# **История открытия аллотропных** модификаций фосфора

В. А. Красицкий

Кто и когда впервые получил фосфор? Дать точный ответ на этот вопрос мы не в состоянии. Хотя официально принятой датой открытия фосфора считается 1669 год, не вызывает сомнений, что первое знакомство человека с фосфором состоялось несколькими столетиями ранее. Подтверждением TOMY является древний алхимический манускрипт из сборника, хранящегося до сих пор в Парижской библиотеке. В начале 40-х годов XIX века его детально изучил французский историк науки, немец по происхождению, Фердинанд Хефер (1811–1878). Некоторые интересные факты из этого сборника он привел в своей книге «Histoire de la chimie», вышедшей в свет в Париже в 1842 г. Оказалось, что еще в конце XI века арабский алхимик Алхид Бехиль, перегоняя мочу с глиной и известью, получил вещество, названное им «эскар-букль». Судя по описаниям, это, скорее всего, был желтый фосфор – загрязненный примесями белый фосфор.

Вероятно, что это вещество держали в руках и другие алхимики, однако строго доказанных фактов получения фосфора на протяжении XII – XVI столетий нет.

Второе «рождение» фосфора, официально считающееся его открытием, состоялось в 1669 г и связано с именем Хеннига Брандта (1630–1692) – аптекаря, а затем и купца из немецкого города Гамбурга. Обладая знаниями по алхимии, он задался целью найти «философский камень» – средство для превращения неблагородных металлов в золото.

Предполагая, что «первичная материя», считавшаяся основой «философского камня», может содержаться в различных продуктах жизнедеятельности организмов, Брандт заинтересовался человеческой мочой. Собрав в течение месяца около тонны этого «субстрата», он начал процедуру выпаривания, длившуюся около недели. Полученную таким образом сиропообразную жидкость он подверг перегонке и в результате получил тяжелое красное «уринное масло». Перегнав его еще раз, он обнаружил на дне реторты невзрачный и, казалось бы, ни к чему не пригодный твердый остаток темно-бурого цвета — «сарит mortuum» («мертвая голова»). Поскольку важнейшим алхимическим методом исследования было воздействие высоких температур, Брандт подверг этот остаток прокаливанию в специальном глиняном

сосуде для перегонки, который был соединен с сосудом-приемником, предназначенным для сбора конденсата. Через некоторое время полузатемненное помещение наполнилось неприятным запахом, а над отверстием приемника к великому изумлению Брандта возникло совершенно необычное бледно-зеленое свечение

сосуда, было подвижным, как обычный огонь, но отличалось от него тем, что оказалось совершенно холодным и не обжигало Когда руку. прокаливание И перегонка были завершены, пламя над сосудом исчезло, НО его внутренние стенки, покрывшиеся маслянистым налетом, продолжали светиться. Желая собрать светящуюся субстанцию, Брандт влил в сосуд кипящую поражен был воду И увиденным: ИЗ сосуда светящееся взметнулось зеленоватое облако. на мгновение озарившее лицо и

(рис. 1). Оно выходило изнутри

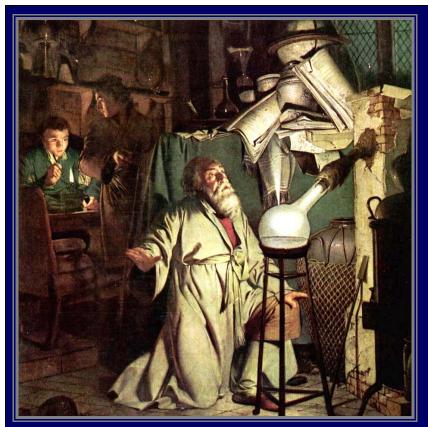


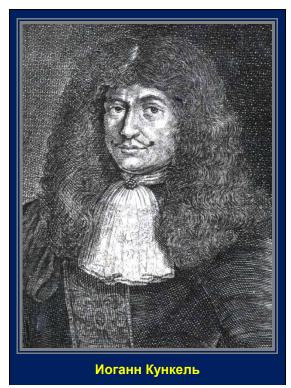
Рис. 1. Хенниг Брандт открывает фосфор с картины Жозефа Врайта Дерби «Алхимик в поисках философского камня», 1771

руки удивленного алхимика. Когда вода остыла, на дне сосуда Брандт обнаружил желтоватую, мягкую воскообразную массу, которая в темноте излучала все тот же зеленоватый свет. Чрезвычайно интересным оказался и тот факт, что при растирании она воспламенялась и горела ярким и горячим пламенем, образуя густой белый дым. Брандт решил, что ему удалось извлечь из «мертвой головы» первооснову огня («элементарный огонь») и дал ему название «kaltes Feuer» («холодный огонь»), иногда называя любовно «мой огонь». И хотя с помощью нового светоносного вещества Брандт не мог произвести ни одного превращения неблагородного металла в золото или серебро, все же «холодный огонь» принес ему впоследствии весьма значительную выгоду.

В 1673 г судейский чиновник из саксонского города Гросенхайна Христоф Адольф Балдуин (1632 — 1682), занимавшийся в свободное время химическими опытами, заинтересовался историей о необычном «солнечном камне» (*Lapis Solaris*), найденном

еще в 1630 г в пригороде Болоньи сапожником Винченцо Каскариолло. Камень оказался необычно тяжелым, и алхимик-любитель решил узнать, не содержится ли в его находке золото? Для этого он окунул камень в льняное масло, а затем в угольную пыль и в таком виде прокалил на сильном жару. К своему удивлению Каскариоло обнаружил, что после такой обработки камень обрел способность накапливать свет и самопроизвольно излучать его в темноте. Достаточно было подержать прокаленный минерал на ярком солнце в течение 1 – 2 секунд и он начинал испускать холодный красноватый свет, особенно хорошо видимый в затемненном помещении. Свечение продолжалось до получаса, и было таким интенсивным, что позволяло различать буквы на бумаге. Это явление, описанное впервые в 1640 г болонским профессором Фортунио Личери, было исследовано позже графом Марсильи а также болонскими учеными Галеати, Беккари и Занотти. Теперь за разгадку секрета «болонского камня» взялся Балдуин, но в процессе поиска сам совершил неожиданное открытие. В одном из многочисленных опытов он растворил в азотной кислоте природный мел, образовавшийся прозрачный раствор выпарил, а твердый остаток прокалил. К своему удивлению экспериментатор обнаружил, что полученное им твердое вещество после освещения ярким солнечным светом само излучает синеватое свечение. Своему открытию Балдуин посвятил трактат «Phosphorus Hermeticus...», опубликованный в 1675 г. В нем он впервые назвал вещество, излучающее свет, словом «фосфор» (от греч. фωσφόρος – светоносный).

