

14. ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

14.1. Фосфор, и его свойства

Фосфор – элемент главной подгруппы пятой группы третьего периода. Порядковый номер – 15, относительная атомная масса – 31. Электронная конфигурация атома: $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^3}$.

Характерные степени окисления:

-3 (фосфин PH_3 , фосфиды металлов: Na_3P , Ca_3P_2 , и др.)

0 (простое вещество фосфор P).

+3 (оксид фосфора (III) P_2O_3 , фосфористая кислота H_3PO_3 , и ее соли – фосфиты; галогениды и сульфиды фосфора (III)).

+5 (оксид фосфора (V) P_2O_5 , фосфорная кислота H_3PO_4 , и ее соли – фосфаты, галогениды и сульфиды фосфора (V)).

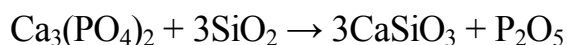
Наиболее устойчива для фосфора степень окисления +5.

Нахождение фосфора в природе

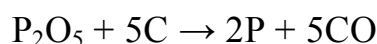
В земной коре содержится около 0,12 % (масс.) фосфора в связанном состоянии: в виде солей. Основное природное соединение – фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Как минерал он носит название фосфорит и образует крупные месторождения. Другим распространенным минералом, содержащим фосфор, является апатит – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ (хлорапатит) или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (фторапатит). Фосфат кальция содержится в костях всех позвоночных и обуславливает их прочность.

Получение фосфора

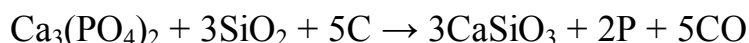
Свободный фосфор получают в электрических печах без доступа воздуха из фосфата кальция, смешивая его с песком и углем. При прокаливании этой смеси сначала происходит вытеснение оксида фосфора (V) из фосфата оксидом кремния (IV):



Углерод (уголь) восстанавливает оксид фосфора (V) до свободного фосфора:



Суммарное уравнение процесса получения фосфора можно записать так:

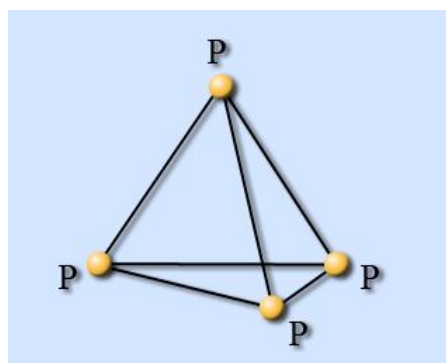


Физические свойства фосфора

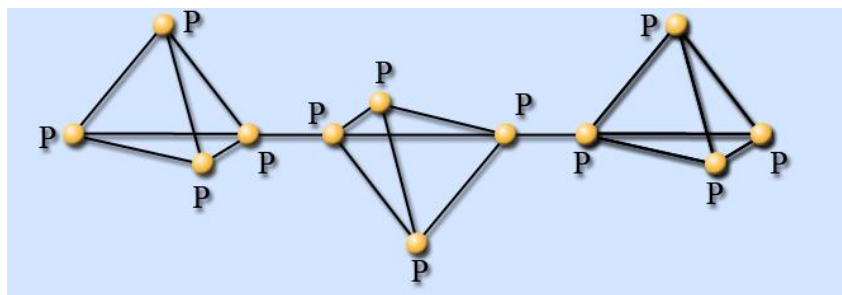
Простое вещество фосфор может существовать в виде нескольких аллотропных модификаций. Все они представляют собой твердые вещества кристаллического или аморфного строения. Наиболее известными и

устойчивыми модификациями фосфора являются белый, красный и черный фосфор.

Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся четырехатомные тетраэдрические молекулы P_4 . На воздухе белый фосфор быстро окисляется и при этом светится в темноте («фосфор» в переводе с греческого означает «светоносный»), В воде белый фосфор нерастворим (его хранят под слоем воды для защиты от окисления), хорошо растворяется в сероуглероде. Является сильным ядом, даже в малых дозах (десятые доли грамма) действует смертельно. При нагревании без доступа воздуха до 250–300 °С белый фосфор превращается в красный.



Красный фосфор представляет собой неорганический полимер, в котором большое число атомов фосфора связаны друг с другом в цепи, кольца и т. д. $(-P-P-)_n$ По свойствам резко отличается от белого фосфора: не светится в темноте, не растворяется в сероуглероде, не ядовит. При нагревании до 200 °С под очень высоким давлением и белый, и красный фосфор превращаются в черный фосфор.



