Министерство общего и профессионального образования

Российской федерации

**Воронежский государственный университет**

**Химический факультет**

**Курсовая работа**

«Азот и фосфор»

### Кафедра общей химии

Автор: Юденко В. И.

Научный руководитель: к.х.н. Малевская Л. А.

Воронеж 1999

Оглавление

Введение……………………………………………………………..3

Азот

История открытия азота ………………………………………………..3

Особенности азота………………………………………………………4

Распространение азота в природе……………………………………...4

Получение азота…………………………………………………………5

Физические свойства …………………………………………………...5

Химические свойства…………………………………………………...5

Водородные соединения азота…………………………………………6

Кислородные соединения азота………………………………………..10

Соединения с неметаллами…………………………………………….13

Соединения с металлами……………………………………………….14

Применение азота и азотсодержащих веществ ………………………14

Фосфор

История открытия фосфора……………………………………………15

Особенности фосфора………………………………………………….15

Природные соединения и получение фосфора……………………….15

Физические и химические свойства…………………………………..16

Фосфорсодержащие кислоты и их соли………………………………17

Соединения с неметаллами……………………………………………19

Соединения с металлами………………………………………………20

Применение фосфора и фосфорсодержащих веществ………………20

Литература…………………………………………………………..21

**Введение**

Пятая группа Периодической системы включает два типических элемента азот и фосфор – и подгруппы мышьяка и ванадия. Между первым и вторым

типическими элементами наблюдается значительное различие в свойствах.

В состоянии простых веществ азот – газ, а фосфор – твердое вещество. Эти

два вещества получили большую область применения, хотя когда азот

впервые был выделен из воздуха его посчитали вредным газом, а на

продаже фосфора удавалось заработать большое количество денег (в фосфоре ценили его способность светится в темноте).

### Азот

### История открытия азота

#### Впервые азот был более или менее изучен Даниэлем Резерфордом. Выполняя задание своего учителя Д. Блека, открывшего взаимодействие двуокиси углерода с известковой водой, Д. Резерфорд исследовал, какое изменение претерпевает воздух, после того как в нем жило и погибло живое существо. Ответ на этот вопрос гласил: дыхание животных не только превращает здоровый воздухв «фиксируемый воздух» (в двуокись углерода), но после того, как фиксируемая порция поглощена раствором едкого кали, остающаяся часть, хотя и не вызывает осадка с раствором гашеной извести, гасит пламя и губит жизнь. Такова первая характеристика азота, слагающаяся исключительно из отрицательных признаков: азот противопоставляется двуокиси углерода, сходной с ним по отрицательным признакам (оба газа не поддерживают горение и дыхание). Почти одновременно азот был изолирован и изучен двумя другими выдающимися учеными Г. Кавендишем и К. Шееле, оба они в отличие от Д. Резерфорда поняли, что азот – это лишь выделенная из воздуха, заранее присутствующая в нем его составная часть. В особенности примечательно сообщение Г.Кавендиша, найденное в его неопубликованных рукописях с пометкой: «послано Пристли». «Я переводил обыкновенный воздух из одного сосуда через раскаленные угли в другой, потом через свежий горящий уголь – в следующий сосуд, поглощая каждый раз образующийся фиксируемый воздух (углекислый газ) кусковой известью. Удельный вес полученного газа оказался лишь незначительно разнящимся от удельного веса обыкновенного воздуха: из обоих газов азот несколько легче воздуха. Он гасит пламя и делает обыкновенный воздух неспособным возбуждать горение, так же как и фиксируемый воздух (CO2), но в меньшей степени». Оставалось только дать новому газу название. Никто в те времена не придавал такого значения номенклатуре, как А. Лавуазье, и никто не совершил (вторично) такой грубой номенклатурной ошибки, как присвоение азоту его имени «безжизненный». Это наименование все же закрепилось за азотом во французской и русской литературе; в англосаксонских странах предпочли для азота название Nitrogen – «рождающий селитру», немцы же дали азоту название Stickstoff – «удушающая материя».

**Особенности азота**

У атома азота на один электрон больше, чем у атома углерода; согласно правилу Гунда, этот электрон занимает последнюю вакантную 2р-орбиталь. Атом азота в невозбужденном состоянии характеризуется тремя вырожденными 2р-электронами при наличии двух спаренных электронов на 2s-орбитали. Три неспаренных электрона на 2р-орбитали, прежде всего, ответственны за трехковалентность азота. Именно поэтому характеристическим летучим водородным соединением является аммиак, в котором атом азота образует три ковалентные связи по обменному механизму с тремя атомами водорода. У азота нет возможности перехода электронов в возбужденное состояние, так как ближайшие орбитали при n = 3 слишком высоки по энергии. Поэтому максимальная валентность азота равна четырем. При этом три ковалентные связи могут быть образованы по обменному механизму, а одна – по донорно-акцепторному. Однако азот в состоянии N+ может образовывать все четыре связи по обменному механизму. Азот проявляет большое разнообразие степеней окисления: -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4 и +5. Наиболее часто встречаются производные от степеней окисления -3,+5 и +3 (NH3, HNO3 и NaNO2).

**Распространение азота в природе**

Среди всех элементов, образующих земной шар, один азот (если не считать инертных газов) как бы избегает образовывать химические соединения и входит в состав земного шара преимущественно в свободном виде. А так как азот в свободном состоянии - газ, основная его масса сосредоточена в газовой оболочке той сложной химической системы, которую представляет собой земной шар, - в его атмосфере. Содержание азота в земной коре в виде соединений составляет 0,01 массовой доли, %. Атмосфера более чем на 75 массовых долей, % состоит из газообразного азота, что равно ~4\*1015 т. Связанный азот образует минералы в форме нитратов: чилийская NaNO3, индийская KNO3 и норвежская Ca(NO3)2  селитры. Азот в форме сложных органических производных входит в состав белков, в связанном виде содержится в нефти (до 1,5 массовой доли, %), каменных углях (до 2,5 массовой доли, %).

