

Неорганические соединения фосфора

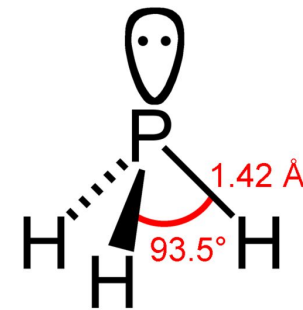
ассистент кафедры химии ВятГГУ

Селезнев Р. В.

Фосфины. Гомологические ряды

- Идентифицировано и описано около 85 фосфинов
- Существует как минимум 11 гомологических рядов:
 - $P_n H_{n+2}$
 - $P_n H_n$
 - $P_n H_{n-2}$
 - $P_n H_{n-4}$
 - ... $P_n H_{n-18}$

Фосфин. Получение



- Гидролиз и алкоголиз фосфидов металлов (например, AlP , Ca_3P_4 (побочный продукт – P_2H_4))
- Пиролиз фосфористой или фосфорноватистой кислоты
- Щелочной гидролиз иодида фосфония
- Восстановление хлорида фосфора (III) аланатом или гидридом лития
- Щелочной гидролиз белого фосфора

Фосфин.

Физические свойства

- Бесцветный ядовитый газ со специфическим запахом, напоминающим запах гнилой рыбы (чувствуется при концентрации 2 ppm)
- В жидком состоянии бесцветен
- Т. пл. = $-133,5^{\circ}\text{C}$, т. кип. = $-87,7^{\circ}\text{C}$
- $\Delta_f H^{\circ} = -9,6$ кДж/ моль
- Плохо растворим в воде (26 в 100 частях при 17°C)
- Хорошо растворим в уксусной кислоте (319 в 100 частях при 20°C), в бензоле (726 в 100 частях при 22°C), в хлоруксусной кислоте (1590 в 100 частях при 20°C)

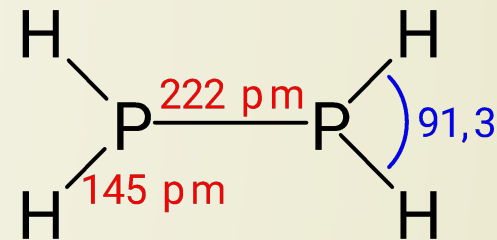


Фосфин.

Химические свойства

- Раствор фосфина в воде – амфотерное соединение
- Самовоспламеняется на воздухе
- Сильный восстановитель
- Фосфин и его водные растворы реагируют с галогенами
- Окисление гипохлоритом
- Реакции с галогенидами металлов и неметаллов
- Реакция с аланатом лития
- Реакции с растворами солей тяжелых металлов

Дифосфин (P_2H_4)

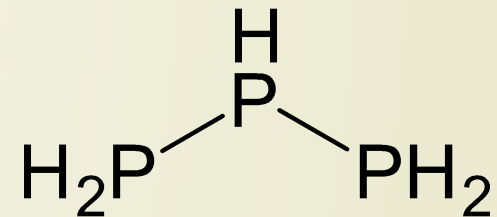


- При н. у. – бесцветная легколетучая жидкость, легко разлагается ($\Delta fH^\circ \sim 21$ кДж/моль)
- Оценочная температура кипения – $63,5^\circ\text{C}$, т. пл. – -99°C
- Получается при
 - гидролизе фосфидов с P-P-связями
 - щелочном гидролизе белого фосфора
 - нагревании красного фосфора в токе водорода
 - нагревании красного фосфора с гидроксидом бария
 - разложении фосфорноватистой кислоты
- При нагревании и на свету дифосфин разлагается до фосфина и высших фосфанов

Продукты разложения дифосфина (E. Fluck, 1973)

