

Химия элементов VA группы

План

1. Краткая характеристика элементов
2. Азот
3. Аммиак
4. Кислородные соединения азота
5. Фосфор
6. Водородные соединения фосфора
7. Оксиды фосфора
8. Кислоты фосфора

Краткая характеристика элементов

В главную подгруппу V-ой группы входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Азот, фосфор и мышьяк являются неметаллами, сурьма и висмут – металлы. Согласно строению внешнего электронного слоя атомов – это типичные p-элементы:

N $[\text{He}]2s^22p^3$,

P $[\text{Ne}]3s^23p^33d^0$,

As $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^34d^0$,

Sb $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^35d^0$,

Bi $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^36d^0$.

Полными электронными аналогами являются As, Sb и Bi – их атомы имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего **n** слоя и предыдущей (**n-1**)d оболочки. Однако потенциалы ионизации I_5 столь велики, что простые ионы Э^{5+} для всех элементов главной подгруппы V-ой группы не существуют. Поэтому химические свойства P, As, Sb и Bi определяются только строением внешнего электронного слоя. Три неспаренных электрона в основном и пять – в валентно-возбуждённом состояниях позволяют этим элементам проявлять валентности III и V. Благодаря ns^2 -электронной паре и вакантному nd-подуровню валентность элементов может быть также IV и VI. У сурьмы и висмута в комплексных соединениях в виду больших размеров их атомов валентность может достигать VII и VIII, например, во фторидных комплексах $\text{K}_2[\text{SbF}_7]$ и $\text{K}_3[\text{BiF}_8]$.

Из-за отсутствия d-подуровня атом азота не может иметь возбуждённого состояния с пятью неспаренными электронами, поэтому его валентность в соединениях не превышает IV. Химические свойства азота очень сильно отличаются от свойств других элементов группы. Его малые по размеру валентные s- и p-орбитали способны образовывать гибридные sp^3 -, sp^2 - и sp -орбитали с высокой электронной плотностью. При этом, незадействованные в гибридизации p-орбитали, как и в случае атома углерода, могут участвовать в создании прочных π -связей с атомами лёгких элементов (B, C, O, N), т.е. двойных и тройных связей. В ряде соединений π -связи упрочняются за счёт почти полного перехода одного из s-электронов атома азота на соседний атом. Такое состояние азота с четырьмя неспаренными электронами можно обозначить как N^+ . Азот N^+ способен образовывать четыре двухэлектронные связи по

обменному механизму с атомами O, C и N, например, в HNO_3 , HN_3 , HCNO и др., где степень окисления азота формально +5. Соединения азота(+5) отличаются по химическим свойствам от аналогичных соединений фосфора и мышьяка.

Высокие значения электроотрицательности элементов (табл.1) позволяют объяснить отрицательные степени окисления в соединениях с более электроположительными элементами, и положительные степени окисления в соединениях с более электроотрицательными элементами:

N -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5;

P -3, -2, 0, +1, +3, (+4), +5;

As -3, 0, +3, +5;

Sb, Bi -3, 0, +3, (+4), +5.

Устойчивость соединений в низших степенях окисления падает в группе от азота к висмуту, а устойчивость соединений в степени окисления +5 уменьшается при переходе от фосфора, как к азоту, так и к висмуту. Соединения азота(+5) и висмута(+5) – сильные окислители.

Т а б л и ц а 1: Некоторые свойства p-элементов V группы

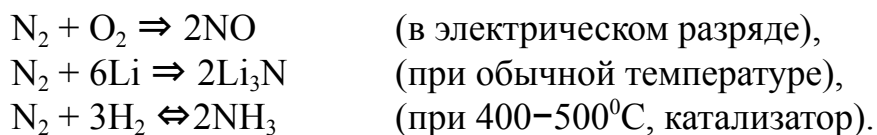
Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Атомный радиус, нм	0,074	0,110	0,121	0,140	0,146
Ионный радиус Э^{3-} , нм	0,146	0,184	0,198	0,221	
Потенциал ионизации I_1 , эВ	14,58	10,49	9,82	8,64	12,25
Сродство к электрону, эВ	-0,20	0,80	1,07	0,94	0,95
Электроотрицательность (по Полингу)	3,07	2,06	2,20	1,82	1,67
Температура плавления, °C	-210	44,2 белый	815	630,5	271
Температура кипения, °C	-195,8	281	613	1637	1560
Плотность, г/см ³	0,879 жидк.	1,82 белый	5,72	6,69	9,79
Содержание в земной коре, масс. %	0,023	0,04	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Массовые числа природных изотопов	14,15	32,33,34, 35	74,76,77,78, 80,82	120,122, 123,124 125,126, 128,130	208,209, 210

Азот

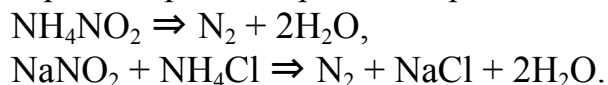
Основная масса азота в природе находится в земной атмосфере (78 об.%) в виде простого вещества N_2 . В связанном виде азот входит в состав белков всех растительных и животных организмов. Редко встречаются минералы азота: чилийская селитра – NaNO_3 и индийская селитра – KNO_3 , которые имеют биогенное происхождение.

Простое вещество – азот (дiazot) N_2 , бесцветный газ ($t_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -210^\circ\text{C}$), без запаха и вкуса, малорастворимый в воде (23 мл в 1 л холодной воды). Молекула азота двухатомна. Кратность связи в молекуле N_2 равна 3. Это одна из самых прочных молекул. Жидкий и твёрдый азот также построен из молекул N_2 , связанных силами Ван-дер-Ваальса.

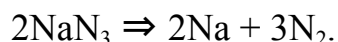
Прочность и неполярность молекулы N_2 объясняют её химическую инертность по отношению к многим веществам. В обычных условиях азот используют для создания инертной атмосферы вместо более дорогих благородных газов. Азот проявляет очень слабые восстановительные и окислительные свойства (энергия сродства к электрону $-3,6$ эВ). При комнатной температуре он реагирует только с литием. В случае инициирования реакций нагреванием, электрическим разрядом или ионизирующими излучениями, а также в присутствии катализаторов, азот взаимодействует с сильными окислителями и восстановителями:



В промышленности азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха, а в лаборатории термическим разложением нитрита аммония или нагреванием смеси насыщенных растворов нитрита натрия и хлорида аммония:



Особо чистый азот получают разложением азидов натрия при $t = 275^\circ\text{C}$:



Азот используется главным образом для получения аммиака, а также в качестве инертного газа в системах, где отсутствуют сильные восстановители или растворы комплексов переходных металлов. Жидкий азот широко используется для создания низких температур $\sim -195^\circ\text{C}$, при обезвреживании взрывных устройств и для тушения особых категорий пожаров.

Аммиак (NH_3)

Пирамидальная молекула аммиака обладает высокой полярностью ($\mu = 1,46$ D). Несвязывающая электронная пара и полярность связи N-H обуславливают образование между молекулами водородных связей. Поэтому, в виду малой молекулярной массы (17 а.е.м.), аммиак при обычных условиях – газ, но он имеет сравнительно высокие температуры плавления ($-77,75^\circ\text{C}$) и кипения ($-33,35^\circ\text{C}$), а также легко сжижается. Аммиак имеет характерный резкий запах.