Черный фосфор по внешним признакам черный фосфор напоминает металл, имеет металлический блеск, обладает электропроводностью, теплопроводностью, довольно твердый. Наименее активный из всех модификаций. По своей структуре черный фосфор, как и красный, является неорганическим полимером $(-P-P-)_n$.

Химические свойства фосфора

Наиболее химически активным является белый фосфор (в уравнениях реакций с участием белого фосфора его формулу для простоты записывают как P, а не P_4 , тем более, что аналогичные реакции возможны и с участием красного фосфора, молекулярный состав которого неопределен). Фосфор непосредственно соединяется со многими простыми и сложными веществами. В химических реакциях фосфор, как и азот, может быть и окислителем, и восстановителем.

I. Отношение к простым веществам:

1. Взаимодействие с металлами. Как окислитель фосфор взаимодействует со многими металлами с образованием фосфидов:

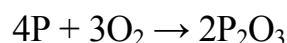


Обратите внимание, что непосредственно с водородом фосфор не соединяется (отличие от азота!).

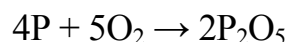
2. Взаимодействие с неметаллами. Как восстановитель фосфор реагирует с кислородом, галогенами, серой (то есть с более электроотрицательными неметаллами). При этом в зависимости от условий проведения реакций могут образовываться как соединения фосфора (III), так и соединения фосфора (V).

а) Окисление кислородом.

При медленном окислении или при недостатке кислорода фосфор окисляется до оксида фосфора (III), или фосфористого ангидрида P_2O_3 :



При сгорании фосфора в избытке кислорода (или воздуха) образуется оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид P_2O_5 :

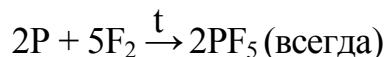


б) Взаимодействие с галогенами

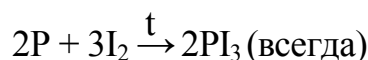
• При взаимодействии с хлором и бромом (Cl_2 , Br_2) в зависимости от соотношения реагентов образуются галогениды трех- или пятивалентного фосфора:



• С фтором фосфор образует только соединение PF_5 .



• С йодом фосфор образует только соединение PI_3 .

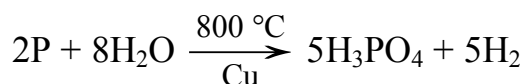


в) Продукт реакции фосфора с серой также определяется соотношением исходных веществ:



II. Отношение к сложным веществам:

1. Фосфор взаимодействует с водой при высокой температуре в присутствии катализатора (медный порошок):

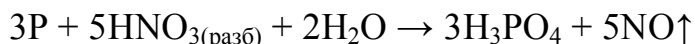


2. Взаимодействие с кислотами-окислителями:

а) с концентрированной серной кислотой:

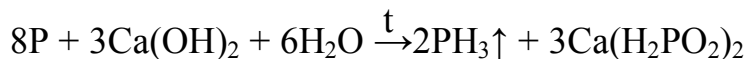


б) с азотной кислотой:



С другими кислотами фосфор не взаимодействует.

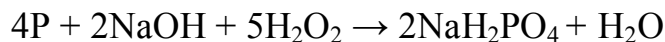
3. При нагревании с водными растворами щелочей фосфор подвергается диспропорционированию:



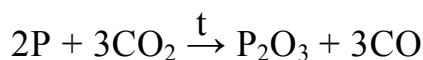
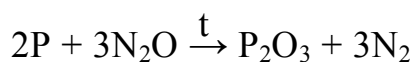
дигидрогипофосфит кальция

Кроме фосфина PH_3 в результате этих реакций образуются соли *фосфорноватистой кислоты* H_3PO_2 – гипофосфиты, в которых фосфор имеет нехарактерную степень окисления +1.

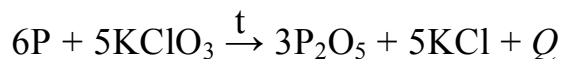
4. Белый фосфор окисляется перекисью водорода в разбавленном щелочном растворе:



5. Белый фосфор окисляется при нагревании некоторыми оксидами



6. Красный фосфор используется в производстве спичек. Его вместе с тонко измельчённым стеклом и клеем наносят на боковую поверхность коробки. При трении спичечной головки, в состав которой входят хлорат калия и сера, происходит воспламенение:



Применение фосфора

- Основная часть производимого в мире фосфора расходуется на производство фосфорной кислоты, из которой получают удобрения и другие продукты.

- Красный фосфор используется при изготовлении спичек.

