

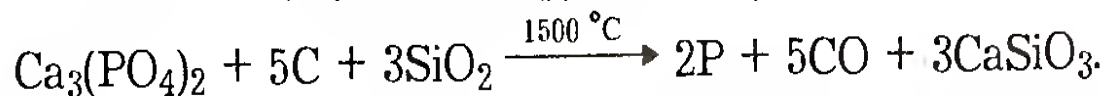
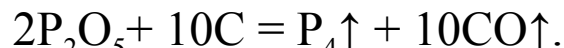
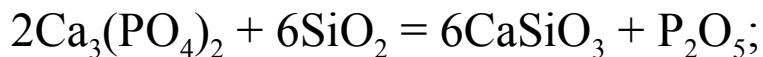
Фосфор

Фосфор ($3s^23p^33d^0$) за числом електронів у зовнішньому електронному шарі атома є аналогом Нітрогену, однак наявність вільних d -орбіталей у зовнішньому електронному шарі його атома спричинює відмінність властивостей сполук Фосфору від властивостей сполук Нітрогену.

У молекулі P_4 зв'язок $P - P$ не дуже міцний, тому, на відміну від азоту, білий фосфор поводить себе як активний неметал вже за звичайних умов. Інші модифікації Фосфору виявляють високу реакційну здатність у разі нагрівання.

Добування фосфору.

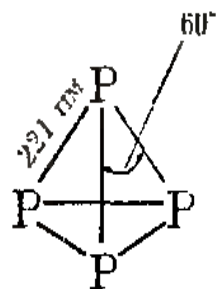
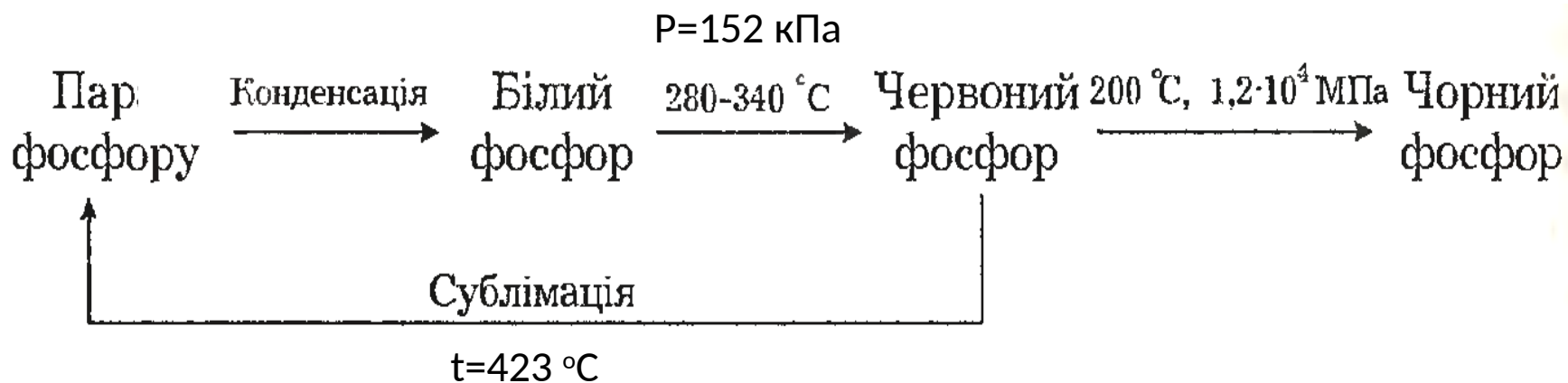
Фосфор добувають з фосфоритів. Для цього подрібнений фосфорит змішують з піском і коксом, суміш нагрівають в електропечах до $1400-1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ без доступу повітря. У цьому разі відбуваються такі реакції:



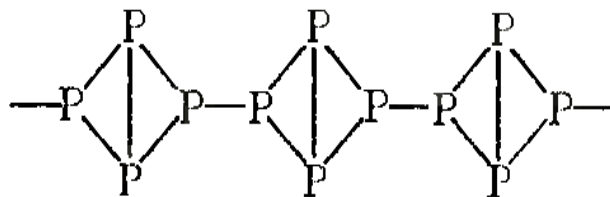
Фосфор, що утворюється внаслідок реакції, переходить у пару, яка конденсується у приймачі під водою.

Фізичні властивості.

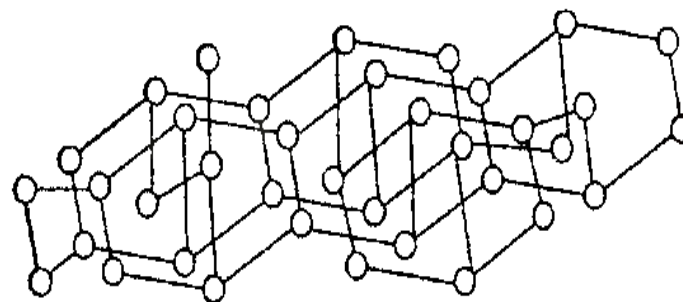
Відомо кілька алотропних видозмін Фосфору.



а



б



в



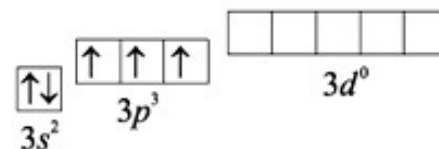
Алотропи Фосфору	Ознаки для порівняння	Білий фосфор	Червоний фосфор	Чорний фосфор
Колір		білий	від коричневого до фіолетового	сіро-чорний
Запах		часнику	без запаху	
Твердість		схожий на віск	твердий	відносно м'який
Характер алотропа		неметалічний		металічний
Температура плавлення		44 °C	плавиться лише під тиском, за температури > 280 °C переходить у пару білого фосфору	
Розчинність		мало в H ₂ O, добре в CS ₂	нерозчинні	
Реакційна здатність		висока	низька	середня
Люмінесценція		зеленкувате світіння	—	—
Кристалічні ґратки		молекулярні P ₄	атомні	атомні

Хімічні властивості

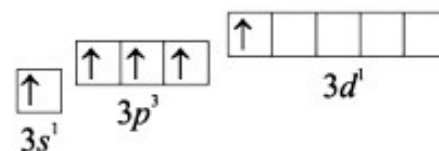
Для Фосфору характерні такі ступені окиснення:

-3,	фосфін PH_3
0	P_4
+1	гіпофосфіт натрію NaH_2PO_2 ,
+3	фосфітна кислота H_3PO_3 ,
+5	фосфатна кислота H_3PO_4 .