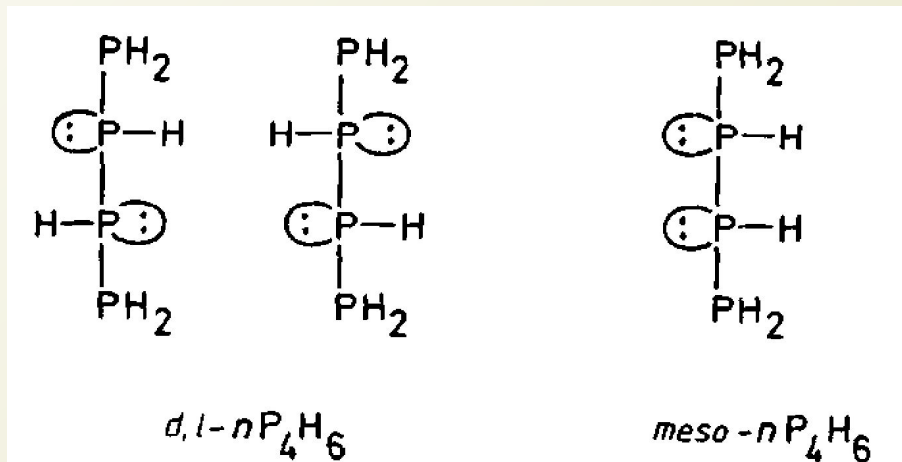
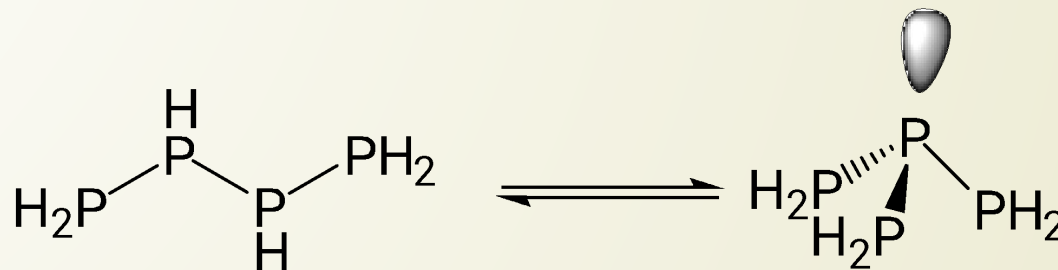
	$P_n H_{2n+2}$	$P_n H_n$	$P_n H_{n-2}$	$P_n H_{n-4}$	Others
Triphosphine	$P_3 H_5$ ^{a)}	$P_3 H_3$ ^{a)}			
Tetraphosphine	$P_4 H_6$ ^{a)}	$P_4 H_4$ ^{a)}	$P_4 H_2$		
Pentaphosphine	$P_5 H_7$	$P_5 H_5$ ^{b)}	$P_5 H_3$ ^{b)}		
Hexaphosphine	$P_6 H_8$	$P_6 H_6$	$P_6 H_4$ ^{b)}	$P_6 H_2$	
Heptaphosphine	$P_7 H_9$	$P_7 H_7$	$P_7 H_5$	$P_7 H_3$ ^{b)}	
Octaphosphine		$P_8 H_8$	$P_8 H_6$	$P_8 H_4$ ^{b)}	
Nonaphosphine		$P_9 H_9$		$P_9 H_5$	$P_9 H_3$ ^{b)}
Decaphosphine		$P_{10} H_{10}$	$P_{10} H_8$		$P_{10} H_4, P_{10} H_2$ ^{b)}
Undecaphosphine					$P_{11} H_6, P_{11} H_3$ ^{b)}
Dodecaphosphine					$P_{12} H_4$
Tetradecaphosphine					$P_{14} H(?)$

Трифосфан(5) (P_3H_5)



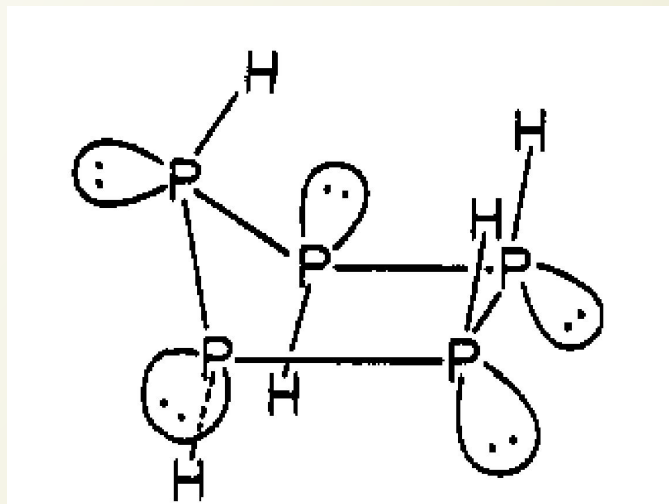
- При н. у. – бесцветная жидкость
- Получается при
 - гидролизе фосфидов кальция и магния
 - диспропорционировании дифосфина
- Легко диспропорционирует

Тетрафосфан(6) (P_4H_6)



- Образуется при распаде ди- и трифосфина
- Реагирует с трифосфаном(5) при -20°C с образованием циклического пентафосфана(5)

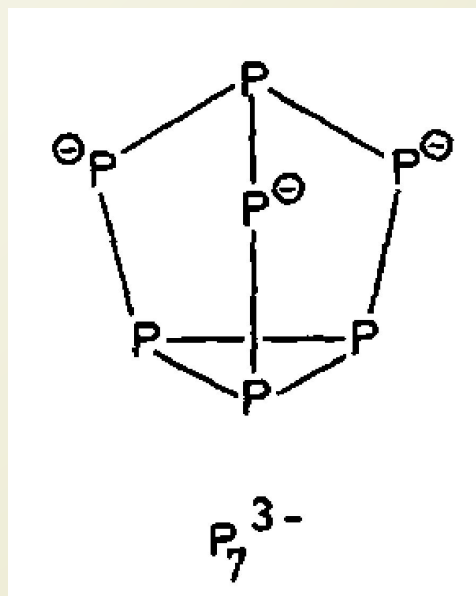
Пентафосфан(5) (P_5H_5)



