

1 磷及其化合物

1.1 单质磷

1.1.1 磷的同素异形体

白磷 P_4 这是磷最常见的单质之一,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 $\text{P}-\text{P}$ 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.

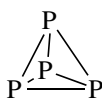


图 1: P_4 分子的结构

红磷 在 $260^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 加热白磷即可得到红磷,其中的 P_4 笼被部分地打开而形成链结构,示意如下:

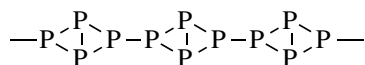


图 2: 红磷的结构示意图

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:

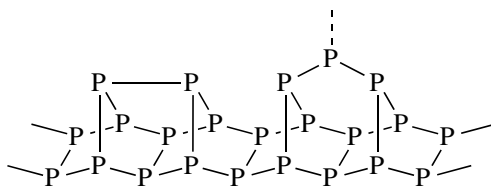
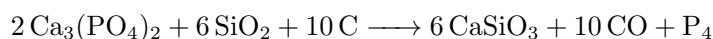


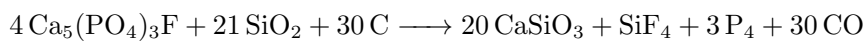
图 3: 紫磷的结构示意图

1.1.2 单质磷的生产和应用

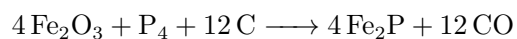
发现磷元素之后的很长一段时间内,磷的唯一来源是尿.由于尿中含有总量可观的磷酸盐,因此炼金术士们用木炭就能将其还原为 P_4 .现在所用的把磷酸盐矿石和砂子,焦炭一起加热来制取磷的方法是在1867年提出的,总的反应方程式可以表示如下:



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

1.2 多磷阳离子

1.3 磷化物

1.4 磷的氢化物

1.4.1 PH_3

1.4.2 P_2H_4

1.5 磷的卤化物

1.5.1 PX_3

1.5.2 PX_5

1.5.3 P_2X_4

1.6 磷的卤氧化物

1.7 磷的氧化物和硫化物

1.7.1 磷的氧化物

1.7.2 磷的硫化物

1.8 磷的含氧酸

1.8.1 次磷酸及其盐

1.8.2 亚磷酸及其盐

1.8.3 连二磷酸及其盐

1.8.4 磷酸及其盐

1.9 磷氮化合物