

Кубанский государственный аграрный
университет

Кафедра неорганической и аналитической химии

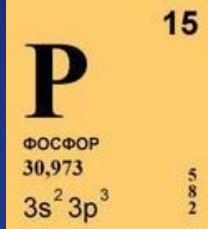
Фосфор

Костенко Е.С.,
Пестунова С.А.,
Кайгородова Е.А.

Краснодар 2012

Содержание

1. Общая характеристика элемента
2. Физические свойства
3. Распространенность
4. Получение
5. Химические свойства фосфора
6. Применение
7. Биологическая роль



Фосфор (лат. Phosphorus) – химический элемент V группы главной подгруппы 3 периода периодической системы элементов. Неметалл

| | | | |
|---------------|----------------------|------------------------|-------------------------------|
| Символ | P | Валентный уровень | $3s^2 3p^3$ |
| Атомная номер | 15 | Радиус атома | 128 пм |
| Атомная масса | 30,973 а.е.м. | Электроотрицательность | 2,19 |

Изотопы

Природный фосфор состоит из одного стабильного изотопа ^{31}P .

Получено шесть искусственных радиоактивных изотопов:

^{28}P ($T_{1/2} = 6,27$ сек), ^{29}P ($T_{1/2} = 4,45$ сек); ^{30}P ($T_{1/2} = 2,55$ мин),
 ^{31}P ($T_{1/2} = 14,22$ сут), ^{32}P ($T_{1/2} = 25$ сут), ^{33}P ($T_{1/2} = 12,5$ сек).

Наибольшее значение имеет ^{32}P , обладающий значительной энергией β -излучения и применяемый в химических и биохимических исследованиях в качестве меченого атома.

Физические свойства

Элементарный фосфор в обычных условиях представляет собой несколько устойчивых аллотропических модификаций. Обычно выделяют 4 модификации простого вещества — белый, красный, чёрный и металлический фосфор

Белый фосфор

Белое вещество, похожее на воск или парафин, легко режется ножом и деформируется от небольших усилий.

Ядовит. Молекулярное строение, P_4 . Легкорастворим в органических растворителях.

Плотность 1823 кг/м^3 .

$T_{пл} 44,1 \text{ }^\circ\text{C}$.



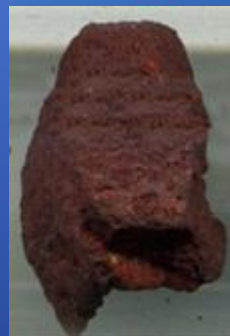
Красный фосфор

Порошок красно-бурого цвета, не ядовит, нерастворим в воде и сероуглероде, представляет собой полимер со сложной структурой, имеет формулу P_n . Плотность 2400 кг/м^3



Черный фосфор

Наиболее стабильная термодинамически и химически наименее активная форма элементарного фосфора. Плотность 2690 кг/м^3 . Чёрный фосфор проводит электрический ток и имеет свойства полупроводника. $T_{пл} 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ под давлением $18 \cdot 10^5 \text{ Па}$



Металлический фосфор

При $8,3 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ чёрный фосфор переходит в металлическую фазу с плотностью $3,56 \text{ г/см}^3$, а при дальнейшем повышении давления до $1,25 \cdot 10^{11} \text{ Па}$ — уплотняется и приобретает кубическую кристаллическую решётку, плотность - $3,83 \text{ г/см}^3$. Металлический фосфор очень хорошо проводит электрический ток



Распространенность

Среднее содержание фосфора в земной коре 0,105% по массе, в воде морей и океанов 0,07 мг/л.

Известно около 200 фосфорных минералов, они представляют собой фосфаты. Из них важнейший - апатит, который является основой фосфоритов.