Вскоре об открытии Балдуина узнал Иоганн Кункель (1630-1702)профессор Виттенбергского университета, алхимик и тайный курфюрста саксонского Иоганнакамердинер Георга II. С этого момента начался важный этап в истории открытия фосфора, полный интриг. О том, как далее разворачивались события, Кункель писал в своей книге «Laboratorium Chymicum»: «...Несколько недель спустя после открытия «фосфора Балдуина» мне пришлось совершить путешествие в Гамбург. Я привез с собой один из светящихся образцов, чтобы показать одному моему другу. Но он, не выразив удивления, сказал мне: «В нашем городе есть человек, который



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Обратите внимание: в прошлом слово фосфор (ударение на втором слоге) означало любой объект, излучающий холодный свет (например, светлячки). В описанном случае Балдуин получил люминофор. Люминофоры до сих пор иногда называют фосфорами. В названии элемента № 15 и соответствующих ему простых веществ ударение приходится на первый слог: белый фосфор, красный фосфор и т.д. (- прим. ред.)

называет себя доктором Брандтом. Это старый купец, который, предавшись изучению медицины, в конце концов, открыл нечто, постоянно светящееся в темноте...». Он познакомил меня с Брандтом, и мне было показано это недавно открытое светящееся тело. Но чем больше я высказывал интерес к способу его получения, тем больше этот человек держался настороже...».

Ничего не добившись, Кункель написал Иоганну Даниилу Крафту – химику и купцу из Дрездена, знакомому с алхимией, и попросил его купить у Брандта секрет получения фосфора. Крафт без лишних слов поспешил в Гамбург, явился к Брандту и за 200 талеров купил у него тайну. Несколько дней спустя Кункель случайно встретил Крафта на улице Гамбурга и наивно пожаловался ему на свою неудачу с Брандтом. Крафт, не обмолвившись ни словом о своей проделке, постарался убедить Кункеля, что он ничего и не добьется от Брандта, так как это человек чрезвычайно упрямый. Тогда Кункель сам приступил к опытам по получению «удивительного светоносца», о чем поставил в известность Брандта. Из ответного письма он узнал о вероломстве Крафта и с еще большим рвением принялся за дело. По утверждению Кункеля, единственным путеводным огоньком в его поисках явился тот факт, что в качестве источника «философского камня» Брандт использовал мочу. Проведя множество экспериментов, Кункель, в конце концов, добился успеха. Прибавив перед прокаливанием к твердому остатку мочи немного песка, он получил фосфор в очень чистом виде и... заявил претензию на самостоятельность открытия. Он писал: «...Мой фосфор чист и прозрачен, как хрусталь и весьма большой силы, но я прекратил его изготовление, потому, что он может дать повод к многочисленным несчастным случаям...». В этом же году, в июле, Кункель рассказал о своих успехах своему другу, профессору Виттенбергского университета Каспару Кирхмейеру, опубликовавшему по этому вопросу трактат под заглавием «Постоянный ночной светильник, иногда сверкающий, который долго искали, ныне найденный». В нем Кирхмейер говорит о фосфоре как о давно известном светящемся камне, но не употребляет термин «фосфор», очевидно, к тому времени еще не прижившийся.

В тоже время Крафт, обладавший купленным секретом, всячески старался представить его общественности как собственное изобретение. Весной 1676 г. он устроил сеанс опытов с фосфором при дворе курфюрста Фридриха Вильгельма Бранденбургского. В 9 часов вечера 24 апреля все свечи в помещении были погашены, и Крафт показал присутствовавшим эксперименты с «вечным огнем», не открыв, однако, метода, с помощью которого было приготовлено это волшебное вещество. Прошло чуть больше года, и 17 мая 1677 г Крафт приехал ко двору герцога Иоганна Фридриха в Ганновер, где в это время в качестве библиотекаря служил немецкий

философ и математик Готфрид Вильгельм Лейбниц (1646 – 1717). Крафт и здесь устроил сеанс опытов с фосфором, показав, в частности, склянки, которые светились подобно две Лейбница чрезвычайно светлячкам. заинтересовало новое вещество. На первом сеансе он спросил Крафта, не будет ли в большой состоянии кусок этого вещества осветить целую комнату. Крафт согласился, что это вполне возможно, но будет непрактично, т. к. процесс приготовления вещества очень сложен.

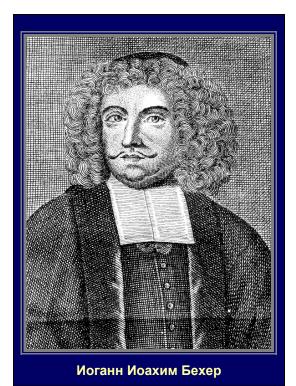
Попытки Лейбница склонить Крафта к продаже секрета для герцога не удались. Тогда Лейбниц отправился в Гамбург к самому



Готфрид Вильгельм Лейбниц

Брандту. Здесь ему удалось заключить между герцогом Иоганном Фридрихом и Брандом контракт, согласно которому первый был обязан уплатить Бранду 60 талеров за раскрытие секрета. С этого времени Лейбниц вступил в регулярную переписку с Брандом.

