



Фосфор

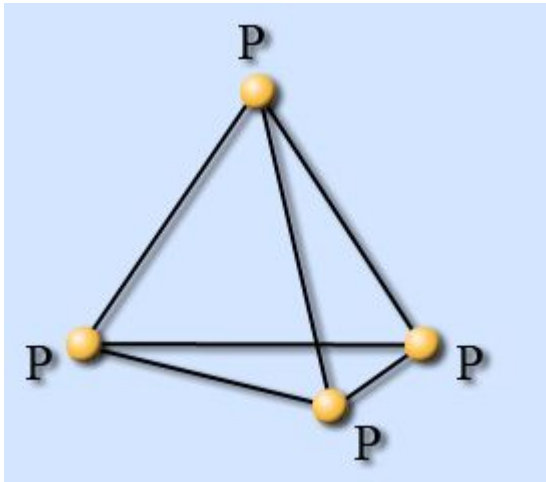
Историческая справка

- *Фосфор* открыт гамбургским алхимиком *Генningом Брандом* в 1669 г. Подобно другим алхимикам, Бранд пытался отыскать эликсир жизни или философский камень, а получил светящееся вещество. Существуют данные, что фосфор умели получать еще арабские алхимики в XII в. То, что фосфор – простое вещество доказал Лавуазье.
- Название «фосфор» происходит от греческих слов «фос» – свет и «феро» – несу.

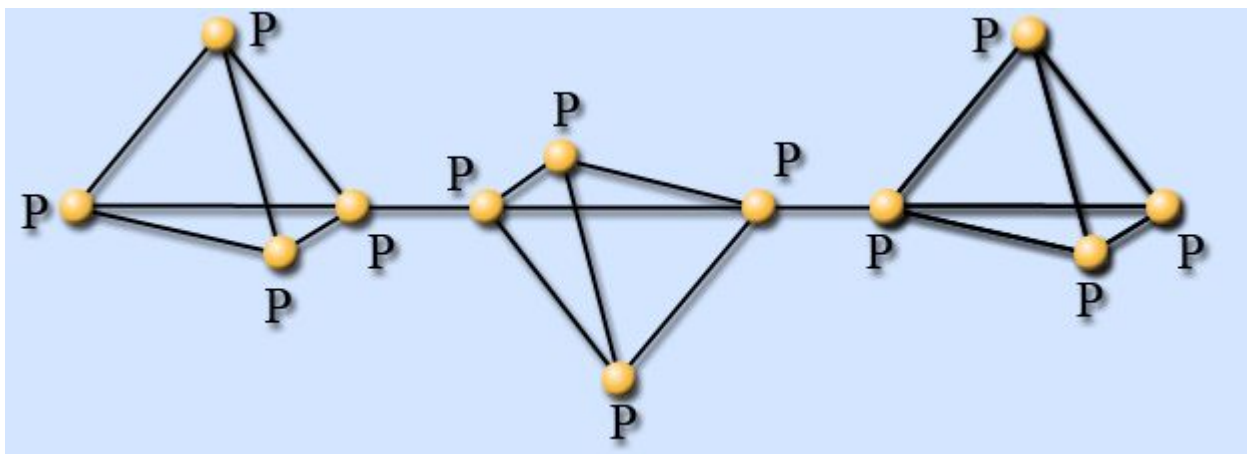
Строение

- На внешнем энергетическом уровне атома фосфора содержится 5 электронов, которые имеют электронную конфигурацию $3s^2 3p^3$. Фосфор проявляет степени окисления -3, +3, +5. Фосфор – типичный неметалл, в зависимости от типа превращения элемент может быть окислителем и восстановителем.

Аллотропия

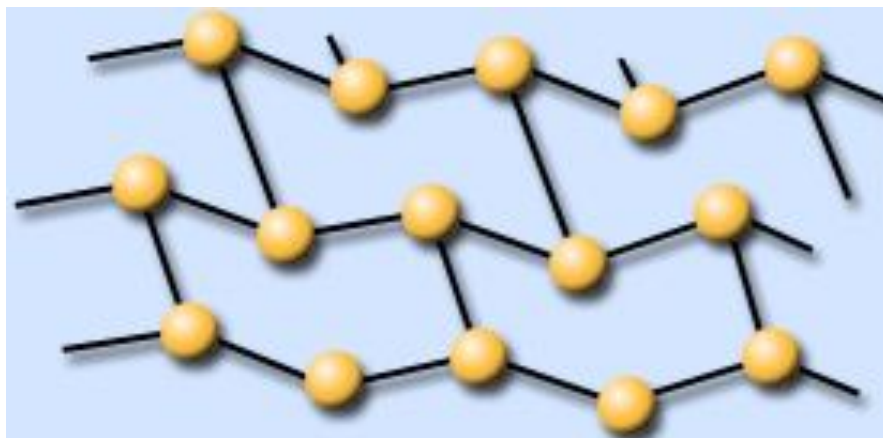


- Наиболее распространен *белый*, или *желтый, фосфор*. Белый фосфор имеет молекулярную решетку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы P₄.



