

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°C ,沸点为 280.5°C .白磷难溶于水,但易溶于 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.

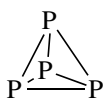


图 1: P_4 分子的结构

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:

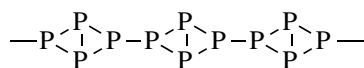


图 2: 曾经认为的红磷的结构示意图

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¹:

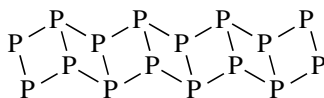


图 3: 红磷的真实结构示意图

紫磷 紫磷可通过把白磷以 500°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:

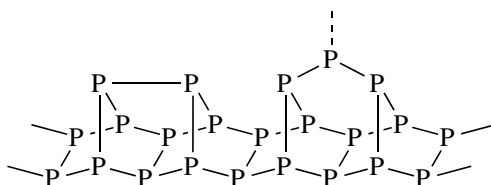


图 4: 紫磷的结构示意图

¹Zhang 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.

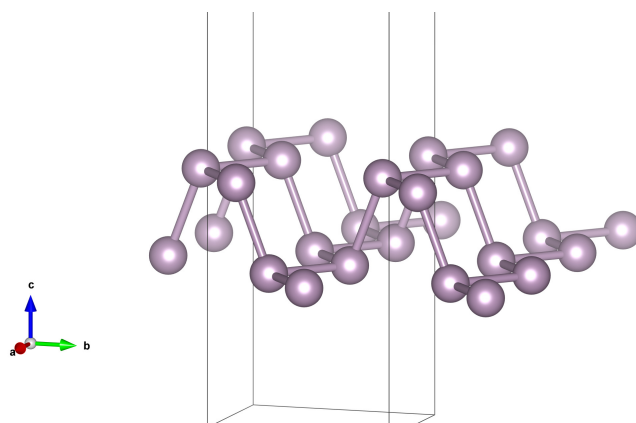


图 5: 正交黑磷的晶体结构示意图

你可以把上述晶体画成下面的层状结构.

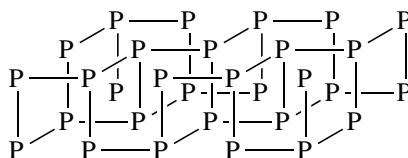
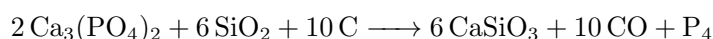


图 6: 正交黑磷的结构示意图

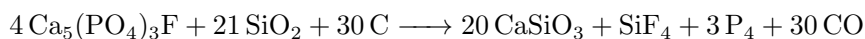
其它晶型的黑磷也有类似的二维层状结构,只是构象有所不同.

1.1.2 单质磷的生产和应用

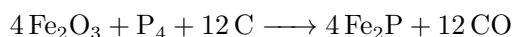
发现磷元素之后的很长一段时间内,磷的唯一来源是尿.由于尿中含有总量可观的磷酸盐,因此炼金术士们用木炭就能将其还原为 P_4 .现在所用的把磷酸盐矿石和砂子,焦炭一起加热来制取磷的方法是在1867年提出的,总的反应方程式可以表示如下:



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:



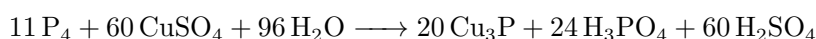
产生的 SiF_4 有毒且有腐蚀性.另外,矿物中的 Fe_2O_3 也可能发生下面的反应:



生成的 Fe_2P 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

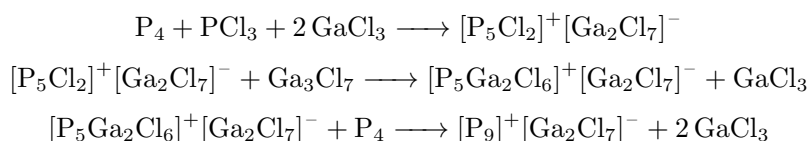
磷几乎与所有元素都能形成化合物.相关的反应将在接下来几节介绍.这里只介绍一个经典的,也是计量系数相当复杂的一个反应,即 P_4 与 CuSO_4 溶液的反应:



过去曾经使用这种办法来治疗急性白磷中毒.不过由于 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 $[P_n]^+$ ($n = 2 \sim 24$),截至目前核数最多的 $[P_{91}]^+$ 也可以在气相中存在.然而,凝聚相分离表征 $[P_n]^+$ 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 $[P_9]^+$ 阳离子的晶体结构².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 $[P_5]^+$):

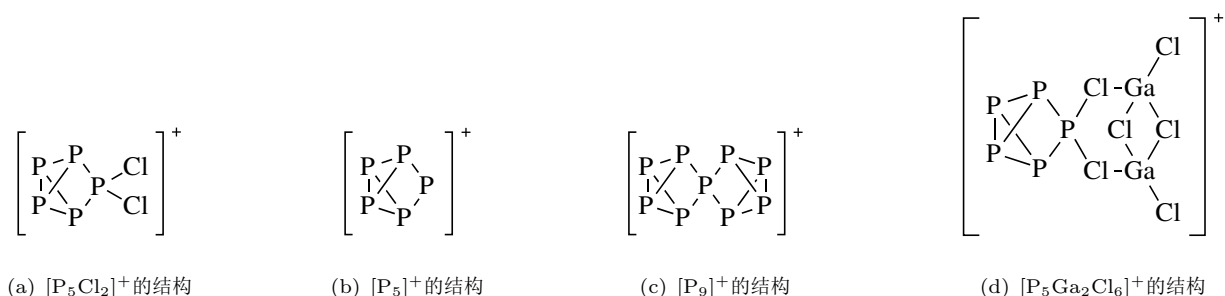


图 7: 合成 $[P_9]^+$ 过程中的各含磷阳离子的结构

$[P_9]^+$ 中磷的化学位移也耐人寻味.从外到内的磷原子化学位移分别为 -247.49 ppm, 111.31 ppm和 60.91 ppm.

1.2 磷的氢化物

1.2.1 PH_3

Substance PH_3

磷化氢又名磷,化学式为 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 $-132.8^\circ C$,沸点为 $-87.7^\circ C$.

纯的 PH_3 无臭,但工业生产的 PH_3 含有 P_2H_4 等杂质,因此有很臭的腐烂鱼腥味.同样,含有微量 P_2H_4 的 PH_3 在空气中即发生自燃.

PH_3 的结构 这是一个值得探讨的问题.

我们已经知道 PH_3 的键角为 93.5° ,与 AsH_3 和 SbH_3 相似,而与 NH_3 的 107.8° 相去甚远.国内的教材一般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° .

一种新的视角是:第二周期的元素实际上才是特殊的³.我们知道,所有p轨道中只有 $2p$ 轨道没有径向节面.而 $2s$ 轨道有一个径向节面.这就导致了这两个轨道的轨道半径几乎一样大,因此从杂化论的角度而言,这两个轨道能量相近,形成 sp^n 杂化更加容易.这就是量子初轨效应⁴.

事实上⁵,Pauling最早提出杂化论时就认为 NH_3 , H_2O 等第二周期元素的氢化物才是特殊的.理论上而言,孤对电子

²Frötschel-Rittmeyer, J.; Holthausen, M.; Friedmann, C.; Röhner, D.; Krossing, I.; Weigand, J. J. Homoatomic cations: From $[P_5]^+$ to $[P_9]^+$. *Sci. Adv.* **2022**, 8 (36), No. eabq8613. DOI: 10.1126/sciadv.abq8613

³“来者不善呐”“你才是来者”——姜文,周润发,葛优,让子弹飞.

⁴Z.-L. Wang, H.-S. Hu, L. von Szentpály, H. Stoll, S. Fritzsche, P. Pyykkö, W. H. E. Schwarz, J. Li, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 15558-15564, doi.org/10.1002/chem.202003920

⁵这段内容摘编自 *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. 由于Pauling著此书的时代已经较为久远,因此仅供参考.