14.2. Соединения фосфора

Фосфин

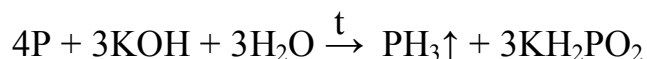
Наиболее известным водородным соединением фосфора является фосфин PH_3 – неполярное соединение с ковалентной неполярной связью. Отсутствие полярности объясняется равенством значений относительной электроотрицательности атомов водорода и фосфора: ($\text{ЭО}(\text{H}) = \text{ЭО}(\text{P}) = 2,1$).

Физические свойства фосфина

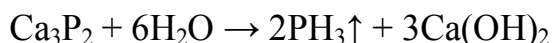
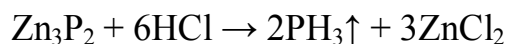
Фосфин – бесцветный газ с чесночным запахом, очень ядовит. Хорошо растворим в органических растворителях. В отличие от аммиака малорастворим в воде, что объясняется более низкой электроотрицательностью фосфора по сравнению с азотом и как следствие, невозможностью образования межмолекулярных водородных связей.

Получение фосфина

1. Взаимодействие фосфора с водными растворами щелочей.



2. Кислый или водный гидролиз фосфидов:



Химические свойства фосфина

I. Кислотно-основные свойства:

Будучи малорастворимым в воде, фосфин образует с ней неустойчивый гидрат, который проявляет очень слабые основные свойства:

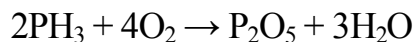


Соли фосфония фосфин образует только с наиболее сильными кислотами:

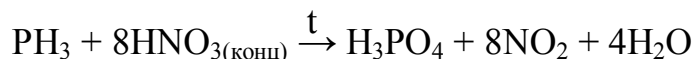


II. Окислительно-восстановительные свойства.

1. Как и азот в аммиаке NH_3 , фосфор в молекуле фосфина PH_3 имеет низшую степень окисления -3 . Однако для фосфора эта степень окисления менее устойчива, чем для азота, поэтому фосфин проявляет более ярко выраженные восстановительные свойства, чем аммиак. Так, фосфин при температуре около 150°C самовоспламеняется на воздухе:



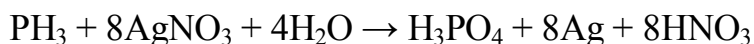
2. Фосфин окисляется многими сильными окислителями всегда до фосфорной кислоты:



В отличие аммиака фосфин не образует солей с хлорноватистой и хлористой и хлорноватой кислотами, а окисляется ими до фосфорной кислоты:



3. Фосфин восстанавливает соли некоторых малоактивных металлов до свободных металлов:



Практического значения фосфин не имеет.

Оксиды фосфора

В соединениях с кислородом (более электроотрицательным элементом, чем фосфор) фосфор проявляет положительные степени окисления. Следует отметить, что строению молекул оксида фосфора (III) и (V) отвечают, соответственно, формулы P_4O_6 и P_4O_{10} , хотя для простоты их часто записывают как P_2O_3 и P_2O_5 . Дело в том, что в молекуле оксида фосфор стремится сохранить энергетически выгодную структуру пирамиды (тетраэдра), свойственную молекуле P_4 . Поэтому молекулы оксидов имеют сложное пространственное строение.

Оксид фосфора (III)

Оксид фосфора (III) – P_2O_3 (P_4O_6) – в нормальных условиях представляет собой белую, похожую на воск кристаллическую массу ($T_{\text{пл}} = 23,8^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 175^\circ\text{C}$), хорошо растворимую в органических растворителях. Он очень ядовит и неустойчив.

Получение оксида фосфора (V)

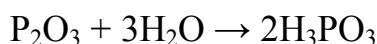
Оксид фосфора (III) получают при горении фосфора в недостатке кислорода:



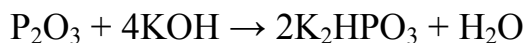
Химические свойства P_2O_3

I. Кислотно-основные свойства. P_2O_3 проявляет свойства кислотного оксида.

1. Взаимодействие с водой с образованием фосфористой кислоты,



2. Со щелочами P_2O_3 реагирует с образованием солей *фосфитов*:

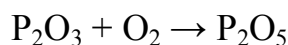


фосфит калия

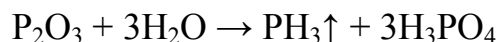
II. Окислительно-восстановительные свойства.

Поскольку фосфор в этом оксиде проявляет промежуточную степень окисления, то он принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, проявляя окислительно-восстановительную двойственность:

1. Окисляется кислородом до оксида фосфора (V):



2. С другой стороны подвергается диспропорционированию в водном растворе при нагревании:



Оксид фосфора (V)

Оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид P_2O_5 при обычных условиях это белое кристаллическое вещество, рыхлое до пушистости (похожее на снег) и очень гигроскопичное. При нагревании возгоняется ($T_{\text{субл}} = 359\text{ }^\circ\text{C}$).