Аммиак очень хорошо растворим в воде – 700 л NH_3 растворяются в 1 л воды при 20°C . Столь высокая растворимость объясняется образованием водородных связей между молекулами веществ и молекулами воды, вплоть до образования гидратов. За счёт неподелённых электронных пар на атомах азота NH_3 проявляет основные свойства:



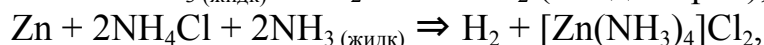
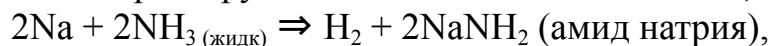
Аммиак реагирует с кислотами, образуя соли:



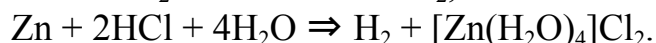
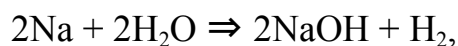
Почти все соли растворимы в воде, а ион NH_4^+ подвергается гидролизу, создавая, кислую среду:



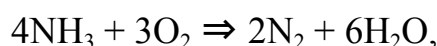
Активные металлы реагируют с жидким аммиаком так же, как и с водой:



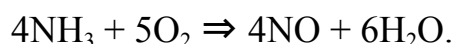
для сравнения:



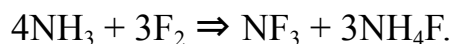
Аммиак проявляет восстановительные свойства и окисляется чаще всего до азота:



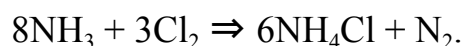
В присутствии металлической платины аммиак горит с образованием монооксида азота:



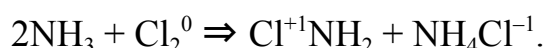
При окислении аммиака фтором образуется трифторид азота:



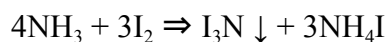
В обычных условиях хлор и бром энергично окисляют аммиак до азота:



Однако при отрицательных температурах хлор в газообразном или жидком аммиаке диспропорционирует с образованием хлороamina и хлорида аммония:

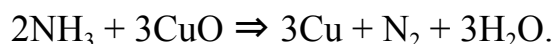


При действии иода на водный раствор аммиака выделяется чёрный кристаллический осадок трииодида азота (нитрид иода(I)):

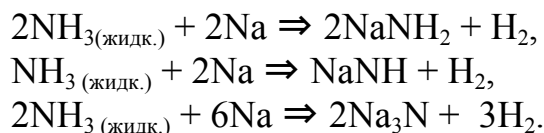


Влажный I_3N безопасен, однако в сухом виде взрывается даже при перепаде давления воздуха. Аналогичное соединение аммиак образует и с хлором – Cl_3N .

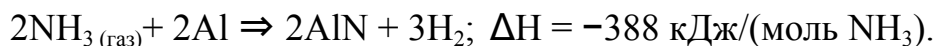
При повышенных температурах аммиак может восстанавливать оксиды некоторых металлов:



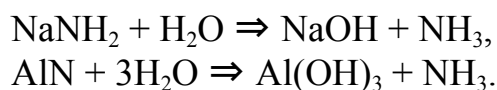
Аммиак способен окислять активные металлы (реакции замещения), т.к. содержит атом водорода в степени окисления +1. Например, металлический натрий при последовательном замещении водорода в молекуле NH_3 образует амиды (NaNH_2), имиды (Na_2NH) и нитриды (Na_3N):



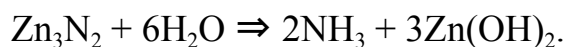
Со многими другими металлами аммиак реагирует при высоких температурах, например с алюминием:



Амиды и нитриды активных металлов разлагаются водой:

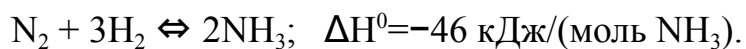


Нитриды переходных металлов IV–VI групп похожи на их карбиды. Они устойчивы по отношению к воде и кислотам, отличаются высокой твёрдостью и тугоплавкостью ($t_{\text{пл. TaN}}=3090^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл. TiN}}=3220^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл. ZrN}}=2950^\circ\text{C}$). Напротив, нитриды переходных металлов I и II групп представляют собой непрочные вещества; некоторые из них легко взрываются (Ag_3N , Hg_3N_2 , Au_3N), а нитриды цинка и кадмия разлагаются водой:



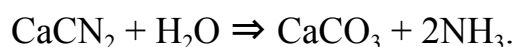
Получение аммиака.

В настоящее время в промышленности аммиак получают по методу Ф. Габера:

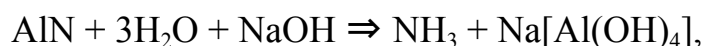


В соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна, равновесие реакции смещается вправо при понижении температуры и повышении давления. Однако для увеличения скорости реакции процесс ведут при температуре 400–500⁰С и в присутствии катализатора (железная губка с добавками оксидов CaO, MgO, Al₂O₃ и SiO₂). Давление в аппаратах может достигать 300 атм.

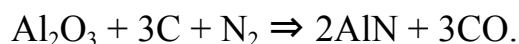
До внедрения метода Габера использовали более энергоёмкие способы: цианоамидный и нитридный. По первому способу аммиак получали гидролизом цианамида кальция (см. § 3.2, раздел «Углерод»):



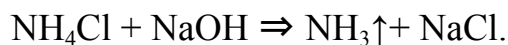
По второму способу – гидролизом нитрида алюминия:



который получают спеканием Al₂O₃ с коксом в атмосфере азота:



В лаборатории аммиак получают вытеснением из насыщенного раствора NH₄Cl концентрированным раствором щёлочи:



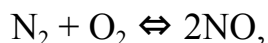
Аммиак относится к базовым неорганическим соединениям – ежегодно в мире производится около 5 млн. тонн аммиака. Около 80% его расходуется в производстве азотных удобрений (NH₄NO₃, CO(NH₂)₂ и др.), большая доля NH₃ идёт на получение азотной кислоты, органических аминов, синтетических волокон, взрывчатых веществ, солей аммония и др. продуктов. Жидкий аммиак и его водные растворы используются как среды в различных химико-технологических процессах.

Следует знать, что аммиак и его соединения чрезвычайно токсичны.

Кислородные соединения азота

Азот образует большое число оксидов N₂O, NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₄, N₂O₅ и очень неустойчивые N₄O и NO₃. Кратность связи N–O в оксидах больше единицы за счёт образования π-связей р-орбиталями азота и кислорода.

Взаимодействие азота с кислородом с образованием NO происходит при ~3000⁰С:



В природе NO образуется в атмосфере при грозовых разрядах, а также при сгорании топлива в высокофорсированных бензиновых двигателях. И в том и другом случаях реакция протекает с затратой энергии.

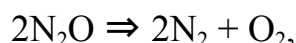
Оксид азота(I)

Оксид азота(I) (оксид диазота) – N_2O – бесцветный с сладковатым запахом газ ($t_{\text{пл.}} = -90,9^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -88,6^\circ\text{C}$), имеет растворимость в воде такую же, как у CO_2 (0,17 г в 100 мл H_2O при 20°C), но не реагирует с ней. Молекула N_2O изоэлектронна молекуле CO_2 и имеет линейное строение:



Формально атомы азота в N_2O имеют разные степени окисления и валентности.

Оксид диазота – инертное соединение и при обычной температуре не реагирует даже с галогенами. При нагревании N_2O разлагается с выделением кислорода:

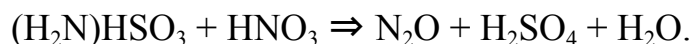


поэтому при повышенной температуре N_2O – сильный окислитель и поддерживает горение (в его атмосфере загорается тлеющая лучина).

Получают оксид азота(I) нагреванием (250°C) предварительно очищенного от примесей нитрата аммония:



или взаимодействием сульфаминовой кислоты с концентрированной HNO_3 :



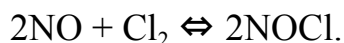
Оксид азота(I) применяется в медицине в качестве анестезирующего средства, а из-за наркотического эффекта его называют «веселящим газом».

Оксид азота(II)

Оксид азота(II) (монооксид азота) – NO – бесцветный газ ($t_{\text{пл.}} = -163,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -151,7^\circ\text{C}$), малорастворимый в воде (7,38 мл в 100 мл воды при 0°C), в жидком состоянии окрашен в голубой цвет. Это одно из важнейших соединений азота, т.к. является промежуточным продуктом в промышленном синтезе азотной кислоты.

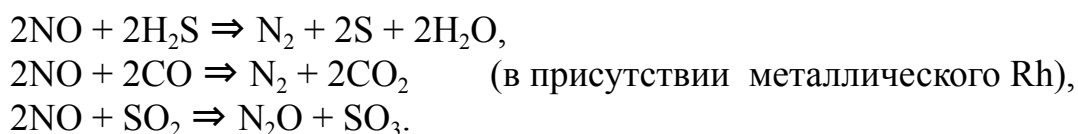
Оксид азота(II) легко и быстро окисляется кислородом воздуха и галогенами:



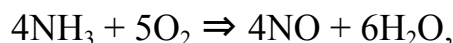


Хлорид нитрозила (хлорангидрид азотистой кислоты) – NOCl – оранжево-жёлтый газ ($t_{\text{пл.}} = -60^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -5,4^\circ\text{C}$), обладает сильными окислительными и хлорирующими свойствами за счёт диссоциации на NO и Cl[•]. В воде вещество разлагается, образуя смесь HCl, NO, HNO₂ и HNO₃.