Примерно в то же время в Гамбург приехал профессор химии Иоганн Иоахим Бехер (1635 – 1682). Он служил лейб-медиком у герцога Мекленбургского и прибыл с целью купить секрет у Брандта, которого к этому времени успел «перехватить»

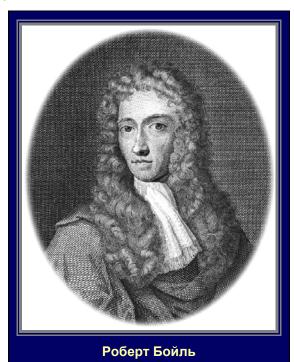


Лейбниц и увез в Ганновер к герцогу Иоганну Фридриху. Лейбниц был в полной уверенности, что Брандт очень близок к открытию «философского камня», и потому советовал герцогу не отпускать его, пока тот не выполнит этой задачи. Брандт, пробыл В Ганновере однако, пять приготовил вне города свежие запасы фосфора, показал, согласно договору, секрет производства и уехал. По возвращении домой Бранд приготовил значительное количество фосфора для физика Христиана Гюйгенса, изучавшего природу света, и отослал запас фосфора в Париж.

По сохранившимся сведениям, Брандт был очень неудовлетворен той ценой, которую дали ему за раскрытие секрета получения фосфора

Лейбниц и герцог Иоганн Фридрих. Он послал Лейбницу гневное письмо, в котором пожаловался, что полученной суммы не хватило даже для содержания его семьи в Гамбурге и оплаты путевых расходов. Аналогичные письма присылала Лейбницу и жена Брандта — Маргарита. Недоволен был Брандт и Крафтом, которому в письмах выражал обиду, упрекая его за присвоение открытия. Крафт переслал это письмо Лейбницу, который посоветовал герцогу Иоганну Фридриху не раздражать Брандта, оплатить его услугу более щедро, опасаясь, что автор открытия в виде акта мести сообщит рецепт изготовления фосфора еще кому-нибудь. По-видимому, Брандт вскоре получил желанное вознаграждение, так как в 1679 г снова приехал в Ганновер и работал там два месяца, получая еженедельное жалованье в 10 талеров с дополнительной оплатой стола и дорожных расходов.

К середине 1677 г слухи о замечательном открытии, совершенном в Германии, дошли до англичан: «Некто Даниэль Крафт из Гамбурга получил вещество, которое спонтанно воспламеняется, а в темноте светится ровным светом». Одним из первых в Англии об этом узнал Роберт Бойль (1627–1691). Его книга «Химик-Скептик», недвусмысленно показывала, что качественному описанию процессов Бойль предпочитает решительно ИХ строгую количественную характеристику. В 1662 г в трактате, озаглавленном «В защиту учения об упругости и весе воздуха» Бойль опубликовал



закон, связывающий давление с объемом газа, знакомый теперь всем школьникам. Однако при всем этом Бойль был бесповоротно очарован алхимией. Он принадлежал к числу многих, завороженных мечтой о «философском камне» — таинственной субстанции, якобы способной превращать неблагородные металлы в золото. Кроме того, Бойль и другие ученые были всерьез увлечены идеей «фосфоров» — светящихся в темноте объектов. Это и «блуждающие огни» (*ignis fatuus*), которые предательски заманивают путников в болота, и многие живые существа — светлячки, светящийся планктон и излучающие свет бактерии-сапрофиты, которые питаются разлагающимися растительными и животными тканями.

Осенью 1677 г английский король Карл II, сам будучи алхимиком-любителем, пригласил Крафта в Лондон продемонстрировать удивительные свойства нового фосфора. Вечером 15 сентября Крафт со своими алхимическими принадлежностями

прибыл в Ранелах-хаус на улице Пэлл-Мэлл в Лондоне, где Роберт Бойль собрал членов Королевского общества. Сохранился собственный рассказ Бойля о том, что они увидели: «...Окна были закрыты деревянными ставнями, а свечи перед тем отнесли в соседнюю комнату; оставшись же в темноте, мы смогли насладиться следующим феноменом. Сначала Крафт извлек из саквояжа стеклянный шар, наполненный взвесью чего-то твердого в воде – вещества было не больше, чем две-три чайные ложки, – и, однако, оно осветило всю сферу, так что она выглядела пушечным ядром, которое, раскалив докрасна, извлекли из печи. Когда Крафт встряхнул свой шар, свечение еще увеличилось, и можно было разглядеть отдельные всполохи. Когда же встряхнули другой сосуд и нектар, заключенный в нем, возник дым, который почти целиком заполнил сосуд, и было ясно видно нечто вроде вспышки молнии, весьма разреженной, что приятно меня удивило. Но затем Крафт вынес твердый ком фосфора, который, как он заявил, светится уже два года без перерыва! Крафт взял самую малость твердой субстанции и разломил на части столь малые, что я насчитал их двадцать-тридцать, затем рассыпал их в беспорядке по ковру, и там, к нашему восхищению, они сверкали весьма ярко и, более того, мерцали как звезды, но, к счастью, не нанесли вреда недешевому турецкому ковру. Затем Крафт потер поверхность фосфора пальцем, нарисовал на листе бумаги светящиеся буквы, так что те зловеще мерцали в темноте, потом намазал фосфором свое лицо. От бумаги же поднимался запах, который напомнил серу и огурцы одновременно...».

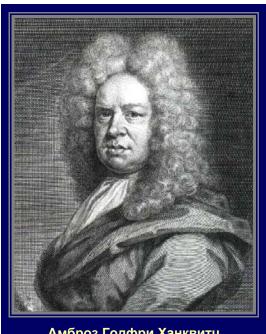
Несколькими днями позднее Крафт продемонстрировал воспламенение фосфора. Небольшой его кусок, извлеченный из бутыли с водой, он завернул в бумагу, которая вскоре загорелась. Другой кусок фосфора без промедления поджег кучку пороха. Бойля это глубоко впечатлило, и он пожелал немедленно произвести собственные опыты с загадочным веществом. На просьбу оставить образец фосфора Крафт ответил отказом, а на вопрос о его происхождении сказал лишь, что тот изготовлен «из некой производной человеческого тела».