Молекула N2 является самой устойчивой формой его существования, чем обусловлена так называемая проблема связанного азота. Потребление связанного азота растениями и животными приводит к обеднению окружающей среды соединениями азота. Этот дефицит должен восполняться искусственным путем, поскольку естественное пополнение запасов связанного азота (грозы, деятельность азотобактерий и т. п.) не компенсирует его потери. Исключительное значение в решении проблемы связанного азота имеют две реакции: синтез аммиака и его каталитическое окисление.

**Получение азота**

В технике азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. При этом в первую очередь отгоняются наиболее летучие вещества - азот и благородные газы. Последние не мешают в случае применения азота для создания инертной среды в химических и других производствах. От примесного кислорода (несколько процентов) азот освобождают химически, пропуская его через систему с нагретой медью. При этом практически весь кислород связывается в CuO.

В лаборатории азот получают нагреванием смеси крепких растворов хлорида аммония и нитрита натрия: NH4Cl + NaNO2 = N2 + 2H2O + NaCl или разложением нитрита аммония при нагревании: NH4NO2 = N2 + 2H2O

Наиболее чистый азот получается при термическом разложении азидов металлов, например: 2NaN3 = 2Na + 3N2

**Физические свойства**

Азот - газ без цвета и запаха. Точка кипения жидкого азота -195,8 град. С, точка плавления твердого азота -210,5 град. С. Твердый азот получается в виде порошка и в виде льда. Азот плохо растворим в воде и органических растворителях. В 1 л воды при 0 град. С растворяется всего 23,6 см3 азота. 1 л азота при нормальных условиях весит 1,2505 г.

**Химические свойства**

Азот находиться в верхнем правом углу периодической системы, в котором сосредоточены неметаллы с наибольшими сродствами к электронам. Поэтому он должен быть мало склонен выступать в качестве электроположительного элемента, а как элемент электроотрицательный должен уступать в химической активности только немногим неметаллам, в первую очередь правее его стоящим кислороду и фтору. Между тем химическая характеристика азота, как и исторически первые сообщения о нем, всегда начинается не с положительных признаков, а с отрицательных: с подчеркивания его химической инертности. Первая причина химической инертности азота в обычных условиях - особо прочное сцепление его атомов в молекуле N2.

N2=2N-711 кДж.

При комнатной температуре азот взаимодействует только с литием, с образованием нитрида лития: N2 + 6Li = 2Li3N, с другими металлами азот взаимодействует при нагревании: N2 + 3Ca = Ca3N2. В реакциях взаимодействия азота с металлами, азот проявляет окислительные свойства, также окислительные свойства он проявляет при взаимодействии с водородом (при нагревании, повышенном давлении и в присутствии катализатора): N2 + 3H2 = 2NH3. Азот также взаимодействует и с другими неметаллами, проявляя при этом восстоновительные свойства: N2+O2 = 2NO, N2 + 3F2 =2NF3.

Существуют и другие соединения азота с электроотрицательными элементами, но они являются неустойчивыми, и многие из них, особенно хлористый азот и йодистый азот, взрывчаты.

**Водородные соединения азота**

Летучим характеристическим соединением азота является аммиак. По значимости в неорганической химической индустрии и неорганической химии аммиак - самое важное водородное соединение азота. По своей химической природе он представляет собой нитрид водорода H3N. В химическом строении аммиака sp3-гибридные орбитали атома азота образуют три -связи с тремя атомами водорода, которые занимают три вершины чуть искаженного тетраэдра. Четвертая вершина тетраэдра занята неподеленной электронной парой азота, что обеспечивает химическую не насыщенность и реакционноспособность молекул аммиака. При обычных условиях аммиак - бесцветный газ с резким запахом. Он токсичен: раздражает слизистые оболочки, а острое отравление вызывает поражение глаз и воспаление легких. При охлаждении до -33 град. С аммиак сжижается, а при -78 град. С затвердевает. В жидком и твердом аммиаке между молекулами действуют водородные связи, вследствие чего аммиак обладает рядом экстремальных свойств по сравнению с другими водородными соединениями элементов пятой группы главной подгруппы. Вследствие полярности молекул и достаточно высокой диэлектрической проницаемости жидкий аммиак является хорошим неводным растворителем. В жидком аммиаке хорошо растворяются щелочные и щелочно - земельные металлы, сера, фосфор, йод, многие соли и кислоты. Вещества с функциональными полярными группами в жидком аммиаке подвергаются электролитической диссоциации.

По растворимости в воде аммиак превосходит любой другой газ: при 0 град. С 1 объем воды поглощает 1200 объемов газообразного аммиака. Прекрасная растворимость аммиака в воде обусловлена возникновением межмолекулярных водородных связей. При этом возможны два механизма возникновения водородных связей между молекулами аммиака и воды:

Поскольку донорная способность молекул аммиака выражена сильней, чем у воды, а связь О-Н более полярна по сравнению с полярностью связи N-Н в аммиаке, межмолекулярная водородная связь образуется по первому механизму. Таким образом, физико-химические процессы в водном растворе аммиака можно представить следующим образом.