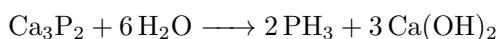
总是应当占据能量最低的s轨道,于是这些物质中的键角总应当接近90°.然而,由于第二周期元素较小的共价半径和较大的电负性,如果键角如理论所预期的那样为90°,那么这些H原子将不可避免地发生明显排斥(无论是体积还是电荷).因此,这些物质的键角明显偏大.

现在,主流的观点认为杂化只是一种数学上的变换,并不对应真实的物理过程.我们应当思考的是“杂化是否能解释PH₃”而非“PH₃是否符合杂化理论”.当然,作为一种通俗且一般的理论,我们可以给杂化论打上一些补丁后解释很多东西.不过现在通常采取的更严谨科学的方式是结合这些分子的光电子能谱数据,用分子轨道理论描述其结构⁶.

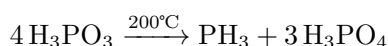
一个由此而衍生的问题是PR₃和NR₃的构象转换速率.一般的NR₃不具有手性,因为它能很快速地进行构象反转,而PR₃则恰好相反.无论是从分子轨道的角度解释(和前面一样,这需要用到Walsh图)还是从杂化论的角度解释(翻转构象需要经过sp²杂化的平面过渡态,这对3s轨道和3p轨道能量差距较大的P元素是很不利的,而N元素就没有这个问题),都可以给出满意的回答.

PH₃的制备 可以用若干种方法制备PH₃,现在列举如下:

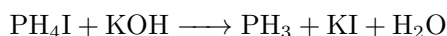
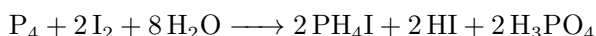
1. 金属磷化物的水解.例如:



2. 亚磷酸的热分解:

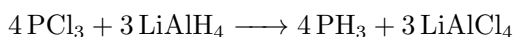


3. PH₄I的碱解:

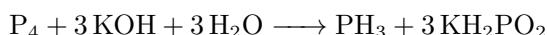


此法能制得很纯的PH₃.

4. 用H⁻还原剂还原PCl₃,例如:

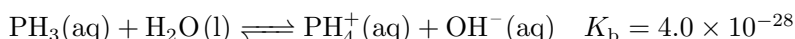
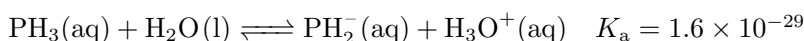


5. 白磷的碱解:



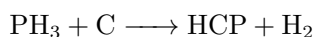
这也是工业上制取PH₃的方法.你可以形象地将其理解为P₄中的每根P-P键都被OH⁻进攻而断裂的结果.

PH₃的性质与反应 在水溶液中,PH₃的酸性和碱性都非常弱:

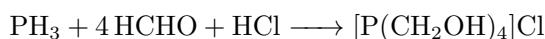


然而在液氨中,PH₃溶解形成NH₄PH₂.此外,PH₄⁺与Cl⁻, I⁻ 的盐也是难溶的.

用石墨电极电解PH₃可以得到HCN的类似物HCP:

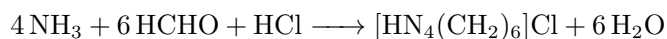


PH₃另外一个重要的反应是与酸性甲醛水溶液的反应:



⁶这可以参考 *Orbital Interactions in Chemistry* 一书的相关内容.另外, *Modern Physical Organic Chemistry* 中也有对分子轨道理论的介绍.

所形成的氯化四羟甲基磷是一种耐火材料. NH_3 也可以与甲醛反应,但产物并不相同:



生成六次甲基四胺(乌洛托品)的盐酸盐.

1.2.2 P_2H_4

Substance P_2H_4

四氢化二磷,又称连磷,化学式为 P_2H_4 ,是一种无色挥发性的液体.

连磷可以由对 PH_3 放电得到.

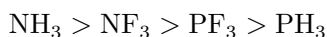
1.3 磷的卤化物

1.3.1 PX_3

全部四种三卤化物皆为易挥发,易反应的化合物,其分子构型为角锥形.这里把它们的物理性质和结构数据列举如下.