Бойль решил, что фосфор, скорее всего, получен из мочи: желтая жидкость всегда распаляла воображение алхимиков, допускавших, что в ней заключена первоматерия золота. Своему ассистенту Дэниелу Билджеру он велел собрать невероятные объемы мочи и выпарить из нее воду. К сожалению светящегося вещества в твердом остатке не оказалось. Тогда было решено провести эксперименты с другой «производной человеческого тела» – содержимым выгребных ям. Однако и в этом случае желанного результата получить не удалось.

Над разгадкой секрета получения фосфора из мочи Бойль трудился два года и, в конце концов, ему все же удалось получить светящуюся субстанцию. В одном из

многочисленных экспериментов другой ассистент, немец Амброз Годфри Ханквитц (1660–1741) прокалил смесь твердого остатка мочи с песком, отчего реторта лопнула. Бойль, придя взглянуть на осколки, обнаружил их свечение.

Как только представилась возможность приготовить достаточное количество чистого фосфора, Бойль проделал с ним множество любопытных экспериментов, опубликовал НО только малую часть полученных результатов. Рукопись под названием «Способ приготовления фосфора из человеческой мочи», датированную 14 октября 1680 г, он передал в Королевское общество запечатанной, пожелав, чтобы Ty вскрыли и предали огласке только после его смерти. Причины такой таинственности неясны. В статье, вышедшей в свет уже после кончины ученого, в 1693 г, приводятся все подробности



Амброз Годфри Ханквитц

процесса, а заканчивается она описанием увиденного Бойлем и ассистентами в конце нагрева: «...Тем временем из реторты в приемный сосуд перетекли в изрядном количестве белые пары, подобные тем, какие образуются при дистилляции «витриолева масла» (серной кислоты); когда же пары осели, и в приемном сосуде прояснилось, за ними вскоре последовали другие – которые, казалось, подсвечивают приемник слабым белым светом, как если погрузить фитиль в серу. И наконец, когда огонь уже неистовствовал, перетекло и другое вещество, увесистей всех прежних, как можно было заключить, поскольку оно, проходя сквозь воду, опускалось на дно приемного сосуда. Будучи оттуда извлечено (хотя часть его и осталась на дне), оно, судя по ряду эффектов и иных феноменов, оказалось именно тем веществом, которого мы желали и ожидали...».

После смерти Бойля в 1691 г его ассистент Ханквитц развернул производство фосфора в коммерческом масштабе. В Лондоне везде можно было встретить объявления «Лондонский химик Ханквитц, проживающий..., вроде: всевозможные лекарства, а также только он может приготовить разные виды фосфора по 3 фунта за унцию». Продавая фосфор и снабжая им научные учреждения и отдельных ученых Европы, Ханквитц нажил огромное состояние. Для установления коммерческих связей он совершил путешествие по Голландии, Франции, Италии и Германии. В самом Лондоне Ханквитц основал ставшую еще при его жизни знаменитой фармацевтическую фирму, которая успешно просуществовала около 50 лет.

Любопытно, что, несмотря на все свои эксперименты с ядовитым фосфором, порой очень опасные, Ханквитц дожил до 80 лет, пережив трех своих сыновей.

Что касается Крафта, то он, занявшись поисками путей получения золота с помощью фосфора, окончательно и полностью разорился.

В 1770-х годах французский химик Антуан Лоран Лавуазье (1743–1794) в своих работах по изучению состава воздуха убедительно доказал, что фосфор Брандта представляет собой простое вещество. Ученый назвал его «фосфор» (phósphorus) и внес в таблицу простых тел в своей книге «Элементарный курс химии», вышедшей в свет в 1779 г. Это название вскоре стало общепринятым.

На протяжении почти ста лет с момента открытия Брандта единственным источником фосфора являлась моча. В твердом остатке, образующемся после ее выпаривания, наряду с другими веществами содержатся соль —



гидрофосфат аммония-натрия NaNH<sub>4</sub>HPO<sub>4</sub> и мочевина CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. При прокаливании указанная соль превращается в метафосфат натрия:

$$NaNH_4HPO_4 \xrightarrow{t} NaPO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow.$$

Мочевина же в этих условиях подвергается конденсации, превращаясь в различные азотсодержащие полимеры, при термолизе которых в конечном итоге образуется уголь. При прокаливании он восстанавливает фосфор из соли в соответствии с общим уравнением:

$$8NaPO_3 + 10C \xrightarrow{1200-1300 \text{ °C}} 2Na_4P_2O_7 + 10CO + P_4\uparrow.$$

Именно эту реакцию осуществил впервые Х. Брандт в 1669 г.

Методы получения фосфора, предложенные Кункелем и независимо от него Бойлем, были по своей сути одним методом, который, в общем, заключался в следующем. Гниющую мочу выпаривали до состояния сиропообразной жидкости и добавляли к ней примерно трехкратное по массе количество мелкого белого песка. Смесь помещали в реторту, снабженную приемником, и нагревали в течение 6 – 8 ч на ровном огне до удаления летучих веществ, после чего усиливали нагревание. Приемник наполнялся белыми парами, превращавшимися затем в голубоватый твердый и светящийся фосфор. Как видно, метод Кункеля-Бойля отличается от метода Брандта наличием в реакционной смеси помимо метафосфата натрия и угля третьего компонента — песка, основу которого составляет оксид кремния (IV) SiO<sub>2</sub>. При

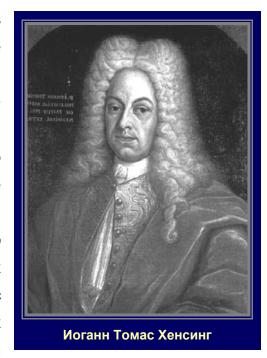
прокаливании таких смесей осуществляются реакции:

$$2NaPO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t} Na_2SiO_3 + P_2O_5$$
;  $P_2O_5 + 5C \xrightarrow{t} P_2\uparrow + 5CO\uparrow$  или суммарно:  $2NaPO_3 + SiO_2 + 5C \xrightarrow{t} Na_2SiO_3 + P_2\uparrow + 5CO\uparrow$ .

