



ФÓСФОР

Авторы: Л. Ю. Аликберова

ФÓСФОР (лат. Phosphorus), P, химич. элемент V группы короткой формы (15-й группы длинной формы) периодич. системы, ат. н. 15, ат. м. 30,973762; относится к *пниктогенам*. В природе один стабильный изотоп ³¹P. Искусственно получены радиоизотопы с массовыми числами 24–46.

Историческая справка

По некоторым данным, Ф. впервые получил в 12 в. араб. алхимик Ахад Бехиль. Общепринятой датой открытия Ф. считается 1669, когда в результате поисков философского камня нем. алхимик Х. Бранд при обработке упаренной мочи углём с последующей дистилляцией и конденсацией под водой выделил светящееся в темноте вещество. В 1680 Р. *Бойль* усовершенствовал процесс получения Ф., получил оксид Ф. и ортофосфорную кислоту. Назв. «Ф.» происходит от греч. φωσφόρος – светоносный.

Распространённость в природе

Содержание Ф. в земной коре $9,3 \cdot 10^{-2}\%$ по массе, в воде морей и океанов 0,07 мг/дм³. Встречается в природе только в химически связанном виде. Известно ок. 200 фосфатных минералов. Из них важнейшие – *апатит* [в т. ч. фторапатит Ca₅(PO₄)₃F, хлорапатит Ca₅(PO₄)₃Cl и гидроксиапатит Ca₅(PO₄)₃(OH)] и *фосфориты*. Практич. значение имеют минералы: *монацит*, *ксенотим*, *амблигонит*, *торбернит*, *вивианит*, *пироморфит*, *бирюза*; см. также *Фосфаты природные*. Ф. – важнейший *биогенный элемент*, необходимый для жизнедеятельности всех организмов. Присутствует в живых клетках в виде фосфат-ионов, входит в состав нуклеотидов, нуклеиновых кислот, фосфопротеидов, фосфолипидов, ортофосфата кальция и др.

Свойства

Конфигурация внешней электронной оболочки атома Ф. $3s^2 3p^3$; наиболее характерные степени окисления –3, +3 и +5; энергии ионизации при последоват. переходе $P^0 \rightarrow P^+ \rightarrow P^{2+} \rightarrow P^{3+} \rightarrow P^{4+} \rightarrow P^{5+}$ соответственно равны 1012, 1903, 2912, 4956, 6273 кДж/моль; сродство к электрону 72,0 кДж/моль; электроотрицательность по Полингу 2,19; атомный радиус 115 пм; ковалентный радиус 110 пм, ионные радиусы (в скобках координац. числа), пм: P³⁻ 186, P³⁺ 44(4), 29(5); P⁵⁺ 38(6).

Существует 5 кристаллич. и 5 аморфных аллотропных модификаций Ф.; из них важнейшие – белый, красный и чёрный Ф. (технич. белый Ф. называют жёлтым Ф.). Термодинамически устойчив при обычных условиях кристаллич. чёрный Ф. (Р I). Белый и красный Ф. метастабильны, но вследствие малой скорости превращения могут сохраняться длительное время. Все формы при плавлении дают жидкость, состоящую из тетраэдрич. молекул P₄ с длиной связи P–P 221 пм. При нагревании выше 800 °С и низком давлении начинается образование молекул P₂ (длина связи P–P 189 пм). При 1800 °С степень диссоциации P₄ до P₂ 50%, при 2800 °С

P_2 диссоциирует до P на 50%. Конденсация газообразного или затвердевание расплава Φ . даёт α - P_4 (P III). Это белая прозрачная воскообразная масса (при охлаждении становится хрупкой) или прозрачные кристаллы с плотностью $1832,3 \text{ кг/м}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $t_{\text{пл}} 44,14 \text{ }^\circ\text{C}$. При $-76,9 \text{ }^\circ\text{C}$ кубический α - P_4 переходит в гексагональный β - P_4 (P IV) с плотностью 1880 кг/м^3 . Молекулы P_4 в структуре P III могут свободно вращаться, в P IV вращения нет.

При нагревании выше $180 \text{ }^\circ\text{C}$ без доступа воздуха начинается полимеризация, приводящая к образованию красного Φ . Разновидности красного Φ . могут быть от оранжевого и ярко-красного до коричневого и чёрно-фиолетового цвета с плотностью от 2000 до 2400 кг/м^3 и $t_{\text{пл}}$ от 585 до $610 \text{ }^\circ\text{C}$. При $250\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется аморфный красный γ -P с плотностью 2160 кг/м^3 ; при $360\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ – моноклинный δ -P (P II); при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ – др. моноклинная модификация (т. н. Φ . Гитторфа, фиолетовый Φ .). При длительном нагревании ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) образуется кубич. красный Φ . Описаны также триклинный, тетрагональный, гексагональный красный Φ . Превращение белого Φ . в красный ускоряется при действии УФ-облучения, в присутствии примесей I_2 , S, Se и др. В структуре красного Φ . существуют связанные между собой бесконечные цепи из тетраэдров P_4 . При давлении св. $1,2 \text{ ГПа}$ белый Φ . переходит в кристаллич. чёрный Φ . (ϵ -P, P I). При меньших давлениях образуется аморфный чёрный Φ . с плотностью 2250 кг/м^3 . Чёрный Φ . имеет графитоподобную структуру, состоящую из слабо связанных между собой гофрированных слоёв. При атмосферном давлении чёрный Φ . возгоняется.