物质	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
颜色	无色	无色	无色	红色
熔点/ $^\circ\text{C}$	-151.5	-93.6	-41.5	61.2
沸点/ $^\circ\text{C}$	-101.8	76.1	173.2	> 200 $^\circ\text{C}$ 分解
键角	96.3 $^\circ$	100 $^\circ$	101 $^\circ$	102 $^\circ$
键长/pm	156	204	222	243

对 PX_3 键角数据的分析 我们以 PF_3 为例.应当可以发现如下键角关系:



这里提供一个简单的规则,即**本特规则(Bent's rule)**.我们都知道电子在 ns 轨道比在 np 轨道上更稳定,因此Bent发表了如下规则:

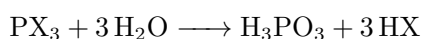
原子杂化轨道中,指向电正性取代基的杂化轨道带有较强的 s 轨道特征.

这是容易理解的.如果中心原子连接了电正性较大的原子,这就意味着这根键的电子更偏向中心原子,也就应当分配更多的 s 轨道成分.这是除了基团体积效应以外的另一个解释上述结果的理论.

PX_3 的制备 制备 PF_3 的最好方法是将 CaF_2 , ZnF_2 等氟化剂与 PCl_3 反应.其他的三卤化物则利用单质直接卤化而成即可.

PX_3 的性质与反应 PF_3 作为配体时与 CO 有相似性.正因此,它能与血红蛋白结合,从而体现强烈的毒性.

PF_3 仅缓慢水解,而其余 PX_3 都迅速地发生水解.反应的通式如下:



PCl_3 与冷的 N_2O_4 可以发生不寻常的氧化反应,产物为 P_2NOCl_5 ,其结构如下:

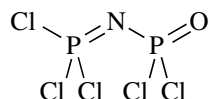


图 8: P_2NOCl_5 的结构

除此之外, PCl_3 在有机化学中常常作为氯化试剂使用.

PI_3 则在有机化学中作为脱氧剂使用.例如,在 NEt_3 的协助下,它可以把 $\text{RCH}=\text{NOH}$ 或 RCH_2NO_2 高产率地转化为腈.

1.3.2 PX_5

同样地,这里也列举出各 PX_5 的物理性质.

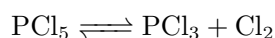
物质	PF_5	PCl_5	PBr_5	PI_5
固态组成	PF_5	$[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$	$[\text{PBr}_4]^+[\text{Br}]^-$	—
颜色	无色	灰白色	浅红黄色	棕黑色
熔点/ $^\circ\text{C}$	-93.7	-167	< 100 $^\circ\text{C}$ (分解)	41
沸点/ $^\circ\text{C}$	-84.5	> 160 $^\circ\text{C}$ (升华)	—	—

对 PX_5 结构的分析 PF_5 分子具有典型的三角双锥结构.轴向的P-F键长为158 pm,赤道的P-F键长为153 pm.正如我们建议的那样,中心的磷原子的d轨道几乎不参与成键,因此 PF_5 中的P实际上采取 sp^2 杂化与赤道的三个F原子连接,轴向的p轨道与两个F原子形成三中心四电子键.这导致了轴向键的键级更接近0.5.你可以简单地认为轴向的键的共价性较弱,而电荷作用弥补了这一点.

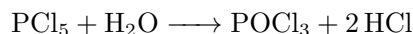
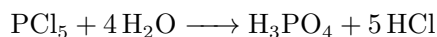
这一成键性质又可以导出另一个有趣的结果.在所有 $\text{PF}_n\text{Cl}_{5-n}$ 分子中,F总是优先占据轴向的位置.这正是符合本特规则的,因为高电负性的F原子所成的键理当优先占据p轨道成分更高的轴向位置.

PX_5 的性质与反应 PF_5 是优良的 F^- 离子受体. $[\text{PF}_6]^-$ 由于其优异的稳定性,经常作为有机盐类的反号离子参与反应.