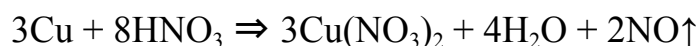
Оксид азота проявляет и слабые окислительные свойства:



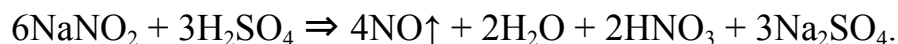
Получение NO. В промышленности NO получают окислением аммиака на платино-родиевом катализаторе:



а в лаборатории – действием на медь разбавленной азотной кислотой:



или разложением нитрита натрия раствором серной кислоты:



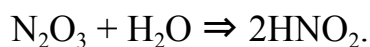
Оксид азота(III)

Оксид азота(III) (триоксид диазота)– N₂O₃ – неустойчивая тёмно-синяя жидкость не имеющая постоянной температуры кипения ($t_{\text{крист.}} = -100^\circ\text{C}$). В твёрдом состоянии – это ионное соединение [NO]⁺[NO₂][–]. Оксид существует без разложения только в твёрдом состоянии. При нагревании диссоциирует с образованием NO и NO₂:

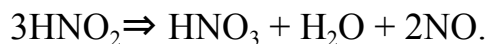


При температуре выше 40⁰C N₂O₃ полностью разлагается.

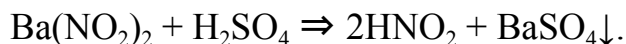
Получают N₂O₃ окислением NO сухим кислородом или диоксидом азота при температуре –60÷–80⁰C. Оксид азота(III) – типичный кислотный оксид и при растворении в воде N₂O₃ образует азотистую кислоту:



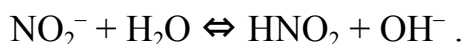
Азотистая кислота – HNO_2 – известна только в растворе. Водные растворы окрашены в голубой цвет, при небольшом нагревании или концентрировании растворов кислота разлагается:



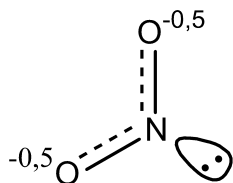
HNO_2 – слабая кислота ($K_a = 5 \cdot 10^{-4}$), получить её можно обменной реакцией из растворов солей при температуре ниже 0°C :



Соли азотистой кислоты – нитриты – устойчивы. Нитриты щелочных металлов при нагревании даже возгоняются без разложения. Нитриты хорошо растворимы в воде и частично гидролизуются:



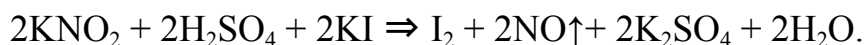
Нитрит-ион – NO_2^- – имеет угловую форму (sp^2 -гибридизация орбиталей атома азота), с валентным углом ONO равным 109° :



Орбиталь с неподелённой электронной парой доступно расположена в пространстве. Это определяет высокую донорную способность NO_2^- -иона и активное его участие в окислительно-восстановительных реакциях.

Поскольку азот в азотистой кислоте и её солях находится в промежуточной степени окисления $+3$, то от этих соединений следует ожидать проявления окислительно-восстановительной двойственности.

В кислой среде HNO_2 и её соли проявляют сильные окислительные свойства. Нужно отметить, что в разбавленных растворах при сопоставимых концентрациях азотистая кислота более сильный окислитель, чем азотная, и окисляет иодид-ионы:



Разбавленная азотная кислота с KI не реагирует.

Сильные окислители легко окисляют азотистую кислоту и нитриты:



Нитриты, как и большинство других соединений азота, в сильно щелочной среде восстанавливаются алюминием или цинком до аммиака:



Оксид азота(IV)

Диоксид азота – NO_2 – бурого цвета, ядовитый газ ($t_{\text{кип.}}=21,15^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}}=-11,25^\circ\text{C}$). Вещество существует в виде равновесной смеси мономера NO_2 и димера N_2O_4 . В жидком виде вещество окрашено в коричневый цвет, а в кристаллическом – бесцветно. Молекула NO_2 парамагнитна, имеет угловую форму (угол $\text{ONO}=132^\circ$)

Тетраоксид диазота N_2O_4 в жидком и твёрдом состояниях состоит из плоских молекул. При понижении температуры равновесие димеризации смещается вправо. В твёрдом виде N_2O_4 при температуре плавления содержит 0,01% NO_2 ; в жидком состоянии при температуре кипения около 0,1% NO_2 ; в газообразном диоксиде азота при 100°C и $p=1$ атм 90% вещества находится в виде мономера. При комнатной температуре в равновесном состоянии находится около 20 об. % NO_2 . Выше 150°C диоксид азота разлагается:

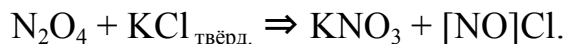


При высоких температурах из-за образования кислорода в атмосфере NO_2 горят уголь, сера и фосфор.

Жидкий N_2O_4 частично ионизирован:

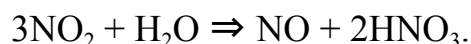


Поэтому в жидком диоксиде азота могут протекать обменные реакции с участием катионов нитрозила NO^+ :



Ионизация способствует тому, что газообразный диоксид азота хорошо растворяется в концентрированных кислотах: H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 и H_2SeO_4 . Из таких растворов можно выделить ионные соединения: $[\text{NO}]\text{HSO}_4$, $[\text{NO}]\text{ClO}_4$ и т.п..

Однако HNO_2 в кислых растворах неустойчива и сразу же разлагается на NO и HNO_3 , реально продуктами взаимодействия NO_2 с водой будут NO и HNO_3 :



В щелочной среде NO_2 диспропорционирует с образованием устойчивых нитритов и нитратов:



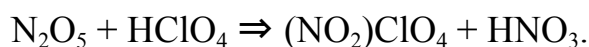
Поэтому NO_2 относят к смешанным ангидридам.

В лаборатории NO_2 без примесей других оксидов азота получают термическим разложением нитрата свинца:



Оксид азота(V)

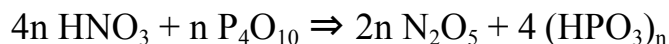
Оксид азота(V) – N_2O_5 – легко возгоняющееся бесцветное кристаллическое вещество ($t_{\text{пл.}}=41^\circ\text{C}$, $t_{\text{возг.}}=33^\circ\text{C}$). При комнатной температуре (особенно на свету) медленно разлагается на NO_2 и O_2 , при нагревании взрывается. В твёрдом состоянии имеет структуру соли $[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$ (нитрат нитрония). С водой N_2O_5 бурно реагирует, образуя HNO_3 , растворяется в хлороформе, CCl_4 и CCl_3F . При взаимодействии с сильными кислотами N_2O_5 образует соли нитрония:



Эти кристаллические вещества в водных растворах разлагаются.

N_2O_5 является сильным окислителем, однако на практике используется как нитрующий реагент и для синтеза безводных нитратов.

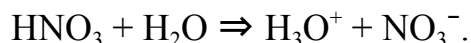
Получают N_2O_5 взаимодействием дымящей азотной кислоты с фосфорным ангидридом:



Азотная кислота – HNO_3 – бесцветная жидкость ($t_{\text{пл.}}=-41,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}}=+84\div+87^\circ\text{C}$), которая на свету или при хранении частично разлагается с выделением NO_2 :

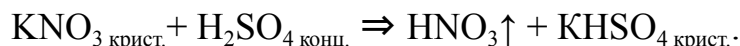


и окрашивается продуктами разложения в бурый цвет. С водой HNO_3 смешивается неограниченно и практически полностью диссоциирует:

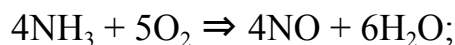


68%-ный водный раствор азотной кислоты представляет собой азеотроп и перегоняется при температуре 121⁰С без разделения. Обезвоживание такого раствора возможно только химически – перегонкой над фосфорным ангидридом (P₄O₁₀). Водный раствор HNO₃ с концентрацией 56÷68 масс.% принято называть «концентрированной азотной кислотой», а безводную HNO₃ – «дымящей азотной кислотой».