- Получается при метанолизе тетраakis (триметилсилил)циклотетрафосфана

Гептафосфан(3) (P_7H_3)

- Получается при гидролизе Va_3P_{14} и Va_2P_7Cl
- Получается при метанолизе триметилсиланового соединения
- Окисляется на воздухе с образованием P_7H_3O



Галогениды фосфора

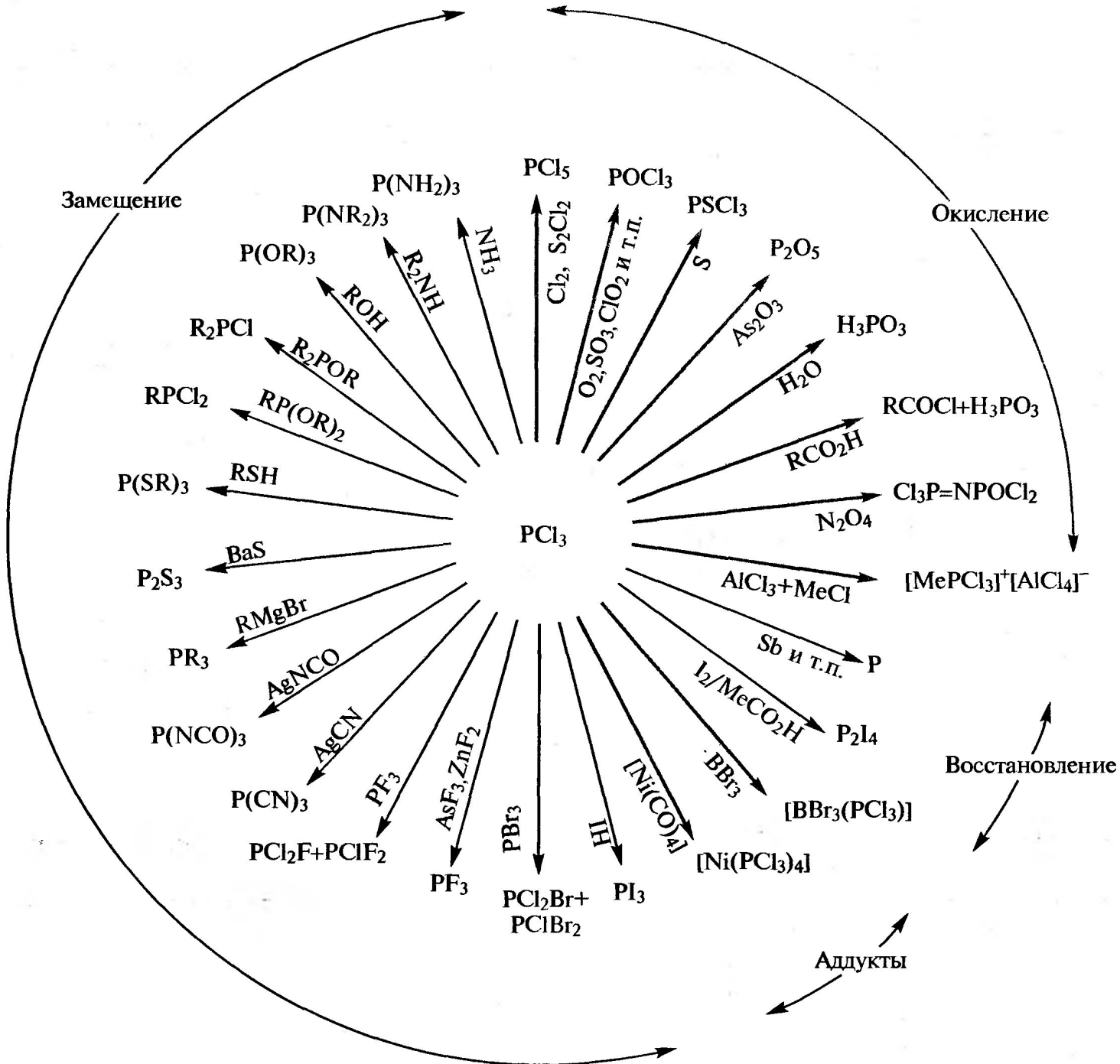
- Фосфор образует 3 ряда галогенидов – P_2X_4 , PX_3 и PX_5
- Все 12 существуют (PI_5 ?)
- Известны смешанные галогениды PX_2Y и PX_2Y_3
- ... субгалогениды, такие как P_4X_2 и P_7X_3
- ... полигалогениды PBr_7 , PBr_{11}

