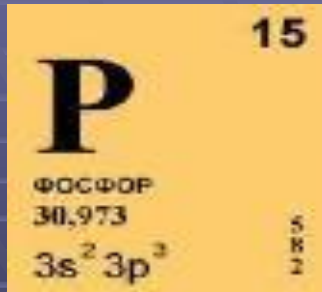




Φοσφορ.



# Фосфор.

- **Фосфор** — один из самых распространённых элементов земной коры, его содержание составляет 0,1 % её массы. В свободном состоянии не встречается из-за высокой химической активности. Образует около 190 минералов, важнейшими из которых являются апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и другие. Фосфор содержится во всех частях зелёных растений, ещё больше его в плодах и семенах. Содержится в животных тканях, входит в состав белков и других важнейших органических соединений, является элементом жизни.

# Физические свойства.

- Элементарный фосфор в обычных условиях представляет собой несколько устойчивых аллотропических модификаций; вопрос аллотропии фосфора сложен и до конца не решён. Обычно выделяют четыре модификации простого вещества — белую, красную, черную и металлический фосфор. Иногда их ещё называют главными аллотропными модификациями, подразумевая при этом, что все остальные являются разновидностью указанных четырёх. В обычных условиях существует только три аллотропических модификации фосфора, а в условиях сверхвысоких давлений — также металлическая форма. Все модификации различаются по цвету, плотности и другим физическим характеристикам; заметна тенденция к резкому убыванию химической активности при переходе от белого к металлическому фосфору и нарастанию металлических свойств

# Химические свойства.

- Химическая активность фосфора значительно выше, чем у азота. Химические свойства фосфора во многом определяются его аллотропной модификацией. Белый фосфор очень активен, в процессе перехода к красному и чёрному фосфору химическая активность резко снижается. Белый фосфор на воздухе светится в темноте, свечение обусловлено окислением паров фосфора до низших оксидов.
- В жидком и растворенном состоянии, а также в парах до 800 °С фосфор состоит из молекул P<sub>4</sub>. При нагревании выше 800 °С молекулы диссоциируют: P<sub>4</sub> = 2P<sub>2</sub>. При температуре выше 2000 °С молекулы распадаются на атомы.

# Разновидности фосфора.

- **Белый фосфор** представляет собой белое вещество (из-за примесей может иметь желтоватый оттенок) с температурой плавления  $44,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . По внешнему виду он очень похож на очищенный воск или парафин, легко режется ножом и деформируется от небольших усилий. Отливаемый в инертной атмосфере в виде палочек (слитков), он сохраняется в отсутствие воздуха под слоем очищенной воды или в специальных инертных средах. Химически белый фосфор чрезвычайно активен. Например, белый фосфор медленно окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре и светится (бледно-зелёное свечение). Явление такого рода свечения вследствие химических реакций окисления называется хемилюминесценцией или устаревшим термином — фосфоресценцией. Белый фосфор не только активен химически, но и весьма ядовит (вызывает поражение костей, костного мозга, некроз челюстей) и легко растворим в органических растворителях. Летальная доза белого фосфора для взрослого мужчины составляет  $0,05\text{—}0,1\text{ г}$ . Растворимостью белого фосфора в сероуглероде пользуются для промышленной очистки его от примесей. Плотность белого фосфора из всех его модификаций наименьшая и составляет около  $1823\text{ кг/м}^3$ .

# Жёлтый фосфор.

- Неочищенный белый фосфор обычно называют «жёлтый фосфор». Сильноядовитое (ПДК 0,03 мг/м<sup>3</sup>), огнеопасное кристаллическое вещество от светло-жёлтого до тёмно-бурого цвета. Удельный вес 1,83 г/см<sup>3</sup>, плавится при +34 °С, кипит при +280 °С. В воде не растворяется, на воздухе легко окисляется и самовоспламеняется. Горит с выделением густого белого дыма — мелких частичек декаоксида тетрафосфора P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>[1]. Несмотря на то, что в результате реакции между фосфором и водой ( $4P + 6H_2O \rightarrow PH_3 + 3H_3PO_2$ ) выделяется ядовитый газ фосфин (PH<sub>3</sub>), для тушения фосфора используют воду в больших количествах (для снижения температуры очага возгорания и перевода фосфора в твердое состояние) или раствор сульфата меди (медного купороса), после гашения фосфор засыпают влажным песком. Для предохранения от самовозгорания желтый фосфор хранится и перевозится под слоем воды (раствора хлорида кальция).