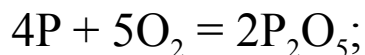
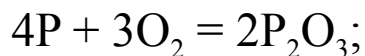
P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$. Валентність III;
ступені окислення
 $+3 (\text{P}_2\text{O}_3)$, $-3 (\text{PH}_3)$



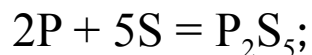
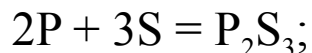
P*: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$. Валентність V;
ступень окислення
 $+5 (\text{H}_3\text{PO}_4)$



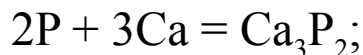
Фосфор активно реагує з галогенами, киснем, сіркою. При недостатчі кисню утворюються сполуки фосфору(III), при надлишку - сполуки фосфору (V):



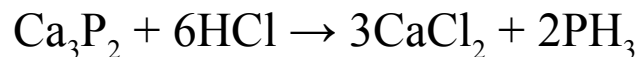
З сіркою фосфор взаємодіє при нагріванні. Ця реакція сильно екзотермічна, і нагрівання потрібне тільки для її початку.



При нагріванні фосфор взаємодіє з металами, утворюючи фосфіди, які за властивостями нагадують гідриди.



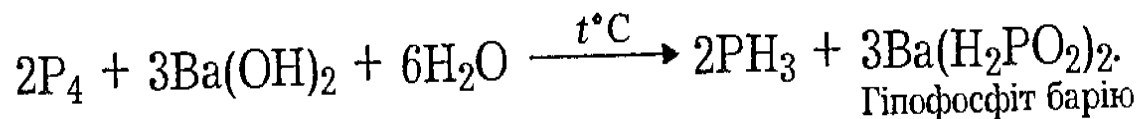
Фосфіди активних металів розкладаються водою і кислотами не окисниками з утворенням фосфіну PH_3 .



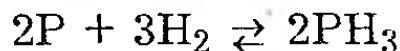
Фосфор розчиняється в нітратній кислоті:



У розчинах лугів під час нагрівання фосфор диспропорціює:



З воднем фосфор практично не реагує. Процес



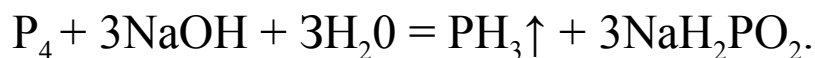
відбувається надзвичайно повільно. За температури 350°C та тиску $20,3\text{ МПа}$ вихід продукту становить 2% , а стан рівноваги за таких умов встановлюється лише через 6 діб , тому водневі сполуки фосфору добувають непрямими способами

Фосфін.

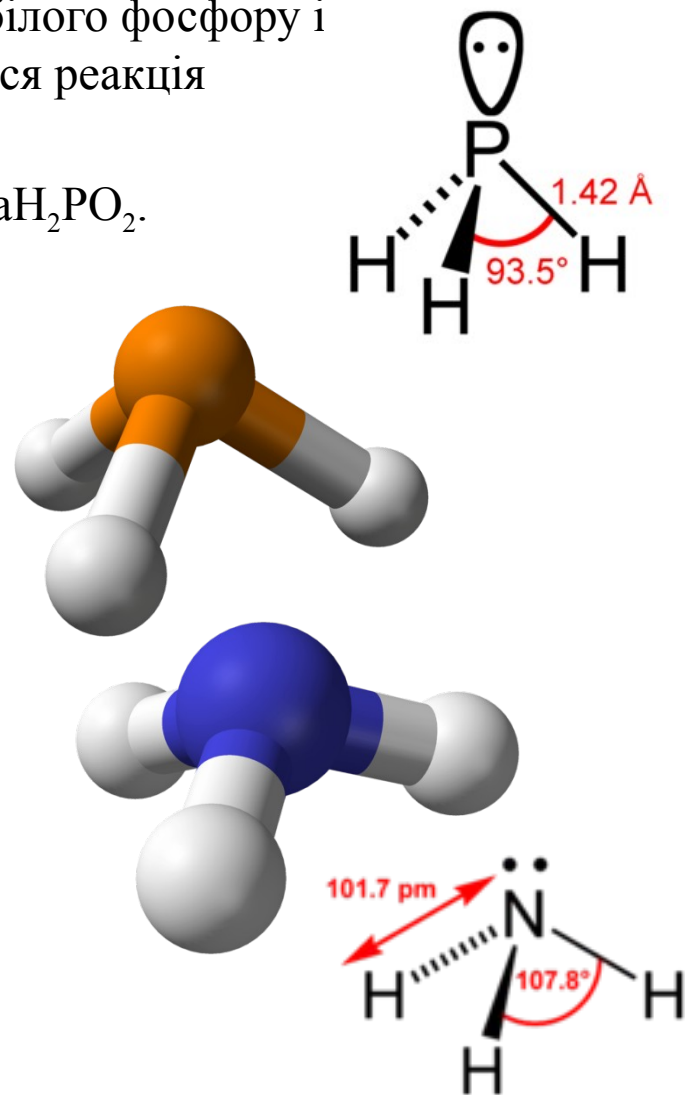
Газоподібний фосфороводень (фосфін) добувають гідролізом фосфіду кальцію:



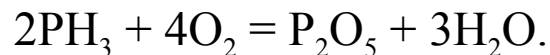
Фосфін утворюється також під час нагрівання суміші білого фосфору і концентрованого розчину лугу, у цьому разі відбувається реакція диспропорціонування:



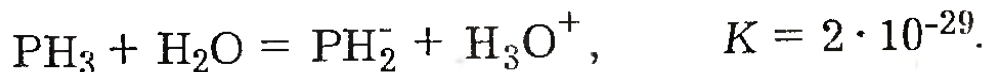
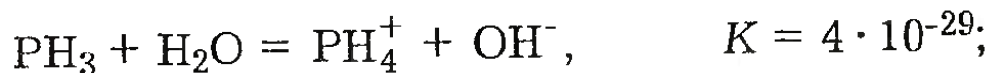
- ❖ Фосфін – газ із запахом гнилої риби.
- ❖ PH_3 дуже отруйний.
- ❖ Молекула PH_3 полярна, оскільки вона має форму трикутної піраміди з атомом Фосфору у вершині; довжина зв'язків $d(\text{P} - \text{H}) = 0,142 \text{ нм}$, а валентні кути $\text{H}-\text{P}-\text{H} = 93,5^\circ$ тобто значно менші ніж в молекулі аміаку (107°).
- ❖ Неподілена пара електронів атома фосфору в молекулі фосфіну розташована на s-орбіталі, що значно утруднює утворення донорно-акцепторних зв'язків (s орбіталь екранована p- і d-орбіталами).



Фосфін – енергійний відновник. На повітрі він займається за температури 150 °C з повним окисненням:



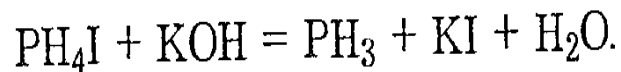
Основні властивості фосфіну виражені слабкіше, ніж аміаку, він гірше розчиняється у воді і, на відміну від NH_3 , не взаємодіє з нею. Ступінь дисоціації фосфіну надзвичайно низький:



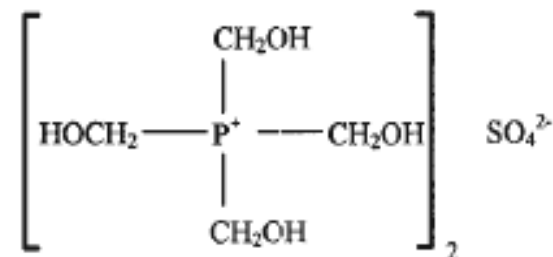
З сильними кислотами PH_3 утворює солі фосфонію, аналогічні солям амонію, але значно менш стійкі:



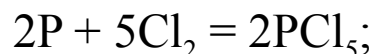
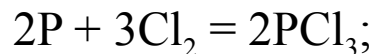
У разі підвищення температури під дією розчинів лугів солі фосфонію енергійно розкладаються:



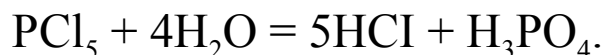
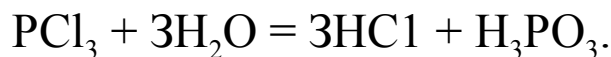
Набагато стійкіші похідні солей фосфонію, наприклад, тетрагідроксиметил-фосфонію сульфат



Взаємодія з галогенами. З галогенами фосфор сполучається безпосередньо з виділенням великої кількості теплоти з утворенням галоген-ангідридів кислот. За надлишку фосфору утворюється сполука PG_3 , за надлишку галогенів — PG_5 .

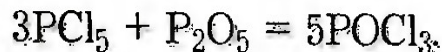


Під час взаємодії з водою повністю гідролізують з утворенням кислот:



У разі обробки PCl_5 невеликою кількістю води утворюється оксохлорид фосфору:

Отримати оксохлорид фосфору(V) можна також за реакцією



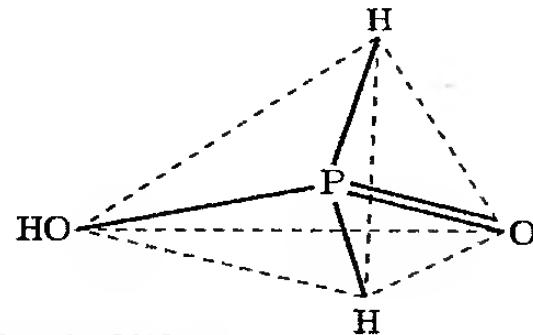
PCl_5 і PCl_3 застосовуються в органічному синтезі.

Оксигеновмісні сполуки фосфору.

Фосфор має дуже високу спорідненість до Оксигену. Сполучаючись з киснем, фосфор утворює оксид фосфору(III) P_2O_3 й оксид фосфору(V) P_2O_5 .

Сполуки фосфору (+1).

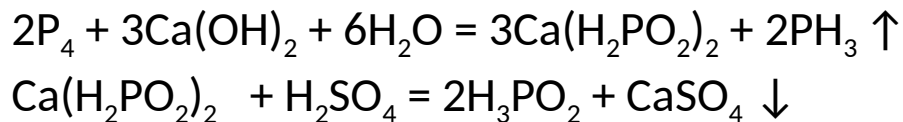
Фосфорнуватиста (гіпофосфітна) кислота H_3PO_2 – одноосновна, атом фосфору перебуває в стані sp^3 -гібридизації.