Возникновение гидроксид - ионов создает щелочную реакцию раствора аммиака в воде. Константа ионизации невелика (рК 5). В условиях пониженных температур из водных растворов аммиака можно выделить кристаллогидраты NH3 Н2О (tпл=-77 град. С), 2NН3 Н2О (tпл=-78 град. С) и NН3 2Н2О (tпл=-97 град. С). Кристаллогидраты состоят из цепей молекул аммиака и воды, сшитых водородными связями в трехмерную сетку, в которых отсутствуют структурные мотивы NН4ОН. Это означает, что так называемый гидроксид аммония не существует как химический индивид, как нет гидроксида оксония ОН3ОН и гидроксида фторония FН2ОН. Таким образом, водные растворы аммиака обладают основными свойствами не за счет образования мнимого соединения NН4ОН, а вследствие исключительно выраженной донорной активности атома азота в NН3.

Равновесие в водном растворе аммиака можно сместить вправо добавлением кислоты. При этом в растворе образуются соли аммония. Они получаются также при непосредственном взаимодействии газообразных веществ:

NН3 + НСl = NН4Сl

Сам ион аммония и большинство его солей бесцветны. В твердом состоянии соли аммония образуют структуры, характерные для веществ со значительной долей ионной составляющей связи. Поэтому они хорошо растворяются в воде, почти сполна подвергаются электролитической ионизации. Структура иона NН4+ - тетраэдрическая, в которой все вершины тетраэдра заняты атомами водорода, а азот находится в его центре. Положительный заряд равномерно распределен между всеми атомами водорода. По свойствам соли аммония похожи на соли калия вследствие близости ионных радиусов NН4+ (0,142 нм) и К+ (0,133 нм). Существенная разница заключается только в том, что соли калия, образованные сильными кислотами, не подвержены гидролизу, а соли аммония в водных растворах гидролизуются вследствие слабо выраженных основных свойств аммиака.

Соли аммония отличаются невысокой термической устойчивостью. Природа конечных продуктов термического разложения солей аммония в основном определяется свойствами аниона. Если анион происходит от кислоты - окислителя, то имеет место окисление аммиачного азота, например: NН4NО3 = N2О + 2Н2О

В этой реакции аммиачный азот отдает 4 электрона нитратному азоту, а потому последний выступает как окислитель. С другой стороны, эта реакция представляет собой пример внутримолекулярного конпропорционирования. Для аммонийных солей от кислот, не являющихся окислителями, при их термическом разложении выделяется аммиак и кислота: (NН4)3РО4 = 3NН3 + Н3РО4

При обработке солей аммония щелочами выделяется аммиак:

2NН4Сl + Са(ОН)2 = 2NН3 + СаСl2 + 2Н2О

Эта реакция может служить простым способом получения аммиака в лаборатории. В промышленности аммиак получают прямым синтезом из компонентов - простых веществ.

На воздухе аммиак не горит, но в атмосфере кислорода он окисляется до свободного азота: 4NН3 + 3О2 = 2N2 + 6Н2О

При каталитическом окислении реакция идет иначе:

4NН3 + 5О2 = 4NО + 6Н2О

Аммиак выступает как восстановитель и в реакциях с другими окислителями. Реже аммиак выступает как окислитель, например:

Nа + NН3 = NаNН2 + 1/2Н2

В этой реакции металлический натрий вытесняет водород из жидкого аммиака. При этом водород аммиака понижает свою степень окисления, и аммиак играет роль окислителя. С другой стороны, подобные реакции иллюстрируются проявлением аммиаком кислотных свойств. Амиды металлов, например NаNН2, являются солями аммиака, отвечающими его кислотной функции. Совершенно очевидно, что кислотная природа у аммиака выражена значительно слабее, чем у Н2О и НF. Константа кислотной ионизации ничтожно мала (рКа 35), а потому соли аммиака как кислоты в воде нацело гидролизуются:

NaNH2 + H2O = NaOH + NH3

Кислотной функции аммиака отвечают не только амиды, но и имиды и нитриды металлов. Если в амидах замещен один атом водорода (NаNН2) , в имидах - два (Li2NН), то в нитридах - все три (AlN).

При осторожном окислении аммиака мягким окислителем, например гипохлоридом натрия, получают другое водородное соединение аммиака - гидразин или диамид:

2NН3 + NаОСl = N2Н4 + NаСl + Н2О

Диамид представляет собой бесцветную, легко испаряемую токсичную жидкость с высокой диэлектрической проницаемостью(Е=52 при 25 град.С)

По химическим свойствам гидразин во многом похож на аммиак. В водных растворах гидразина также возникают водородные связи, как и в случае аммиака. При взаимодействии гидразина с 1 молекулой воды с участием водородной связи образуется катион [N2Н5]+, а с двумя - [N2Н6]2+.

Существование гидроксидов этих катионов как индивидуальных веществ не установлено, тем не менее, известны два типа солей гидразина, например N2Н5Сl и N2Н6Сl2.

При восстановлении раствора азотной кислоты атомарным водородом получается гидроксиламин:

НNО3 + 6Н = NН2ОН + 2Н2О

Гидроксиламин - бесцветные кристаллы (tпл = 33 град.С), термически нестойкие, выше 100 град.С взрываются. Водные растворы гидроксиламина более устойчивы. В растворе также возникают межмолекулярные водородные связи, и устанавливается динамическое равновесие:

Однако основная функции гидроксиламина выражена еще слабее (рКb 8), чем у аммиака и гидразина. С кислотами гидроксиламин дает соли гидроксиламмония. Наиболее известным препаратом является хлорид гидроксиламмония [NН3ОН]Сl. Растворы солей гидроксиламмония более устойчивы, чем твердые вещества, и имеют кислую реакцию вследствие гидролиза.

Поскольку атом азота в гидроксиламине имеет степень окисления -1, он может функционировать и как окислитель, и как восстановитель. Но для него более характерны восстановительные свойства, особенно в щелочной среде.

Среди водородных соединений азота наименьшая отрицательная степень окисления азота представлена в азиде водорода НN3. В этом соединении степень окисления азота равна - 1/3. Необычайная степень окисления обусловлена структурной неравноценностью атомов азота в этом веществе.

