**Фосфор та елементи 5А групи**

Всі інші елементи V А групи за кімнатної температури – тверді речовини, мають декілька алотропних модифікацій.



|  |  |
| --- | --- |
| https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_22.jpg | Білий фосфор – м'яка кристалічна речовина, схожа на віск з неприємним часниковим запахом. Білий фосфор – дуже отруйний, хімічно активний, легко самозаймається на повітрі, тому його зберігають під шаром води, в якій він практично не розчиняється. Добре розчиняється у сірковуглеці СS2 (якщо цим розчином зробити напис на стіні або змочити гніт свічки, то через деякий час, завдяки випаровуванню сірковуглецю, невидимий напис на стіні стане видимим, а свічка самозайметься). Білий фосфор має молекулярну гратку, у вузлах якої знаходяться тетраедричні молекули Р4. Білий фосфор – сильна отрута, при нагріванні до 320оС без доступу повітря перетворюється у червоний фосфор. |
| https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_23.jpg | Червоний фосфор, на відміну від білого, не є отрутою, не розчиняється у сірковуглеці, не світиться у темряві. Червоний фосфор складається із угрупувань Р8 та Р9, пов'язаних містками з двох атомів фосфору. Червоний фосфор менш активний. |
| https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_24.jpg | Чорний фосфор – найбільш стійка модифікація, утворюється з білого за нагрівання до 220 оС та за дуже високого тиску (1200 атм.). За зовнішнім виглядом він нагадує графіт та є напівпровідником. |

У ряду від фосфору до бісмуту зростають координаційні числа, з'являється металевий блиск, зменшується крихкість та збільшується електропровідність.

Фосфор у промисловості одержують прожарюванням суміші подрібненого фосфориту або апатиту з піском та вугіллям у електричних печах за температури 15000С без доступу повітря:

Сa3(PO4)2 + 3SiO2 + 5C → 3CaSiO3 + 2P + 5CO↑.

Фосфор виділяється у вигляді пари, яка конденсується в приймачі під водою у вигляді білого фосфору.

Фосфін РH3 (прозорий газ із запахом гнилої риби), як правило, отримують за реакціями:

4P + 3NaOH + 3H2O → PH3↑ + 3NaH2PO2;

Ca3P2 + 5HCl → 3CaCl2 + 2PH3↑.

Для водневих сполук ЕН3  найбільш характерними є реакції взаємодії з водою, реакції окиснення та заміщення атома гідрогену

Реакційна здатність Р, більш висока, ніж азоту. Так, під час згорання на повітрі фосфор утворює фосфатний ангідрид P2O5 (за нестачі кисню – P4O6):

4P + 5O2 → 2P2O5 –  фосфор(V) оксид

Також інтенсивно перебігає реакція з галогенами:

3Ca + 2P → Ca3P2 – кальцій фосфід.

Взаємодія з кислотами та лугами наведена в таблиці:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Е | Кислота-неокисник | Кислота-окисник | Луг |
| N2 | Не реагує | Не реагує | Не реагує |
| Р | Не реагує | P+5HNO3(конц.)→  H3PO4+5NO2↑+H2O | 4Рбілий+3КОН+3H2O→РH3↑+3КН2РО2 |
| Аs | Не реагує | As+5HNO3(конц.)→  H3АsO4+5NO2↑+Н2О | 2As+6NаОН(розплав)→  2Nа3АsO3+3Н2↑ |
| Sb | 2Sb+12НСl(конц.)→2Н3[SbСl6]+  3Н2↑ | 2Sb+10HNO3(конц.)→  Sb2O5 Н2О+10NO2↑+4Н2О | Не реагує |
| Ві | Не реагує | Не реагує з HNO3(конц.), пасивація;  Bi+4HNO3(розб.)→Bi(NO3)3+NO↑+2H2O | Не реагує |

**Ступінь окиснення -3**

Фосфін утворює з повітрям вибухонебезпечні суміші, а при підпалюванні згорає з утворенням метафосфатної кислоти:

РH3 + 2O2 → НРО3 + H2O.