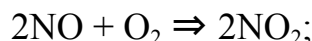
Дымящую азотную кислоту получают действием концентрированной H₂SO₄ на безводный нитрат калия с отгонкой кислоты под вакуумом:



Промышленное производство HNO₃ осуществляется в три стадии: окисление аммиака до NO кислородом воздуха на платино-родиевом катализаторе:



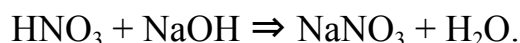
получение NO₂:



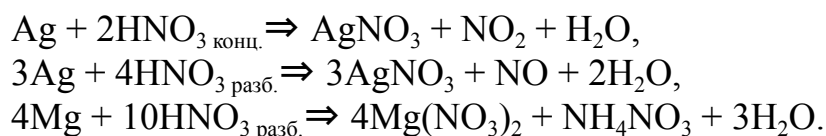
и поглощение смеси NO₂ с O₂ горячей водой с получением концентрированной кислоты:



В водных растворах HNO₃ – типичная кислота и реагирует с основаниями с образованием солей (нитратов):

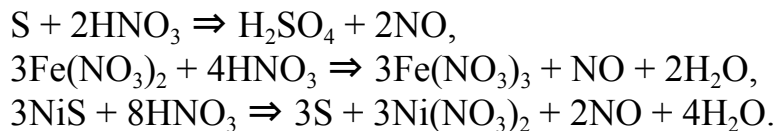


Она растворяет почти все металлы, кроме Au, Pt, Ru, Ir, Rh, Os. Являясь сильным окислителем, HNO₃ окисляет металлы благодаря нитрат-иону. Продукты восстановления азотной кислоты определяются её концентрацией, силой восстановителя и температурой. В неконтролируемых условиях концентрированная HNO₃ обычно восстанавливается до NO₂ (активными металлами до NO), разбавленная кислота восстанавливается до NO, а сильно разбавленная кислота восстанавливается активными металлами до NH₄⁺:

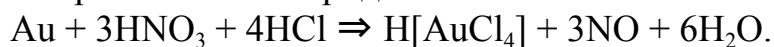


Некоторые металлы (Al, Cr, Ti, Fe и др.) в азотной кислоте пассивируются из-за образования плотных оксидных плёнок.

Азотная кислота окисляет многие неметаллы (обычно до кислородсодержащих кислот), а также соли, в состав которых входят ионы-восстановители:



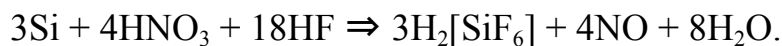
Смесь концентрированных азотной и соляной кислот с объёмным соотношением 1:3 называется «царской водкой». В царской водке растворяются золото, платина, сульфид ртути(II) с образованием хлоридных комплексов:



В этой смеси кислот HNO_3 выполняет функцию окислителя, а HCl – функцию комплексообразующего реагента. Комплексообразование существенно понижает окислительно-восстановительные потенциалы металлов и тем самым облегчает их окисление¹∗:

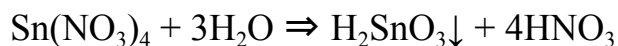


На том же принципе работает смесь конц. HNO_3 с HF . Её применяют для растворения малоактивных d-металлов IV÷VI групп, Be, В и Si, имеющих высокое сродство к фтору:

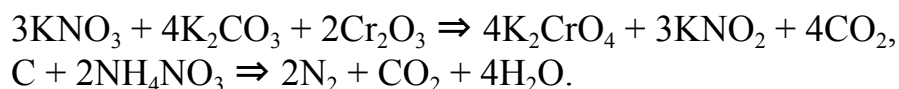


Благодаря окислительным и нитрующим свойствам HNO_3 разрушает растительные и животные ткани и при попадании на кожу вызывает сильные ожоги.

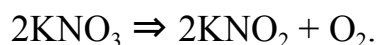
Нитраты – соли азотной кислоты или N_2O_5 , известны почти для всех металлов и существуют в виде безводных соединений (NaNO_3 , AgNO_3), а также в виде кристаллогидратов ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Нитраты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония называют селитрами. Практически все соли азотной кислоты хорошо растворимы в воде. Из водных растворов только нитраты щелочных металлов и аммония кристаллизуются безводными, а остальные – в виде кристаллогидратов. Условно нитраты можно разделить на соединения с преимущественно ионным типом связи и с преимущественно ковалентным типом связи. Ионные нитраты имеют более высокую термическую устойчивость, а ковалентные нитраты обладают более высокой растворимостью в органических растворителях. Ковалентные нитраты металлов (Ti(IV), Sn(IV) и др.) в водных средах разлагаются:



Все безводные нитраты в расплавленном состоянии проявляют сильные окислительные свойства:



Окислительные свойства нитратов связаны с их термической неустойчивостью. При нагревании нитраты щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются до нитритов с выделением кислорода:



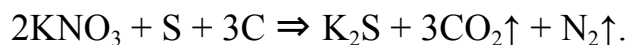
Нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений от Mg до Cu, разлагаются с образованием оксидов:



Нитраты металлов, оксиды которых термически неустойчивы (Hg, Ag, Au), разлагаются до металла:



Нитрат калия является составной частью «чёрного пороха» – смесь селитры, серы и угля. При поджигании смеси протекает экзотермическая реакция с сильным газовыделением:



Существует мнение, что при разложении нитратов образуется не молекулярный, а атомарный кислород, что и определяет их высокую реакционную способность.

В водных растворах нитрат-ионы не проявляют окислительных свойств и могут быть восстановлены лишь в сильно щелочных средах такими сильными восстановителями как алюминий, цинк или сплав Дебарда (Cu-Al-Zn):



Получают нитраты взаимодействием азотной кислоты с основаниями, поглощением «нитрозных газов» (NO, NO₂) растворами щелочей или карбонатов. Для синтеза безводных нитратов переходных металлов используют реакции их соединений с жидким N₂O₄ или с неводными растворами N₂O₅.

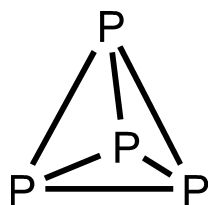
Азотная кислота находит широкое применение для растворения металлов, их соединений или рудных концентратов. Большие её количества идут на производство

азотных удобрений (NH_4NO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). 100%-ная HNO_3 используется как нитрующий реагент в технологиях получения органических веществ, и как окислитель ракетного топлива. Безводные нитраты калия, стронция и бария применяются в пиротехнике и как твёрдофазные окислители в процессах окислительного плавления и спекания. Среди производимых солей металлов нитраты стоят в одном ряду с хлоридами и сульфатами по распространённости и использованию в различных технологических процессах и лабораторной практике.

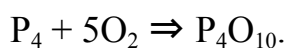
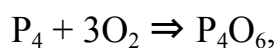
Фосфор

В свободном состоянии фосфор в природе не встречается. Основными минералами фосфора являются фосфорит – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатиты – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$. Фосфор входит в состав животных организмов и составляет минеральную часть костных тканей, а его органические производные участвуют в процессах обмена веществ и накопления энергии.

Простое вещество. Фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций, из них важнейшие – белый, красный и чёрный фосфор. Белый фосфор – воскоподобное вещество ($t_{\text{пл.}} = 44^\circ\text{C}$) с чесночным запахом, нерастворимое в воде, но хорошо растворимое в сероуглероде. Молекулы белого фосфора P_4 имеют строение типа «клетки» и представляют собой тетраэдры с атомами фосфора в вершинах и валентными углами P-P-P , равными 60° :



Известно, что самый малый валентный угол, который можно получить за счёт s- и p-орбиталей, равен 90° (угол между осями чистых p-орбиталей). Валентный угол 60° можно объяснить образованием изогнутых связей, что должно приводить к уменьшению перекрывания p-орбиталей и, следовательно, к уменьшению энергии связывания. По этой причине молекула фосфора P_4 очень реакционноспособна. Белый фосфор легко реагирует с кислородом воздуха (самовоспламеняется), образуя оксиды P_4O_6 и P_4O_{10} :



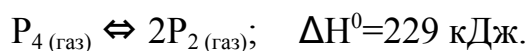
Белый фосфор очень токсичен, имеет высокую склонность при освещении или нагревании переходить в более стабильные полимерные модификации.