Получение оксида фосфора (V)

Оксид фосфора (III) получают при горении фосфора в избытке кислорода:



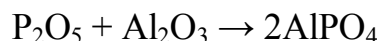
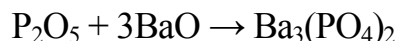
Химические свойства P_2O_5

I. Кислотно-основные свойства. По своему характеру P_2O_5 является типичным кислотным оксидом.

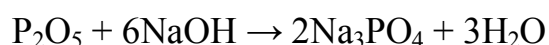
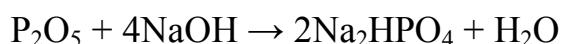
1. При взаимодействии с водой в зависимости от условий образует орто-, мета- и дифосфорную кислоту.



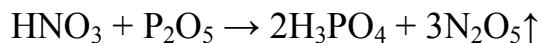
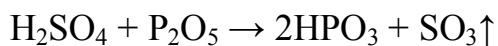
2. Взаимодействие основными и амфотерными оксидами:



3. Взаимодействие с основаниями с образованием кислых и средних солей фосфорной кислоты:



4. На способность P_2O_5 энергично поглощать пары воды из воздуха основано его применение в качестве эффективного водоотнимающего средства:



и осушителя для газов в лабораторных условиях.

• Хотя в P_2O_5 фосфор имеет высшую степень окисления +5, оксид фосфора (V) не проявляет сколько-нибудь выраженных окислительных свойств, так как эта степень окисления для фосфора очень устойчива.

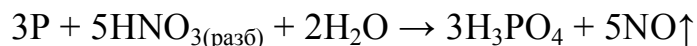
Кислоты фосфора

Ортофосфорная кислота

Фосфорная (ортофосфорная) кислота H_3PO_4 – бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся на воздухе при температуре 42 °С, очень хорошо растворимое в воде. С водой фосфорная кислота смешивается в любых соотношениях. Она не ядовита (входит в состав прохладительных напитков).

Получение фосфорной кислоты

1. В лаборатории H_3PO_4 получают окислением фосфора разбавленной азотной кислотой:



2. В промышленности H_3PO_4 получают экстракционным методом, обрабатывая природные фосфаты серной кислотой:



3. Термический метод. Основан на восстановлении природных фосфатов до свободного фосфора, который затем сжигают и образующийся при этом P_2O_5 растворяют в воде. Процесс проводят в три стадии:

- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C} \rightarrow 3\text{CaSiO}_3 + 2\text{P} + 5\text{CO}$
- $4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$
- $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$

Химические свойства фосфорной кислоты

Фосфорная кислота является трехосновной кислотой средней силы. Так, например, при нейтрализации фосфорной кислоты едким натром в зависимости от молярного соотношения кислоты и щелочи могут образовываться кислые и средние соли:

- $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ фосфат натрия
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ гидрофосфат натрия
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ дигидрофосфат натрия

Фосфорная кислота обладает всеми общими свойствами кислот, однако она значительно слабее таких кислородсодержащих кислот, как серная или азотная.

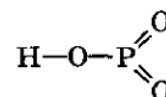
- В отличие от других неорганических кислот с максимальной степенью окисления центрального атома кислот фосфорная кислота не обладает также сколько-нибудь значительными окислительными свойствами (устойчивость степени окисления +5 у фосфора!)

Применение фосфорной кислоты

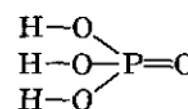
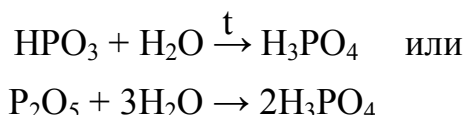
- Производства удобрений.
- Изготовление реактивов, многих органических веществ, для получения катализаторов.
- Создания защитных покрытий на металлах.
- В фармацевтической промышленности.

Мета- и дифосфорные кислоты

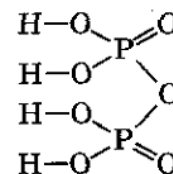
Взаимодействие P_2O_5 с водой – это многостадийный процесс, на первой стадии которого образуется метафосфорная кислота HPO_3 :



При кипячении водного раствора HPO_3 образуется ортофосфорная кислота H_3PO_4 :



При нагревании H_3PO_4 до $\sim 200^\circ C$ происходит отщепление от нее молекулы воды с образованием пиродифосфорной кислоты $H_4P_2O_7$:



Наибольшее практическое значение из этих фосфорных кислот имеет ортофосфорная кислота, это самая устойчивая из всех кислот, содержащих P(V).