Галогениды фосфора

Соединение	Физическое состояние при 25 °С	Т. пл., °С	Т. кип., °С
PF ₃	Бесцветный газ	-151,5	-101,8
PCl ₃	Бесцветная жидкость	-93,6	76,1
PBr ₃	Бесцветная жидкость	-41,5	173,2
PI ₃	Красные гексагональные кристаллы	61,2	Разлагается выше 200 °С
P ₂ F ₄	Бесцветный газ	-86,5	-6,2
P ₂ Cl ₄	Бесцветная маслянистая жидкость	-28	—
P ₂ Br ₄	?	—	~180 (с разлож.)
P ₂ I ₄	Красные триклинные игольчатые кристаллы	125,5	Разлагается
PF ₅	Бесцветный газ	-93,7	-84,5
PCl ₅	Грязновато-белые тетрагональные кристаллы	167	160 (сублим.)
PBr ₅	Красновато-желтые ромбоэдрические кристаллы	<100 (с разлож.)	106 (с разлож.)
PI ₅ ?	Черно-коричневые кристаллы	41	—

Тригалогениды фосфора

- Летучие и химически активные
- Получают косвенным путем и прямым синтезом
- Гидролизуются водой с образованием фосфористой кислоты
- Триодид фосфора используется как мощный деоксигенирующий агент




