$;

$2Bi + 3S = Bi_2S_3$;

$2As + 3Mg = Mg_3As_2$

3. С разбавленными кислотами не взаимодействуют, концентрированные кислоты - окислители растворяют мышьяк и сурьму:

$Sb + 5HNO_{3\,(конц)} = H_3SbO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$

Висмут концентрированной азотной кислотой пассивируется, а в разбавленной растворяется:

$Bi + 4HNO_{3\,(разб)} = Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$

4. В щелочах висмут не растворяется. Мышьяк и сурьму можно перевести в растворимое состояние окислительным сплавлением:

$2As + 2NaOH + 5KNO_3 = 5KNO_2 + 2NaAsO_3 + H_2O$

5. С кислородом образуют два ряда оксидов (валентности III и V).

$As_2O_3$, $Sb_2O_3$, $Bi_2O_3$ – порошки, плохо растворимые в воде, получаются при сгорании в кислороде. Оксиды мышьяка и сурьмы проявляют амфотерные свойства:

$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$

$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

Оксид висмута – основного характера, растворим только в кислотах:

$Bi_2O_3 + 3H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

Гидроксид мышьяка амфотерен, с преобладанием кислотных свойств. В свободном состоянии $H_3AsO_3$ не получена, существует только в растворах.

По ряду $As(OH)_3$ - $Sb(OH)_3$ - $Bi(OH)_3$ основные свойства усиливаются, возрастает и устойчивость солей.

Соли висмута сильно гидролизуются, сразу по II ступени:

$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2NO_3 + 2HNO_3$

Полученное соединение $Bi(OH)_2NO_3$ нестойко и быстро разлагается:

$Bi(OH)_2NO_3 = BiONO_3 + H_2O$

ион $BiO^+$ - носит название висмутил. То же самое справедливо для сурьмы; ион $SbO^+$ - носит название стибил.

Оксид мышьяка (V) растворим в воде, оксиды сурьмы и висмута - нерастворимые стеклообразные вещества. Все оксиды и гидроксиды (V) обладают выраженными кислотными свойствами.

По ряду $H_3AsO_4$ -- $H_3SbO_4$ -- $[HBiO_3]$ кислотные свойства убывают.

Висмутовая кислота не получена. Ее соли (висмутаты) легко получаются при взаимодействии оксидов со щелочами:

$$Bi_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3BiO_4 + 3H_2O$$

$$Bi_2O_5 + 2NaOH = 2NaBiO_3 + H_2O$$

Арсенаты по свойствам похожи на фосфаты, а мышьяковая кислота даже сильнее фосфорной. Мышьяковую кислоту можно получить взаимодействием $As_2O_5$ с водой, а также окислением мышьяка в водной среде:

$$2As + 5Cl_2 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10HCl$$

Сурьмяную кислоту можно получить из антимонатов:

$$NaSbO_3 + H_2O = NaOH + HSbO_3$$

6. Окислительно-восстановительные свойства соединений мышьяка, сурьмы, висмута. По ряду $H_3AsO_3$ - $Sb(OH)_3$ - $Bi(OH)_3$ восстановительные свойства убывают. По ряду $H_3AsO_4$ - $H_3SbO_4$ - $HBiO_3$ окислительные свойства возрастают.

Трехвалентные соединения мышьяка и сурьмы легко переходят в пятивалентные под действием практически любого окислителя:

$$Sb(OH)_3 + Cl_2 + H_2O = H_3SbO_4 + 2HCl$$

Перевод $Bi^{+3} \rightarrow Bi^{+5}$ осуществляется в щелочной среде под действием очень сильных окислителей.

Восстановление $As^{+5} \rightarrow As^{+3}$ и $Sb^{+5} \rightarrow Sb^{+3}$ лучше проводить в кислой среде:

$$H_3AsO_4 + 2HJ = J_2 + H_3AsO_3 + H_2O$$

$$H_3SbO_4 + 5HCl = SbCl_3 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$$

Подобные же окислительно-восстановительные реакции идут и с солями мышьяка, сурьмы, висмута:

$K_3AsO_4 + KNO_2 = K_3AsO_3 + KNO_3$

$2NaBiO_3 + MnSO_4 + 3H_2SO_4 = H_2MnO_4 + Bi_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

7. Соединения с водородом получают косвенным путем. В ряду $AsH_3$ - $SbH_3$ - $BiH_3$ (арсин - стибин - висмутин) устойчивость водородных соединений падает.

Наиболее устойчивое соединение этого ряда – арсин: газ с запахом чеснока. Очень ядовит. Получается из любого соединения мышьяка при кипячении его с цинком и серной кислотой (восстановителем является атомарный водород в момент выделения):

$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3\uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O$

Если арсин нагреть и пары пропустить через стеклянную трубочку, то выделившийся при разложении арсина мышьяк осаждается на стекле в виде блестящего кольца. Этот процесс обнаружения мышьяка носит название "реакция Марша" и используется в криминалистике. Арсин является сильным восстановителем.

8. Сульфиды получают действием сероводорода на соответствующие соли:

$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6HCl$ (черного цвета)

$2SbCl_5 + 5H_2S = Sb_2S_5\downarrow + 10HCl$ (оранжевого цвета)

$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S = Bi_2S_3\downarrow + 6HNO_3$ (желтого цвета)

Все сульфиды не растворимы в воде, легко растворимы в концентрированной азотной кислоте:

$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 15H_2SO_4 + 40NO$

При взаимодействии с сульфидами щелочных металлов образуются соли тиокислот:

$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$ (тиоарсенит натрия)

$Sb_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_3$ (тиостибит натрия)

$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$ (тиоарсенат натрия)

$Sb_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_4$ (тиостибат натрия)

Висмут подобных соединений не дает.

Мышьяк используется в полупроводниковой технике, в некоторых сплавах; соединения мышьяка - в стекольной промышленности, при выделке кож. Сурьма - в легкоплавких сплавах, соли сурьмы - для окраски резины в оранжевый цвет. Висмут - в легкоплавких сплавах.

*Рекомендуемая литература:*

1. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия. Химия элементов: учебник и практикум для вузов/ Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 304 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-17998-9. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/585653.

2. Черникова, Н. Ю. Начала общей химии: учебник для вузов/ Н. Ю. Черникова, В. В. Самошин. - Санкт-Петербург: Лань, 2024. - 488 с. - ISBN 978-5-507-48676-2. - Текст: электронный. - URL: https://e.lanbook.com/book/394436.

3. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Химия s-, d- и f-элементов: учебник для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 492 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-19369-5. - Текст: электронный -URL: https://urait.ru/bcode/583251.