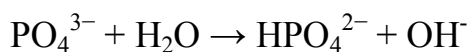
Соли фосфорной кислоты

Как трехосновная кислота H_3PO_4 образует три ряда солей: средние (нормальные) соли – *фосфаты*, кислые соли – *гидрофосфаты* и *дигидрофосфаты*. Все эти соли проявляют типичные свойства солей.

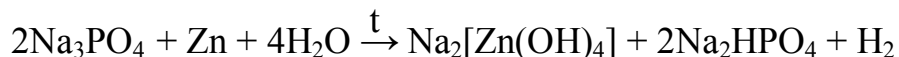
Большинство средних солей – фосфатов – нерастворимо в воде. Исключением являются лишь фосфаты щелочных металлов и аммония.

Многие же кислые соли фосфорной кислоты хорошо растворяются в воде, причем наиболее растворимыми являются дигидрофосфаты.

Средние фосфаты в водном растворе подвергаются сильному гидролизу по аниону:



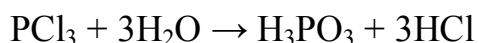
Среда настолько щелочная, что это обеспечивает при нагревании до кипения частичное растворение металлов, способных переходить в состав аниона:



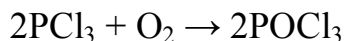
Галогениды фосфора

Галогениды фосфора – полярные бинарные соединения с ковалентной полярной связью.

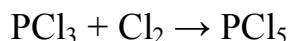
Хлорид фосфора (III) PCl_3 – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, которая энергично взаимодействует с водой с образованием фосфористой кислоты (т.е. является ее хлорангидридом):



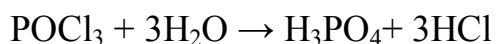
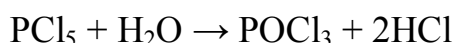
Трихлорид фосфора способен также вступать в реакции окисления



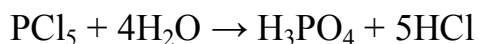
Хлорид фосфора (V) PCl_5 – бесцветные кристаллы хлорангидрида фосфорной кислоты, образуются в избытке Cl_2 :



Пентахлорид фосфора гидролизуеться с образованием хлорокиси фосфора, которая затем при взаимодействии с водой дает фосфорную кислоту:



Суммарное уравнение взаимодействия пентахлорида фосфора с водой:



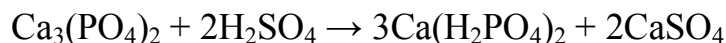
Три- и пентахлорид фосфора широко используют в органическом синтезе в качестве хлорирующих агентов.

14.3. Фосфорные удобрения

Фосфор, как и азот, является одним из тех элементов, который необходим для питания растений. Поэтому наряду с азотными в сельском хозяйстве широко используются фосфорные удобрения. В качестве удобрения можно использовать лишь водорастворимые соединения. В связи с этим основная задача при производстве фосфорных удобрений – превращение

нерастворимого фосфата кальция (основа фосфоритов и апатитов) в растворимые кислые фосфаты.

Важнейшее фосфорное минеральное удобрение – суперфосфат (или простой суперфосфат), который получают обработкой природных фосфоритов серной кислотой:



Образующаяся смесь содержит дигидрофосфат кальция, который хорошо растворим в воде, и сульфат кальция, являющийся бесполезным «балластом».

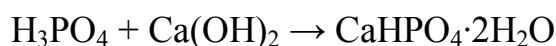
Для получения двойного суперфосфата из природного фосфорита выделяют сначала фосфорную кислоту по реакции:



Затем полученной кислотой обрабатывают новую порцию фосфорита:



Иногда фосфорную кислоту нейтрализуют гидроксидом кальция, при этом получается так называемый преципитат, который тоже является хорошим удобрением:



Преципитат плохо растворяется в воде, но достаточно хорошо растворим при его внесении в кислые почвы.

В последнее время широкое распространение получили сложные (смешанные, комплексные, комбинированные) удобрения, содержащие несколько необходимых растениям элементов.

Важнейшим из них является аммофос, который содержит азот и фосфор и образуется при взаимодействии аммиака и фосфорной кислоты:



Таким образом, аммофос представляет собой смесь гидро- и дигидрофосфата аммония.

Смесь аммофоса с калийной селитрой KNO_3 называется аммофоской. Это удобрение содержит все наиболее необходимые растениям питательные элементы – азот, фосфор и калий.