Тетрагалогениды фосфора

- Получают из смешанных галогенидов
- ... тригалогенидов
- ... прямым синтезом

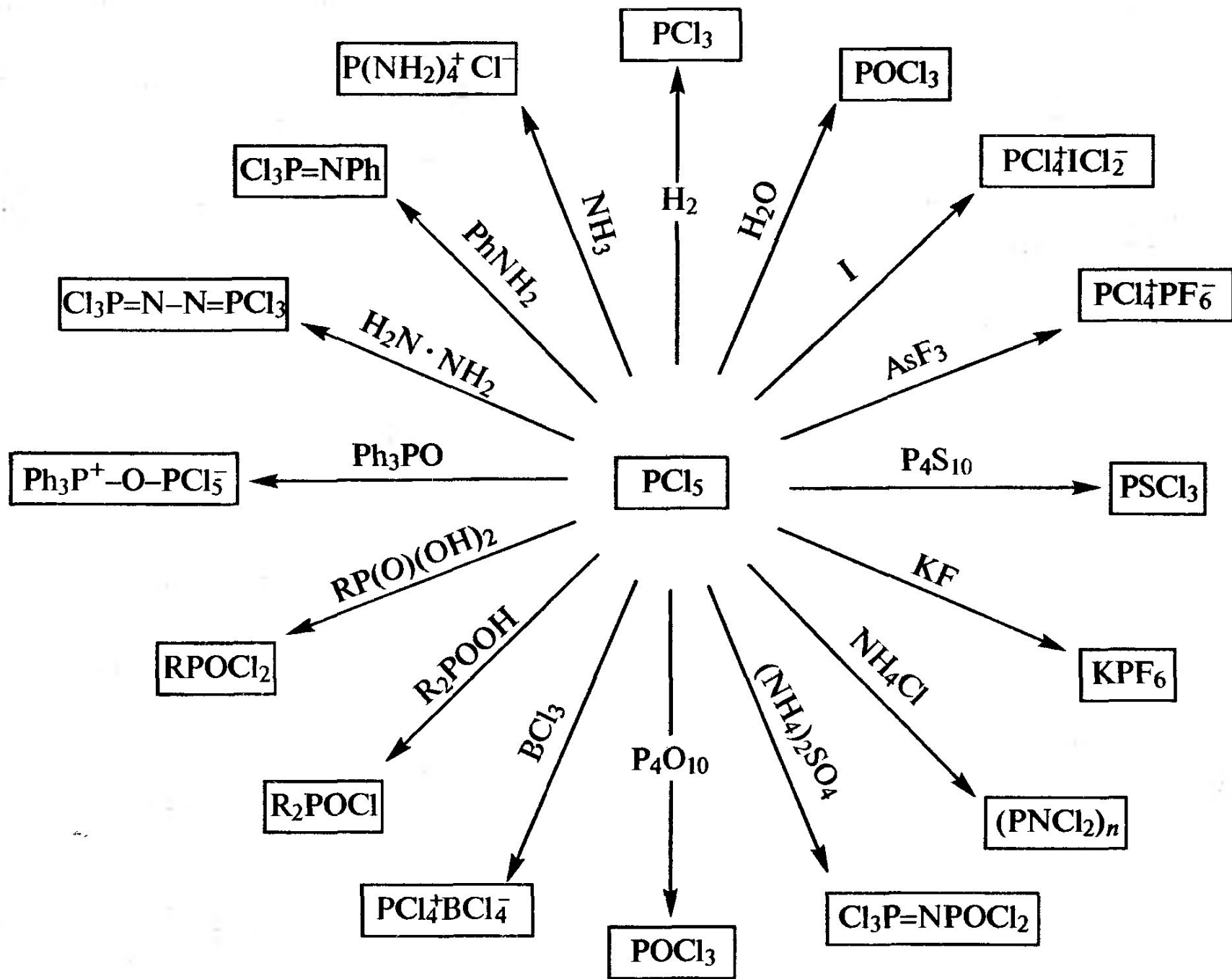
Пентагалогениды фосфора

- PF_5 имеет молекулярное строение
- PCl_5 в газовой фазе имеет молекулярное строение, в твердой фазе – ионное $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$
- PBr_5 в газовой – молекулярное, в твердой – ионное $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$
- PI_5 возможно до сих пор не получен, однако в системах $\text{PI}_3/\text{PSCl}_3/\text{Zn}$ ($\tau = 8$ нед.) и $\text{PBr}_3/\text{PI}_3/\text{PSBr}_3/\text{Zn}$ ($\tau = 6$ нед.) получен иодид состава P_3I_5



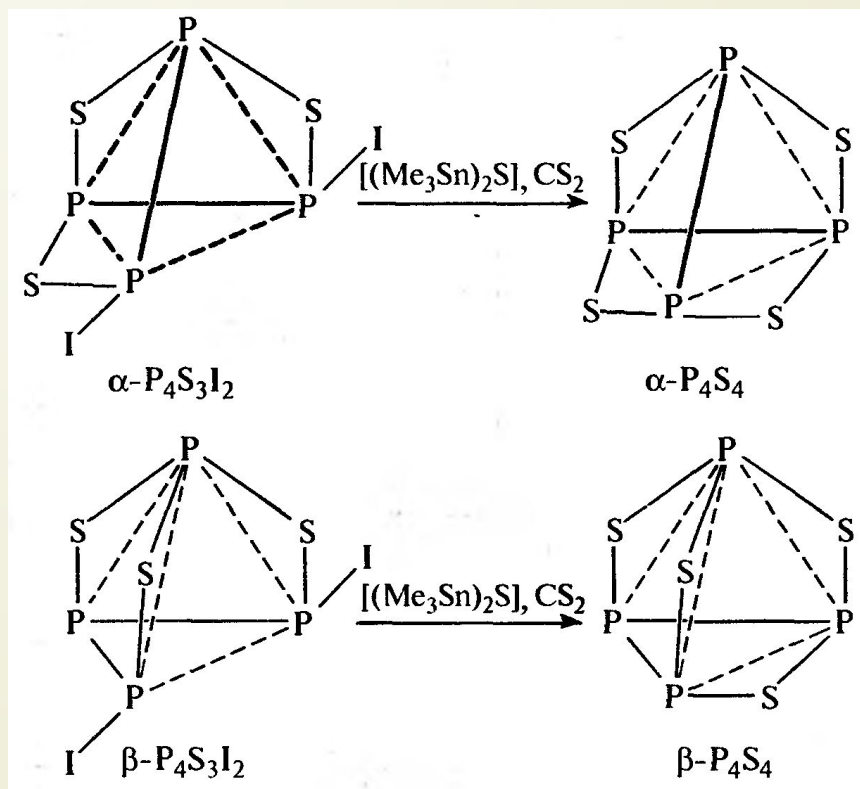
Пентагалогениды фосфора. Получение

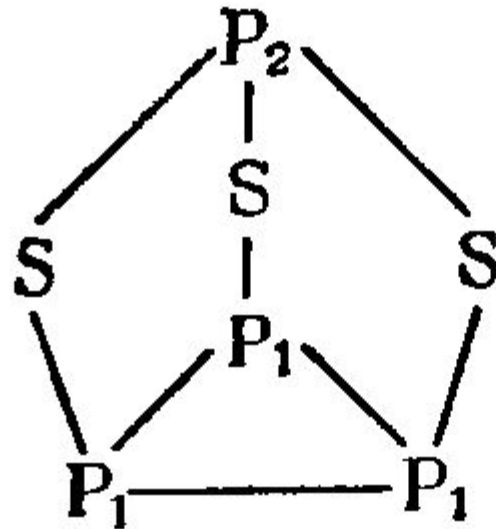
- Замещение атомов галогенов
- Прямой синтез в избытке галогена
- Реакция галогена с тригалогенидом



