

## 1 磷及其化合物

### 1.1 单质磷

#### 1.1.1 磷的同素异形体

**白磷** 白磷是磷最常见的单质之一,由 $P_4$ 分子构成.白磷可以由液态或气态的磷蒸汽冷却得到.

##### *Substance $P_4$*

白磷,又称为黄磷,化学式为 $P_4$ ,为白色的质地较软的蜡状固体,有剧毒,熔点为 $44.2^\circ\text{C}$ ,沸点为 $280.5^\circ\text{C}$ .白磷难溶于水,但易溶于 $\text{CS}_2$ 等有机溶剂中.

与其常见性相反的是,白磷是磷单质中热力学上最不稳定的一个.白磷的一个特殊反应就是在空气中的自动氧化,这一反应发出磷光(即鬼火的来源).

白磷具有独特的正四面体结构.理论上其中的P-P键的轨道重叠并非完全沿着键轴,而是有所弯曲,形成“香蕉键”.高环张力和较弱的键是白磷的高反应性的主要来源.

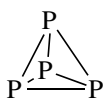


图 1:  $P_4$ 分子的结构

**红磷** 在 $260^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 加热白磷即可得到红磷.红磷是复杂的高分子化合物.最早认为其中的 $P_4$ 笼被部分地打开而形成链结构,示意如下:

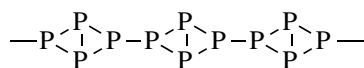


图 2: 曾经认为的红磷的结构示意图

后来,又有各种链状结构被提出.直到近年来,人们认为红磷中的一维长链事实上具有如下的结构<sup>1</sup>:

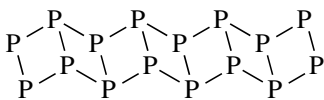


图 3: 红磷的真实结构示意图

**紫磷** 紫磷可通过把白磷以 $500^\circ\text{C}$ 溶解在盛有熔融的铅的密封管中18小时制得.紫磷又称Hittorf磷,其具有复杂的管状结构,示意如下:

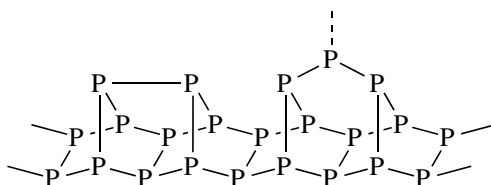


图 4: 紫磷的结构示意图

<sup>1</sup>Zhang S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58 (6), 1659 – 1663. DOI:10.1002/anie.201811152

**黑磷** 黑磷是单质热力学最稳定的形式,已制得其三种晶体和一种无定形体.它比红磷有更高的聚合度,并且其相应的密度较高.

正交晶型的黑磷最初是将白磷在12000 atm压力下加热到200°C而制得,其晶体结构如下.

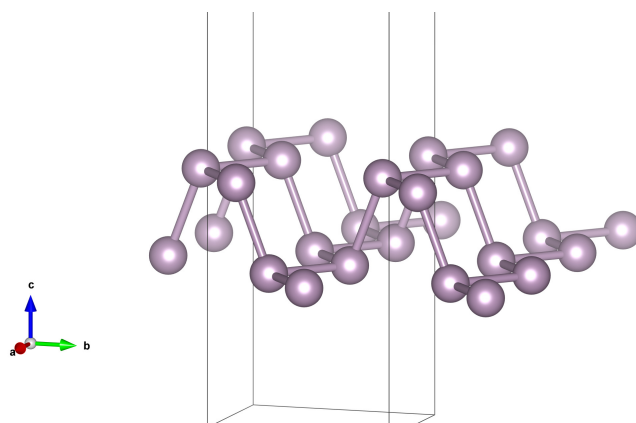


图 5: 正交黑磷的晶体结构示意图

你可以把上述晶体画成下面的层状结构.

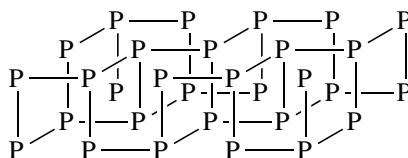
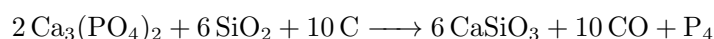


图 6: 正交黑磷的结构示意图

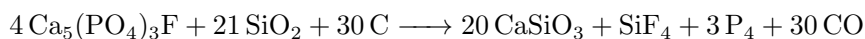
其它晶型的黑磷也有类似的二维层状结构,只是构象有所不同.

