リンの性質

▶単体

○リンの同素体としては、黄リン(白リン[*1])、赤リン、黒リンがある。

▷黄リンと赤リン

項目	黄	赤
分子式	P_4	P_x
融点(高低)	低	高
自然発火	○	×
密度	低	高
水溶性	○	×
CS_2に溶解	○	×
毒性	○	×

まあ、ポジティブなのは全部黄リンだ。

※黒リンは、巨大分子。あまり反応性はない。

○黄リンは、C,N以外のほとんどの元素と直接反応。

▶製法

○$P_4 \xrightarrow{酸化} P_4O_{10} \xrightarrow{潮解} H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$ の形で落ち着く→リン鉱石として産出。

⇒リンの単体を取り出す。

○リンの単体は、P_4O_{10}をコークスで酸化すれば、取り出すことができる。

→では、$Ca_3(PO_4)_2$からP_4O_{10}を取り出すには、いかにすればよいか。

→SiO_2(ケイ砂)を使う。

○SiO_2を使う理由

この場合、次のような反応式でP_4O_{10}が生成する。

❶ $2Ca_3(PO_4)_2+6SiO_2 \xrightarrow{加熱} 6CaSiO_2+P_4O_{10}\uparrow$ (高温なので、気体で発生)

⇒このようにすると、右辺で気体が発生するため、右側に反応が進む。

※cf.)ガラス製造時の反応も同じ原理。

$Na_2CO_3+SiO_2 \xrightarrow{加熱} Na_2SiO_3+CO_2$

次に、P4O10をコークスで還元する。

❷ $P_4O_{10}+10C \rightarrow 4P+10CO$ →これを水中に導いて、P_4を得る。加熱(酸素を断って250℃)すると

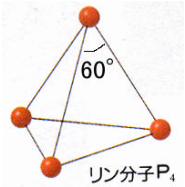
chem2-04.jtd

*1 本来「黄リン」は白いものだが、表面に赤リンができて、黄色っぽくなっている。

赤リン、加圧(10000atm)すると黒リン。

► 反応

▷リン単体

○P_4分子は、 

という構造。⇒60°は安定ではない[*1]。∴反応性豊か。

⇒ 適当に開裂してぐちゃぐちゃにくっつく⇒赤リン。
　高圧下できれいに結合　　⇒黒リン。

▷リン酸へ

○P_4が酸素と反応すると、P_4O_{10}⇒109.5°の結合で、安定。

○これが水と反応すると、メタ リン酸を生じる。

$P_4O_{10}+2H_2O \rightarrow 4$ O=P(↑O)−OH（メタリン酸）

※メタリン酸は高分子となっており、無色ガラス状の固体。

※硝酸と同じ構造。しかし、硝酸ほど安定ではないので、さらに反応する。

○さらに水と反応すると、オルトリン酸(一般のリン酸)となる。

O=P(↑O)−OH（メタリン酸）$+H_2O \rightarrow$ P(↑O)(−OH)(HO)(OH)

※オルトリン酸は、無色の固体。だが、普段は潮解して飴状溶液。

※以上の反応は、リン酸分子が4分子縮合してできたP_4O_{10}を加水分解してリン酸にもどしていると考えることもできる。

▷リン酸の反応

◎リン酸肥料…リン酸二水素カルシウム$Ca_2(H_2PO_4)_2$

製法:

○$Ca(OH)_2$と中和⇒$Ca_3(PO_4)_2$

○$Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{部分的な追い出し反応}} Ca(H_2PO_4)_2+2CaSO_4$

※当然ながら、$Ca_3(PO_4)_2$とH_3PO_4を反応させて、$Ca(H_2PO_4)_2$を作ることもできるが、硫酸

*1 共有結合の安定結合角は90°、109.5°、120°、180°!!

と比べるとリン酸を使うのは不経済。

◎縮合反応

○リン酸は、三つのOHをもつので、それを使って縮合することができる。

①リン酸同士

…ポリリン酸

※二つ縮合した場合はピロリン酸、三つ縮合した場合は三リン酸。

○また、直線的に縮合するのではなく、四つのリン酸分子がもつすべての$-OH$を用いて縮合するとP_4O_{10}が生じる。

②他の分子と

○アルコールとの間でエステル生成。

※ただし、P_4O_{10}(無水リン酸と考えることができる)との反応で。

○デオキシリボ核酸、アデノシン三リン酸など。