Практическое значение имеют также:

| | |
|--|---|
| монацит CePO_4 | ксенотим YPO_4 |
| амблигонит $\text{LiAlPO}_4(\text{F}, \text{OH})$ | трифилин $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ |
| торбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | отунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | пироморфит $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ |
| бирюза $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | |



Апатит



Монацит



Бирюза



Торбернит

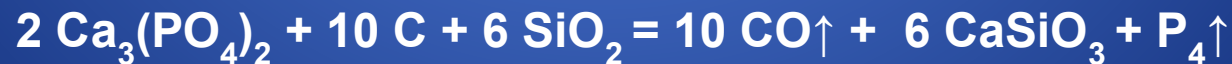
Получение

Фосфор открыт гамбургским алхимиком Хеннигом Брандом в 1669 г. Подобно другим алхимикам, Бранд пытался отыскать философский камень, а получил светящееся вещество. Несколько позже фосфор был получен другим немецким химиком — Иоганном Кункелем. Независимо от Бранда и Кункеля фосфор был получен Р. Бойлем, описавшим его в статье «Способ приготовления фосфора из человеческой мочи», датированной 14 октября 1680 г. Усовершенствованный способ получения фосфора был опубликован в 1743 г. Андреасом Маргграфом.



Хенниг Бранд

В настоящее время фосфор получают накаливанием в электропечах при 1500 °С смеси фосфорита или апатита (основной компонент $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) с песком и углем. При высокой температуре образуются молекулы фосфора:

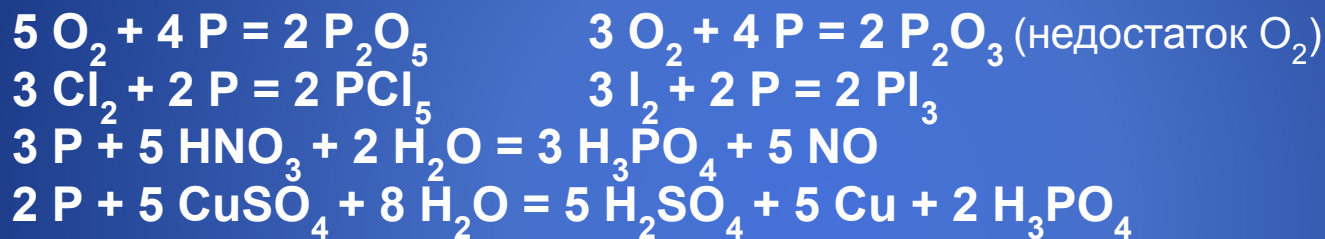


Химические свойства фосфора

Элементарный фосфор

Химическая активность фосфора значительно выше, чем N₂

Фосфор как восстановитель:



Фосфор как окислитель: $2 \text{P} + 3 \text{Mg} = \text{Mg}_3\text{P}_2$ (фосфид магния)

Соединения фосфора в ст.ок. -3

Фосфин, PH₃ – ядовитый газ, бесцветен, плохо растворим в H₂O, нестоек:



PH₃ – более слабое основание, чем NH₃: $\text{PH}_3 + \text{HI} = [\text{PH}_4]^+\text{I}^-$ – в воде соли фосфония полностью гидролизуются.

PH₃ – сильный восстановитель: $\text{PH}_3 + 2 \text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4$

Соединения фосфора с металлами имеют название **фосфи́ды** :

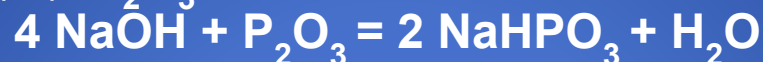


Соединения фосфора в ст.ок. +3

Соединения фосфора со ст.ок +3 образуются при недостатке окислителя:



Оксид фосфора (III), P_2O_3 – кислотный оксид:



При взаимодействии с водой образуется двухосновная фосфористая кислота средней силы: $\text{P}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{PO}_3$

Соли фосфористой кислоты – фосфиты, например NaHPO_3 .