С позиции МВС эта структурная неравноценность может быть представлена схемой:

Главное в этой схеме - делокализация П-связей вдоль прямой, соединяющей атомы азота. Правомерность схемы доказывается расстоянием между атомами азота 1-2 и 2-3, являющимися промежуточными между длинами связей

Водный раствор НN3 называется азотистоводородной кислотой. Она получается окислением гидразина азотистой кислотой:

N2Н4 + НNО2 = НN3 + 2Н2О

По силе она приближается к уксусной. В разбавленных растворах азотистоводородная кислота медленно диспропорционирует:

НN3 + Н2О = N2 + NН2ОН

В безводном состоянии она может взорваться не только при нагревании, но и от сотрясения:

2НN3 = 3N2 + H2

Смесь азотистоводородной и концентрированной соляной кислот способна растворять даже благородные металлы. Соли азотистоводородной кислоты - азиды - по растворимости в воде похожи на галогениды. Так, азиды щелочных металлов хорошо растворяются в воде, Аg N3, Рb(N3)2 и Нg(N3)2 - плохо. Азиды щелочных и щелочно-земельных металлов при медленном нагревании устойчивы вплоть до плавления. Азиды тяжелых металлов легко взрываются при ударе:

Рb(N3)2 = Рb + 3N2

**Кислородные соединения азота**

С кислородом азот образует ряд оксидов: N2О и NО - бесцветные газы, N2О3 голубое твердое вещество (ниже -100 град.С), NО2 - бурый газ, N2О4 - бесцветный газ, N2О5 - бесцветные кристаллы.

Оксид N2О (закись азота, "веселящий газ", поскольку он обладает наркотическим действием) получают термическим разложением нитрата аммония или гидроксиламмония:

[НN3ОН]NО2 = N2О + 2Н2О (внутримолекулярное конпропорционирование)

Оксид азота (+1) - эндотермическое соединение. Однако при комнатной химически температуре мало активен. При нагревании его реакционная способность сильно возрастает. Он окисляет водород, металлы, фосфор, серу, уголь, органические и другие вещества, например:

Сu + N2О = N2 + СuО

При нагревании N2О выше 700 град.С одновременно с реакцией разложения протекает его диспропорционирование:

2N2О = 2N2 + О2;2N2О = 2NО + N2

С водой оксид азота (+1) не взаимодействует, хотя известна кислота Н2N2О2,

в которой азот тоже имеет степень окисления +1. Эта кислота называется азотноватистой, и ей приписывается структура с двумя равноценными атомами азота:

Свободную азотноватистую кислоту можно получить следующим образом:

NН2ОН + НNО2 = Н2N2О2 + Н2О

Она хорошо растворяется в воде, но кислота слабая. Азотноватистая кислота весьма неустойчива, при незначительном нагревании взрывается:

Н2N2О2 = N2О + Н2О

Соли Н2N2О2 - гипонитриты и гидрогипонитриты - в воде сильно подвержены гидролизу. Большинство гипонитритов мало растворимо в воде, намного лучше растворяются гидрогипонитриты.

Четные степени окисления для азота сравнительно мало характерны. К числу таких соединений относится оксид азота (+2). Молекула NО содержит нечетное число электронов и, по существу, представляет собой обладающий малой активностью радикал. В молекуле одна ковалентная по донорно-акцепторному механизму и две П-связи. Несмотря на эндотермичность и положительную величину энергии Гиббса образования NО из простых веществ, оксид азота (+2) не распадается на элементы. Дело в том, что, согласно ММО, порядок связи в NО довольно высок и равен 2,5. Молекула NО прочнее молекулы О2, так как у первой на разрыхляющей МО П2р\*всего один электрон, а у второй - два электрона.

В лаборатории оксид азота (+2) чаще всего получают действием разбавленной кислоты на медные стружки:

3Сu + 8НNО3 = 3Сu(NО3)2 + 2NО + 4Н2О

На воздухе оксид азота (+2) мгновенно окисляется:

2NО + О2 = 2NО2

Окисляется NО и галогенами, образуя нитрозилгалогениды:

2NО + Г2 = 2NОГ

При взаимодействии с восстановителями NО восстанавливается до N2О, N2, NН2ОН, NН3 в зависимости от восстановительной способности партнера и условий провидения процессов

Водный раствор оксида азота (+2) нейтрален. Никаких соединений с водой он не образует, хотя известны соли (гипонитраты) не выделенной в свободном состоянии азотноватой кислоты Н2N2О3, в которой азот также имеет степень окисления +2.

Оксид азота N2О3  существует в твердом состоянии (ниже -100 град.С). В жидком и парообразном состояниях оксид азота (+3) в значительной степени диссоциирован за счет диспропорционирования:

N2О3  NО + NО2

Получают N2О3 охлаждением эквимолярных количеств NО и NО2. А равномерный ток смеси нужного состава получается при взаимодействии 50%-ной НNО3 с оксидом мышьяка (+3):

2НNО3 + Аs2О3 = 2НАsО3 + NО + NО2

Оксиду азота (+3) отвечает известная лишь в растворе неустойчивая азотистая кислота НNО2. Получить ее можно растворением в воде равных объемов NО и NО2 в воде:

NО + NО2 + Н2О = 2НNО2

При хранении и нагревании НNО2 диспропорционирует:

3НNО2 = НNО3 + 2NО + Н2О

Наиболее характерные для нее окислительные свойства:

НNО2 + 2НI = I2 + 2NО + 2Н2О

Однако сильные окислители переводят азотистую кислоту в азотную:

5НNО2 + 2КмnО4 + 3Н2SО4 = К2SО4 + 2МnSО4 + 5НNО3 + 3Н2О

Оксид азота (+4) получают растворением меди в концентрированной азотной кислоте: Сu + 4НNО3 = Сu(NО3)2 + 2NО2 + 2Н2О

Он является хорошим окислителем, в нем горят фосфор, сера, уголь и некоторые органические вещества. Выше 150 град.С диоксид азота начинается разлагаться:

2NО2 = 2NО + О2

Поскольку молекула диоксида азота с неспаренным электроном по существу представляет собой радикал, она легко димеризуется:

2NО2 N2О4

Димер бесцветен и диамагнитен в отличие от окрашенного в красно-бурый цвет и парамагнитен.