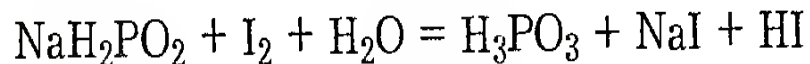
Як видно з будови її молекули, це одноосновна кислота, оскільки тільки один атом водню, який входить в ОН-групу, заміщується на метал. Фосфорнуватиста кислота є досить сильною:

$$K_D = 10^{-1}.$$

Промисловий спосіб отримання гіпофосфітної кислоти включає взаємодію білого фосфору та розчину гідроксиду кальцію, доведеного до кипіння, з подальшою обробкою сульфатною кислотою з утворенням малорозчинного сульфату кальцію:

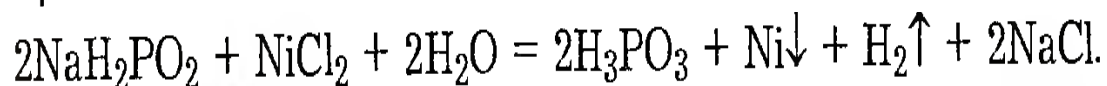


Фосфорнуватиста кислота та її солі – сильні відновники, наприклад,



Гіпофосфіт натрію NaH_2PO_2 використовують у техніці для хімічної металізації.

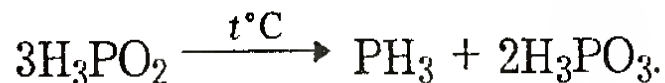
Причому металеві покриття можна наносити як на металеві, так і не на металеві поверхні, наприклад реакція нікелювання:



Гіпофосфітна кислота та її солі здатні виявляти також слабкі окислювальні властивості. Так вони відновлюються атомарним воднем, що виділяється під час взаємодії цинку і соляної кислоти:



У разі нагрівання можливе диспропорціювання за схемою:

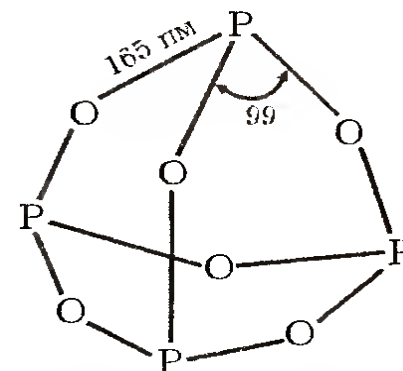


Сполуки фосфору (+3).

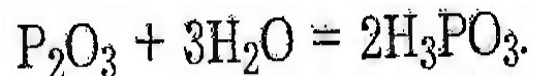
Оксид фосфору (III) P_2O_3 , або ангідрид фосфітної (фосфористої) кислоти, утворюється в разі повільного окиснення фосфору, або внаслідок горіння фосфору на умов нестачі кисню.

Реакція окиснення призводить до утворення димеру (рис.) або полімеру $(\text{P}_2\text{O}_3)_n$.

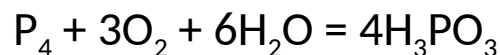
За молекулярною масою оксид фосфору (III) відповідає формулі P_4O_6 .



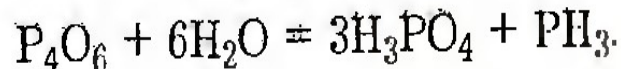
Під час взаємодії P_2O_3 з холодною водою утворюється фосфітна (фосфориста) кислота H_3PO_3 , яка у чистому вигляді є безбарвною кристалічною речовиною.



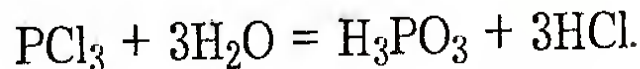
Фосфітну кислоту вперше синтезував у 1777 році французький науковець Жорж-Луї Лесаж — у складі суміші оксокислот фосфору при окисненні білого фосфору вологим повітрям:



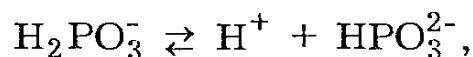
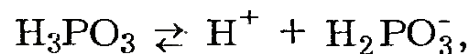
Взаємодія з гарячою водою відбувається за рівнянням:



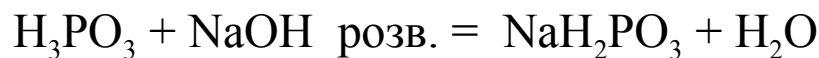
Фосфористу кислоту легко добувати гідролізом хлориду фосфору



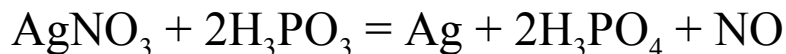
У розчині H_3PO_3 дисоціює як двохосновна кислота середньої сили ($K_{D1} = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_{D2} = 3 \cdot 10^{-7}$).



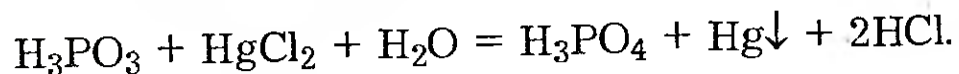
При взаємодії кислоти із розведеними лугами утворюються переважно монозаміщені солі, а з концентрованими — двозаміщені:



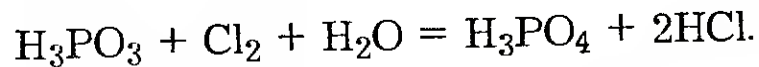
Всі оксигеновмісні сполуки фосфору(III) мають сильні відновні властивості.



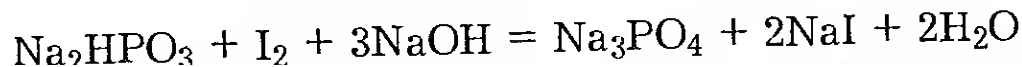
Сполуки фосфору(III) здатні відновлювати малоактивні метали з розчинів їхніх солей, наприклад:



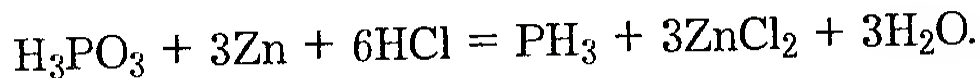
Вони легко окиснюються хлорною водою:



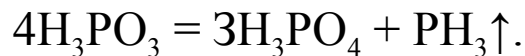
У лужному середовищі відновна активність фосфітів зростає:



Слабкі окиснювальні властивості фосфористої кислоти виявляються в разі її відновлення атомарним воднем, що виділяється внаслідок перебігу реакції між цинком і соляною кислотою:

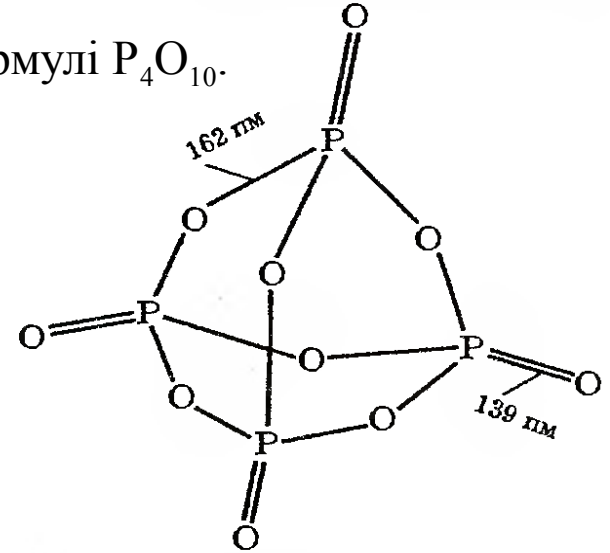


Під час нагрівання H_3PO_3 диспропорціонує:

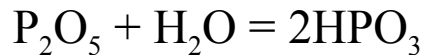


Сполуки фосфору (+5).

- ❖ Оксид фосфору (V) P_2O_5 , або ангідрид фосфатної кислоти – це біла снігоподібна маса, що утворюється під час горіння фосфору на повітрі або у кисні.
- ❖ Молекулярна маса оксиду фосфору(V) відповідає формулі P_4O_{10} .



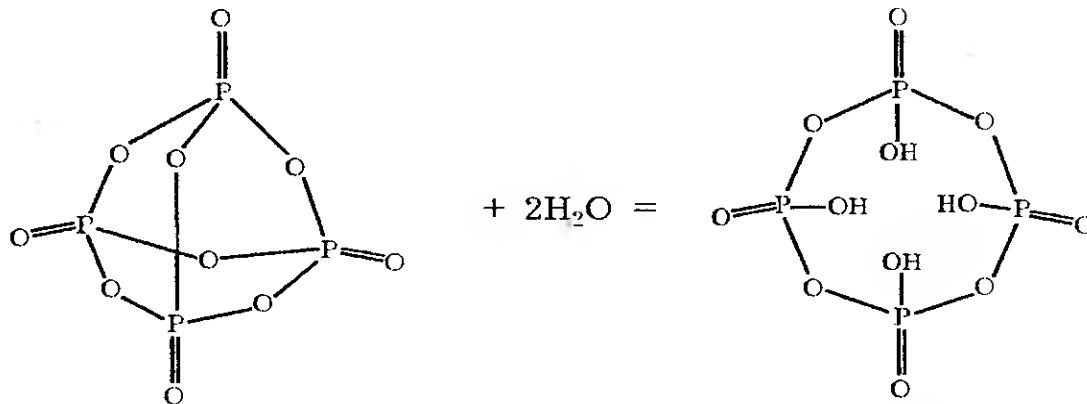
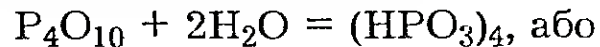
- ❖ Оксид фосфору (V) сильний водовідбірний засіб, притягуючи вологу, він перетворюється на розпливчасту масу метафосфатної кислоти.



Проявляє кислотні властивості. Використовують для виробництва фосфатної кислоти.

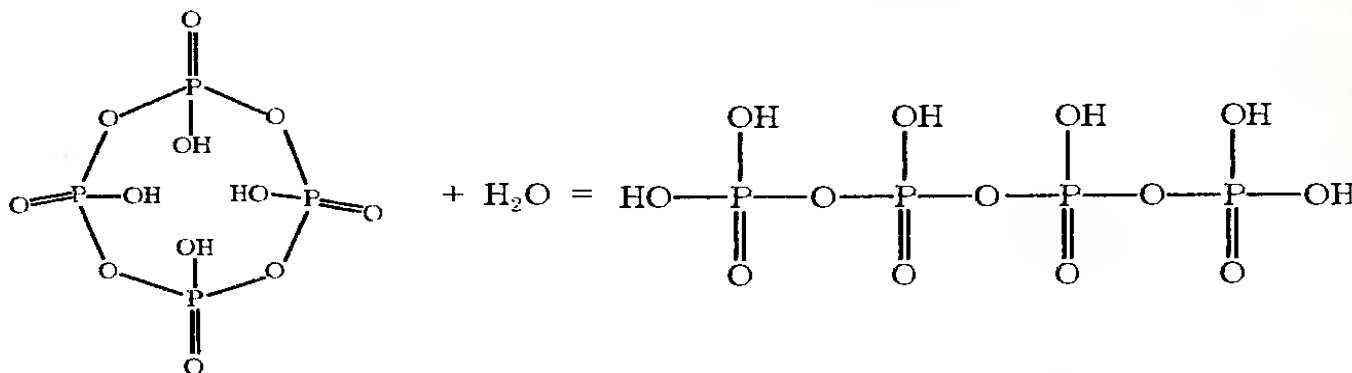
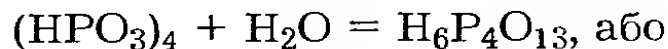
При взаємодії з водою утворює 3 кислоти: метафосфатну, пірофосфатну і ортофосфатну.