Красный фосфор образуется при нагревании белого до температуры 320°C в инертной атмосфере ($\Delta H_{\text{обр}}^0 = -16,7$ кДж/моль). Это твёрдое вещество ($t_{\text{пл.}} = 600^\circ\text{C}$) красного или фиолетового цвета, нерастворимое в сероуглероде, но растворимое в

расплавленном свинце или висмуте. Цвет модификации определяется величиной кристаллов. Отдельные кристаллы красного фосфора состоят из циклических группировок P_8 и P_9 , которые связаны мостиками $-P-P-$ в трубки. Валентные углы между атомами фосфора равны примерно 100° . Такая полимерная структура красного фосфора приводит к повышению его температуры плавления, к снижению растворимости и реакционной способности по сравнению с белым фосфором.

Чёрный фосфор образуется при нагревании красного фосфора в присутствии катализатора (Hg) или давлении 12000 атм. Чёрный фосфор термодинамически устойчив при обычных условиях и существует в виде нескольких кристаллических модификаций (кубическая, ромбическая и гексагональная). Например, структура гексагональной модификации похожа на слоистую структуру графита, с той разницей, что слои не плоские, а гофрированные. Более упорядоченная структура черного фосфора определяет его низкую химическую активность в сравнении с красным фосфором. При температуре $\sim 570^\circ\text{C}$ чёрный фосфор превращается в красный.

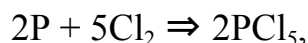
При нагревании красного и чёрного фосфора без доступа воздуха образуется пар, состоящий из молекул P_4 , которые при температурах выше 1200°C диссоциируют на двухатомные молекулы P_2 :



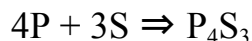
При охлаждении пар конденсируется в виде белого фосфора.

Полимерные модификации фосфора, в отличие от белого фосфора, обладают меньшей реакционной способностью, красный фосфор менее ядовит, а чёрный фосфор не токсичен. Из-за высокой химической активности белый фосфор хранят под слоем воды, а образцы красного фосфора следует оберегать от ударов и трения.

В обычных условиях все модификации фосфора энергично реагируют с галогенами:

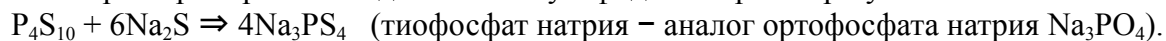


а при нагревании окисляются серой:

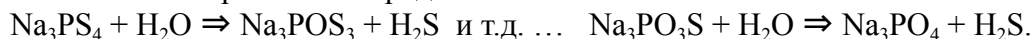


В последней реакции образуются также другие сульфиды с общей формулой $-P_4S_x$, где $x=3, 5, 7, 9, 10$).

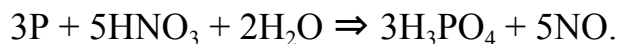
Сульфиды фосфора P_4S_x – твёрдые вещества. В основе их структуры лежит тетраэдр P_4 , в котором частично или полностью связи $P-P$ замещены на сульфидные мостики $P-S-P$. Самым устойчивым сульфидом является P_4S_3 , другие сульфиды при нагревании переходят в него, выделяя элементарную серу. Сульфид P_4S_3 применяется в производстве спичек. Сульфиды фосфора имеют кислотный характер и при взаимодействии с сульфидом натрия образуют тиосоли:



Растворимые в воде тиофосфаты щелочных металлов водой разлагаются с последовательным замещением атомов серы на кислород:



Кислотами-окислителями фосфор окисляется до ортофосфорной кислоты:



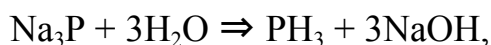
Растворы сильных окислителей взаимодействуют со всеми модификациями фосфора, например, в лаборатории остатки белого фосфора нейтрализуют перманганатом калия:



При взаимодействии с металлами фосфор способен выступать окислителем, образуя фосфи́ды:

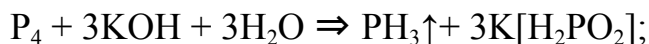


Фосфи́ды щелочных и щелочно-земельных металлов легко разлагаются водой:

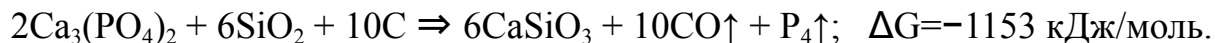


а фосфи́ды переходных металлов являются соединениями переменного состава и не реагируют с водой.

Проявляя окислительно-восстановительную двойственность, фосфор диспропорционирует в горячих растворах щелочей:



Получают фосфор восстановлением фосфорита или апатитов коксом в присутствии песка в электропечах при 1500°C:



Образующиеся пары фосфора конденсируются в виде белого фосфора и собираются под слоем воды. Красный фосфор получают нагреванием белого без доступа воздуха в течение нескольких часов при температуре 300÷400°C. Основная масса красного фосфора используется для изготовления пиротехнических материалов и спичек.

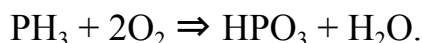
Водородные соединения фосфора

Непосредственно с водородом фосфор не реагирует. Однако при растворении фосфора в щелочах (см. выше) или обработке фосфидов водой –



выделяется очень ядовитый, с неприятным запахом бесцветный газ фосфин – PH_3 ($t_{\text{кип.}} = -87,7^\circ\text{C}$) с примесью дифосфина – P_2H_4 .

При температуре около 150°C фосфин самовоспламеняется на воздухе:



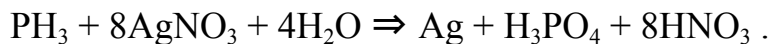
В присутствии примеси P_2H_4 фосфин самовозгорается и при обычных температурах.

Физические и химические свойства фосфина определяются строением его молекул. Молекула PH_3 , как и молекула NH_3 , имеет форму тригональной пирамиды, однако величина валентного угла Н-Р-Н, равная $93,5^\circ$, указывает на незначительный вклад $3s$ -орбиталей в sp^3 -гибридные орбитали атома фосфора. Незначительная полярность связей Р-Н и молекулы в целом ($\mu = 0,58 \text{ D}$), а также отсутствие водородных связей между молекулами PH_3 объясняют низкую в сравнении с аммиаком температуру кипения вещества ($-87,7^\circ\text{C}$) и малую растворимость в воде ($0,23 \text{ л в } 1 \text{ л } \text{H}_2\text{O}$ при 17°C). Донорные свойства PH_3 также значительно ослаблены (электронная пара находится на негибридной $3s$ -орбитали). Поэтому, в отличие от аммиака, растворение фосфина в воде не сопровождается образованием соединений, а донорные свойства PH_3 проявляет только при взаимодействии с очень сильными кислотами:



Водой соли фосфония разлагаются.

Фосфин является сильным восстановителем, он способен выделять металлы из растворов их солей:



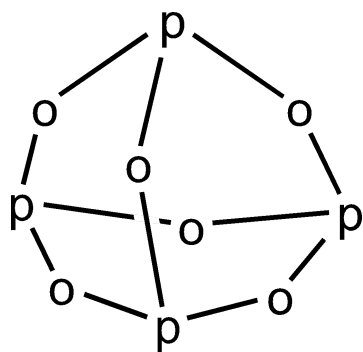
Дифосфин – P_2H_4 – бесцветная, самовоспламеняющаяся на воздухе жидкость. Строение этого вещества аналогично гидразину. В обычных условиях P_2H_4 очень неустойчив и при температуре выше -10°C , а также на свету или в присутствии следов кислот P_2H_4 разлагается.

Оксиды фосфора

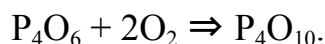
Фосфор образует два устойчивых оксида P_2O_3 и P_2O_5 . Они имеют ярко выраженный кислотный характер.

Оксид фосфора(III) – P_2O_3 (P_4O_6) – белое кристаллическое вещество ($t_{пл.}=24^{\circ}C$, $t_{кип.}=174^{\circ}C$), легко возгоняющееся, очень ядовитое. Получают его сжиганием белого фосфора в недостатке кислорода воздуха.