Фосфор выделяется из реакционной смеси в виде неустойчивых при комнатной температуре молекул  $P_2$ , которые при дальнейшем охлаждении паров димеризуются, образуя более стабильные молекулы  $P_4$ .

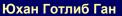
В настоящее время получение фосфора по методу Брандта–Кункеля–Бойля нигде не используется из-за его низкой рентабельности.

Наличие фосфора в моче (около 1.4 г/дм<sup>3</sup>) давно давало повод химикам искать его и в некоторых частях тел животных. Еще в 1719 г Иоганн Томас Хенсинг (1683–1726) нашел фосфор в значительных количествах в мозговой ткани. Это впоследствии



явилось основанием для утверждения, что «без фосфора нет мысли». В 1769 г Юхан Готлиб Ган (1745 – 1818) обнаружил фосфор в костях, а через два года Карл Вильгельм Шееле (1742–1786) доказал, что кости состоят главным образом из фосфата кальция. Он же предложил способ получения фосфора из костной золы путем обработки ее серной кислотой и восстановления образовавшихся кислых фосфатов углем при нагревании.

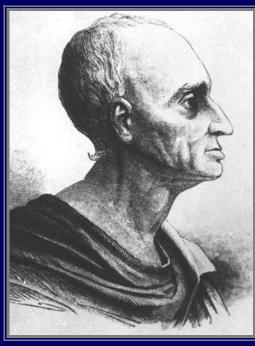




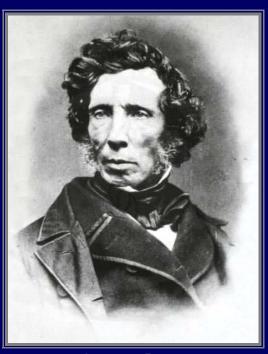


Карл Вильгельм Шееле

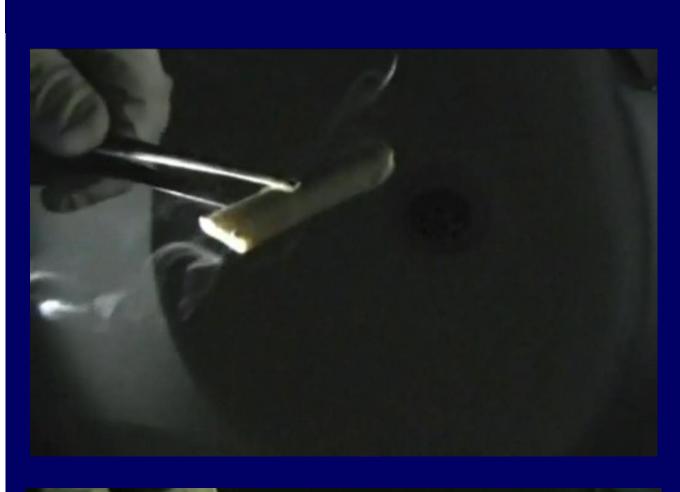




Андреас Сигизмунд Маргграф



Фридрих Велер





Свечение белого фосфора chemicool.com

Усовершенствованием способа получения фосфора занимался и немецкий химик Андреас Сигизмунд Маргграф (1709–1782). В 1743 г он предложил получать фосфор с использованием минерала фосгенита  $Pb_2(CO_3)Cl_2$ , смесь которого с мочой выпаривалась досуха, а полученный твердый остаток нагревался до прекращения выделения летучих продуктов. К нему добавлялся порошок древесного угля, и смесь подвергалась перегонке в глиняной реторте. Пары фосфора конденсировались в приемнике с водой.

В 1788 г Мартин Генрих Клапрот (1743–1817) и Жозеф Луи Пруст (1754–1826) показали, что фосфат кальция помимо костей широко распространен в природе в виде различных минералов. Однако они стали использоваться в качестве источника фосфора значительно позже. Химики того времени все еще придерживались идеи о возможности выделения фосфора только из продуктов жизнедеятельности организмов или их останков, т. е. костей. Интересно, что изучением этого вопроса занимался и фридрих Велер (1800–1882), который в 1828 г впервые синтезировал мочевину из минеральных веществ, т. е. без использования живых организмов. В 1829 г он получил белый фосфор, нагревая костную муку со смесью кремнезема, глины и угля. Однако тогда этот способ не получил широкого распространения, так как процесс проходил при высокой температуре, доступной только в условиях лаборатории. Поэтому долгое время фосфор в промышленных масштабах получали по способу Шееле.

Первый завод, производивший фосфор по методу Велера, был пущен в Германии в 1834 г. В России же производство фосфора было организовано в декабре 1871 г в Перми молодым коммерсантом Евграфом Тупицыным.

Значительный успех в процессе производства фосфора был достигнут английским инженером Джеймсом Рэдманом, который запатентовал процесс получения белого фосфора в электропечах. Промышленное производство фосфора по методу Рэдмана началось в 1891 г в Англии и Франции и используется до настоящего времени. Оно заключается в нагревании до 1300 – 1500 °C в специальных электрических печах смеси минеральных фосфатов, мелкого песка и угля и основано на реакциях:

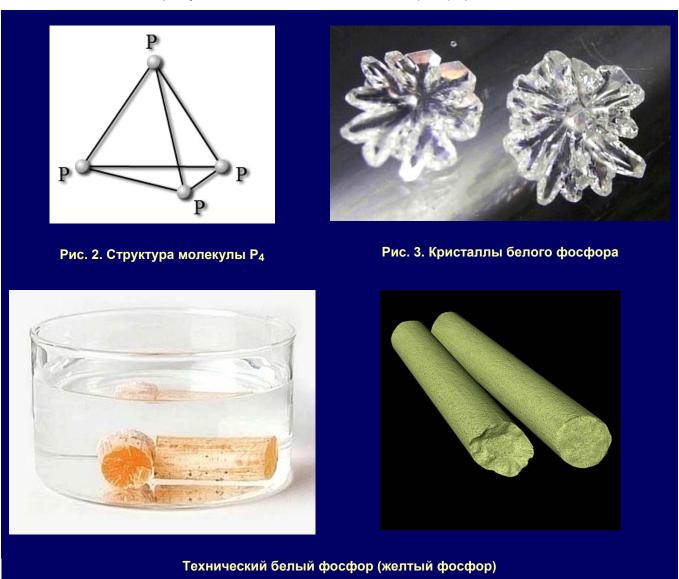
$$Ca_{3}(PO_{4})_{2} + 3SiO_{2} \xrightarrow{t} 3CaSiO_{3} + P_{2}O_{5}; P_{2}O_{5} + 5C \xrightarrow{t} P_{2}\uparrow + 5CO\uparrow$$

$$2P_{2} \xrightarrow{} P_{4}$$

или суммарно:  $2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{t} 6CaSiO_3 + P_4\uparrow + 10CO\uparrow$ .