Наприклад тетрамета фосфатна кислота утворюється за рівнянням:



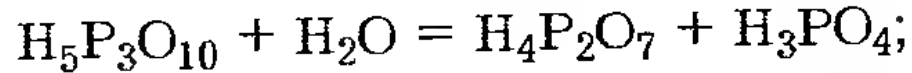
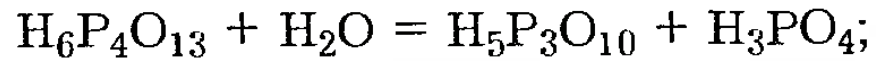
Тетраметафосфорна
кислота

Внаслідок подальшої гідратації цикл розривається й утворюється *тетраполіфосфорна кислота*, що має ланцюгову структуру:

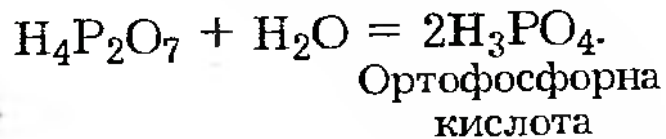


Тетраполіфосфорна кислота

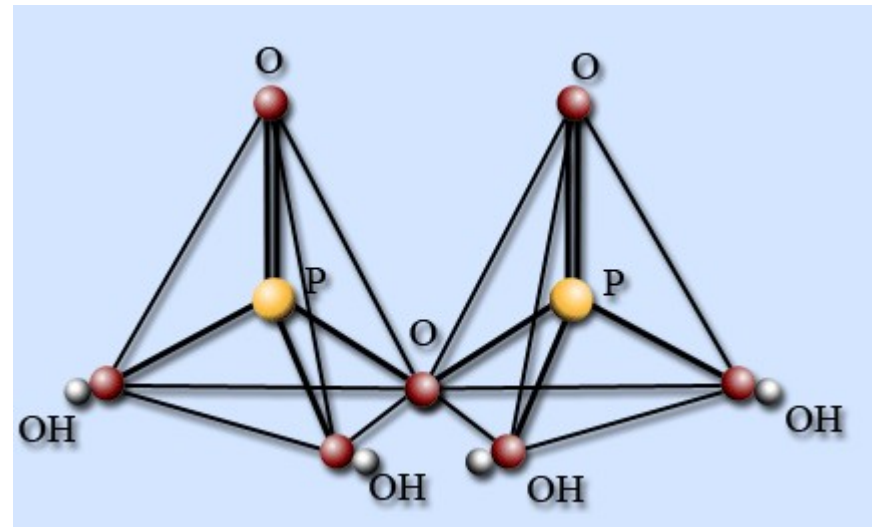
Далі процес гідратації супроводжується поступовим відщепленням молекул H_3PO_4 й утворенням суміші поліфосфорних кислот:



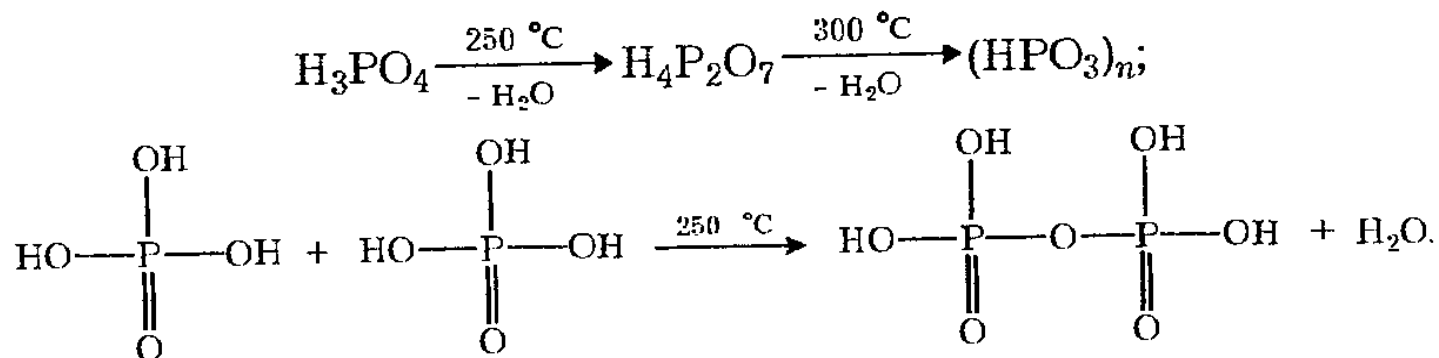
пірофосфатна кислота



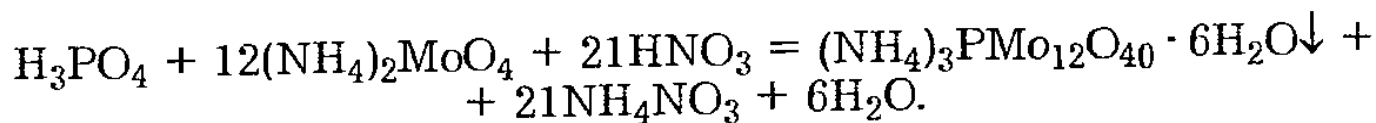
Отже в розведених розчинах існує ортофосфорна кислота.



У разі термічної дегідратації ортофосфорної кислоти в умовах нагрівання відбувається зворотний процес, який можна подати схемою

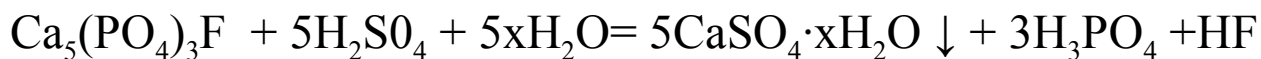


Кислоти фосфору можна розрізняти за реакціями їх взаємодії з нітратом срібла AgNO_3 , оскільки Ag_3PO_4 —осад жовтого кольору, а $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та AgPO_3 —білого. Характерним реагентом на ортофосфат-іон PO_4^{3-} є молібдат амонію, який утворює яскраво-жовтий осад *фосфомолібдату амонію* —с олі гетерополікислоти фосфору:



Фосфатні кислоти.

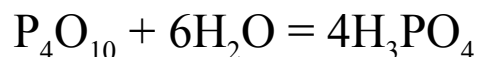
З усіх фосфатних кислот найбільше значення має *ортофосфатна*, яку часто називають просто фосфатною. Це тверда речовина з температурою плавлення 42 °С. Великі кількості H_3PO_4 добувають **екстракційним чи термічним методом**. Екстракційний спосіб полягає у взаємодії природних фосфатів із сірчаною кислотою за температури 60-80 °С. Як основна сировина застосовується апатит,



Фосфатну кислоту відокремлюють фільтруванням від твердого осаду і концентрують випарюванням води.