P_2O_3 за счет P в промежуточной ст.ок. может выступать в роли восстановителя: $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5$

Соединения фосфора в ст.ок. +5

Оксид фосфора (V), P_2O_5 – белый порошок, получают сгоранием P в избытке O_2 : $4 \text{P} + 5 \text{O}_2 = 2 \text{P}_2\text{O}_5$

P_2O_5 – кислотный оксид:



P_2O_5 – сильное водоотнимающее средство: $6 \text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{N}_2\text{O}_5$

При растворении в H_2O P_2O_5 образует **фосфорные кислоты**:



Ортофосфорная кислота, H_3PO_4

H_3PO_4 – кислота средней силы, окислительной силы за счет P(+5) не имеет. Образует 3 ряда солей: **средние фосфаты** (K_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.); **гидрофосфаты** (CaHPO_4 , K_2HPO_4) и **дигидрофосфаты** ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, KH_2PO_4). Средние фосфаты, кроме фосфатов щелочных металлов, в воде нерастворимы. Фосфаты подвергаются гидролизу: $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{HPO}_4^{2-}$

Качественная реакция: $3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{Ag}_3\text{PO}_4$ ярко-желтый осадок (при pH=7)

Получение в промышленности: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4 \downarrow$

Соли ортофосфорной кислоты - фосфаты

Фосфата, используемые в качестве удобрений:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - молотый фосфорит, фосфоритная мука – нерастворим в воде.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$ – суперфосфат

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – двойной суперфосфат

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ – преципитат, нерастворим в H_2O , растворим только в кислых почвах

$3\text{NH}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – аммофос + соль калия – аммофоска

Применение

Элементарный фосфор

Наиболее активен химически, токсичен и горюч белый фосфор, потому он очень часто применяется в зажигательных бомбах. Красный фосфор – основная модификация, производимая и потребляемая промышленностью. Он применяется в производстве спичек, взрывчатых веществ, зажигательных составов, различных типов топлива, а также противозадирных смазочных материалов, в качестве газопоглотителя в производстве ламп накаливания.

Соединения фосфора в сельском хозяйстве

Фосфор (в виде фосфатов) используется в виде фосфорных удобрений.

Соединения фосфора в промышленности

Фосфаты широко используются в качестве:

- комплексообразователей (средства для умягчения воды),
- в составе пассиваторов поверхности металлов (защита от коррозии)

Фосфатные связующие

Способность фосфатов формировать прочную трёхмерную полимерную сетку используется для изготовления фосфатных и алюмофосфатных связок.

Биологическая роль

Фосфор присутствует в живых клетках в виде орто- и пиррофосфорной кислот, входит в состав нуклеотидов, нуклеиновых кислот, фосфопротеидов, фосфолипидов, коферментов, ферментов. Кости человека состоят из гидроксилпатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. В состав зубной эмали входит фторапатит.

Основную роль в превращениях соединений фосфора в организме человека и животных играет печень. Обмен фосфорных соединений регулируется гормонами и витамином D. Суточная потребность человека в фосфоре 800—1500 мг. При недостатке фосфора в организме развиваются различные заболевания костей.

Фосфор поступает в организмы человека и животных с продуктами питания и кормом в виде фосфолипидов, фосфопротеидов, нуклеотидов.

Для восполнения дефицита фосфора в кормах с/х животных применяют кормовые фосфаты, которые способствуют нормализации обмена веществ.

Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов/ Под ред. А.И. Ермакова. – изд. 30-е, исправленное – М.: Интеграл-Пресс, 2005. – 728 с.
2. Неорганическая химия : В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. Заведений / А.А. Дроздов, В.П. Злованов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 368 с.
3. Горбунов А.И., Филиппов Г.Г., Федин В.И. Химия: Учеб. пособие / Под ред. А. И. Горбунова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 688 с.: ил.
4. Реакции неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2007. – 637с.
5. Биогенные элементы: комплексные соединения: учеб.-метод. пособ. / Т.Н. Литвинова, Н.К. Выскубова, Л.В. Ненашева; под общ. ред. проф. Т.Н. Литвиновой. – Ростов н/Д : Феникс, 2009. – 283 с.: ил.
6. Егоров А.С., Иванченко Н.М., Шацкая К.П. Химия внутри нас: Введение в бионеорганическую и биоорганическую химию. - Ростов н/Д : Феникс, 2004. – 192 с.