Сульфиды фосфора

- Основа структуры многих сульфидов – тетраэдр P_4

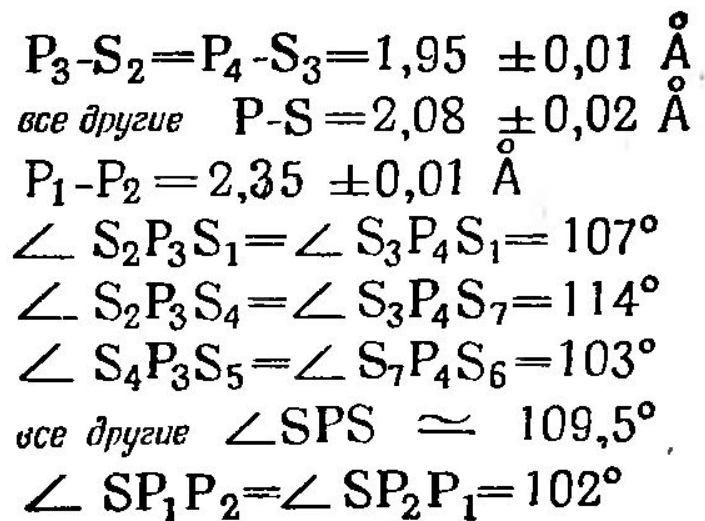
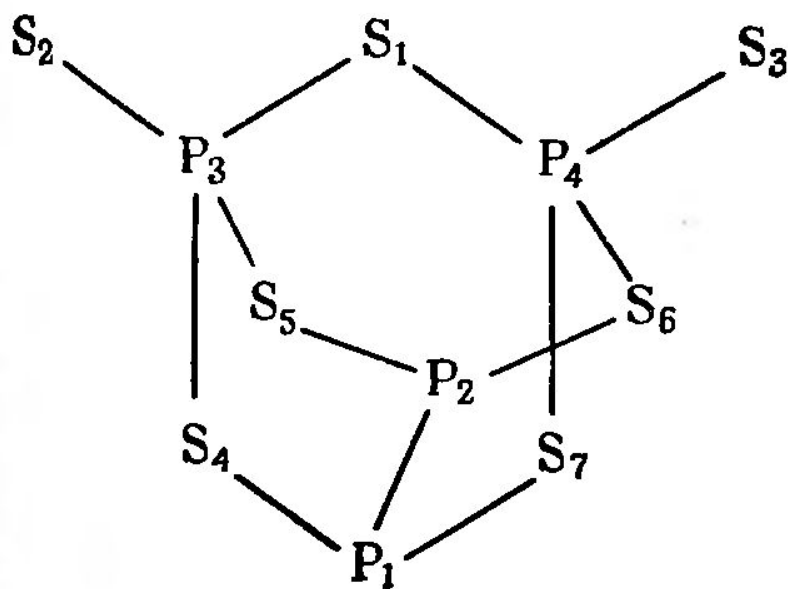




$$\begin{aligned} P_1-P_1 &= 2,24 \text{ \AA}[102]^* \text{ или } 2,17 \text{ \AA}[103] \circ \\ P_1-S &= P_2-S = 2,11 \text{ \AA}[102] \text{ или } 2,08 \text{ \AA}[103] \\ \angle P_1P_1P_1 &= 60^\circ \\ \angle P_1SP_2 &= 102^\circ \\ \angle SP_1P_1 &= 103^\circ \\ \angle SP_2S &= 100^\circ \end{aligned}$$



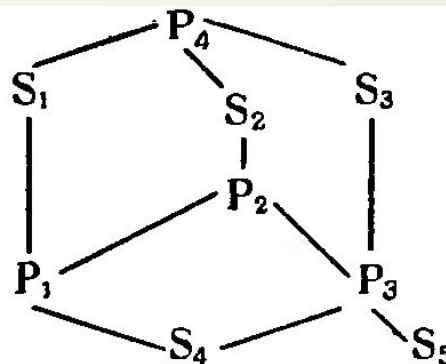
□ Получают нагреванием



количество P_4S_3 и P_4S_{10} в сероуглероде при 100°C



□ Получают при выдерживании раствора



(6-9)

$$P_1-S_4 = 2,19 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$P_4-S_2 = P_4-S_3 = 2,14 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$P_3-S_4 = P_1-S_1 = P_2-S_2 = P_3-S_3 = P_4-S_1 = 2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$P_3-S_5 = 1,94 \text{ \AA}$$

$$P_1-P_2 = P_2-P_3 = 2,21 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} \angle S_5P_3P_2 = 128^\circ; \quad \angle S_5P_3S_4 = 114^\circ; \quad \angle S_3P_3S_4 = 111^\circ; \quad \angle S_1P_4S_3 = \angle P_1S_1P_4 = \angle S_1P_1S_4 \\ = \angle S_2P_2P_1 = \angle S_3P_3P_2 = \angle S_3P_3S_5 = 107^\circ; \quad \angle S_1P_4S_2 = \angle S_2P_4S_3 = \angle P_2S_2P_4 = \\ \angle P_3S_3P_4 = \angle S_2P_2P_3 = 100^\circ; \quad \angle P_1P_2P_3 = \angle P_2P_3S_4 = \angle P_3S_4P_1 = \angle S_1P_1P_2 = 87^\circ \end{aligned}$$