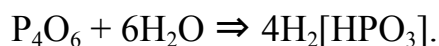
P_2O_3 – полиядерное соединение, его молекула содержит четыре атома фосфора – P_4O_6 – и имеет клеточное строение. Её структура напоминает структуру белого фосфора (P_4) с той разницей, что четыре атома фосфора соединены через кислородные мостики:



Оксид фосфора(III) легко окисляется кислородом воздуха. Процесс окисления протекает путём постепенного присоединения атомов кислорода к атомам фосфора с образованием в качестве промежуточных продуктов смешанных оксидов фосфора(III) и фосфора(V) – P_4O_{6+x} , где $x=1\div 3$. Заканчивается окисление образованием оксида фосфора(V) – P_4O_{10} :

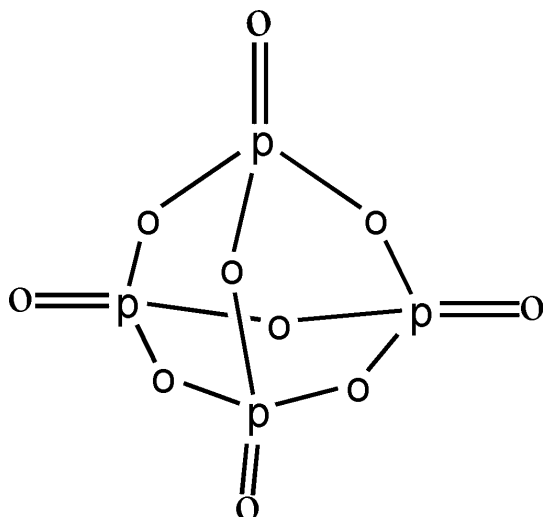


В холодной воде P_4O_6 растворяется с образованием фосфористой кислоты:



В горячей воде фосфористая кислота сразу же окисляется до H_3PO_4 .

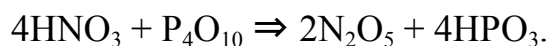
Оксид фосфора(V) – P_2O_5 (P_4O_{10}) – белое кристаллическое вещество, которое существует в виде нескольких модификаций. Все модификации состоят из молекул P_4O_{10} , в которых четыре тетраэдра $[PO_4]$ (sp^3 -гибридизация валентных орбиталей атома фосфора) соединены через общие атомы кислорода в клетку из четырех гетероциклов:



Концевые атомы кислорода образуют тетраэдр, различная упаковка тетраэдрических молекул P_4O_{10} и определяет разнообразие модификаций данного оксида. Наиболее активная модификация легко возгоняется ($t_{\text{возг.}}=359^0\text{C}$) и активно взаимодействует с водой:



Это свойство P_4O_{10} позволяет использовать его для осушения газов, жидкостей и твёрдых веществ. Важно отметить, что P_4O_{10} способен отнимать от веществ «химически связанную» воду, поэтому оксид фосфора(V) применяют в качестве дегидратирующего реагента:



Получают оксид фосфора(V) окислением белого фосфора избытком кислорода.

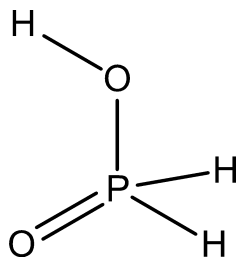
Кислоты фосфора

Фосфор образует целый ряд кислородсодержащих кислот, в которых формальные степени окисления изменяются от +1 до +5. Однако во всех кислотах фосфор пятивалентен – образует 4 σ -связи и 1 π -связь, т.е. орбитали фосфора находятся в sp^3 -гибридном состоянии, что определяет тетраэдрическую структуру соединений.

Фосфорноватистая кислота – $H[H_2PO_2]$ – бесцветное кристаллическое вещество ($t_{\text{пл.}}=26,5^0\text{C}$), при нагревании диспропорционирующее на фосфин и фосфористую кислоту:



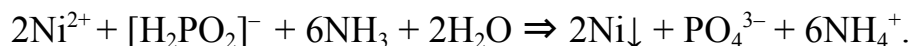
В этой кислоте атом фосфора имеет степень окисления +1 и тетраэдрически окружён двумя атомами кислорода и двумя атомами водорода:



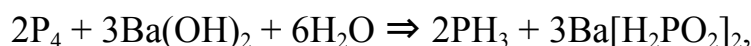
Практически неполярные связи двух атомов водорода непосредственно с атомом фосфора определяет неспособность их замещения в реакциях нейтрализации, т.е. фосфорноватистая кислота – одноосновная кислота. Это вещество хорошо растворимо в органических растворителях и в воде. В водных растворах кислота в значительной степени диссоциирует:



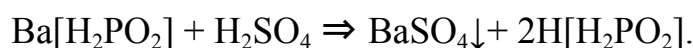
Сама фосфорноватистая кислота и её соли – гипофосфиты – хорошие восстановители ($E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2])=-0,39 \text{ В}$, $E^0(\text{PO}_4^{3-}/\text{H}_2\text{PO}_2^-)=-1,57 \text{ В}$), они легко окисляются до фосфорной кислоты или её солей. Как восстановители гипофосфиты применяются в органической химии, а также в процессах химического кобальтирования и никелирования поверхностей металлических и неметаллических деталей:



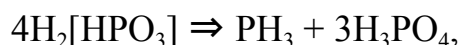
Фосфорноватистую кислоту получают, при взаимодействии белого фосфора с раствором гидроксида бария:



с последующей обработкой гипофосфита бария серной кислотой:

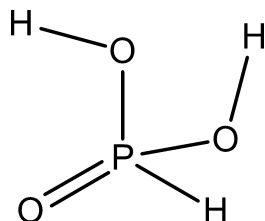


Фосфористая кислота – $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ – бесцветное очень гигроскопичное кристаллическое вещество, хорошо растворяющееся в воде ($t_{\text{пл.}}=74^\circ\text{C}$). При нагревании безводная кислота диспропорционирует:

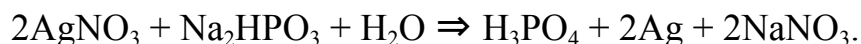


а при нагревании в воде $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ окисляется до ортофосфорной кислоты.

Степень окисления фосфора в фосфористой кислоте – +3. Из строения молекулы кислоты:



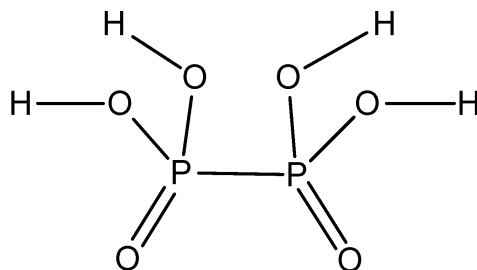
следует, что её основность равна двум. $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ – кислота средней силы ($K_{a1}=5,1 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2}=1,8 \cdot 10^{-7}$). Все её соли – фосфиты $\text{M}_2[\text{HPO}_3]$ и гидрофосфиты $\text{MH}[\text{HPO}_3]$ малорастворимы, за исключением солей щелочных металлов. Фосфиты – сильные восстановители ($E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2[\text{HPO}_3])=-0,289 \text{ В}$, $E^0(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-})=-1,12 \text{ В}$) и способны выделять металлы из растворов их солей:



Получают фосфористую кислоту гидролизом трихлорида фосфора:

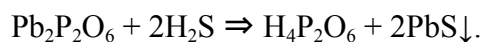


Фосфорноватая (гипофосфорная) кислота – $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ – бесцветное очень гигроскопичное и легко растворимое в воде вещество ($t_{\text{пл.}}=73^\circ\text{C}$), при попадании на кожу вызывает тяжёлые, медленно заживающие ожоги. В этой слабой четырёхосновной кислоте атомы фосфора имеют степень окисления +4 и непосредственно связаны друг с другом:

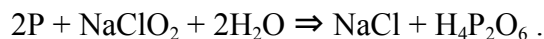


$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ – кислота средней силы ($K_{a1}=6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2}=2 \cdot 10^{-3}$, $K_{a3}=5 \cdot 10^{-8}$, $K_{a4}=9 \cdot 10^{-11}$). Сама фосфорноватая кислота и её средние и кислые соли устойчивы, для них характерны восстановительные свойства.