- Название *красный фосфор* относится к нескольким модификациям, различающимся по плотности и окраске: она колеблется от оранжевой до темно-красной и даже фиолетовой. Красный фосфор, образующийся при нагревании белого до $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ без доступа воздуха.

- При повышенном давлении белый фосфор переходит в *черный фосфор*. Это самая устойчивая модификация фосфора. Кристаллический черный фосфор тоже имеет несколько модификаций. Ромбическая модификация построена из гексагональных колец P_6 , упакованных в слои, причем кольца не являются плоскими.



Получение

- Фосфор получают из апатитов или фосфоритов в результате взаимодействия с коксом и песком при температуре 1500 °С:
- $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{C} + 6\text{SiO}_2 = 4\text{P} + 10\text{CO} + 6\text{CaSiO}_3$.
- Образующиеся пары белого фосфора конденсируются в приемнике под водой.
- Вместо фосфоритов восстановлению можно подвергнуть и другие соединения, например, метафосфорную кислоту:
- $4\text{HPO}_3 + 12\text{C} = 4\text{P} + 2\text{H}_2 + 12\text{CO}$.

Химические свойства

- *Взаимодействие с простыми веществами* Фосфор легко окисляется кислородом:



- с металлами – окислитель, образует фосфиды:



- с неметаллами – восстановитель :



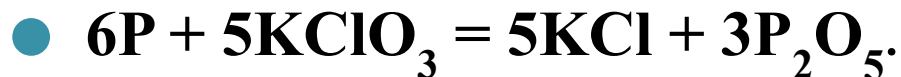
- Взаимодействует с водой, при этом диспропорционирует:



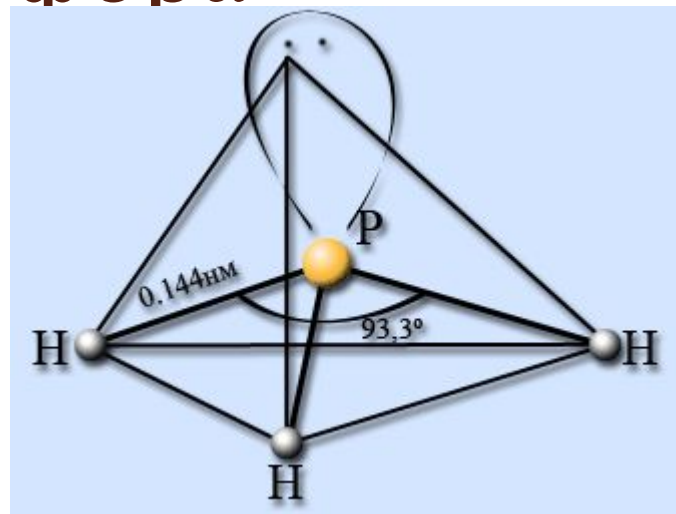
- В растворах щелочей диспропорционирование происходит в большей степени:



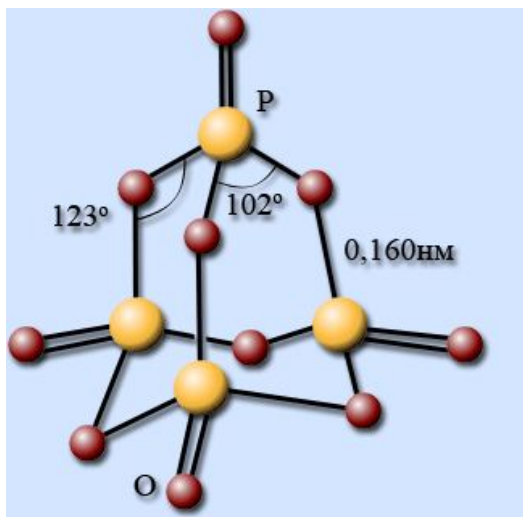
- Сильные окислители превращают фосфор в фосфорную кислоту:



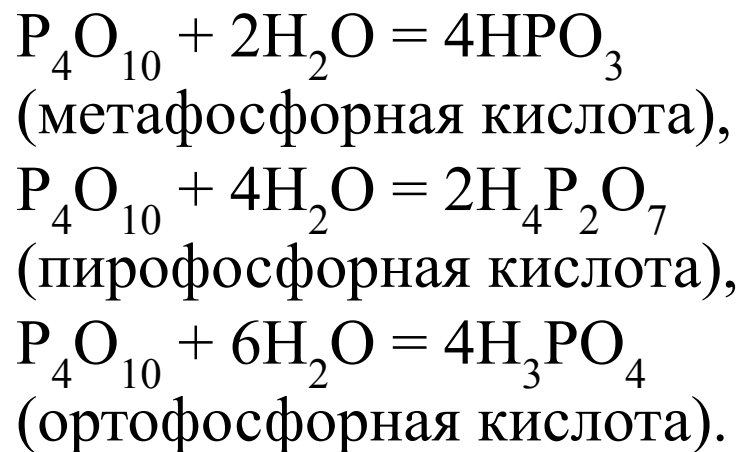
Соединения фосфора



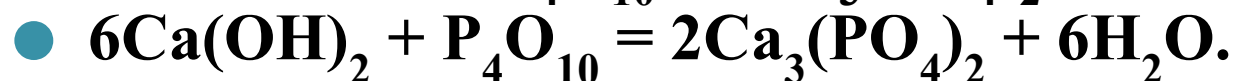
- Фосфин - бесцветный газ с запахом гнилой рыбы. Очень ядовит, на воздухе воспламеняется, может образовывать взрывчатые смеси. Температура плавления $-134\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кипения $-88\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть значительно ниже, чем у аммиака. Растворимость в воде также значительно меньше, при $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 100 мл воды растворяется всего 26 мл фосфина. Эти свойства связаны со строением молекулы PH_3 .



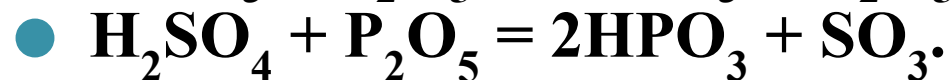
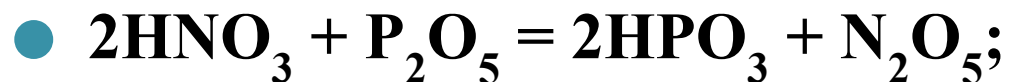
Оксид фосфора (V) – белый рассыпчатый гигроскопичный порошок, рыхлый до пушистости. Расплывается на воздухе, возгоняется при 360 °С.



- *Свойства кислотного оксида* Типичный кислотный оксид:



- *Водоотнимающее свойство* Эффективное водоотнимающее средство, способен превращать азотную и серную кислоты в оксиды:



- Получается при горении фосфора в избытке кислорода:



- Фосфорноватистая кислота – это белые кристаллы, хорошо растворимые в воде и в органических растворителях. Температура плавления 27 °С.
- **Химические свойства**
- Одноосновная кислота средней силы. Очень сильный восстановитель:
- $5\text{H}_3\text{PO}_2 + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.
- При температуре около 50 °С разлагается:
 - $3\text{H}_3\text{PO}_2 = \text{PH}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_3$.
- *Соли – гипофосфиты.* Практически все хорошо растворимы в воде, соли переходных металлов мгновенно разлагаются.
- **Получение**
- При диспропорционировании белого фосфора в концентрированной щелочи образуется гипофосфит – соль фосфорноватистой кислоты, раствор кислоты легко получается действием серной кислоты на гипофосфит:
 - $2\text{P}_4 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$;
 - $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{BaSO}_4$.

- Фосфористая кислота – это бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и спирте, температура плавления 74 °С, температура разложения 197 °С.
- **Химические свойства**
- Двухосновная кислота средней силы. Является хорошим восстановителем, хотя и менее сильным, чем фосфорноватистая кислота, она также обесцвечивает раствор перманганата калия:
- $5\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- При нагревании до 200 °С разлагается:
 - $4\text{H}_3\text{PO}_3 = \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$.
- *Соли – фосфиты и гидрофосфиты.* Практически все хорошо растворимы в воде, соли переходных металлов разлагаются: при незначительном нагревании:
 - $\text{Ag}_2\text{HPO}_3 = 2\text{Ag} + \text{HPO}_3$.
- **Получение**
- Образуется при гидролизе трихлорида фосфора:
 - $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$.

- При комнатной температуре довольно инертна, при нагревании проявляет свойства кислот, относится к кислотам средней силы.
- *Диссоциация в водном растворе:*
 - $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$
 - $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$
 - $\text{HPO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$
- Суммарное уравнение:
 - $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$.
- *Свойства кислоты* Реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений металлов до водорода:
 - $3\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2$.
- С оксидами металлов:
 - $3\text{CaO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- С основаниями:
 - $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Не проявляет ни окислительных, ни восстановительных свойств.

- Термический способ получения фосфорной кислоты основан на окислении элементарного фосфора в избытке воздуха с последующей гидратацией и образующегося оксида фосфора (V) и конденсацией фосфорной кислоты:
- $4P + 5O_2 = P_4O_{10}$;
- $nP_4O_{10} + 2nH_2O = 4(HPO_3)_n$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$,
- $4(HPO_3)_n + 2nH_2O = 2nH_4P_2O_7$ при $450\text{ }^\circ\text{C}$,
- $2nH_4P_2O_7 + 2nH_2O = 4nH_3PO_4$ ниже $230\text{ }^\circ\text{C}$.
- Суммарное уравнение:
- $P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$.
- Также ортофосфорную кислоту получают при переработке апатитов:
- $Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O = 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3H_3PO_4 + HF$.