Фосфорные кислоты

Кислоты трехвалентного фосфора

Фосфористая кислота	$(\text{HO})_3\text{P}$
Фосфонистая кислота	$\text{HP}(\text{OH})_2$
Фосфинистая кислота	$\text{H}_2\text{P}\cdot\text{OH}$
Фосфенистая кислота	$\text{HO}\cdot\text{PO}$

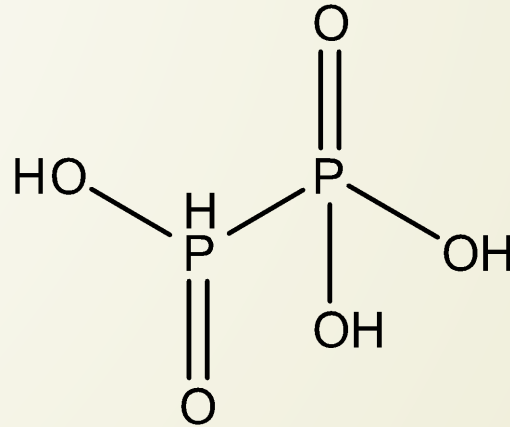
Кислоты пятивалентного фосфора

Фосфорная кислота	$(\text{HO})_3\text{PO}$
Фосфоновая кислота	$\text{HPO}(\text{OH})_2$
Фосфиновая кислота	$\text{H}_2\text{PO}\cdot\text{OH}$
Фосфеновая кислота	$\text{HO}\cdot\text{PO}(\text{O})$
Фосфорановая кислота	$\text{H}_4\text{P}\cdot\text{OH}$
Фосфорандионовая кислота	$\text{H}_3\text{P}(\text{OH})_2$
Фосфорантрионовая кислота	$\text{H}_2\text{P}(\text{OH})_3$
Фосфорантетроновая кислота	$\text{HP}(\text{OH})_4$
Фосфоранпентоновая кислота	$(\text{HO})_5\text{P}$

Фосфорные кислоты с двумя и более атомами Р

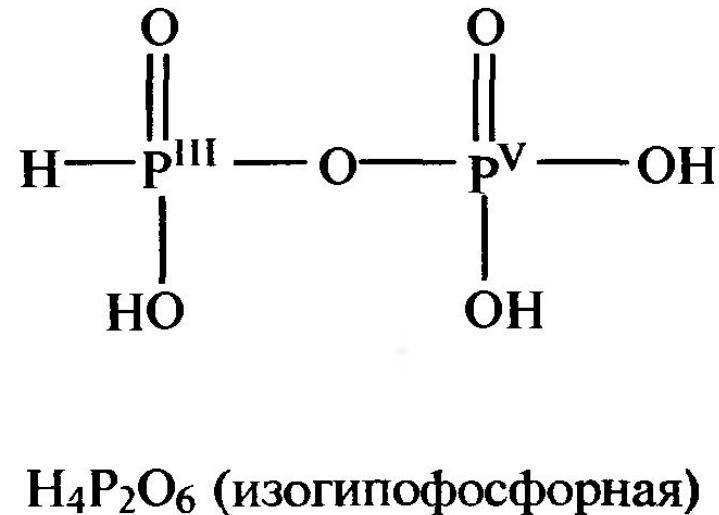
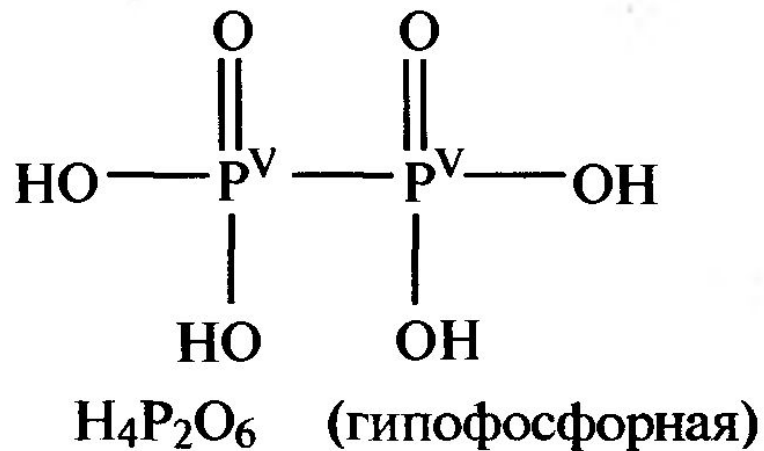
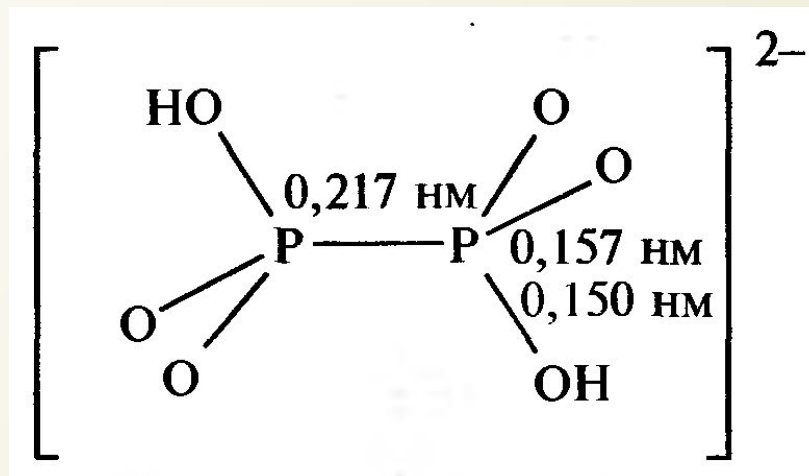
- Дифосфористая (пирофосфористая) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$
- Фосфорноватая (гипофосфорная) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$
- Дифосфорная (пирофосфорная) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
- Пероксодифосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$
- Трифосфористая $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_8$
- Трифосфорная $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
- Гескафосфористая $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{12}$
- Полифосфорные $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$