Жёлтый фосфор.



# Красный фосфор.



- Красный фосфор, также называемый фиолетовым фосфором, — это более термодинамически стабильная модификация элементарного фосфора. Впервые он был получен в 1847 году в Швеции австрийским химиком А. Шрёттером при нагревании белого фосфора при 500 °С в атмосфере угарного газа (СО) в запаянной стеклянной ампуле.
- Красный фосфор имеет формулу  $(P_4)_n$  и представляет собой полимер со сложной структурой. В зависимости от способа получения и степени дробления красного фосфора, имеет оттенки от пурпурно-красного до фиолетового, а в литом состоянии — тёмно-фиолетовый с медным оттенком металлический блеск. Химическая активность красного фосфора значительно ниже, чем у белого; ему присуща исключительно малая растворимость. Растворить красный фосфор возможно лишь в некоторых расплавленных металлах (свинец и висмут), чем иногда пользуются для получения крупных его кристаллов. Так, например, немецкий физико-химик И. В. Гитторф в 1865 году впервые получил прекрасно построенные, но небольшие по размеру кристаллы (фосфор Гитторфа).



- На воздухе красный фосфор воспламеняется при высоких температурах (при переходе в белую форму во время возгонки), и у него полностью отсутствует явление хемотрюминесценции. Ядовитость его в тысячи раз меньше, чем у белого, поэтому он применяется гораздо шире, например, в производстве спичек. Плотность красного фосфора также выше, и достигает  $2400 \text{ кг/м}^3$  в литом виде. При хранении на воздухе красный фосфор в присутствии влаги постепенно окисляется, образуя гигроскопичный оксид, поглощает воду и отсыревает («отмокает»), образуя вязкую фосфорную кислоту; поэтому его хранят в герметичной таре. При «отмокании» — промывают водой от остатков фосфорных кислот, высушивают и используют по назначению.



Красный фосфор.



# Чёрный фосфор.

- Чёрный фосфор — это наиболее стабильная термодинамически и химически наименее активная форма элементарного фосфора. Впервые чёрный фосфор был получен в 1914 году американским физиком П. У. Бриджменом из белого фосфора в виде чёрных блестящих кристаллов, имеющих высокую ( $2690 \text{ кг/м}^3$ ) плотность. Для проведения синтеза чёрного фосфора Бриджмен применил давление в  $2 \cdot 10^9 \text{ Па}$  (20 тысяч атмосфер) и температуру около  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Начало быстрого перехода лежит в области 13 000 атмосфер и температуре около  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Чёрный фосфор представляет собой чёрное вещество с металлическим блеском, жирное на ощупь и весьма похожее на графит, и с полностью отсутствующей растворимостью в воде или органических растворителях. Поджечь чёрный фосфор можно, только предварительно сильно раскалив в атмосфере чистого кислорода до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Удивительным свойством чёрного фосфора является его способность проводить электрический ток и свойства полупроводника. Температура плавления чёрного фосфора  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  под давлением  $18 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

# Металлический фосфор.

- При  $8,3 \cdot 10^{10}$  Па чёрный фосфор переходит в новую, ещё более плотную и инертную металлическую фазу с плотностью  $3,56 \text{ г/см}^3$ , а при дальнейшем повышении давления до  $1,25 \cdot 10^{11}$  Па — ещё более уплотняется и приобретает кубическую кристаллическую решётку, при этом его плотность возрастает до  $3,83 \text{ г/см}^3$ .  
Металлический фосфор очень хорошо проводит электрический ток.

# Взаимодействие с простыми веществами.

- Фосфор легко окисляется кислородом:
- $4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ ,
- $4P + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_3$ .
- Взаимодействует со многими простыми веществами — галогенами, серой, некоторыми металлами, проявляя окислительные и восстановительные свойства:
- с металлами — окислитель, образует фосфиды:
- $2P + 3Ca \rightarrow Ca_3P_2$ .
- $2P + 3Mg \rightarrow Mg_3P_2$ .
- с неметаллами — восстановитель:
- $2P + 3S \rightarrow P_2S_3$ ,
- $2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$ .
- Не взаимодействует с водородом.

- **Взаимодействие с водой**
- Взаимодействует с водой, при этом диспропорционирует:
  - $4P + 6H_2O \rightarrow PH_3 + 3H_3PO_2$  (фосфатная кислота).
- **Взаимодействие со щелочами**
- В растворах щелочей диспропорционирование происходит в большей степени:
  - $4P + 3KOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3KH_2PO_2$ .