在气相中, PCl_5 存在如下平衡:



工业上利用 Cl_2 对 PCl_3 氯化以制取 PCl_5 .它在水中猛烈地水解为 H_3PO_4 和 HCl ,但倘若使用等摩尔的水则反应减缓,同时生成 POCl_3 :

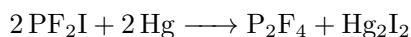


PCl_5 也是优良的强氯化试剂.

PBr_5 加热后即分解为 PBr_3 与 Br_2 .骤冷此混合气体可以得到 PBr_3 与 PBr_7 (即 $[\text{PBr}_4]^+[\text{Br}_3]^-$)的混合物.

1.3.3 P_2X_4

P_2X_4 并不常见,其性质也与 PX_3 和 P_2H_4 有一定相似之处. P_2F_4 可以由偶联法制得:



P_2Cl_4 则可以通过对 PCl_3 放电得到.

1.4 磷的氧化物和硫化物

1.4.1 各类磷的氧化物和硫化物的结构

这里给出各类磷的氧化物和硫化物的结构.

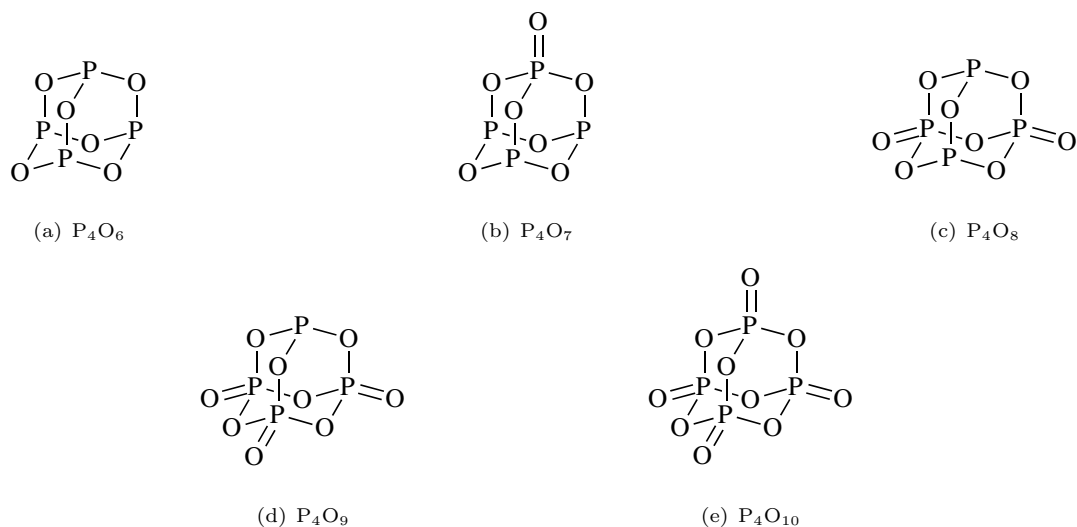


图 9: 各类磷的氧化物的结构

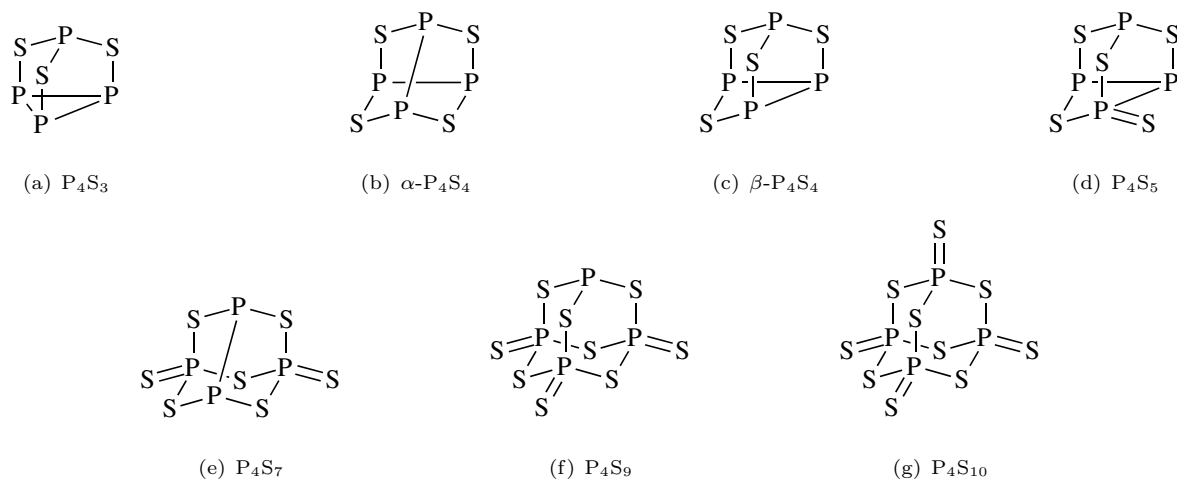


图 10: 各类磷的硫化物的结构

1.4.2 磷的氧化物

Substance P_4O_6

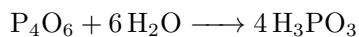
三氧化二磷,化学式为 P_4O_6 ,是一种白色蜡状有大蒜气味的极毒晶体,熔点为 23.8°C ,沸点为 173°C .

Substance P_4O_{10}

五氧化二磷,化学式为 P_4O_{10} ,是一种白色粉末,有强烈的吸水性,在 360°C 升华.

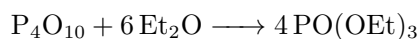
P_4O_{10} 和 P_4O_6 的制备,性质和用途 P_4O_6 可以由白磷在限量空气中燃烧得到,而 P_4O_{10} 则可以由白磷在足量空气中燃烧得到.

P_4O_6 和 P_4O_{10} 均可以水解,但后者容易得多.