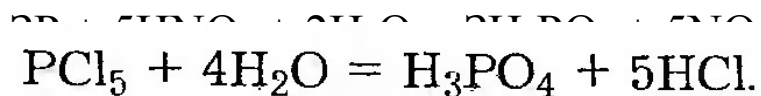
Концентрація кінцевого розчину кислоти варіюється у межах 28-31% P_2O_5 .

За термічним методом природні фосфати відновлюють в електричних печах за температури 1500-1600°С за наявності піску до елементарного фосфору, який потім спалюють до фосфорного ангідриду P_2O_5 , який з водою утворює фосфатну кислоту.



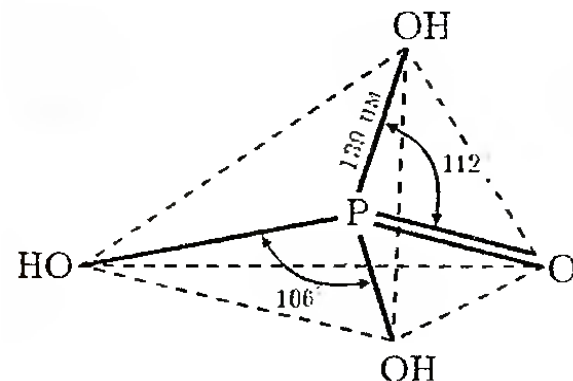
До недоліків цього способу відносять порівняно невисоку концентрацію розчину кислоти і відносно великі втрати оксиду (до 4-6%).

В лабораторних умовах фосфатну кислоту можна добувати окисненням фосфору розчином 30% нітратної кислоти



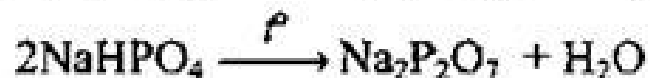
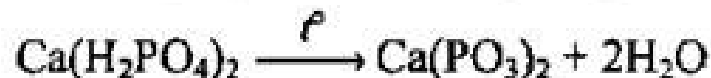
Ортофосфатна кислота може викристалізуватися у вигляді безбарвних ромбічних призм. Довжина зв'язків $d(P=O) = 0,152 \text{ нм}$, а $d(P-OH) = 0,157 \text{ нм}$; валентні кути $O=P-OH = 112^\circ$, а $HO-P-OH = 106^\circ$.

Ці довжини зв'язків і величина валентних кутів стають однаковими під час утворення ортофосфат-іона PO_4^{3-} , який має форму правильного тетраедра з довжиною зв'язку $d(P-O) = 0,154 \text{ нм}$.

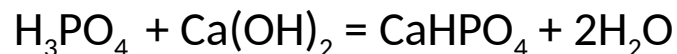
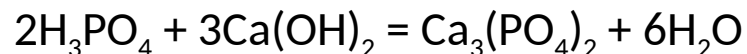
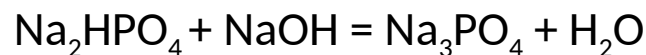
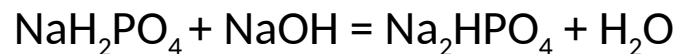
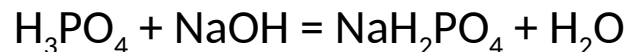


H_3PO_4 не отруйна, утворює одно-, дво- і тризаміщені солі. Середні солі цієї кислоти називаються фосфатами, кислі – гідрогенфосфатами і дигідрогенфосфатами. Дигідрогенфосфати добре розчиняються у воді, а більшість фосфатів і гідрогенфосфатів – погано, за винятком солей лужних металів та амонію.

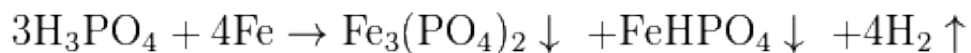
Середні солі термічно стійкі, а кислі при нагріванні розкладаються з утворенням солей метафосфатної або пірофосфатної кислот:



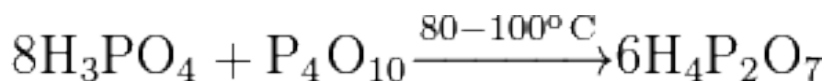
Проявляючи кислотні властивості, ортофосфатна кислота реагує з гідроксидами (ступінчасто):



- ❖ Розчини фосфатів лужних металів внаслідок гідролізу за катіоном набувають лужної реакції, $\text{pH} = 12,1$.
 - ❖ В розчині гідрофосфату Na_2HPO_4 переважає процес гідролізу за катіоном, розчин має лужну реакцію, $\text{pH} = 8,9$.
 - ❖ В розчині дігідрофосфату NaH_2PO_4 переважає дисоціація кислотного залишку, розчин має кислу реакцію, $\text{pH} = 4,6$
- Взаємодіє з активними металами із виділенням водню



При взаємодії з оксидом фосфору (V), сполука концентрується із утворенням пірофосфатної кислоти:

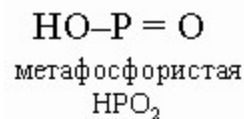
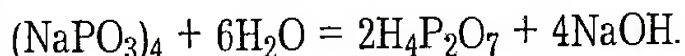


Під час нагрівання до 225 °С ортофосфатна кислота частково втрачає воду і переходить у пірофосфатну кислоту:

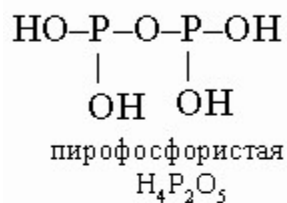


Фосфати у водних розчинах гідролізують.