На выходе из электропечи температура паров фосфора понижается до 250-350 °C. Их очищают от пыли и конденсируют, пропуская в воду, температура которой около 50 °C. Образующийся жидкий белый фосфор разливают под водой в специальные формы и охлаждают до комнатной температуры. При этом фосфор

затвердевает, образуя полупрозрачную воскообразную массу, цвет которой может быть от светло-желтого до бурого, что обусловлено наличием различных примесей. Такой технический продукт иногда называют желтым фосфором.

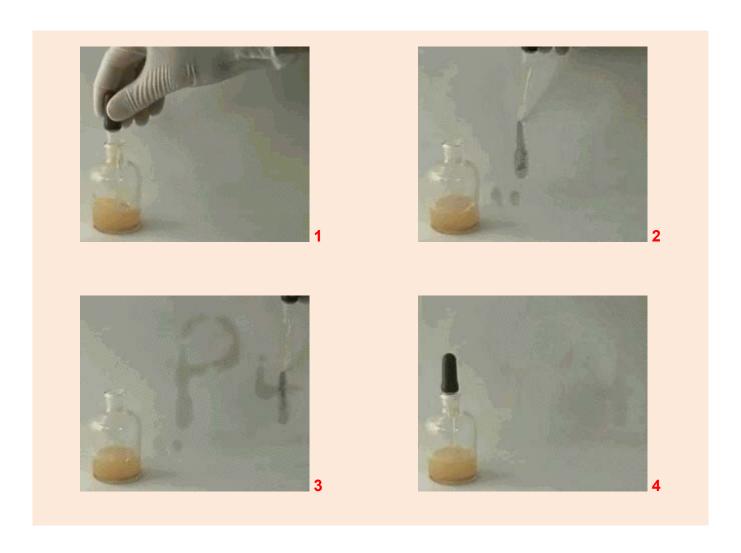


Чистый белый фосфор — кристаллическое прозрачное вещество, мягкое и жирное на ощупь, с неприятным чесночным запахом, напоминающее по внешнему виду алмазы! Его кристаллы, образованные четырехатомными молекулами  $P_4$  (рис. 2), совершенно бесцветны, идеально прозрачны и настолько сильно преломляют свет, что играют на солнце всеми цветами радуги (рис. 3). Их получают путем медленной сублимации (возгонки) белого фосфора в темноте при пониженном давлении. Для получения таких кристаллов в условиях лаборатории стеклянную ампулу с техническим белым фосфором после откачивания воздуха запаивают, заворачивают в черную бумагу и помещают на 4-5 недель возле источника теплоты, например, батареи отопления. Ампулу фиксируют так, чтобы та ее часть, в которой находится фосфор, оказалась чуть ниже и нагревалась чуть сильнее противоположной части. В результате длительной сублимации более холодный конец ампулы заполняется крупными,

прозрачными и прекрасно образованными кристаллами. Хранить их нужно в той же ампуле в темноте.

На свету белый фосфор быстро желтеет, затем краснеет и утрачивает прозрачность. Его плотность при 20 °C составляет 1.823 г/см $^3$ , он плавится при 44.1° С и кипит при 280.5 °C. Белый фосфор практически нерастворим в воде, но растворяется в бензоле, тетрахлорметане, в расплавленном парафине и в жидких жирах. Наилучшим его растворителем является сероуглерод  $CS_2$ . В порции этой жидкости массой 100 г при комнатной температуре можно растворить фосфор массой 1 кг.

Белый фосфор – химически очень активное вещество. На воздухе он окисляется комнатной температуре. Процесс окисления кислородом уже при сопровождается зеленоватым свечением, хорошо заметным в темноте. При этом фосфор постепенно разогревается, начинает компактный дымить, самовоспламеняется и горит очень ярким ослепительно-белым пламенем с выделением большого количества теплоты и образованием густого белого дыма. Растирание фосфора приводит к немедленному его воспламенению.









 Самовоспламенение
 надписи,

 сделанной раствором фосфора в

 сероуглероде
 chem.wisc.edu

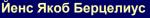
Белый фосфор очень ядовит, его смертельная доза для взрослого человека составляет примерно 0.1 г. При попадании на кожу горящий белый фосфор вызывает глубокие, болезненные и долго не заживающие ожоги. В целях безопасности его хранят, режут и переплавляют только под слоем воды.

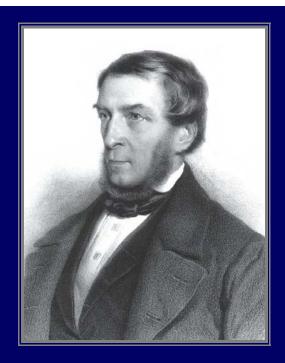
Способность белого фосфора окрашиваться на свету в красный цвет объяснялась по-разному. Некоторые ученые считали, что это обусловлено образованием окрашенных продуктов неполного окисления фосфора — его низших оксидов. Другой

точки зрения придерживался шведский химик Йенс Якоб Берцелиус (1779 - 1848). Еще в начале 20-х годов XIX века он высказал предположение, что указанное изменение цвета обусловлено аллотропной образованием другой модификации фосфора. Берцелиус выделил ее из белого фосфора, подвергшегося длительному освещению, в виде красного аморфного порошка и дал название -«красный фосфор».