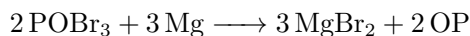
而 P_4O_{10} 与水发生剧烈的反应,因此可以作为脱水剂使用.它使 RCONH_2 脱水为 RCN ,使 HNO_3 脱水为 N_2O_5 ,等等.脱水时的产物一般为偏磷酸 HPO_3 .

P_4O_{10} 的最大用途是生产正磷酸和多磷酸.此外,它还可以用于生产磷酸酯,例如:



P_4O_6 也可以作为一种优良的配体,例如它可以逐步取代 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中的 CO 形成一系列配合物.

磷的其它氧化物 磷的低氧化物 OP 可以由下面的反应制得:



低压下将 P_4O_{10} 与 O_2 混合后放电可以得到 P_2O_6 .其结构可能是 P_4O_{10} 中的氧桥被替换为过氧桥.

P_4O_6 在低温下与 O_3 反应可以得到 P_4O_{18} ,其结构如下:

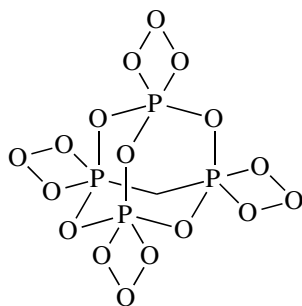


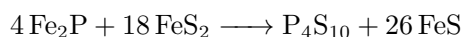
图 11: P_4O_{18} 的立体结构

这一物质不稳定,容易释放 O_2 而形成 P_4O_{10} .

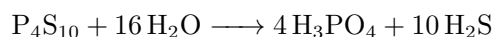
1.4.3 磷的硫化物

磷的硫化物的制备与性质 P_4S_3 是磷最稳定的硫化物,可以由红磷与计量的硫加热得到. P_3S_7 是稳定性仅次于 P_4S_3 的磷的硫化物,其中令人费解的保留了一根 P-P 键同时有两个端基 S 原子.

P_4S_{10} 是磷在工业上最重要的硫化物,可利用液态白磷与稍过量的硫在高于 300°C 时直接反应生成.它也可由工业制硫单质的副产品磷铁制得:



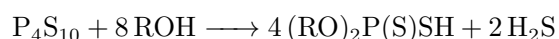
P_4S_{10} 的结构与 P_4O_{10} 基本一致.它主要按照以下方式水解:



工业上的磷硫化物 有两种重要的化合物 P_4S_3 和 P_4S_{10} .

P_4S_3 主要用于生产火柴头.这种火柴在任意表面摩擦均可起火,因为它的反应物 KClO_3 和 P_4S_3 被混合于火柴头上.目前使用的安全火柴大部分都将 KClO_3 填充于火柴头上,而将红磷作为涂料附在火柴盒侧面,两者摩擦时反应而起火.

P_4S_{10} 是大量有机 P-S 化合物的主要来源,可以用于生产农药.此外,它与醇或酚反应生成的二硫代磷酸二酯可以用于润滑油的添加剂:



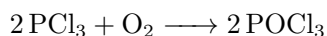
1.5 磷的卤氧化物

1.5.1 POCl₃

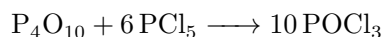
Substance POCl₃

三氯氧磷,化学式为POCl₃,是无色澄清液体,潮湿空气中发烟. POCl₃的熔点为1.25°C,沸点为105.8°C.

POCl₃的制备 室温下PCl₃很容易与O₂反应生成POCl₃:



又或者将P₄O₁₀溶于PCl₃后进行氯化,生成的PCl₅又与P₄O₁₀反应而生成POCl₃:

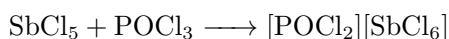
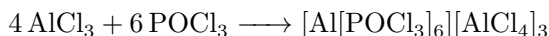


POCl₃的反应 也许POCl₃最著名的反应是Vilsmeier-Haack反应.这一反应以DMF和POCl₃作为甲酰化试剂.

此外,POCl₃也可以作为一种典型的非水溶剂和配体.它自身能发生电离:



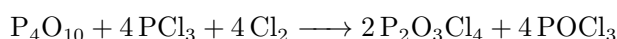
又如不同的物质在POCl₃中发生的溶剂解反应:



诸如此类等等.

1.5.2 其它卤氧化物

把Cl₂通到沸腾的用CCl₄稀释的P₄O₁₀和PCl₃悬浮液中,可方便地制得焦磷酸基氯化物P₂O₃Cl₄:



其结构如下:

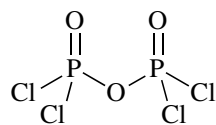
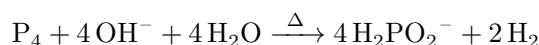


图 12: P₂O₃Cl₄分子的结构

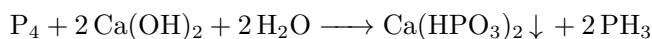
1.6 磷的含氧酸

1.6.1 次磷酸及其盐

次磷酸及其盐的制备 次磷酸盐可以通过P₄与热的强碱水溶液反应制得:

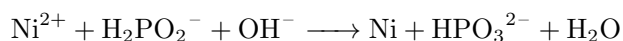


此反应的副产物主要是HPO₃⁻和PH₃.前者可以通过形成钙盐沉淀的方式去除,后者则会自动地逸出体系:



酸化次磷酸盐的水溶液就可以得到H₃PO₂的水溶液.用Et₂O萃取即得纯H₃PO₂,它是白色晶体,熔点为26.5°C,同时也是一元弱酸,pK_a = 1.1.

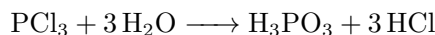
次磷酸盐的应用 次磷酸盐(尤其是次磷酸钠)常用于工业还原剂.特别地,它被用于化学镀镍:



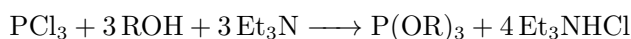
此外,次磷酸盐还可以将芳香重氮盐 $\text{Ar}-\text{N}_2^+$ 还原为芳烃 $\text{Ar}-\text{H}$.这在利用定位效应合成多取代芳环时可能用到.