Белый и красный Φ . – диэлектрики, чёрный Φ . – полупроводник, его модификации высокого давления обладают металлич. свойствами. Белый Φ . практически нерастворим в воде, очень хорошо растворим в CS_2 , растворим в PCl_3 , $POCl_3$, жидких SO_2 , NH_3 . Для красного и чёрного Φ . растворители не найдены.

Белый Φ . химически очень активен. При переходе к красному и особенно чёрному Φ . активность резко снижается. Белый Φ . на воздухе светится в темноте, что обусловлено окислением с образованием низших оксидов Φ . Мелкодисперсный белый Φ . самовоспламеняется на воздухе при $34\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$. Красный Φ . при комнатной темп-ре окисляется медленно, темп-ра воспламенения $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (чёрного Φ . ок. $500 \text{ }^\circ\text{C}$). При горении Φ . образуется P_4O_{10} (см. [Фосфора оксиды](#)). Φ . реагирует с водой при $600\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов (Pt, Cu и др.) с выделением H_2 и образованием H_3PO_4 (см. [Фосфора кислоты](#)). Φ . окисляется под действием HNO_3 до H_3PO_4 . При нагревании Φ . с растворами щелочей выделяется [фосфин](#) PH_3 . Φ . активно реагирует с галогенами, образуя [фосфора галогениды](#). В обычных условиях Φ . не реагирует с H_2 . Пары Φ . реагируют с углеродом при темп-ре выше $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, с кремнием – выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Пары Φ . реагируют с азотом в электрич. разряде или на накалённой вольфрамовой нити с образованием смеси аморфных нитридов P_3N_5 и PN . Φ . образует многочисл.

[фосфорорганические соединения](#).

Получение

Φ . получают восстановлением фосфоритов или апатита коксом в присутствии SiO_2 в электропечах при $1300\text{--}1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Образующиеся пары Φ . конденсируют и собирают под слоем воды. Красный Φ . получают нагреванием белого Φ . без доступа воздуха в течение нескольких часов при $375\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$. Очистку белого Φ . ведут отстаиванием или фильтрованием расплава, обработкой раствором KOH , H_2SO_4 и водой, сублимацией, перегонкой в вакууме или с водяным паром, зонной плавкой. Красный Φ . очищают обработкой водными

растворами минер. кислот, кипячением с раствором щёлочи. Ф. высокой чистоты получают гидридным методом – термич. разложением очищенного фосфина. Мировое произ-во Ф. ок. 1,5 млн. т/год.

Применение

Осн. долю всего добываемого Ф. (90%) используют для получения оксида и фосфорной кислоты, применяемой в произ-ве [фосфорных удобрений](#) и [фосфатов](#), в т. ч. минер. подкормок для животноводства. Ф. – сырьё в произ-ве неорганич. и органич. фосфорсодержащих соединений. Белый Ф. применяют в качестве дымообразующего и зажигат. средства, для изготовления трассирующих боеприпасов; красный Ф. – осн. компонент обмазки зажигат. поверхности спичечных коробков в спичечной пром-сти, компонент термопластичных композиций, газопоглотитель в произ-ве ламп накаливания. В металлургии Ф. – раскислитель при получении некоторых сплавов, легирующая добавка и др. Ф. высокой чистоты используют для получения полупроводниковых [фосфидов](#). Искусств. радионуклид ^{32}P ($T_{1/2}$ 14,26 сут, β -излучатель) применяют в исследовании механизмов реакций и в качестве радиоактивной метки.

Белый Ф. высокотоксичен. Симптомы острого отравления: желудочно-кишечные расстройства, сердечная недостаточность. При хронич. отравлении происходит поражение костей. Попадая на кожу, белый Ф. воспламеняется и даёт тяжёлые ожоги. Хранят белый Ф. под слоем воды в темноте. Красный Ф. менее токсичен, но его пыль может вызывать хронич. отравление, пневмонию, поражение кожи. Чёрный Ф. нетоксичен.

Литература

Лит.: Неорганическая химия / Под ред. Ю. Д. Третьякова. М., 2004. Т. 2; Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. 5-е изд. М., 2006; Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. 3-е изд. М., 2014. Т. 1.