Фосфіди металів під дією води повністю гідролізують:

Mg3P2 + 6H2O → 3Mg(OH)2 + 2PH3↑.

Відновні властивості:

Атоми елементів у ЕН3 знаходяться у нижчому ступені окиснення, тому гідриди проявляють відновні властивості.

Фосфін утворює з повітрям вибухонебезпечні суміші, а при підпалюванні згорає з утворенням метафосфатної кислоти:

РH3 + 2O2 → НРО3 + H2O.

**Ступінь окиснення +3**

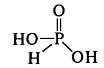
Процес окиснення фосфору необхідно суворо контролювати. Фосфор(ІІІ) оксид P2O3 (завдяки наявності неподіленої електронної пари існує у вигляді дімеру P4O6). P4O6 – біла пухка кристалічна речовина (Ткип. = 174оС, Тпл. = 24оС), утворюється при повільному окисненні фосфору при 50 оС та 90 мм.рт.ст.

В інтервалі температур 20-50оС він окиснюється киснем повітря (у присутності слідів фосфору – самодовільно):

Р4О6 + 2О2 → Р4О10,

цей процес супроводжується хемілюменісценцією та є причиною світіння білого фосфору.

З водою утворює триоксофосфатну(V) кислоту:



Р4О6 + 6Н2О → 4Н3РО3

Відповідно до структурної формули ця кислота є двохосновною:

Утворюється при взаємодії фосфор трихлориду з водою:

PCl3 + 3H2O → 3HCl + H3PO3.

У вільному стані H3PO3 – безбарвна кристалічна речовина, добре розчинна у воді та спирті. Є достатньо сильним відновником (більш сильний відновник, ніж азотиста кислота), відновлює метали з їхніх солей.

**Ступінь окиснення +5**

Фосфор(V) оксид – Р2О5 (фосфорний ангідрид) – білий пухкий порошок, що розпливається на повітрі. Гексагональна модифікація, яка утворюється при згоранні фосфору в надлишку кисню, побудована з молекул Р4О10. Енергійно взаємодіє з водою з утворенням складної суміші, що складається з метафосфатних кислот, які при кип'ятінні гідролізуються до  ортофосфатної кислоти. Реакція супроводжується сильним розігріванням:

                               Р2О5 + Н2О → 2Н3РО4.



Н3РО4 – ортофосфатна кислота – кислота середньої сили. Утворює середні солі фосфати, наприклад, Са3(РО4)2, кислі солі гідрофосфати – СаНРО4, та дигідрофосфати – Са(Н2РО4)2. Дигідрофосфати добре розчиняються у воді, а з гідрофосфатів та середніх фосфатів добре розчинними є лише солі лужних металів та амонію.

       Значну кількість Н3РО4, яка йде на виготовлення добрив, у промисловості добувають при переробці апатитів. Більш чисту кислоту, яка використовується для отримання харчових фосфатів, одержують розчиненням Р2О5 у гарячій воді. У лабораторії ортофосфатну кислоту можна отримати за реакцією:

                       Са3(РО4)2 + 3H2SO4 → 3CaSO4 + 2H3PO4

Фосфатна кислота, як і інші кислоти, реагує з гідроксидами, кислотами, основними оксидами та солями, наприклад:

               2H3PO4 + 3BaO → Ba3(PO4)2 + 3H2O;

               2H3PO4 + 3Ca(OH)2 → Ca3(PO4)2 + 6H2O;

               2H3PO4 + 3MgCO3 → Mg3(PO4)2 +3CO2 + 3H2O.