Дифосфористая кислота



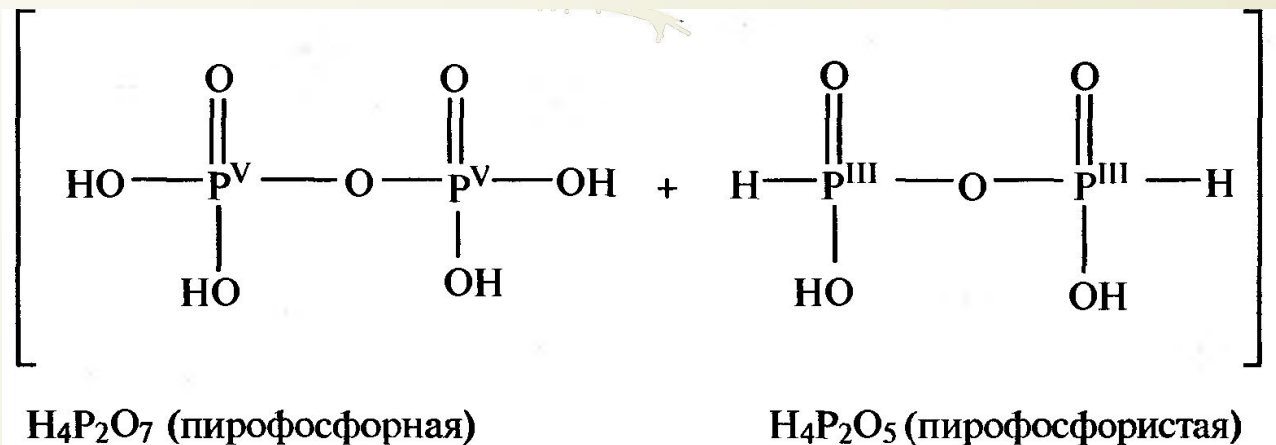
- Получают гидролизом трибромида или трииодида фосфора
- В щелочной среде окисляется до гипофосфата

Фосфорноватая кислота



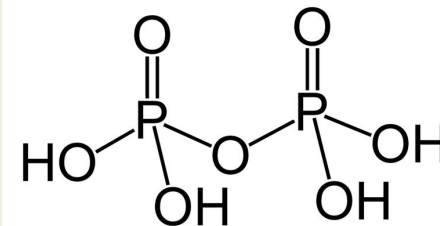
Фосфорноватая кислота

- Получают контролируемым окислением красного фосфора хлоритом натрия
- Плавится при 73°C, но уже при комнатной температуре диспропорционирует:



- В кислой среде гидролизуется
- Окисляется гипобромитом до пирофосфорной
- Изокислоту получают гидролизом PCl_3 , а соль – дегидратацией смеси эквимольных количеств гидратированного гидрофосфата натрия и гидрофосфита натрия

Пирофосфорная (дифосфорная) кислота



- Бесцветные кристаллы, х. р. в воде, т. пл. = 61°C
- Получают дегидратацией фосфорной кислоты или ее реакцией с оксидом фосфора(V)
- При нагревании в вакууме разлагается
- Гидролизуется