Диоксид азота при взаимодействии с водой диспропорционирует:

2NО2 + Н2О = НNО2 + НNО3

При растворении NО2 в горячей воде получается азотная кислота, ибо первоначально образующаяся азотиста кислота диспропорционирует с выделением оксида азота (+2) и образованием азотной кислоты.

Оксид азота (+5) имеет молекулярную структуру только в газовой фазе. В твердом состоянии N2О5 имеет структуру, образованную ионами NО2+ и NО3-. N2О5  - легко возгоняющиеся кристаллы, причем испаряются молекулы. Таким образом, при возгонке оксида азота (+5) ионы NО2+ и NО3- объединяются в молекулы N2О5 . Получают оксид азот (+5) дегидратацией азотной кислоты с помощью Р2О5 или окислением NО2 озоном:

2НNО3 + Р2О5 = 2НРО3 + N2О5; 6NО2 + О3 = 3N2О5

Оксид азота (+5) является энергичным окислителем, многие реакции с его участием протекают весьма бурно. При растворение в воде дает азотную кислоту:

N2О5 + Н2О = 2НNО3

Азотная кислота - одна из сильных кислот. Молекула НNО3 и нитрат-ион имеют строение, представленное схемами

Безводная азотная кислота представляет собой бесцветную летучую жидкость. При хранении (особенно на свету) и при нагревании частично разлагается:

4НNО3 = 4NО2 + 2Н2О + О2

Так называемая "дымящая" азотная кислота (красного цвета) представляет собой раствор выделяющегося диоксида азота в концентрированной НNО3.

В лаборатории НNО3 получают нагреванием нитрата натрия с серной кислотой:

NaNО3 + Н2SО4 = НNО3 + NaНSО4

В промышленности азотную кислоту получают из аммиака. Сначала аммиак каталитически окисляют до оксида азота (+2), который далее окисляется до

NО2. Затем оксид азота (+4) растворяют в горячей воде и получают азотную кислоту.

Азотная кислота является сильным окислителем и окисляет почти все металлы и неметаллы. Последние, как правило, переводятся ею в производные высшей степени окисления, например:

S + 6НNО3 = Н2SО4 + 6NО2 + 2Н2О

Из металлов только золото, платина, осмий, иридий, ниобий, тантал и вольфрам устойчивы к действию азотной кислоты. Некоторые металлы (например, железо, алюминий, хром) пассивируются концентрированной азотной кислотой. Окислительными свойствами обладают и водные растворы азотной кислоты. Обычно процесс восстановления НNО3 протекает в нескольких параллельных направлениях, и в результате получается смесь различных продуктов восстановления. Природа этих продуктов, их относительное содержание в смеси зависят от силы восстановителя, концентрации азотной кислоты и температуры.

Более сильным окислителем является смесь концентрированных азотной и соляной кислот - "царская водка". Она растворяет даже золото и платину, которые не растворяются в азотной, а тем более в соляной кислоте. Ее окислительная активность обусловлена снижением редокс - потенциала растворяющихся металлов, т. е. усилением их восстановительных свойств за счет образования прочных хлоридных комплексов:

Аu + НNО3 + 4НСl = Н[АuСl4] + NО + 2Н2О

Соли азотной кислоты - нитраты - известны почти для всех металлов. Большинство из них бесцветны и хорошо растворяются в воде. В кислых водных растворах нитраты являются более слабыми окислителями, чем азотная кислота, а в нейтральной среде вообще не обладают окислительными свойствами. Сильными окислителями они являются в расплавах, когда происходит разложение с выделением кислорода. Оксид азота (+5) при взаимодействии со 100%-ным пероксидом водорода образует пероксоазотную (надазотную) кислоту:

N2О5 + 2Н2О2 = 2НNО4 + Н2О

Пероксоазотная кислота нестойка, легко взрывается, водой полностью гидролизуется:

О

Н-О-О-N + Н2О = Н2О2 + НNО3

О

**Соединения с неметаллами**

Известны все галогениды азота NГ3. Трифторид NF3 получают взаимодействием фтора с аммиаком:

3F2 + 4NН3 = 3 NН4F + NF3

Трифторид азота - бесцветный токсичный газ, молекулы которого обладают пирамидальным строением. У основания пирамиды дислоцированы атомы фтора, а вершина занята атомом азота с неподеленной электронной парой. К различным химическим реагентам и к нагреванию NF3 весьма устойчив.

Остальные тригалогениды азота эндотермичны, а потому неустойчивы и реакционноспособны. NCl3 образуется при пропускании газообразного хлора в крепкий раствор хлорида аммония:

3Cl2 + NН4Сl = 4НСl + NCl3

Трихлорид азота представляет собой легколетучую (tкип = 71 град.С) жидкость с резким запахом. Небольшой нагрев или удар сопровождается взрывом с выделением большого количества теплоты. При этом NCl3 распадается на элементы. Тригалогениды NBr3 и NI3 еще менее стабильны.

Производные азота с халькогенами очень неустойчивы вследствие их сильной эндотермичности. Все они плохо изучены, при нагреве и ударе взрываются.