Антон Риттер фон Кристелли Шреттер

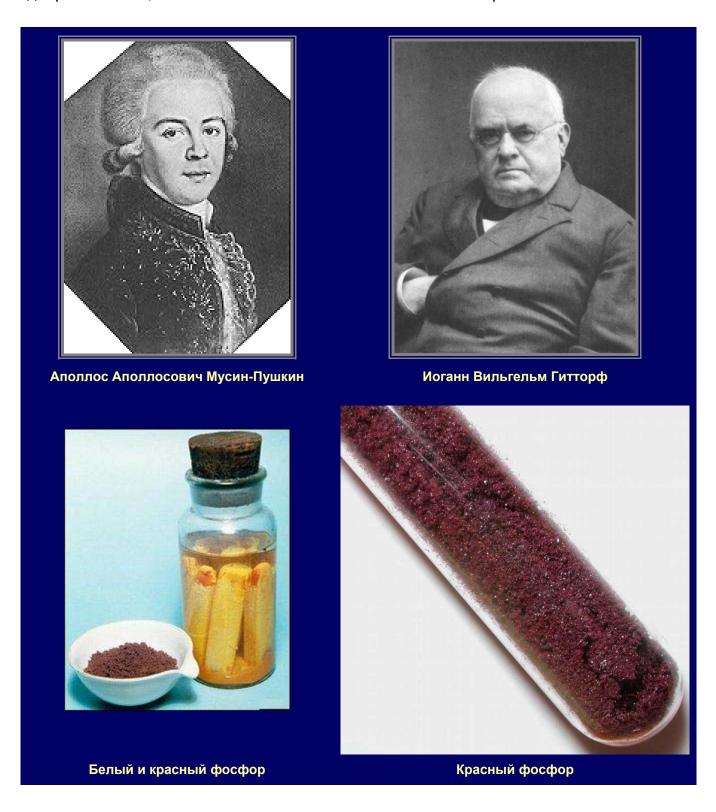
Правильность его взглядов доказал экспериментально в 1845 г австрийский химик Антон Риттер фон Кристелли Шреттер (1802–1875). Он получил красный фосфор другим способом — нагреванием белого до 500 °C в запаянной стеклянной ампуле в атмосфере СО и изучил свойства новой модификации. В своей работе «О новом аллотропном состоянии фосфора»<sup>2</sup> он писал: «...Соображение, что теплота во многих случаях действует так же, как свет, побудило меня исследовать, не может ли и здесь она привести к тому же результату... Когда температура достигла 226 °C, фосфор скоро принял ту же красивую красную окраску, как при действии света. Он становился все более вязким, более плотным и, наконец, стал вполне непрозрачным. Это изменение происходит не внезапно, а постепенно. И я мог явственно видеть, что сначала на дно сосуда осаждались мелкие красные частицы, число которых быстро нарастало, в то время как верхний слой содержал довольно большое количество обыкновенного фосфора...».

Шреттер детально изучил свойства полученного вещества и констатировал, что оно представляет собой новую аллотропную модификацию – красный фосфор, существование которой было предсказано Берцелиусом.

Впоследствии было установлено, что красный фосфор является не индивидуальным простым веществом, а смесью нескольких полимерных форм фосфора со сложным строением, которое к настоящему моменту окончательно не установлено. Он представляет собой порошок со слабо выраженной кристаллической структурой и поэтому называется иногда аморфным фосфором. В зависимости от

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A. Schrötter. Ueber einen neuen allotropischen Zustand des Phosphors. Wien, 1848.

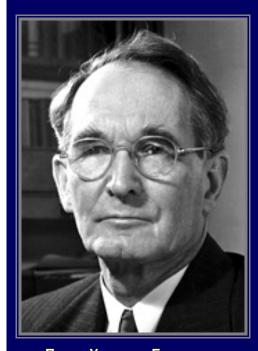
способа получения и степени дисперсности он окрашен в цвета от пурпурно-красного до фиолетового, а значения его плотности колеблются в интервале 2.0 – 2.4 г/см<sup>3</sup>.



Красный фосфор при комнатной температуре нелетуч и поэтому, в отличие от белого, совершенно не имеет запаха. Он не растворяется ни в одном из известных неорганических и органических растворителей, но образует растворы в расплавленных свинце или висмуте. Химическая активность красного фосфора значительно ниже, чем у белого: он, например, не воспламеняется на воздухе вплоть до температуры 240 —

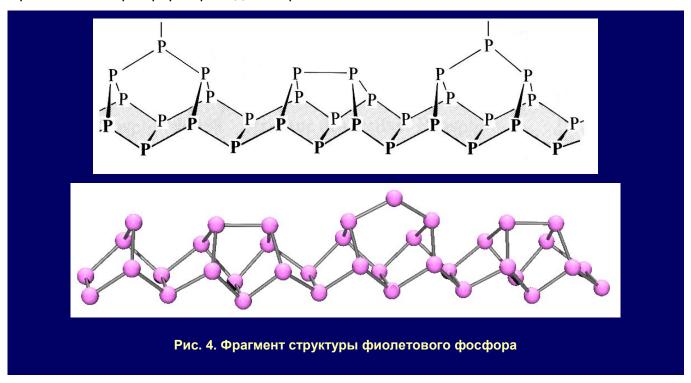
 $250~^{\circ}$ С, не светится в темноте. В отличие от белого, красный фосфор совершенно не ядовит $^{3}$ .

Фиолетовый фосфор является стабильной термодинамически аллотропной модификацией фосфора. Возможно. данная модификация, входит в состав красного фосфора. Впервые фиолетовый фосфор получил в 1797 г русский химик Аполлос Аполлосович Мусин-Пушкин (1760 – 1805). Значительно позже, в 1865 г эту же модификацию фосфора в кристаллическом виде приготовил немецкий Иоганн физико-химик Вильгельм Гитторф (1824 – 1914). В течение нескольких часов он нагревал до 400 °C смесь белого фосфора CO СВИНЦОМ В запаянном металлическом сосуде, из которого предварительно



Перси Уильямс Бриджмен

был выкачан воздух. Действуя на полученную смесь разбавленной азотной кислотой, растворившей только свинец, он получил в результате красивые, блестящие правильной формы кристаллы темно-фиолетового цвета. Строение фиолетового фосфора очень сложное: атомы фосфора образуют связанные друг с другом пятигранные трубки, укладывающиеся в плоские слои. Фрагмент структуры фиолетового фосфора приведен на рис. 4.