1.6.2 亚磷酸及其盐

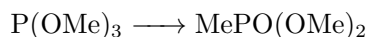
亚磷酸的制备 前面已经说过,亚磷酸可以由 PCl_3 水解得到:



亚磷酸酯的制备 一般而言, PCl_3 与 ROH 的反应即可制得亚磷酸酯,但会随着条件不同产生两种异构体:



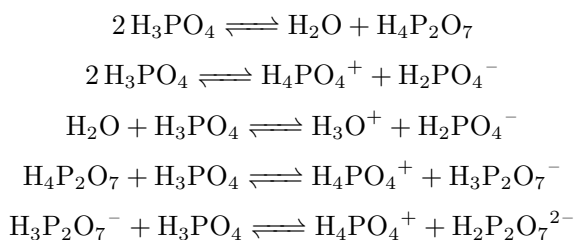
如果采用酚类反应,那么无需加碱即可生成 $\text{P}(\text{OAr})_3$.然而, $\text{P}(\text{OMe})_3$ 会自动地发生异构化:



总之这些反应是令人费解而神奇的.

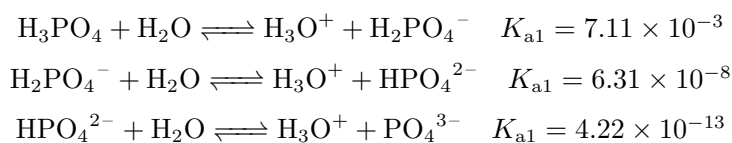
1.6.3 磷酸及其盐

无水磷酸的性质 无水磷酸 H_3PO_4 几乎总是和焦磷酸和各种多磷酸处在平衡之中.典型的平衡如下:



错综复杂的氢键网络使得无水磷酸有极高的粘度.由于粘度过高,正常的离子迁移很难发生,但无水磷酸仍具有很高的电导率.与 H_2O 类似,氢键网络使得 H^+ 可以迅速地在分子间发生传递.

磷酸水溶液的性质 在水溶液中, H_3PO_4 表现为三元中强酸:

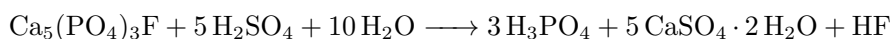


分析化学上常用的磷酸缓冲溶液就是由等浓度的 Na_2HPO_4 和 KH_2PO_4 混合而成.

磷酸的制备与用途 磷酸是化工行业重要的酸.制备浓磷酸主要采用 P_4 在 O_2 与 H_2O 的混合物中燃烧:



以前也采用硫酸与氟磷灰石反应的方法:

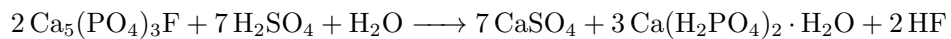


磷酸在工业上的用途非常广泛.此外,磷酸根离子在分析化学中也常用作掩蔽 Fe^{3+} 的试剂.此外,磷酸也可以作为食品添加剂而被使用,碳酸饮料中就主要是磷酸体现酸性.

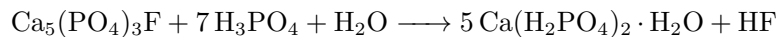
磷酸盐的用途 Na_3PO_4 在水溶液中呈现明显的碱性,因而是洗涤粉,洗涤剂 and 油脂皂化剂的重要成分.

Na_2HPO_4 亦有广泛的用途,主要用于水的软化和各类食品的添加剂.

过磷酸钙实际上并非过氧磷酸的钙盐,甚至不是纯净物,而是稀硫酸与磷矿石反应的固体产物.例如:



过磷酸钙主要在农业上用作磷肥,其中的 CaSO_4 并无用处.因此,也可以用 H_3PO_4 代替 H_2SO_4 得到三过磷酸钙:



三过磷酸钙的有效 P_2O_5 含量几乎是过磷酸钙的三倍,因而得名.

人体的骨骼的主要成分是羟基磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

链状多磷酸盐

1.6.4 连二磷酸及其盐

1.7 磷氮化合物