**Соединения с металлами**

Солеобразные нитриды получают прямым синтезом из металлов и азота. Водой и разбавленными кислотами солеобразные нитриды разлагаются:

Мg3N2 + 6N2 = 3Мg(ОН)2 + 2NH3

Са3N2 + 8НСl = 3СаСl2 + 2NH4Сl

Обе реакции доказывают основную природу нитридов активных металлов.

Металлоподобные нитриды получают нагреванием металлов в атмосфере азота или аммиака. В качестве исходных веществ могут применяться оксиды, галогениды и гидриды переходных металлов:

2Та + N2 = 2ТаN; Мn2О3 + 2NH3 = 2МnN + 3Н2О

СrCl3 + NH3 = СrN + 3НСl; 2ТiН2 + 2NH3 = 2ТiN +5Н2

**Применение азота и азотсодержащих соединений**

Область применения азота очень велика - производство удобрений, взрывчатых веществ, нашатырного спирта, который используют в медицине. Азотсодержащие удобрения являются самыми ценными. К таким удобрениям относится аммиачная селитра, мочевина, аммиак, натриевая селитра. Азот является неотъемлемой часть белковых молекул, поэтому он и необходим растениям для нормального роста и развития. Такое важное соединение азота с водородом, как аммиак, используют в холодильных установках, аммиак, циркулируя по замкнутой системе труб, при своем испарение отнимает большое количество теплоты. Калийная селитра идет на производство дымного пороха, а порох используют в охотничьих ружьях, для разведки рудных ископаемых, залегающих под землей. Без дымный порох получают из пироксилина - сложного эфира целлюлозы и азотной кислоты. Органические взрывчатые вещества на основе азота используют для прокладки тоннелей в горах (тротил, нитроглицерин).

Фосфор

**История открытия фосфора**

Фосфор был открыт в 1669 г. алхимиком Брандтом, когда он в поисках "философского камня" сильно нагревал сухой остаток мочи с углем без доступа воздуха. Выделенное вещество светилось на воздухе и затем загоралось. За это свойство Брандт дал ему название "фосфор", т.е. носящий свет ("светоносец").

После открытия еще сто лет фосфор был редким и дорогим веществом, т.к. содержание в моче его ничтожно мало, а добывание сложно. И лишь после 1771 г., когда шведский химик Шееле разработал способ получение фосфора из костей, стало возможным получение его в значительных количествах.

**Особенности фосфора**

Второй типический элемент типический элемент в пятой группе является неметаллом. Наивысшая степень окисления, которую может проявлять фосфор, равна +5. Соединения, содержащие фосфор в степени окисления меньшей, чем +5 проявляют себя как восстановители. В то же время соединения фосфора +5 в растворах окислителями не являются. Кислородные соединения фосфора более устойчивы, чем таковые азота. Водородные же соединения менее стабильны.

**Природные соединения и получение фосфора**

По распространенности в земной коре фосфор опережает азот, серу и хлор. В отличие от азота фосфор встречается в природе только в виде соединений. Наиболее важные минералы фосфора - апатит Са5Х(РО4)3 (Х - фтор, реже хлор и гидрооксильная группа) и фосфорит основой которого является Са3(РО4)2. Кроме того, фосфор входит в состав некоторых белковых веществ и содержится в растениях и организмах животных и человека.

Из природного фосфорсодержащего сырья свободный фосфор получают высокотемпературным восстановлением (1500 град.С) коксом в присутствии песка. Последний связывает оксид кальция в шлак - силикат кальция. В случае восстановления фосфорита суммарная реакция может быть представлена уравнением:

Са3(РО4)2 + 5С + 3SiО2 = СаSiО3 + 5СО + Р2

Образующийся угарный газ и парообразный фосфор поступают в холодильник с водой, где происходит конденсация с образованием твердого белого фосфора.

**Физические и химические свойства**

Ниже 1000 град.С пары фосфора содержат четырехатомные молекулы Р4, имеющие форму тетраэдра. При более высоких температурах происходит термическая диссоциация и в смеси возрастает содержание двухатомных молекул Р2. Распад последних на атомы фосфора наступает выше 2500 град.С.

Белая модификация фосфора, получающаяся при конденсации паров, имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой дислоцированы молекулы Р4. Из-за слабости межмолекулярных сил белый фосфор летуч, легкоплавок, режется ножом и растворяется в неполярных растворителях, например в сероуглероде. Белый фосфор весьма реакционноспособное вещество. Он энергично взаимодействует с кислородом, галогенами, серой и металлами. Окисление фосфора на воздухе сопровождается разогреванием и свечением. Поэтому белый фосфор хранят под водой, с которой он не реагирует. Белый фосфор очень токсичен.

При длительном хранении, а также при нагревании белый фосфор переходит в красную модификацию. Красный фосфор представляет собой полимерное вещество, нерастворимое в сероуглероде, менее токсичное, чем белый фосфор. Окисляется красный фосфор труднее белого, не светится в темноте и воспламеняется лишь при 250 град.С.

Наиболее стабильной модификацией фосфора является черный фосфор. Его получают аллотропным превращением белого фосфора при температуре 220 град.С и давлении 1200 МПа. По внешнему виду он напоминает графит. Кристаллическая структура черного фосфора слоистая, состоящая из гофрированных слоев. Как и в красном фосфоре, здесь каждый атом фосфора связан ковалентными связями с тремя соседями. Расстояние между атомами фосфора 0,387 нм. Белый и красный фосфор - диэлектрики, а черный фосфор - полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,33 эВ. В химическом отношении черный фосфор наименее реакционноспособен, воспламеняется лишь при нагревании выше 400 град.С.