<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Технический красный фосфор может содержать примесь белого фосфора ( - прим. ред. ) http://chemistry-chemists.com

< 66 >

В 1914 г еще одну аллотропную модификацию — черный фосфор — получил американский физик Перси Уильямс Бриджмен (1882 — 1961). Нагрев белый фосфор до  $200\,^{\circ}$ С под давлением  $2\cdot10^{9}$  Па, он сумел приготовить новую модификацию в виде черных блестящих кристаллов с плотностью, равной  $2.69\,^{\circ}$ г/см³. Это вещество оказалось жирным на ощупь и, как графит, пачкает руки и оставляет серый след на бумаге, а также проводит электрический ток. Черный фосфор не растворим ни в одном из известных растворителей, неядовит и химически инертен. Он воспламеняется в кислороде только при температуре около  $400\,^{\circ}$ С.

Кристалл черного фосфора представляет собой неорганический полимер. Он состоит из гофрированных атомных слоев, в каждом из которых атомы образуют множество шестичленных циклов (рис. 5). Слои связаны между собой слабыми силами межмолекулярного взаимодействия вследствие чего кристалл легко расслаивается, кажется жирным на ощупь и оставляет след на бумаге подобно графиту.

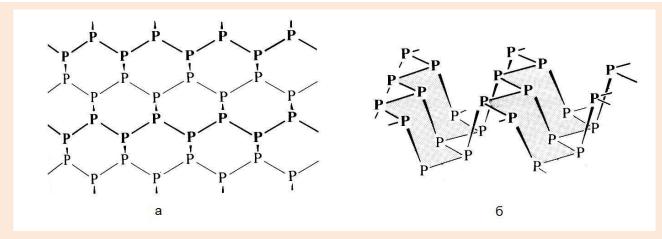


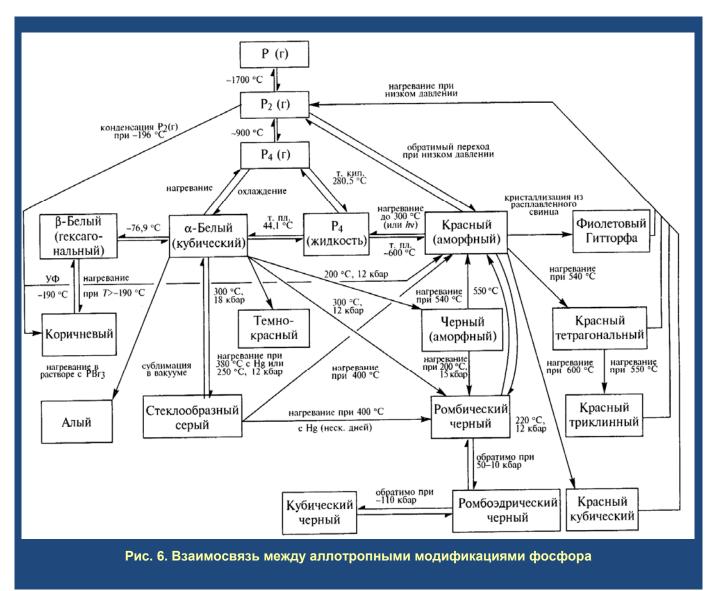
Рис. 5. Фрагмент структуры атомного слоя черного фосфора. а – вид сверху; б – вид сбоку



**Черный фосфор** periodictable.com

При давлении 8.3·10<sup>10</sup> Па и выше черный фосфор переходит в металлическое состояние, что сопровождается увеличением его плотности до 3.83 г/см<sup>3</sup>. Металлический фосфор очень хорошо проводит теплоту и электрический ток.

На сегодняшний день известны и другие аллотропные модификации фосфора, например: коричневый, алый, стеклообразный серый, аморфный и ромбоэдрический черный, четыре кристаллических разновидности красного фосфора: кубический, триклинный, тетрагональный и темно-красный. Однако строение их окончательно не установлено. Взаимосвязь между известными аллотропными модификациями фосфора показана на рис. 6.



Из всех аллотропных модификаций практическое применение находят красный и белый фосфор. Первый из них широко используется в производстве спичек, он входит в состав намазки коричневого цвета на боковых стенках спичечных коробков. Используют красный фосфор и в металлургии в качестве раскислителя и для увеличения жаропрочности сплавов. Реже он применяется в качестве катализатора

некоторых химических процессов.

Основная масса производимого белого фосфора идет на производство фосфорной кислоты, широко использующейся в производстве фосфорных удобрений. Его также применяют при изготовлении зажигательных и дымовых снарядов и бомб.

Черный фосфор в настоящее время практического применения не находит.



#### Литература

- 1. F. Hoefer. Histoire de la Chimie, t. I. Paris, 1842.
- 2. Ю. В. Ходаков. Общая и неорганическая химия. М., Просвещение, 1965.
- 3. Н. А. Меншуткин. Очеркъ развітія химическихъ воззрений. Спб., тип. В. Дежакова, 1888.
- 4. W. Prandtl. Some Early publications on phosphorus. J. Chem. Educ. Vol. 25, Issue 8, P. 414. (1948).
- 5. F. Krafft. Phosphorus. From Elemental Light to Chemical Element. Angewandte Chemie. Vol. 8, Issue 9, P. 660. (1969).
- 6. R. E. W. Madison. The Life of Honourable Robert Boyle FRS. Taylor and Francis, London, 1969.
- 7. J. Emsley. The Shocking History of Phosphorus: A Biography of the Devil's Element Macmillan, London, 2000.
- 8. У. Гратцер. Эврики и эйфории. Об ученых и их открытиях. М., Колибри, 2010.
- 9. Н. Гринвуд, А. Эрншо. Химия элементов. Т. 1. М., 2008.



< 69 >