Фосфати – використовують як мінеральні добрива. Найважливішими є:

– простий суперфосфат СаSО4Са(Н2РО4)2, який отримують за реакцією:

Cа3(РО4)2 + 2H2SO4 → 2CаSО4 + Cа(H2РО4)2

– подвійний суперфосфат Са(Н2РО4)2:

Са3(РО4)2 + 4H3РO4 → 3Са(H2РО4)2;

– преципітат СаНРО4 (завдяки поганій розчинності у воді преципітат вносять переважно в кислі ґрунти):

Са(ОН)2 + H3РO4 → СаНРО4 + H2О.

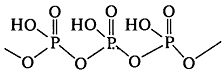
– амофоси – NH4Н2РО4, (NH4)2(НРО4)2 – одержують шляхом взаємодії фосфатної кислоти з аміаком.

– нітрофоска – потрійне добриво, що містить азот, фосфор та калій. Його отримують сплавленням гідрофосфату амонію, нітрату амонію та хлориду або сульфату калію.

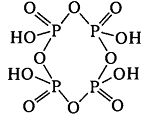


За підвищення концентрації Р4О10 в системі Р4О10 – H2O або під час нагрівання ортофосфатної кислоти утворюються поліфосфатні кислоти лінійної або циклічної будови. Найпростіший представник Н4Р2О7 – пірофосфатна кислота, яка є сильнішою за ортофосфатну. Її отримують дегідратацією ортофосфатної кислоти при 210–2300С:

2Н3РО4 → Н4Р2О7 + Н2О.



В результаті нагрівання пірофосфатної кислоти відбувається подальша конденсація з утворенням поліметафосфатної кислоти (НРО3)n, лінійного полімеру:



Крім того відомі циклічні метафосфатні кислоти (НРО3)n, наприклад, тетраметафосфатна кислота:

Фосфор утворює найбільшу кількість типів оксикислот та їхніх солей серед усіх  елементів Періодичної системи. Крім розглянутих вище кислот, відомими є такі:

|  |  |
| --- | --- |
| https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_35.jpg  а | https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_36.jpg  б |

Н3РО2 (а), фосфорноватиста (гіпофосфориста) кислота (ступінь окиснення фосфору +1);

Н4Р2О6 (б), фосфорнувата (гіпофосфорна)кислота (ступінь окиснення фосфору +4).

У ряду Н3РО4 → Н3РО3 → Н3РО2 сила кислот зростає, збільшується здатність до розкладання та відновні властивості. Наприклад, Н3РО2 легко розкладається при 500С, Н3РО4 – при нагріванні до 2000С, а поліметафосфатна кислота плавиться без розкладання:

3Н3РО2 → 2Н3РО3 + РН3,

4Н3РО3(тв) → 3Н3РО4 + РН3,

       – червоний фосфор застосовується у виробництві сірників; вибухових речовин; а також у якості газопоглинача у виробництві ламп. Білий – для виробництва напівпровідникових матеріалів. Фосфати входять до складу миючих засобів (щорічне виробництво триметафосфату (NаРО3)6 перевищує мільйон тон), їх застосовують для усунення жорсткості води, так званий “фосфатний метод”. Також вони застосовуються в якості уповільнювачів горіння.

Фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, фосфоліпідів, фосфопротеїдів, ферментів, коферментів. Розчинні фосфати формують біологічну буферну систему, що відповідає за сталість рН внутрішньоклітинної рідини. Важкорозчинні кальцієві солі (гідроксоапатит, карбонатоапатит) – складають мінеральну основу кісткової тканини. Нерозчинні фосфати (а також оксалати та урати) є основою каменів у нирках, вони утворюються в організмі в результаті порушення водно-сольового обміну та кислотно-основної рівноваги.

Серед сполук фосфору дуже токсичним є РН3, який має подразнюючу дію, викликає різкі зміни стану нервової системи, обміну речовин, крові. Оксиди фосфору мають загальнотокичну дію, вищий оксид Р2О5  – місцеву подразнюючу дію (сильний водовіднімаючий засіб). Фосфати є малотоксичними.