### 1.1.2 单质磷的生产和应用

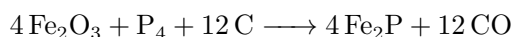
发现磷元素之后的很长一段时间内,磷的唯一来源是尿.由于尿中含有总量可观的磷酸盐,因此炼金术士们用木炭就能将其还原为 $P_4$ .现在所用的把磷酸盐矿石和砂子,焦炭一起加热来制取磷的方法是在1867年提出的,总的反应方程式可以表示如下:



这一过程主要有两个副反应.首先,由于磷酸盐矿石中通常含有氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,因此可能发生下面的反应:



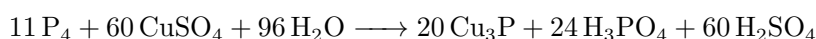
产生的 $\text{SiF}_4$ 有毒且有腐蚀性.另外,矿物中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 也可能发生下面的反应:



生成的 $\text{Fe}_2\text{P}$ 在反应条件下为粘稠的液体,沉在反应炉的底部而难以排出.

### 1.1.3 单质磷的反应

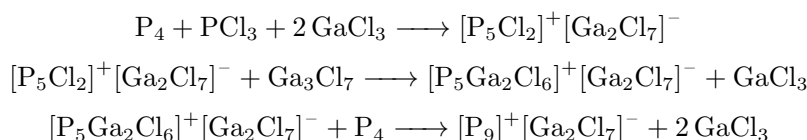
磷几乎与所有元素都能形成化合物.相关的反应将在接下来几节介绍.这里只介绍一个经典的,也是计量系数相当复杂的一个反应,即 $P_4$ 与 $\text{CuSO}_4$ 溶液的反应:



过去曾经使用这种办法来治疗急性白磷中毒.不过由于 $\text{CuSO}_4$ 对肾脏和大脑的损害,这种方法已经不再使用.

### 1.1.4 多磷阳离子

对于磷元素,质谱可以在气相中表征阳离子 $[\text{P}_n]^+$  ( $n = 2 \sim 24$ ),截至目前核数最多的 $[\text{P}_{91}]^+$ 也可以在气相中存在.然而,凝聚相分离表征 $[\text{P}_n]^+$ 却极具挑战性.2022年8月,弗莱堡大学的Ingo Krossing教授课题组和德累斯顿工业大学的Jan Weigand教授课题组对这一反应体系进行了深入的研究,并且成功的获得了 $[\text{P}_9]^+$ 阳离子的晶体结构<sup>2</sup>.制备的反应方程式如下:



这一过程中的含P离子的结构如下(包括重要的反应中间体 $[\text{P}_5]^+$ ):

## 1.2 磷的氢化物

### 1.2.1 $\text{PH}_3$

#### Substance $\text{PH}_3$

磷化氢又名磷,化学式为 $\text{PH}_3$ ,是无色无味(也有说法认为有微弱大蒜气味),可燃且剧毒的气体,熔点为 $-132.8^\circ\text{C}$ ,沸点为 $-87.7^\circ\text{C}$ .

纯的 $\text{PH}_3$ 无臭,但工业生产的 $\text{PH}_3$ 含有 $\text{P}_2\text{H}_4$ 等杂质,因此有很臭的腐烂鱼腥味.同样,含有微量 $\text{P}_2\text{H}_4$ 的 $\text{PH}_3$ 在空气中即发生自燃.

**$\text{PH}_3$ 的结构** 这是一个值得探讨的问题.

我们已经知道 $\text{PH}_3$ 的键角为 $93.5^\circ$ ,与 $\text{AsH}_3$ 和 $\text{SbH}_3$ 相似,而与 $\text{NH}_3$ 的 $107.8^\circ$ 相去甚远.从杂化论,我们一般可以解释为第三周期及以后的元素的p轨道与s轨道能量差距更大,孤对电子倾向占据s轨道,杂化的程度小,因此键角接近 $90^\circ$ .

然而,

<sup>2</sup>Frötschel-Rittmeyer, J.; Holthausen, M.; Friedmann, C.; Röhner, D.; Krossing, I.; Weigand, J. J. Homoatomic cations: From  $[\text{P}_5]^+$  to  $[\text{P}_9]^+$ . *Sci. Adv.* **2022**, 8 (36), No. eabq8613. DOI: 10.1126/sciadv.abq8613

1.2.2  $\text{P}_2\text{H}_4$

1.3 磷的卤化物

1.3.1  $\text{PX}_3$

1.3.2  $\text{PX}_5$

1.3.3  $\text{P}_2\text{X}_4$

1.4 磷的卤氧化物

1.5 磷的氧化物和硫化物

1.5.1 磷的氧化物

1.5.2 磷的硫化物

1.6 磷的含氧酸

1.6.1 次磷酸及其盐

1.6.2 亚磷酸及其盐

1.6.3 连二磷酸及其盐

1.6.4 磷酸及其盐

1.7 磷氮化合物