Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет

имени Ярослава Мудрого»

Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**ФОСФОР**

***Методические указания к лабораторной работе***

Великий Новгород

2013

Фосфор. Методические указания к лабораторной работе / Составители: В.П. Кузьмичёва, В.А. Исаков – НовГУ, Великий Новгород, 2013 г. – с.

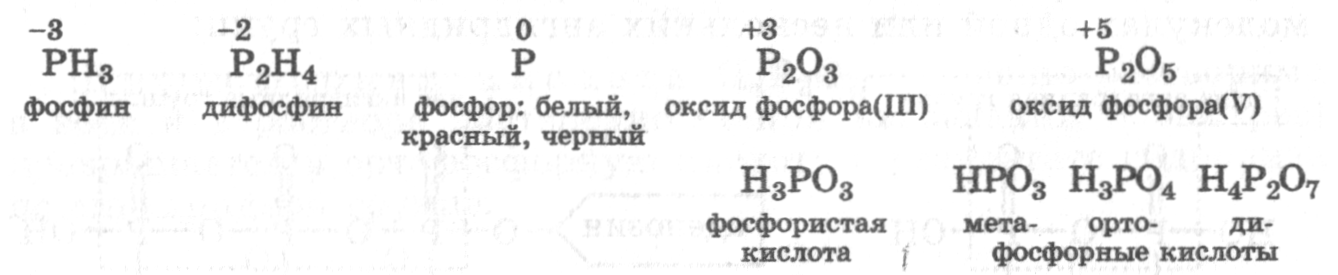
Методические указания предназначены для изучения дисциплины «Неорганическая химия»

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ВВЕДЕНИЕ | | 4 |
| 1 | ЦЕЛЬ РАБОТЫ | 4 |
| 2 | ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ | 4 |
|  | 2.1 Простые вещества | 4 |
|  | 2.2 Кислородсодержащие соединения элементов VБ-группы | 4 |
|  | 2.3 Качественная реакция на соединения ванадия (V) | 5 |
|  | 2.4 Комплексные соединения | 5 |
| 3 | ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ | 6 |
| 4 | ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 6 |
|  | 4.1 Свойства ванадия | 6 |
|  | 4.2 Соединения ванадия (V) | 6 |
|  | 4.3 Соединения ванадия низших степеней окисления | 7 |
| 5 | ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ И СОДЕРЖАНИЮ ОТЧЕТА | 8 |
| 6 | ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ | 8 |
| ЛИТЕРАТУРА | | 9 |

**ВВЕДЕНИЕ**

В периодической системе фосфор, как и азот, находится в группе VA, но в III периоде. Его электронная конфигурация ls22s22p63s23р3. Наличие в валентном слое трех неспаренных электронов приводит к образованию трех связей. Однако, в отличие от элементов II периода, фосфор имеет в валентном слое сво­бодные 3d-орбитали. Поэтому при возбуждении атома фосфора легко достигается состояние с пятью неспаренными электронами ls22s22p63s13p33d1, что позволяет ему образовывать пять связей. Таким образом, фосфор в своих соединениях проявляет валентность 3 и 5. Степень окисления атома фосфора в соединениях может меняться от -3 до +5:



В природе фосфор встречается только в формах, содержащих фосфат-анион РО43-. Это обусловлено тем, что фосфор образует с кислородом более прочные связи, чем с другими элементами. В организме фосфор встречается только в виде фосфатов, неорганических и органических. Все они имеют тетраэдрическую структуру, в которой атом фосфора расположен в центре тетраэдра, а атомы кислорода – в его вершинах.

**1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Ознакомиться с химическими свойствами простых веществ и соединений фосфора.

**2 ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

**2.1 Простые вещества**

При переходе от азота к фосфору, так же как и при переходе от кислорода к сере, прочность πр-р-связей уменьшается в большей мере, чем σ-связей, поэтому при обычных условиях в твердом состоянии минимуму энергии отвечает образование трех σ-связей, а не кратная связь между двумя атомами, как в случае азота. Три σ-связи позволяют получить бесконечные плоскости, и такая конфигурация реализуется в **черном фосфоре**. Но, кроме того, как и в случае серы, возможно образование небольших замкнутых молекул. Ниже 1200 °С наиболее устойчивы молекулы Р4, в которых атомы фосфора расположены в вершинах тетраэдра и каждый атом образует три σ-связи (рис. 1). При охлажде­нии паров фосфора ниже 287 °С они конденсируются в бесцветную или бледно-желтую жидкость, которая при 44 °С застывает, образуя мягкую массу, похожую на воск, - **белый фосфор**. Это твердое вещество, построенное из молекул Р4. Как видно из рис. 1, углы между связями в молекуле равны 60°, что существенно меньше, чем нормальный угол между р-орбиталями, равный 90°. Поэтому молекула Р4 излишне напряжена и, как следствие этого, очень реакционноспособна. Белый фосфор загорается на воздухе уже при 50 °С, поэтому хранят его под водой в темноте.

На свету или при нагревании без доступа воздуха белый фосфор переходит в более стабильную полимерную модификацию, имеющую слоистую структуру с менее напряженными связями. Полимерные модификации в зависимости от условий имеют разную окраску и несколько различающиеся свойства. **Красный фосфор** гораздо менее активен, чем белый, не растворяется в CS2, плавится под давлением при ~580 °С и загорается только при нагревании до ~250 °С. В отличие от белого, красный фосфор не ядовит.

Самой устойчивой модификацией при стандартных условиях является черный фосфор, который может быть получен в результате длительного нагревания белого при температуре 200 °С давлении 12 · 105 кПа.