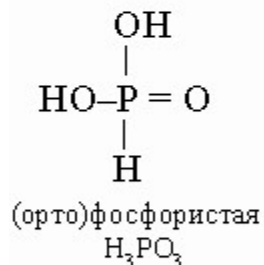
Мета- і полі фосфати, як солі більш сильних кислот гідролізують слабкіше і менше, ніж ортофосфати. Їх гідроліз супроводжується розімкненням циклу, або розриванням ланцюга:



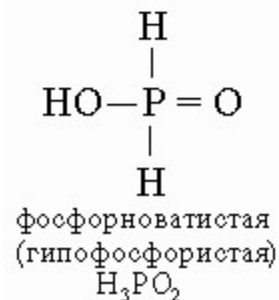
метафосфітна



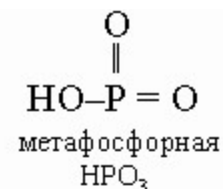
пірофосфітна



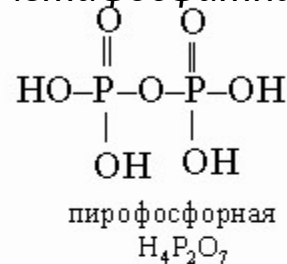
ортофосфітна



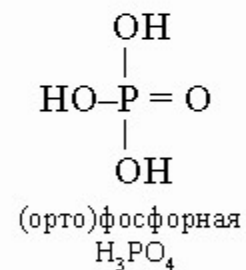
гіпофосфітна



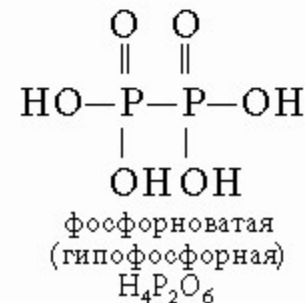
метафосфатна



пірофосфатна



ортофосфатна



гіпофосфатна

Пірофосфатна кислота – це безбарвні кристали з температурою плавлення 61 °С.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ добре розчиняється у воді, вона сильніша, ніж H_3PO_4 .

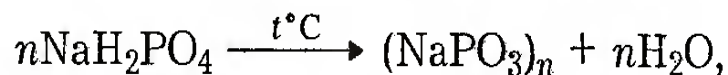
Для $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ відомі кислі ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) і середні ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) солі.

Кислі солі пірофосфатної кислоти розчиняються у воді, середні – малорозчинні.

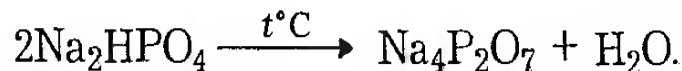
Поліметафосфатні кислоти $(\text{HPO}_3)_n$ де $n > 3$, циклічні.

- ❖ Ці кислоти подібні до скла, добре розчиняються у воді, належать до кислот середньої сили.
- ❖ Поліметафосфатні кислоти отруйні, їхні солі називаються метафосфатами.
- ❖ Всі поліфосфатні кислоти та їхні солі під дією води та внаслідок нагрівання здатні переходити в ортофосфатну кислоту або в ортофосфати.

Солі полімерних фосфорних кислот добувають нагріванням кислих солей ортофосфорної кислоти. При цьому дигідрофосфати з виділенням води переходять у метафосфати:



а гідрофосфати — у пірофосфати:



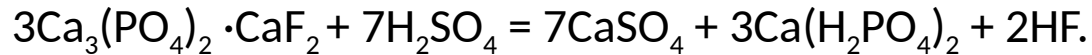
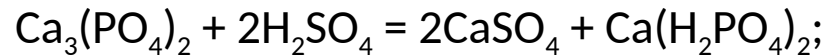
Застосування фосфору та сполук фосфору

Фосфор як проста речовина застосовується для добування P_2O_5 та H_3PO_4 , у сірниковому виробництві, в органічному синтезі, P_2O_5 — найефективніший водовідбирний засіб.

Найбільша кількість сполук Фосфору йде на виробництво мінеральних добрив. Фосфорити й апатити – природні сполуки Фосфору – не розчиняються у воді і тому погано засвоюються рослинами. Хімічна промисловість виробляє розчинні фосфорні добрива – суперфосфат, подвійний суперфосфат, преципітат.

Простий суперфосфат

Суміш $CaSO_4$ з $Ca(H_2PO_4)_2$ називається суперфосфатом. Простий суперфосфат виготовляють нагріванням суміші дрібно розмеленого фосфориту чи апатиту з сульфатною кислотою:



Дігідрогенфосфат кальцію розчиняється у воді і тому легко засвоюється рослинами.

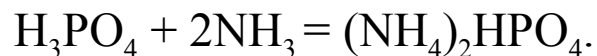
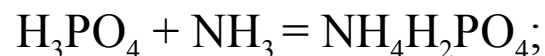
Подвійний суперфосфат, на відміну від простого суперфосфату, не містить у своєму складі баласту – сульфату кальцію, його добувають за реакціями:



Преципітат – це мінеральне добриво, до складу якого входить гідрогенфосфат кальцію CaHPO_4 , що не розчиняється у воді, але розчиняється в кислотах ґрунту і тому засвоюється рослинами. Його застосовують на кислих ґрунтах.

Фосфоритне борошно – це розмелений фосфорит. Апатит для цього непридатний, оскільки він містить фторид кальцію, а всі фториди дуже шкідливі для рослин. Фосфоритне борошно не розчинне у воді, тому воно придатна для використання тільки на кислих ґрунтах або в суміші з кислими добривами, такими як $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ефективнішими є добрива, що містять у своєму складі не тільки Фосфор, а й Нітроген, це так звані складні добрива. До них належать **амофоси**, які добувають нейтралізацією фосфатної кислоти аміаком:



Одержують також ряд добрив, що містять в невеликих кількостях такі елементи як цинк, манган, купрум, молібден. Вони називаються **мікродобривами**.

Фосфати, поліфосфати лужних металів входять до складу мийних засобів. Поліфосфати використовуються як інгібітори корозії.

Дифосфати є складовою частиною електролітів, що використовуються для нанесення гальванічних покриттів.