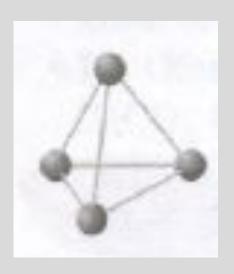
Аллотропные модификации фосфора

- Фосфор может существовать в виде большого числа аллотропных форм;
- ь в настоящее время их насчитывается 11;
- все многообразие аллотропных форм можно свести к трем основным модификациям:
- 🗸 белый фосфор,
- красный фосфор,
- чёрный фосфор.

Белый фосфор Р4

- Кристаллическая решетка молекулярная;
- в узлах находятся тетраэдрические молекулы $\mathbb{P}_{_{A}}$
- Степень окисления \mathbb{P}_{λ}^{0} , валентность III





Физические свойства белого фосфора

Мягкое воскообразное вещество при обычных условиях

- Очень реакционноспособен
- Растворим в сероуглероде и бензоле, жидких аммиаке и SO_2 , эфире.
 - Нерастворим в жидкой воде
 - С водяным паром образует газовую смесь
 - Запах неприятный, чесночный
 - Цвет бледно-желтый
 - Очень ядовит
 - Воспламеняется при трении
 - Светится в темноте за счет медленного окисления
- В лаборатории его хранят под слоем воды

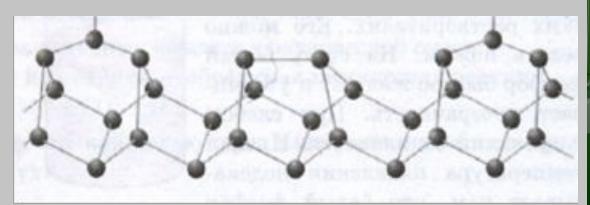
Красный фосфор

Кристаллическая решетка — атомная; Красный фосфор – полимерная модификация фосфора При длительном нагревании без доступа воздуха, белый фосфор превращается в красный, при этом в молекулах Р разрываются некоторые связи Р-Р и образующиеся фрагменты объединяются в длинные трубки

Степень окисления $\mathbf{P}_{\mathbf{n}}^{\mathbf{0}}$

Валентность – III





Физические свойства красного фосфора

Плотность его намного больше, чем у белого фосфора,

$$\rho = 2.4 \, \text{F/}_{\text{cm}}^{3}$$

Структура мелкокристаллическая, (порошок)

$$t^{\circ}C_{_{nлавления}} = 600^{\circ}C$$

 $t^{\circ}C_{_{воспламенения}} = 240^{\circ}0^{\circ}C - 250^{\circ}C$

- Менее реакционноспособен, чем белый фосфор
- Нерастворим в воде и сероуглероде
- Не светится в темноте
- Самовоспламеняется при трении или ударе
- Различается по плотности и окраске: она колеблется от оранжевой до темно-красной и даже фиолетовой

Черный фосфор

- Кристаллическая решетка атомная;
- Черный фосфор полимерная модификация фосфора
- При высоком давлении белый и **красный** фосфор превращаются в **чёрный**, состоящий из слоёв, образованными атомами фосфора
- Степень окисления $\mathbf{P_n^0}$
- Валентность III





Физические свойства черного фосфора

- Плотность его намного больше, чем у белого и **красного** фосфора, $\rho = 2{,}69$ $^{\Gamma}/_{_{CM}}^{}$
- Самая устойчивая модификация фосфора
- t°C_{плавления} = 1000°С под давлением 18 атмосфер
- По внешним признакам черный фосфор напоминает металл,
- Имеет металлический блеск
- Обладает электропроводностью, теплопроводностью, является полупроводником
- Довольно твердый,
- Жирный на ощупь,
- Не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях
- Наименее активный из всех модификаций

Методы получения и взаимные превращения аллотропных модификаций фосфора

Белый фосфор получают при нагревании фосфата кальция с песком и углем в электрической печи без доступа воздуха:

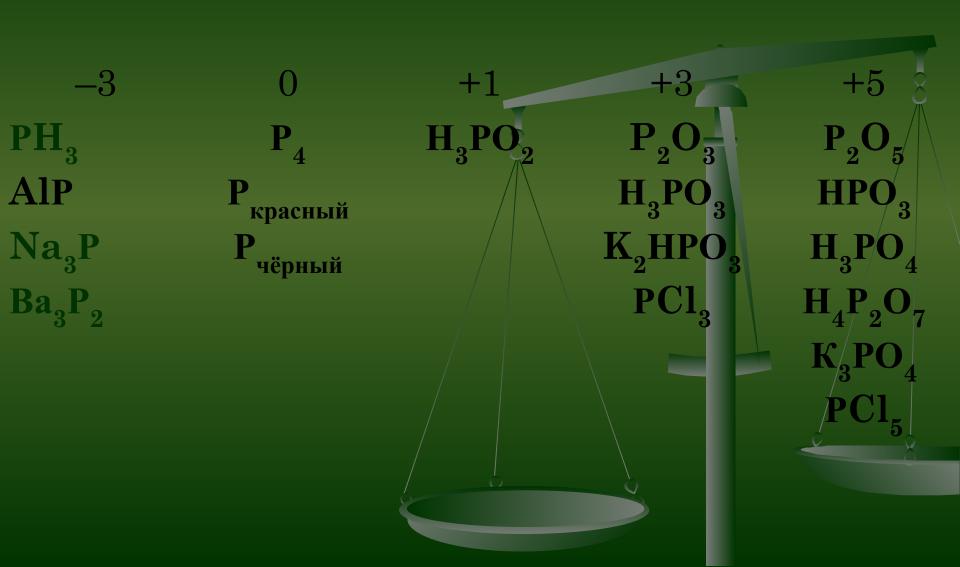
$$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \rightarrow 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO} + \text{P}_4$$

300°C, р (длительное нагревание без доступа воздуха)

$$\mathbf{n} \ \mathbf{P}_4 \rightarrow \mathbf{4} \ \mathbf{P}_{\mathbf{n}}$$
 200°C, 2×10 6 кПа (без доступа воздуха)

$$egin{aligned} \mathbf{P}_{\mathbf{n}} & \rightarrow \mathbf{P}_{\mathbf{n}} \ 200^{\circ}\mathrm{C}, \ 2 imes10^{6}\ \kappa\Pi a\ (без\ доступа\ воздуха) \ \mathbf{n}\ \mathbf{P}_{\mathtt{A}} & \rightarrow \mathbf{4}\ \mathbf{P}_{\mathbf{n}} \end{aligned}$$

Степени окисления фосфора



Водород взаимодействует только с белым фосфором при нагревании до 300° – 360°С и повышенном давлении, образуя фосфин, выход которого незначителен

$$6H_2 + P_4 \rightleftharpoons 4PH_3$$

Бор взаимодействует с красным фосфором при нагревании, образуя фосфид бора:

$$\mathbf{B} + \mathbf{P}_{\kappa
u a c + oldsymbol{u} oldsymbol{u}}
ightarrow \mathbf{BP}$$

Углерод и кремний не взаимодействуют с

фосфором

$$C + P \neq$$

$$Si + P \neq$$

<u>Шелочные металлы, металлы IIA группы,</u> <u>алюминий и цинк</u> взаимодействуют с фосфором при нагревании, образуя фосфиды:

$$IA$$
 $t^{\circ}C$, $3Me + 2P = Me_{3}P_{2}$ IIA $t^{\circ}C$ $3Me + 2P = Me_{3}P_{2}$ $t^{\circ}C$ $Al + P = AlP$ $t^{\circ}C$ $3Zn + 2P = Zn_{3}P_{2}$ Остальные металлы c фосфором не реагируют.

Фосфор не реагирует с водой:

$$P + H_2O \neq$$

Белый фосфор диспропорционирует в

растворе щелочи:

$$P_4^0 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2P^{+1}O_2 + P^{-3}H_3^{\uparrow}$$

Белый фосфор диспропорционирует

в концентрированной соляной кислоте:

$$P_4^{o} + 6HCl = 2P^{-3}H_3^{\uparrow} + 2P^{+3}Cl_3$$

С концентрированной серной кислотой фосфорокисляется до фосфорной кислоты:

$$2P + 5H_2SO_{4 \text{ (конц)}} = 2H_3PO_4 + 5SO_2 \uparrow + 2H_2O_3 \uparrow + 3H_2O_4 \uparrow + 5H_2O_2 \uparrow + 3H_2O_3 \uparrow + 3H_2O_4 \uparrow + 3H_2O_3 \uparrow + 3H$$

С азотной кислотой фосфор окисляется до фосфорной кислоты:

$$P + 5HNO_{3 \text{ (конц)}} = H_3PO_4 + 5NO_2 \uparrow + H_2O$$
 $3P + 5HNO_{3 \text{ (разбавленная)}} + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO \uparrow$