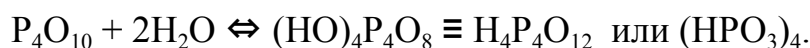
В кристаллическом виде кислоту получают обменной реакцией из гипофосфата свинца(II):



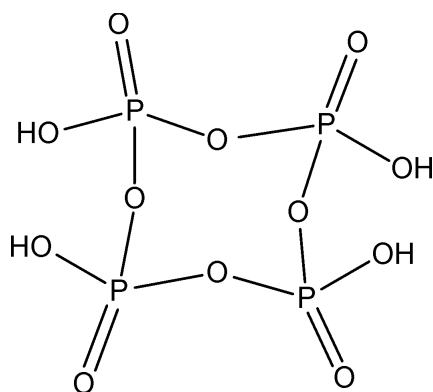
Раствор фосфорноватой кислоты можно получить осторожным окислением водной суспензии красного фосфора хлоритом натрия:



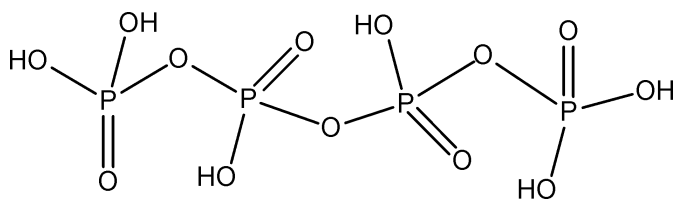
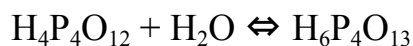
Высшие фосфорные кислоты существуют в виде большого числа форм: мономера (H_3PO_4) и полимеров, состоящих из тетраэдров « PO_4 », связанных через общие вершины в цепочки или циклы. Все кислоты растворимы в воде. При разбавлении растворов полимерные формы разрушаются с постепенным отщеплением молекул H_3PO_4 . Так, при взаимодействии фосфорного ангидрида с водой на первой стадии в молекуле P_4O_{10} происходит разрыв двух кислородных мостиков с образованием четырёх связей $\text{P}-\text{OH}$:



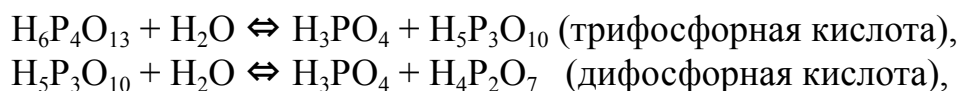
Тетраметафосфорная кислота $(\text{HPO}_3)_4$ имеет циклическое строение:



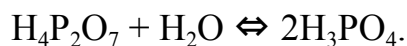
Дальнейшая гидратация тетраметафосфорной кислоты протекает с разрывом цикла с образованием шестиосновной тетрафосфорной кислоты:



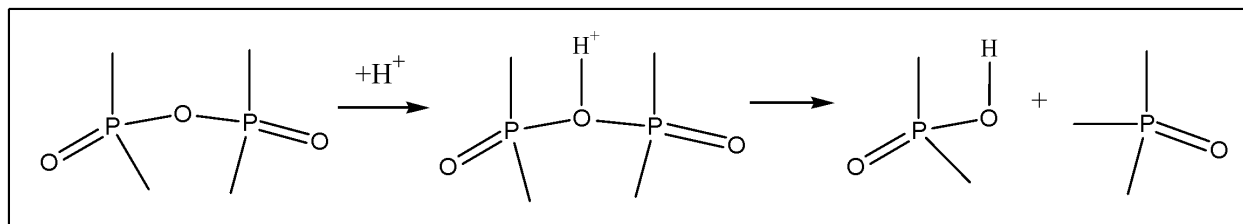
Далее гидратация идёт через стадии последовательного отщепления мономеров H_3PO_4 :



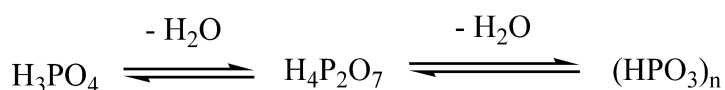
с образованием в конечном итоге ортофосфорной кислоты:



Описанная гидратация полифосфорных кислот ускоряется при кипячении раствора, а также в присутствии сильных кислот, так как кислородные мостики P–O–P после протонирования разрываются легче:

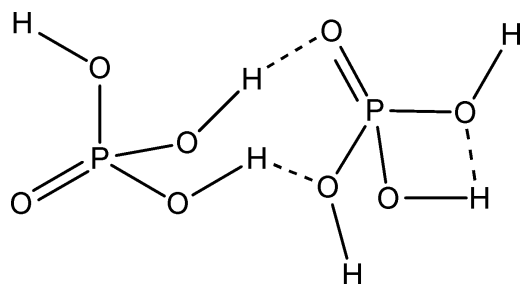


При обезвоживании ортофосфорной кислоты (например, при нагревании) превращения протекают в обратном направлении:



Поликонденсация завершается образованием полиметафосфорных кислот, представляющих собой линейные полимеры, циклы и разветвлённые структуры.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (обычно её называют просто фосфорной кислотой) – снегообразное, очень гигроскопичное вещество ($t_{\text{пл.}}=42^\circ\text{C}$). В воде хорошо растворяется с большим выделением теплоты. Молекулы H_3PO_4 в водном растворе имеют форму искажённых тетраэдров, которые объединены водородными связями:



Это обстоятельство объясняет высокую вязкость концентрированных растворов H_3PO_4 . Получают ортофосфорную кислоту обработкой природных фосфатов серной кислотой:

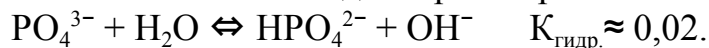


или сжиганием фосфора в избытке воздуха с последующим поглощением P_4O_{10} разбавленной фосфорной кислотой или горячей водой (водяным паром).

Потребителям кислота поставляется в виде сиропообразного 75÷85%-ного раствора.

В отличие от многих других производных фосфора H_3PO_4 не ядовита, но при попадании на кожу вызывает ожоги. Ортофосфорная кислота является электролитом средней силы ($K_{a1}=7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2}=6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3}=4,4 \cdot 10^{-13}$) и образует средние соли

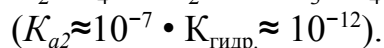
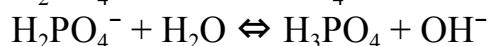
(M_3PO_4) и два ряда кислых солей: M_2HPO_4 и MH_2PO_4 . Практически все ортофосфаты малорастворимы, исключение составляют соли щелочных металлов и аммония. Средние соли щелочных металлов в водных растворах сильно гидролизуются:



pH одномолярных растворов равен 13. Гидрофосфаты гидролизуются гораздо в меньшей степени:



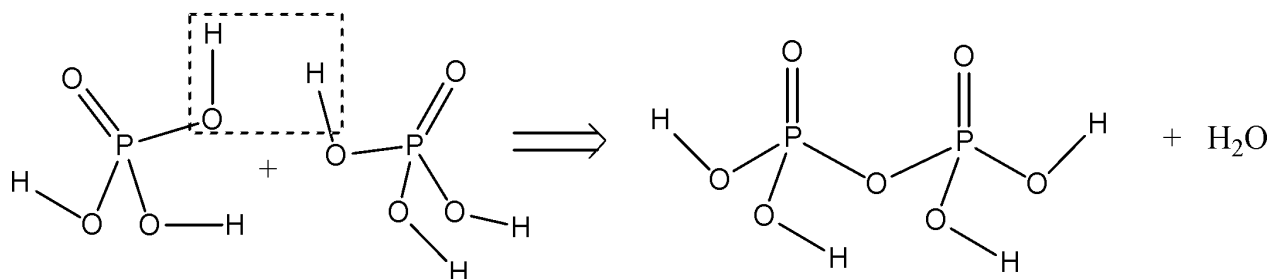
В растворах дигидрофосфатов среда кислая, так как кислотная диссоциация иона доминирует в сравнении с его гидролизом:



Ортофосфорная кислота и её соли очень удобны для приготовления серии буферных растворов, позволяющих создавать кислую, нейтральную и щелочную среду:



Дифосфорная кислота – $H_4P_2O_7$ – белое вещество, по физическим свойствам похоже на ортофосфорную кислоту ($t_{пл.} = 61^\circ C$). Эта кислота может быть получена нагреванием ортофосфорной кислоты при температуре $\approx 300^\circ C$:



Дифосфорная кислота более сильный электролит, чем H_3PO_4 ($K_{a1} = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 4,4 \cdot 10^{-3}$, $K_{a3} = 2,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a4} = 5,6 \cdot 10^{-10}$). Так как константы диссоциации первой и второй ступени близки, то дифосфорная кислота наряду со средними солями $M_4P_2O_7$ образует только два типа кислых солей: $M_2H_2P_2O_7$ и $M_3HP_2O_7$

Ортофосфорная кислота при обычных условиях мало активна и реагирует лишь с гидроксидами и карбонатами. Большинство металлов холодная H_3PO_4 не растворяет, так как при взаимодействии на их поверхности образуется защитная фосфатная плёнка (солевая пассивация).