Окислительную функцию проявляет фосфор при взаимодействии с металлами: 3Са + 2Р = Са3Р2

Как восстановитель фосфор выступает в реакциях с активными неметаллами - галогенами, кислородом, серой, а также с сильными окислителями:

2Р + 3S = Р2S3 2Р + 5S = Р2S5

С кислородом и хлором взаимодействует аналогично.

Р + 5НNО3 = Н3РО4 + 5NО2 + Н2О

В растворах щелочей при нагревании белый фосфор диспропорционирует:

8Р + 3Ва(ОН)2 + 6Н2О = 2РН3 + 3Ва(Н2РО2)2

**Фосфорсодержащие кислоты и их соли**

Химический оксид фосфора (+3) имеет кислотную природу:

Р2О3 + 3Н2О = 2Н3РО3

Фосфористая кислота - бесцветные легкоплавкие хорошо растворимые в воде кристаллы. По химическому строению она представляет собой искаженный тетраэдр, в центре которого находится атом фосфора с sр3 - гибридными орбиталями, а вершины заняты двумя гидроксогруппами и атомами водорода и кислорода. Атом водорода, непосредственно соединенный с фосфором, не способен к замещению, а потому фосфористая кислота максимум двухосновна и нередко ее изображают формулой Н2[НРО3]. Фосфористая кислота - кислота средней силы. Соли ее - фосфиты получают взаимодействием Р2О3 со щелочами:

Р2О3 + 4NаОН = 2Nа2НРО3 + Н2О

Фосфиты щелочных металлов и кальция легко растворимы в воде.

При нагревании фосфористая кислота диспропорционирует:

4Н3РО3 = РН3 + 3Н3РО4

Фосфористая кислота окисляется многими окислителями, в том числе галогенами, например:

Н3РО3 + Сl2 + Н2О = Н3РО4 + 2НСl

Получают обычно фосфористую кислоту гидролизом тригалогенидов фосфора:

РГ3 + 3Н2О = Н3РО3 + 3НГ

При нагревании однозамещенных фосфитов получаются соли пирофосфористой (дифосфористой) кислоты - пирофосфиты:

2NаН2РО3 = Nа2Н2Р2О5 + Н2О

Пирофосфиты при кипячении с водой гидролизуются:

Nа2Н2Р2О5 + 3Н2О = 2NаОН + 2Н3РО3

Сама пирофосфористая кислота Н4Р2О5 (пентаоксодифосфорная), как и фосфористая, только двухосновна и сравнительно малоустойчива.

Известна еще одна кислота фосфора (+3) - плохо изученная полимерная метафосфористая кислота (НРО2)n.

Наиболее характерен для фосфора оксид Р2О5 - пентаоксид дифосфора. Это белое твердое вещество, которое легко может быть получено и в стеклообразном состоянии. В парообразном состоянии молекулы оксида фосфора (+5) имеют состав Р4О10. Твердый Р2О5 имеет несколько модификаций. Одна из форм оксида фосфора (+5) имеет молекулярную структуру с молекулами Р4О10 в узлах решетки. По внешнему виду эта модификация напоминает лед. Она обладает небольшой плотностью, легко переходит в пар, хорошо растворяется в воде и реакционноспособна. Р2О5 - сильнейший дегидратирующий реагент. По интенсивности осушающего действия он намного превосходит такие поглотители влаги, как СаСl2, NаОН, Н2SО4 и др. При гидратации Р2О5 сначала образуется метафосфорная кислота:

Р2О5 + Н2О = 2НРО3

дальнейшая гидратация которой последовательно приводит к пирофосфорной и ортофосфорной кислоте:

2НРО3 + Н2О = Н4Р2О7 и Н4Р2О7 + Н2О = 2Н3РО4

Ортофосфорная кислота - одно из наиболее важных производных фосфора (+5). Это бесцветные, легкоплавкие, расплывающиеся на воздухе кристаллы, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. В твердой кислоте и концентрированных растворах действуют межмолекулярные водородные связи. Поэтому крепкие растворы Н3РО4 отличаются высокой вязкостью. В водной среде ортофосфорная кислота - кислота средней силы. В водном растворе ортофосфаты - соли фосфорной кислоты - подвергаются гидролизу, причем рН среды при переходе от средней соли к кислой закономерно снижается.

Nа3РО4 + Н2О = NаОН + Nа2НРО4 , рН = 12,1

Nа2НРО4 + Н2О = NаОН + NаН2РО4 , рН = 8,9

При окислении влажного фосфора наряду с Р2О5 и Р2О3 образуется фосфорноватая кислота (гексаоксодифосфорная) кислота Н4Р2О6, в которой степень окисления фосфора +4. В ее структуре атомы фосфора связаны друг с другом непосредственно в отличие от полифосфорных кислот:

Н4Р2О6 - кислота средней силы, все ее четыре атома водорода могут быть замещены на металл. При нагревании ее водных растворов кислота, присоединяя воду, распадается:

Н4Р2О6 + Н2О = Н3РО3 +Н3РО4

Растворы ее солей - гипофосфатов - в воде вполне устойчивы. Из гипофосфатов в воде хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов.

Наименьшая положительная степень окисления фосфора в фосфорноватистой (диоксофосфорной) кислоте Н3РО2. Ее можно получить в свободном состоянии вытеснением из солей - гипофосфитов, например:

Ва(Н2РО2)2 + Н2SО4 = ВаSО4 + 2Н3РО2

Фосфорнофатистая кислота - бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Таким образом, в фосфорноватистой кислоте степень окисления фосфора +1, а его ковалентность равна 5. Н3РО2 - сильная кислота. Эта кислота и ее соли гипофосфиты являются сильнейшими восстановителями.

Существуют и другие кислоты, содержащие фосфор - мононадфосфорная Н3РО5, динадфосфорную Н4Р2О8, тетраметафосфорная (НРО3)4, пирофосфорная Н4Р2О7.

**Соединения фосфора с неметаллами**

Фосфор и водород в виде простых веществ практически не взаимодействуют. Водородные производные фосфора получают косвенным путем, например:

Са3Р2 + 6НСl = 3СаСl2 + 2РН3

Фосфин РН3 представляет собой бесцветный сильнотоксичный газ с запахом гнилой рыбы. Молекулу фосфина можно рассматривать как молекулу аммиака. Однако угол между связями Н-Р-Н значительно меньше, чем у аммиака. Это означает уменьшение доли участия s-облаков в образовании гибридных связей в случае фосфина. Связи фосфора с водородом менее прочны, чем связи азота с водородом. Донорные свойства у фосфина выражены слабее, чем у аммиака. Малая полярность молекулы фосфина, и слабая активность акцептировать протон приводят к отсутствию водородных связей не только в жидком и твердом состояниях, но и с молекулами воды в растворах, а также к малой стойкости иона фосфония РН4+. Самая устойчивая в твердом состоянии соль фосфония - это его иодид РН4I. Водой и особенно щелочными растворами соли фосфония энергично разлагаются:

РН4I + КОН = РН3 + КI + Н2О

Фосфин и соли фосфония являются сильными восстановителями. На воздухе фосфин сгорает до фосфорной кислоты:

РН3 + 2О2 = Н3РО4

При разложении фосфидов активных металлов кислотами одновременно с фосфином образуется в качестве примеси дифосфин Р2Н4. Дифосфин - бесцветная летучая жидкость, по структуре молекул аналогична гидразину, но фосфин не проявляет основных свойств. На воздухе самовоспламеняется, при хранении на свету и при нагревании разлагается. В продуктах его распада присутствуют фосфор, фосфин и аморфное вещество желтого цвета. Этот продукт получил название твердого фосфористого водорода, и ему приписывается формула Р12Н6.

С галогенами фосфор образует три- и пентагалогениды. Эти производные фосфора известны для всех аналогов, но практически важны соединения хлора. РГ3 и РГ5 токсичны, получают непосредственно из простых веществ.

РГ3 - устойчивые экзотермические соединения; РF3 - бесцветный газ, РСl3 и РВr3 - бесцветные жидкости, а РI3 - красные кристаллы. В твердом состоянии все тригалогениды образуют кристаллы с молекулярной структурой. РГ3 и РГ5 являются кислотообразующими соединениями:

РI3 + 3Н2О = 3НI + Н3РО3

Известны оба нитрида фосфора, отвечающие трех- и пятиковалентному состояниям: РN и Р2N5. В обоих соединениях азот трехвалентен. Оба нитрида химически инертны, устойчивы к действию воды, кислот и щелочей.

Расплавленный фосфор хорошо растворяет серу, но химическое взаимодействие наступает при высокой температуре. Из сульфидов фосфора лучше изучены Р4S3, Р4S7, Р4S10. Указанные сульфиды могут быть перекристализованы в расплаве нафталина и выделены в виде желтых кристаллов. При нагревании сульфиды воспламеняются и сгорают с образованием Р2О5 и SО2. Водой все они медленно разлагаются с выделением сероводорода и образованием кислородных кислот фосфора.

**Соединения фосфора с металлами**

С активными металлами фосфор образует солеобразные фосфиды, подчиняющиеся правилам классической валентности. р-Металлы, а также металлы подгруппы цинка дают и нормальные, и анионоизбыточные фосфиды. Большинство из этих соединений проявляют полупроводниковые свойства, т.е. доминирующая связь в них - ковалентная. Отличие азота от фосфора, обусловленное размерным и энергетическим факторами, наиболее характерно проявляется при взаимодействии этих элементов с переходными металлами. Для азота при взаимодействии с последними главным является образование металлоподобных нитридов. Фосфор также образует металлоподобные фосфиды. Многие фосфиды, особенно с преимущественно ковалентной связью, тугоплавки. Так, АlР плавится при 2197 град.С, а фосфид галлия имеет температуру плавления 1577 град.С. Фосфиды щелочных и щелочно-земельных металлов легко разлагаются водой с выделением фосфина. Многие фосфиды являются не только полупроводниками (АlР, GаР, InР), но и ферромагнетиками, например СоР и Fе3Р.

**Применение фосфора и фосфорсодержащих веществ**

Красный фосфор в чистом виде применяют в спичечном производстве; в смеси с толченым стеклом и клеем его наносят на боковые поверхности спичечной коробки. Красный и белый фосфор используют при получении йодистоводородной и бромистоводородной кислот. Фосфид цинка Zn3Р2 применяют для борьбы с грызунами. Белый фосфор используют в военном деле для зажигательных бомб, а также для дымообразующих снарядов, шашек и гранат, дающих дымовые завесы. Применение радиоактивного изотопа фосфора Р32 позволило по-новому осветить поведение фосфора в растениях, почве и удобрениях. Исключительная чувствительность определения радиоактивного фосфора дает возможность следить за ходом поступления в растения фосфатов, за их распределением и превращениями внутри растений. Чистую фосфорную кислоту используют в пищевой и фармацевтической промышленности. Техническая фосфорная кислота идет для окрашивания тканей, производства эмалей, зубных пломб, а также для производства фосфорных удобрений.

Литература:

1.Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учеб. Для студентов вузов, обучающихся по направлению и спец. "Химия". - М.: Высш. шк., 1997 г. 2. Ходаков Ю. В. Неорганическая химия. Изд. 4-е, переработ. М., "Просвещение",1972г. 3. Неорганическая химия под редакцией И. Н. Заозерского. М.: Высш. шк. 1963 г.