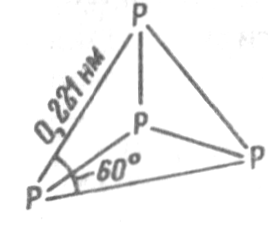


Рис. 1. Строение тетраэдрической молекулы Р4

Грань тетраэдра – равносторонний треугольник, поэтому угол между связями равен 60°

При нагревании всех модификаций фосфора образуется пар, состоящий из молекул Р4, конденсация которого дает белый фосфор. Четырехатомные молекулы устойчивы до 1200 °С, а при дальнейшем нагревании диссоциируют на двухатомные:

Р4(г) = 2Р2(г), ΔН° = 229 кДж

Следует подчеркнуть, что молекула Р2, как и N2, исключительно устойчива – ее распад на атомы начинается выше 3000 °С.

При обычных условиях фосфор, как белый так и красный, энергично реагирует с галогенами.

Белый фосфор окисляется при комнатной температуре кислородом воздуха, причем этот экзотермический процесс сопровождается хемилюминесценцией – выделением энергии только в виде света. Поэтому белый фосфор при соприкосновении с воздухом светится в темноте, что и послужило основанием для названия элемента – «светоносный». Окисление происходит по цепному механизму, и его скорость максимальна при некотором оптимальном парциальном давлении кислорода. В чистом кислороде окисление идет медленно и фосфор не светится.

При нагревании фосфор реагирует со многими металлами, выступая в роли окислителя и образуя фосфиды:

3Са + 2Р = Са3Р2, ΔН° = -494 кДж

С неметаллами он реагирует как восстановитель:

2Р + 5С12 = 2РС15, ΔН° = -872 кДж

4Р + 10S = P4S10, ΔН° *=* -364 кДж

Основная масса получаемого в промышленности фосфора перера­батывается в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. Значительная часть его используется в спичечном производстве, а также в металлургии.

С водородом фосфор не реагирует и водородное соединений фосфора – фосфин РН3 может быть получен косвенным путем, например, действием кислот на фосфиды кальция или магния:

Ca3P2 + 6HCl → 3CaCl2 + 2PH3↑

или диспропорционированием белого фосфора в щелочной среде при нагревании:

3

t°

2Р4 + 3Ba(OH)2 + 6H2O → 3Ba(H2PO2)2 + 2PH3↑

Для нейтрализации остатков белого фосфора используется реакция его окисления катионом Cu2+:

1/2P4 + 5CuSO4 + 8H2O → 2H3PO4 + 5Cu↓ + 5H2SO4

для этой же цели применяют раствор перманганата калия:

3/4P4 + 5KMnO4 + 2H2O → 5MnO2 + 2K2HPO4 + KH2PO4

Концентрированные HNO3 и H2SO4 при нагревании переводят красный фосфор в ортофосфорную кислоту:

t°

P + 5HNO3конц → H3PO4 + 5NO2 + H2O

Красный фосфор также реагирует с бертолетовой солью при ударе или трении:

6P + 5KClO3 → 3P2O5 + 5KCl

Смесь этих реагентов используется для изготовления спичек. Головка спички содержит смесь KClO3, K2Cr2O7, стекла и клея. На спичечную коробку наносят красный фосфор в смеси с сульфидом сурьмы (III) и клеем. При трении головки спички о коробок спичка загорается.

**2.2 Водородные соединения фосфора**

**Фосфин РН3** – бесцветный газ с неприятным запахом. Растворимость в воде и основные свойства фосфина по сравнению с аммиаком резко уменьшаются.

Константа основности фосфина Кb = 4,0 · 10-28:

РН3 + Н2О ↔ РН4+ + ОН-

лишь на один порядок превосходит константу кислотности Ка = 1,6 · 10-29:

РН3 + Н2О ↔ РН2- + Н3О+

Фосфин гораздо более слабый донор по сравнению с аммиаком, а образуемые им соли, например, иодид фосфония:

РН3(г) + НI(г) → РН4I(кр)

крайне неустойчивы. Присутствие воды мгновенно прекращает существование солей фосфония:

РН4+ + Н2О → РН3↑ + Н3О+

(катион гидроксония Н3О+ более устойчив, чем катион фосфония).

В тоже время фосфин является кислотой: активные металлы замещают в нем один водород, образуя фосфиниды МеРН2. Кислотность фосфина во много раз превосходит кислотность аммиака, что иллюстрирует реакция взаимодействия двух гидридов:

РН3 + NН3 → NН4+РН2-

Фосфин образует с воздухом взрывчатые смеси, а при поджигании сгорает превращаясь в метафосфорную кислоту:

РН3 + 2О2 → НРО3 + Н2О

Часто РН3 загорается самопроизвольно, что свидетельствует о присутствии в нем примеси дифосфина Р2Н4.

**Жидкий гидрид фосфора Р2Н4** представляет собой жидкость с tкип = 60°С, самовозгорающуюся на воздухе. На свету происходит самопроизвольный распад Р2Н4:

3Р2Н4 → 2РН3 + Р4Н2 + 2Н2

Р2Н4 основными свойствами не обладает из-за слабых донорных возможностей фосфора.

**Твердый гидрид фосфора Р4Н2** (или Р12Н6) – желтое твердое вещество, загорающееся на воздухе выше 160°С.

При синтезе гидридов фосфора обычно получают смесь этих соединений, их пары фракционируют, пропуская через охладительную смесь.

**2.3 Оксиды фосфора**

**Оксид фосфора (V)**, фосфорный ангидрид, пентаоксид фосфора, Р2O5 является наиболее стабильным оксидом фосфора. Р2O5 – лишь стехиометрическая формула, а строение его α-модификации описывается формулой Р4О10 – в каждой молекуле четыре атома фосфора располагаются по углам тетраэдра (рис. 2, а)*.*

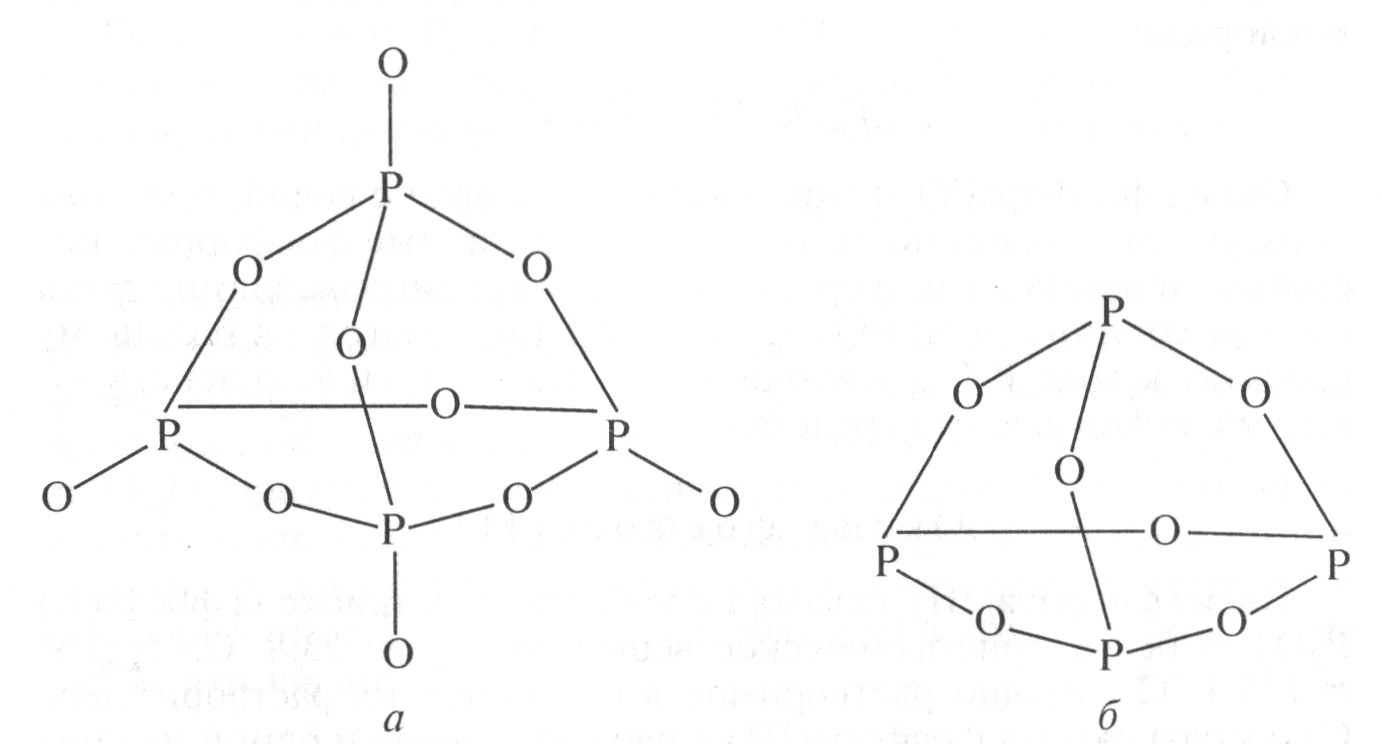


Рис. 2. Строение Р2O5 (а) и Р2O3 (б)

Р4О10 при обычных условиях – твёрдое белое вещество. При 360°С Р4О10 возгоняется. *tпл* (под давлением) = 563°С. Фосфорный ангидрид даже в парах не мономерен и присутствует в форме Р4О10.

Р4О10 получают путем взаимодействия фосфора с избытком кислорода:

Р4 + 5О2 → Р4О10

Оксид фосфора (V) активно взаимодействует с водой, при этом образуются в зависимости от условий различные фосфорные кислоты. Пентаоксид реагирует с оксидами и гидроксидами, давая соли различного состава. Благодаря большому сродству к воде Р4О10 широко используют как сильно действующее водоотнимающее и дегидратирующее средство.

**Оксид фосфора (III)**, фосфористый ангидрид, триоксид фосфора Р2O3 – белое кристаллическое вещество, *tпл* = 23,8°С, *tкип* = 175,4°С, хорошо растворимое в органических растворителях. Структура оксида фосфора (III) в парообразном состоянии и в одной из кристаллических модификаций димерная Р4O6 и представляет собой четыре треугольные пирамиды РО3, связанные общими вершинами с образованием тетраэдра Р4 (рис. 2, б)*.*

Фосфор в Р4О6, как видно из структуры, координационно ненасыщен, поэтому это его состояние является неустойчивым. Так, взаимодействие Р4О6 с горячей водой приводит к диспропорционированию:

Р4О6 + 6Н2О = РН3 + 3Н3РО4

С холодной водой медленно идет образование фосфористой кислоты:

Р4О6 + 6Н2О = 4Н3РО3

Газообразный НС1 разлагает Р4О6:

Р4О6 + 6НС1 = 2Н3РО3 + 2РС13

При нагревании в инертной атмосфере выше 210°С триоксид Р4О6 также разлагается:

4Р4О6 = ЗР4О8 + 4Р

Фосфористый ангидрид образуется при медленном окислении Р4 кислородом:

Р4 + 3О2 = Р4О6

**2.4 Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли**

Фосфор по числу типов оксокислот (табл. 1) и их солей превосходит любой другой элемент Периодической системы. Некоторые из них именют молекулярное строение, другие являются полимерами. Но во всех кислотах атом фосфора имеет координационное число 4, т.е, находится в центре тетрайдера, образованного как атомами кислорода, так и атомами водорода.Кислоты со связью Р-Н (фосфорноватистая и фосфористая) являются сильными восстановителями, фосфор проявляет здесь низшие степени окисления. Восстановительные свойства характерны также для соединений со связью Р-Р – гипофосфорной кислоты и ее солей. Высшие кислоты фосфора (фосфорные кислоты) состоят из одного или нескольких фосфор-кислородных тетраэдров РО4, соединенных друг с другом в цепи и кольца различного размера. В водных растворах они практически не проявляют окислительных свойств.

Таблица 1

**Некоторые кислородные кислоты фосфора**

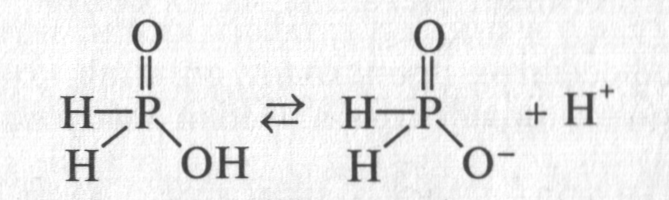
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Кислота** | **Степень окисления фосфора** | **Структурная формула** |
| Фосфорноватистая (гипофосфористая) H3PO2 | +1 |  |
| Фосфористая Н3РО3 | +3 |  |
| Фосфорноватая (гипофосфорная)  Н4P2О6 | +4 |  |
| Opтофосфорная Н3РО4 | +5 |  |
| Пирофосфорная Н4Р2О7 | +5 |  |
| Тетраметафосфорная (НРО3)4 | +5 |  |
| Полиметафосфорная (НРО3)n | +5 |  |

**Фосфорнонатистая (гипофосфористая) кислота Н3РО2**. При диспропорционировании белого фосфора в концентрированной щелочи наряду с фосфином образуется гипофосфит – соль фосфорноватистой кислоты. Раствор фосфорноватистой кислоты легко получить действием серной килоты на гипофосфит бария:

Ва(Н2РО2)2 + H2SО4 = 2Н3РО2 + BaSО4↓

Фосфорноватистая кислота хорошо растворима в органических растворителях, поэтому ее экстрагируют из водного раствора эфиром. При испарении эфирной вытяжки Н3РО2 выделяется в виде бесцветных кристаллов (*tпл* = 27°С).

Фосфорноватистая кислота является одноосновной кислотой средней силы (*Ка =* 0,058). Несмотря на наличие в молекуле Н3РО2 трех атомов водорода, она способна диссоциировать лишь с отщеплением одного из них, так как два других связаны непосредственно с атомом фосфора:



Фосфорноватистая кислота и ее соли являются очень сильными восстановителями (Е°(Н3РО3/Н3РО2) = -0,59 В, Е°(НРО32-/Н2РО2-) = -1,65 В). Все гипофосфиты хорошо растворимы в воде, однако соли переходных металлов практически мгновенно разлагаются из-за протекания окислительно-восстановительной реакции

Н2РО2- + 2ОН- + Ni2+ = Ni↓ + Н2РО3- + Н2О

На этом основано использование гипофосфита натрия NaH2PО2 · Н2О в качестве восстановителя при никелировании металлических и неметаллических поверхностей.

**Фосфористая кислота Н3РО3** и ее соли. Фосфористая кислота образуется при взаимодействии трихлорида фосфора с водой:

РС13 + 3Н2О → Н3РО3 + 3НС1

В свободном виде фосфористая кислота представляет собой бесцветные кристаллы *(tnn =* 74°С, *tразл* = 197°С), хорошо растворимые в воде и спирте. В водных растворах она диссоциирует по двум ступеням (, )*,* что соответствует образованию двух рядов солей: средних (фосфитов) Nа2НPO3 и кислых (гидрофосфитов) NаН2PO3.

Фосфористая кислота является хорошим восстановителем, хотя и менее сильным, чем фосфорноватистая кислота. Об этом свидетельствует факт сущевования фосфитов переходных металлов, например фосфита серебра Ag2HPО3. Однако при незначительном нагревании или при хранении это соединение легко разлагается:

Ag2HPО3 → 2Ag*↓ +* HPО3

Подобно фосфорноватистой кислоте, Н3РО3 легко обесцвечивает раствор перманганата калия:

5Н3РО3 + 2КМnО4 + 3H2SО4 → 5Н3РО4 + 2MnSО4 + K2SО4 + 3H2О

**Ортофосфорная кислота Н3РО4**и ее соли. Среди оксокислот фосфора наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота Н3РО4. В кристаллическом виде она построена из молекул РО(ОН)3, связанных водородными связями в двухмерные слои. Однако твердую ортофосфорную кислоту получить не так просто: Благодаря большому числу водородных связей концентрирование растворов приводит к образованию вязких сиропов, которые кристаллизуются лишь со временем. Расплавы Н3РО4 также обладают высокой вязкостью и склонны к переохлаждению. Расплавы ортофосфорной кислоты, несмотря на их высокую вязкость, хорошо проводят электрический ток, что объясняется протеканием автопротолиза:

3Н3РО4 ↔ Н3О+ + Н2РО4 + Н4Р2О7

В водных растворах ортофосфорная кислота диссоциирует по трем ступеням (, , ), образуя три ряда солей: средние Na3PО4 и кислые – гидрофосфаты Na2HPО4 и дигидрофосфаты NaH2PО4.

Содержание в растворе различных анионных форм зависит от pН раствора (рис. 3).

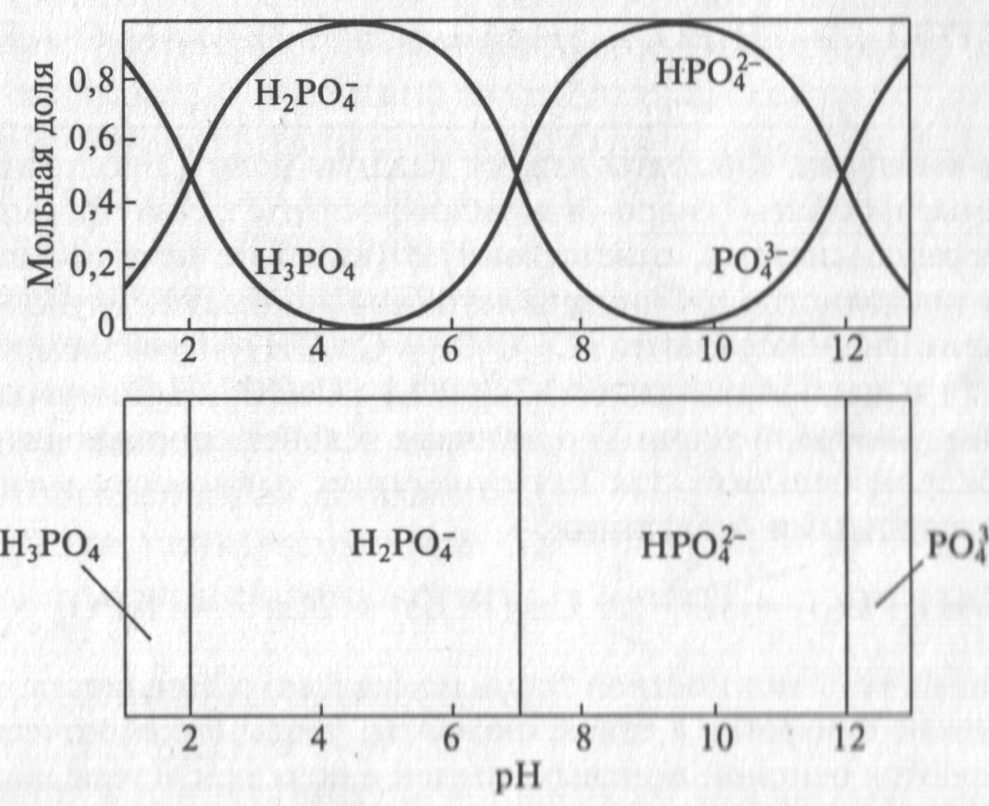


Рис. 3. Зависимость концентрации различных анионных форм

фосфорной кислоты от рН раствора

Все фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Для остальных металлов растворимы лишь дигидроортофосфаты, например Мn(Н2РО4)2. Растворы средних фосфатов щелочных металлов вследствие гидролиза имеют сильнощелочную реакцию (0,1 М раствор Na3PО4 имеет рН 12,7). В этих условиях получить средние фосфаты других металлов не удается из растворов осаждаются либо основные соли:

4Na3PО4 + 5СаС12 + Н2О → Ca5(PО4)3ОH↓ + 10NaCl + Na2НPO4

либо гидроксиды или оксиды:

2AgNО3 + 2Na3PО4+ Н2О → Ag2O↓ + 2Na2HPО4 + 2NаNО3

Для получения средних солей необходимо уменьшить pH. Это достигается использованием раствора гидрофосфата натрия в присутствии аммиака

2Na2HPО4 + 3СаС12 + 2NH3 → Са3(РО4)2↓ + 2NH4CI + 4NaCl

Na2HPО4 + 3AgNО3 + NH3 → Ag3PО4↓ + NH4NО3 + 2NaNO3

Растворы гидроортофосфатов щелочных металлов имеют среднещелочную реакцию. При их взаимодействии с двухзарядными катионами образуются осадки гидроортофосфатов:

Na2HPО4 + МеС12 → МеНРО4↓+ 2NaCl (Ме = Mg, Са, Sr, Ва, Мn, Рb)

Нейтрализация фосфорной кислоты гашеной известью также приводит к осаждению гидрофосфата:

Н3РО4 + Са(ОН)2 → СаНРО4·2Н2О

В виде мелкодисперсного порошка он используется как мягкий абразивный материал, входящий в состав зубных паст. При нагревании до 130°С гидрофосфат теряет кристаллизационную воду, а при 430°С превращается в пирофосфат:

2(СаНРО4·2Н2О) → Са2Р2О7+ 5Н2О

В кипящей воде он гидролизуется до гидроксиапатита и ортофосфорной кислоты:

40(СаНРО4·2Н2О) → 8Са5(РО4)3ОН + 16Н3РО4 + 72Н2О

Дигидроортофосфаты щелочных металлов дают слабокислые растворы, так как константа диссоциации ортофосфорной кислоты по второй ступени:

Н2РО4- ↔ НРО42- + Н+,

превосходит константу гидролиза:

Н2РО4- + Н2О ↔ Н3РО4 + ОН-,

Натриевые, кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты являются высокоэффективными удобрениями, легко усваиваемыми растениями. В промышленных масштабах дигидроортофосфат кальция (двойной преципитат) получают действием на апатиты концентрированной ортофосфорной кислоты:

Ca5(PО4)3F + 7Н3РО4 + 5Н2О → 5Ca(H2PО4)2·Н2О + HF

В водных растворах фосфаты не вступают в окислительно-восстановительные реакции. Это позволяет отличить их от фосфитов – солей фосфористой кислоты. Реакции, характеризующие поведение фосфитов и ортофосфатов в водных растворах, приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Реакции фосфитов и фосфатов в водных растворах**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Реагент** | **Na2HPO3** | **Na2HPО4** |
| Раствор ВаС12 | Белый осадок BaHPО3 | Белый осадок BaHPО4 |
| Раствор AgNО3 | Образуется белый осадок Ag2HPО3, который постепенно чернеет в результате выделения металлического серебра | Образуется желтый осадок Ag3PО4, который растворяется в избытке НNO3, или в избытке NH3 |
| Подкисленный раствор КМnO4 | При нагревании исчезает фиолетовая окраска, в растворе образуются ионы НРO42- | Не реагирует |
| Н2SO4 (конц.) | При нагревании выделяется SO2, в растворе образуется Н3РO4 | Не реагирует |
| Zn + H2SO4 (paзб.) | Выделяется РН3 | Не реагирует |
| NaOH (конц.) | Выделяется Н2, в растворе образуются ионы РО43- | Не реагирует |

Аналитическим реагентом на ортофосфорную кислоту и ее соли служит «молибденовая жидкость» - раствор молибдата аммония, подкисленный 5М азотной кислотой. В присутствии ортофосфатов она дает желтый осадок гетерополисоединения (NH4)3PMol2O40·2Н2О.

**Конденсированные полифосфорные кислоты.** Общая формула линейных полифосфорных кислот Нn+2Рn03n+1, где 1 < *п <* ∞.

Первый простейший представитель – **пирофосфорная кислота Н4Р2О7** – состоит из двух тетраэдров РО4, соединенных общей вершиной и может быть получена дегидратацией H3PO4 при 210-310°С. В разбавленных растворах пирофосфорная кислота оказывается более сильной, чем Н3РО4: ; ; ; , и образует три ряда солей: средние Ме4Р2О7 и кислые Ме3НР2О7, Ме2Н2Р2О7.

При нагревании Н4Р2О7 происходит дальнейшая конденсация и образуется **полиметафосфорная кислота**, представляющая собой линейный полимер **(НРО3)n**. Ее отличают от других фосфорных кислот благодаря способности свертывать белок.

Метафосфаты устойчивы в водных растворах, но могут быть превращены в ортофосфаты при нагревании с оксидами или карбонатами:

t°

Са(РO3)2 + 2СаО → Са3(РO4)2

**Циклические метафосфорные кислоты.** Имеют общую формулу (НРO3)n где *п* = 3-8.

Качественные реакции на различные фосфаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Качественные реакции на орто-, пиро- и полиметафосфаты**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Реагент** | **Na2HPO4** | **Na2H2P2O7** | **(NaPO3)n** |
| AgNO3 | Желтый осадок Ag3PО4 | Белый кристаллический осадок Ag4P2О7 | Белый студенистый осадок AgPО3 |
| Zn(CH3COO)2 | Не реагирует | Белый осадок Zn2P2О7 | Не реагирует |
| BaCl2+HCl (10%) | Не реагирует | Не реагирует | Белый осадок Ва(РО3)2 |
| (NH4)2MoО4 + HNО3 | Желтый осадок (NH4)3PMo12O40·2Н2О | Не реагирует | Не реагирует |
| Раствор белка | Не реагирует | Не реагирует | Свертывание белка |

**Сопоставление свойств различных фосфорных кислот.** В ряду H3PО4-Н3РО3-Н3РО2 сила кислот возрастает, поскольку индукционный эффект концевого атома кислорода в H3PО4 распространяется на три, а в Н3РО2 – на одну гидроксильную группу. По мере уменьшения степени окисления атома фосфора в том же ряду увеличивается склонность к распаду и растут восстановительные свойства:

50°С 200°С

3Н3РО2 → РН3 + 2Н3РО3; 4Н3РО3(кр.) → РН3 + 3Н3Р04,

а полиметафосфорная кислота плавится без разложения.

**3 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. Строго соблюдать рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить только в вытяжном шкафу. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы её отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**Все опыты с белым и красным фосфором, а также с фосфином необходимо проводить только в вытяжном шкафу!**

Белый фосфор ядовит и легко воспламеняется. Работа с ним требует особой осторожности. Белый фосфор разрешается брать только пинцетом. К месту проведения опыта белый фосфор следует переносить только в фарфоровой чашке или ступке под водой.

Ожоги, вызываемые фосфором, очень опасны. В случае попадания белого фосфора на кожу необходимо тотчас же удалить его и промыть обожженное место 2%-ным раствором нитрата серебра, сульфата меди или перманганата калия.

После проведения опытов с красным фосфором посуду следует погрузить на некоторое время в 10%-ный раствор сульфата меди, после чего вымыть обычным способом. Остатки белого фосфора рекомендуется гасить бромной водой.

**4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**4.1 Аллотропия фосфора**

**(Работу проводите в вытяжном шкафу)**

*Опыт 1.*

Положите немного сухого красного фосфора в пробирку, закройте ватой, закрепите в штативе в слегка наклонном положении и нагрейте небольшим пламенем горелки. Нагревание производите осторожно, следите, чтобы пары фосфора не загорались при выходе из пробирки!

Наблюдайте появление налета белого фосфора на холодных частях пробирки. Отнесите пробирку в темное место и наблюдайте свечение фосфора. Возьмите немного белого фосфора стеклянной палочкой и выньте из пробирки. Что наблюдается? Напишите уравнение происходящей реакции. На основании опыта сделайте вывод, какая из аллотропных модификаций фосфора химически более активна. (После опыта пробирку сдайте лаборанту.)

*Опыт 2.*

Этот опыт проводите вдали от огня. Кусочек белого фосфора, осушив фильтровальной бумагой, растворите в 1 мл сероуглерода (пробирку слегка взбалтывайте). Полученным раствором осторожно смочите кусочек фильтровальной бумаги. Держа бумагу щипцами над листом жести, наблюдайте испарение сероуглерода и воспламенение белого фосфора. (Пробирку с раствором сдайте лаборанту.) Испытайте таким же образом растворимость красного фосфора в сероуглероде. Сравните растворимость белого и красного фосфора в сероуглероде.

**4.2 Получение фосфина и его свойства**

В фарфоровую чашку или тигель с небольшим количеством 4н. раствора НС1 внесите пинцетом 2-3 маленьких кусочка фосфида кальция Са3Р2. Наблюдайте выделение газа и его самовоспламенение. Напишите уравнения происходящих реакций. Сравните устойчивость водородных соединений фосфора и азота.

**4.3 Получение оксида фосфора (V)**

**(Работу проводите в вытяжном шкафу)**

В фарфоровую чашку, поставленную на асбестовую сетку, положите 0,4-0,5 г красного фосфора. Над чашкой на неболшом расстоянии (около 0,5 см) от сетки укрепите сухую воронку. Зажгите фосфор накаленной стеклянной палочкой. Какое соединение осаждается на стенках воронки? Напишите уравне­ние реакции.

Когда весь фосфор сгорит, вложите воронку в кольцо штатива и оставьте для опыта 4.5.

**4.4 Реакции на ионы фосфорных кислот**

*Опыт 1.*

К раствору гидрофосфата натрия прилейте раствор AgNО3. Что представляет собой выпавший осадок? Каков его цвет? Испытайте отношение осадка к раствору азотной кислоты. Напишите соответствующие уравнения реакций.

*Опыт 2.*

К небольшому количеству раствора молибдата аммония, подкисленного раствором HNО3, прибавьте несколько капель раствора Н3РО4 или ее соли. Смесь нагрейте. Что наблюдается? Каков вид и цвет осадка?

Уравнение данной реакции:

Н3РО4+12(NH4)2МоО4+21HNO3 → (NH4)3Н4[Р(Мо2О7)6]↓ + 21NH4NO3+10H2O

*Опыт 3.*

К растворам мета- и пирофосфата натрия в отдельных пробирках прилейте раствор AgNО3. Каков цвет выпавших осадков? Испытайте отношение осадков к раствору HNО3. Напишите уравнения реакций. В какой среде осаждаются соли серебра мета- и пирофосфорной кислот?

*Опыт 4.*

Налейте в две пробирки немного раствора белка в воде. Прилейте в одну пробирку раствор метафосфата натрия, во вторую – раствор пирофосфата натрия, затем в обе пробирки добавьте раствор уксусной кислоты. Наблюдайте, что происходит с белком в пробирке со смесью метафосфата натрия и уксусной кислоты.

На основании опытов 1, 2, 3, 4 сделайте вывод, как определить присутствие ионов РО3-, Р2О74-, РО43- в растворе?

**4.5 Получение фосфорных кислот**

**(Опыт 2 проводите в вытяжном шкафу)**

*Опыт 1.* Получение кислот фосфора из оксида фосфора (V).

Оксид фосфора (V), полученный в опыте 4.3, смойте дистиллированной водой со стенок воронки в пробирку. Когда раствор сделается прозрачным, отлейте немного его в другую пробирку, нейтрализуйте в последней несколькими каплями раствора соды до слабокислой реакции (последнее установите по цвету универсальной индикаторной бумаги) и докажите, какая кислота образовалась в результате опыта. Напишите уравнения происходящих реакций.

Оставшуюся часть раствора вылейте в стакан, добавьте 10-15 мл воды и 1-2 мл концентрированного раствора HNО3 и кипятите 5-10 мин, добавляя воду. Затем отлейте немного раствора в пробирку, нейтрализуйте раствором соды до слабокислой реакции и добавьте раствор AgNО3. По цвету осадка установите, закончилась ли реакция и какая кислота получилась. Если реакция не закончилась, продолжайте кипячение оставшейся части раствора еще 5-10 мин, затем проведите повторный анализ полученного раствора. Напишите уравнения реакций.

*Опыт 2.* Получение ортофосфорной кислоты окислением красного фосфора.

Немного красного фосфора нагрейте в фарфоровой чашке с 5-6 мл концентрированного раствора HNО3. Если не весь фосфор прореагирует, доба­вте еще немного раствора HNО3, затем выпарите раствор. (Зачем?) Остаток разбавьте водой, нейтрализуйте содой до слабокислой реакции и испытайте раствором AgNО3. Какая кислота получилась в результате опыта? Напишите уравнение реакции.

**4.6 Соли ортофосфорной кислоты**

*Опыт 1*. Фосфаты натрия и их гидролиз.

По величине констант диссоциации ортофосфорной кислоты предположите, подвергаются ли гидролизу фосфаты щелочных металлов. На какой ступени должен практически остановиться гидролиз фосфата натрия?

Проверьте свои предположения, испытав растворы гидро-, дигидрофосфата и фосфата натрия универсальной индикаторной бумагой. Составьте соответствующие уравнения реакций для обоснования полученных результатов. Накопление каких ионов препятствует дальнейшему гидролизу этой соли?

*Опыт 2.* Получение фосфатов кальция.

Используя имеющиеся в лаборатории реактивы, получите гидро-, дигидрофосфат и фосфат кальция. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о растворимости в воде полученных солей. К осадку СаНРО4 добавьте раствор уксусной кислоты. Что происходит? Дайте объяснение. Напишите уравнение реакции.

*Опыт 3.* Получение фосфатов железа и алюминия.

В одну пробирку налйте немного раствора хлорида железа (III), в другую – сульфата алюминия. В каждую из пробирок добавьте немного раствора ацетата натрия и гидрофосфата натрия. Отметьте цвет выпавших осадков. Что они собой представляют? Какую роль играют ацетат-ионы? Напишите уравнения реакций получения фосфатов железа и алюминия. Испытайте отношение осадков к раствору НС1.

**5 ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701-2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

1. **ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**
2. Можно ли получить фосфор из фосфорита по методу, применяемому в промышленности, если: а) в шихту не добавлять кокс или кварцевый песок; б) в качестве восстановителя вместо кокса использовать активный металл? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Почему посуду, в которой проводили опыты с белым фосфором, необходимо после работы подержать некоторое время в растворе медного купороса? Какое действие оказывают на белый фосфор растворы KMnО4, AgNО3? Составьте уравнения соответствующих реакций.
4. Как получить фосфин, исходя из фосфора, фосфида кальция? Напишите уравнения реакций.
5. Составьте уравнения следующих реакций:

а) Р + Ва(ОН)2 → г) Р + НСlO3 →

б) Mg3P2 + K2Cr2O7+ НС1разб → д) РН3 + Н2O2 →

в) Ва3Р2+ Н2O → е) Р2Н4 + КМnO4 + H2SO4 →

1. Существует ли разница во взаимодействии оксида фосфора (III) с холодной и горячей водой? Если да, то какая?
2. Составьте уравнения следующих реакций:

t°

а) Н3РO3 → г) ВаНРO3 + H2SO4 →

б) Н3РO3 + H2SO3 → д) Н3РO3 + Mg →

в) Na2HPO3 + КМnO4 + H2SO4 → е) Р2O3 *+* N2O4 →

1. Благодаря каким свойствам фосфорный ангидрид может реагировать со 100 %-ми серной, азотной, хлорной кислотами? Составьте уравнения соответствующих реакций.
2. Чтоможно сказать о возможности (полноте) протекания следующих реакций в водном растворе:

а) Н3РO4 + AgNO3 →в) Na2HPO4 + AgNO3 →

б) NaH2PO4 + AgNO3 → г) Na3PO4 + AgNO3 →

Ответ аргументируйте.

1. Растворимость ортофосфата серебра равна 1,97·10-4г на 100 г воды. Вычислите его произведение растворимости.
2. Охарактеризуйте поведение средних и кислых солей ортофосфорной кислоты при нагревании. Составьте уравнения следующих реакций:

а) СаНРO4 → в) LiH2PO4 + 2Li2HPO4 →

б) А1(Н2РO4)3 → г) Th(НРO4)2 →

1. Расплавленные мета- и дифосфаты щелочных металлов способны взаимодействовать с оксидами многих металлов. С чем это связано? Напишите уравнения реакций мета- и дифосфата калия с оксидами цинка, хрома (III).
2. Составьте уравнения следующих реакций, протекающих при нагревании:

а) Н3РО4 → ж) Са3(РО4)2 + С →

б) Na3PO4 + Р2Щ5 → з) Са3(РО4)2 + С + SiО2 →

в) К2СО3 + К4Р2О7 → и) K2H2P2О7 →

г) ВаО + Са(РО3)2 → к) Na4P4О12 + Cu(NО3)2 →

д) (NH4)2HPО4 + Fe2О3 → л) Mg3(PО4)2 + Mg(PО3)2 →

е) Н3РО4конц + NaIкp →

1. Назовите известные галогениды фосфора и охарактеризуйте их химическую природу. Как эти соединения реагируют с водой? Подобны или различны по своим свойствам NC13 и РС13? Что можно сказать о соответствующих фторидах? Дайте аргументированный ответ.
2. Составьте уравнения следующих реакций:

а) Р + С12 → е) PF5 + HF →

б) РВr3 + NaHCO3 → ж) РС15 + Р2O5 →

в) РОВr3 + Са(ОН)2 → з) РС15 + NH3 →

г) P2S5 + Na2S → и) (NH4)3PS4 + НСl →

д) P2S3 + NaOH → к) P4S7 + Н2O →

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб.для вузов / Н. С. Ахметов. – 7-е изд.,стер. – М.: Высшая школа, 2008. – 742 с.
2. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб.пособие для студентов ун-тов,хим.-технол.и пед.вузов / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгин. – 5-е изд.,испр. – М.: Высшая школа, 2003 (2002). – 366 с.
3. Гельфман, М.И. Неорганическая химия: Учеб.для вузов / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – 2-е изд.,стер. – СПб.: Лань, 2009. – 527 с.
4. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студ. высш. уч. заведений / В.А. Алешин, К.М. Дунаев, А.И. Жиров и др; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.
5. 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. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 388 с.