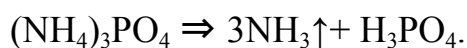
Следует отметить, что горячие растворы ($t \approx 80^\circ C$) ортофосфорной способны растворять даже неактивные оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 и др.), стекло и силикаты. Однако,

поскольку степень окисления +5 для фосфора очень устойчива, то даже концентрированная H_3PO_4 не проявляет окислительных свойств.

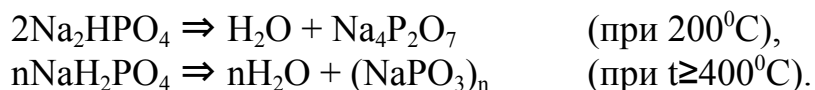
Фосфорная кислота, гидрофосфат- и фосфат-ионы способны выступать в качестве лигандов при образовании комплексных соединений, например, $[\text{Pu}(\text{HPO}_4)_5]^{6-}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]^0$, $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3]^{2+}$. По классификации Пирсона фосфат-ионы – жёсткие основания, поэтому наиболее прочные комплексы образуются с жёсткими кислотами – ионами Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} и др.. При координации к ионам металлов фосфатные лиганды могут быть моно-, би- и три-дентантными, а также выполнять роль мостиков в полиядерных комплексах.

Полифосфорные кислоты по отношению к металлам, оксидам и гидроксидам ведут себя так же, как ортофосфорная кислота. Известно множество комплексов, в которых лигандами являются ионы $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$: $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{7-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2]^-$, $[\text{La}(\text{P}_3\text{O}_9)]^0$.

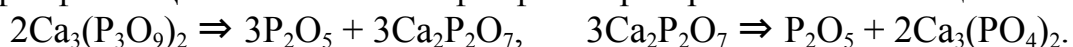
Термическое поведение фосфатов. Средние ортофосфаты устойчивы при нагревании до температур плавления (свыше 1000°C). Исключение составляют $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:



Кислые фосфаты при нагревании в результате реакции конденсации переходят в менее протонированные или средние соли:



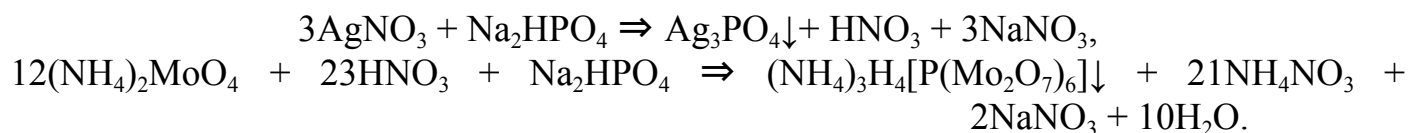
Полифосфаты цепочечного строения при плавлении образуют смешанные полифосфаты. Циклические полифосфаты при прокаливании отщепляют P_2O_5 :



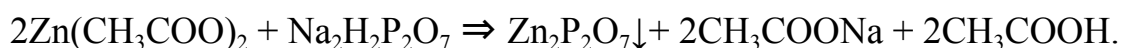
Фосфорные кислоты и их соли имеют большое практическое значение. Кислота и её кислые соли входят в состав препаратов для удаления продуктов коррозии с поверхности металлических изделий и создания защитных фосфатных плёнок с высокими антикоррозионными свойствами. Электрохимической обработкой металлов (анодирование) в растворах фосфорной кислоты на них получают защитные и декоративные покрытия. Ортофосфорная кислота используется в пищевой промышленности как консервант, как компонент питательной среды дрожжей и заквасок, а также в качестве регулятора кислотности в безалкогольных напитках. Фосфаты кальция и аммония производятся в больших количествах, как фосфорсодержащие минеральные удобрения (аммофос, суперфосфат, двойной

суперфосфат и др.). Фосфаты применяются в производстве моющих средств ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), зубных паст, стекла, умягчителей воды, флокулянтов, цементов, огнестойких пропиток тканей и деревянных конструкций.

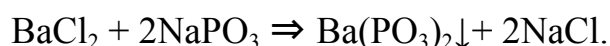
Качественные реакции на фосфат-ионы. Орто- и гидрофосфат-ионы образуют жёлтые осадки с нитратом серебра и «молибденовой жидкостью»:



Дифосфат- и гидродифосфат-ионы, в отличие от других фосфатов, реагируют с ацетатом цинка с образованием белого осадка дифосфата цинка:



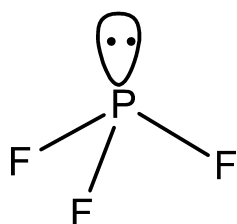
Полиметафосфорная кислота и её соли – M^+PO_3^- – обладают свойством свёртывать белки, а также образуют белый осадок с хлоридом бария в 3М HCl:



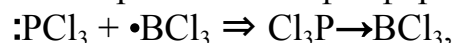
Соединения фосфора с галогенами

Фосфор образует простые галогениды – PHal_3 , PHal_5 , оксогалогениды – POHal_3 и комплексные галогениды – $[\text{PHal}_6]^-$.

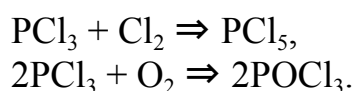
Тригалогениды фосфора: PF_3 – газ ($t_{\text{кип.}} = -101,5^\circ\text{C}$), PCl_3 – жидкость ($t_{\text{кип.}} = 75,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -90,3^\circ\text{C}$), PBr_3 – жидкость ($t_{\text{кип.}} = 175,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -40,5^\circ\text{C}$), PI_3 – твёрдое вещество ($t_{\text{пл.}} = 61^\circ\text{C}$). Строение их молекул имеет форму тригональной пирамиды (sp^3 -гибридизация атомных орбиталей фосфора):



Наличие электронной пары на атоме фосфора обуславливает их донорные свойства:



в том числе способность выступать лигандами в комплексных соединениях. Тригалогениды фосфора легко окисляются галогенами и кислородом:

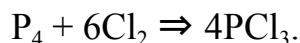


Как типичные галогенангидриды, тригалогениды фосфора разлагаются водой, образуя фосфористую кислоту:



Тригалогениды применяются для получения фосфористой кислоты, фосфорорганических соединений, красителей, лекарств, инсектицидов и отравляющих веществ.

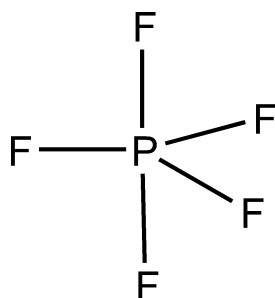
PCl_3 , PBr_3 и PI_3 образуются при взаимодействии белого фосфора с недостатком галогена:



Трифторид фосфора получают обменными реакциями:



Пентагалогениды фосфора : PF_5 – газ ($t_{\text{кип.}} = -84,6$) и твёрдые вещества – PCl_5 ($t_{\text{возг.}} = 159^\circ\text{C}$) и PBr_5 ($t_{\text{кип.}} = 106^\circ\text{C}$). В парах молекулы $\text{P}(\text{Hal})_5$ имеют форму тригональной бипирамиды (sp^3d -гибридизация валентных орбиталей атома фосфора):



В твёрдом виде PCl_5 построен из тетраэдрических ионов $[\text{PCl}_4]^+$ и октаэдрических ионов $[\text{PCl}_6]^-$, а кристаллический PBr_5 – из ионов $[\text{PBr}_4]^+$ и Br^- .

Пары пентагалогенидов при нагревании ($t = 300^\circ\text{C}$) разлагаются:



что позволяет использовать PCl_5 в качестве хлорирующего реагента.

Как типичные галогенангидриды PCl_5 и PBr_5 разлагаются водой, образуя сначала оксотригалогениды фосфора, а затем ортофосфорную кислоту:

