



# Неорганические соединения фосфора

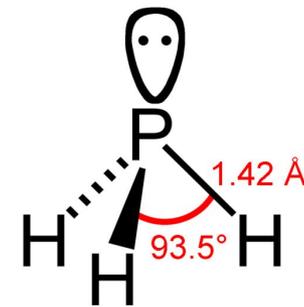
ассистент кафедры химии ВятГГУ

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,  $\text{AlP}$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_4$  (побочный продукт –  $\text{P}_2\text{H}_4$ ))
- 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  $17^{\circ}\text{C}$ )
- Хорошо растворим в уксусной кислоте (319 в 100 частях при  $20^{\circ}\text{C}$ ), в бензоле (726 в 100 частях при  $22^{\circ}\text{C}$ ), в хлоруксусной кислоте (1590 в 100 частях при  $20^{\circ}\text{C}$ )

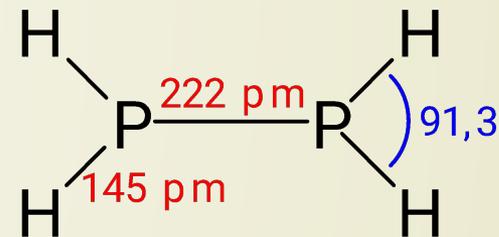


# Фосфин.

## 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 ( $P_2H_4$ )

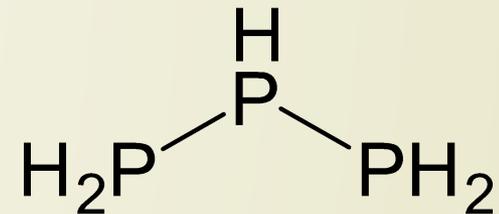


- При н. у. – бесцветная легколетучая жидкость, легко разлагается ( $\Delta fH^\circ \sim 21$  кДж/моль)
- Оценочная температура кипения –  $63,5^\circ\text{C}$ , т. пл. –  $-99^\circ\text{C}$
- Получается при
  - гидролизе фосфидов с P-P-связями
  - щелочном гидролизе белого фосфора
  - нагревании красного 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)

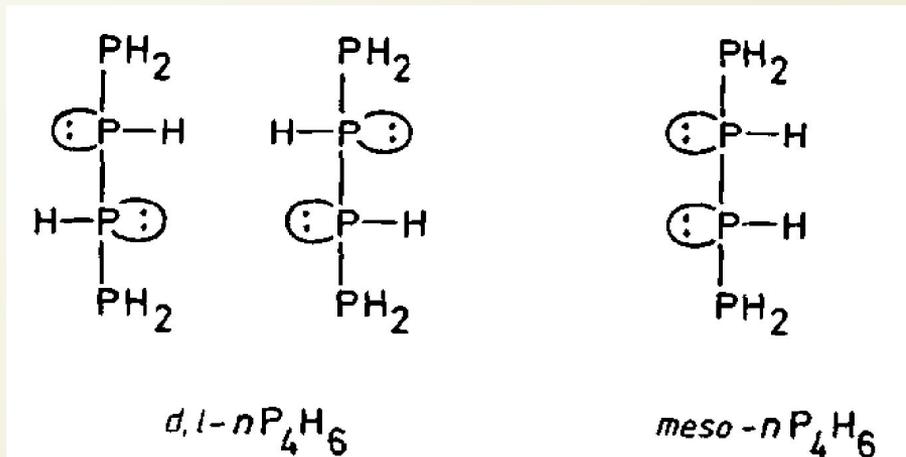
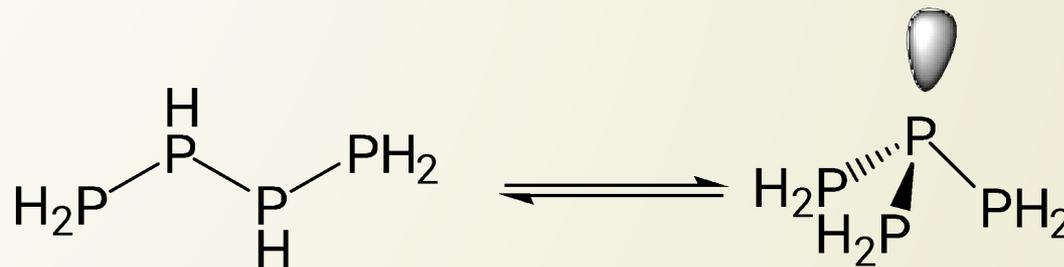
	$P_n H_{2n+2}$	$P_n H_n$	$P_n H_{n-2}$	$P_n H_{n-4}$	Others
Triphosphine	$P_3 H_5$ <sup>a)</sup>	$P_3 H_3$ <sup>a)</sup>			
Tetraphosphine	$P_4 H_6$ <sup>a)</sup>	$P_4 H_4$ <sup>a)</sup>	$P_4 H_2$		
Pentaphosphine	$P_5 H_7$	$P_5 H_5$ <sup>b)</sup>	$P_5 H_3$ <sup>b)</sup>		
Hexaphosphine	$P_6 H_8$	$P_6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

# Трифосфан(5) ( $P_3H_5$ )



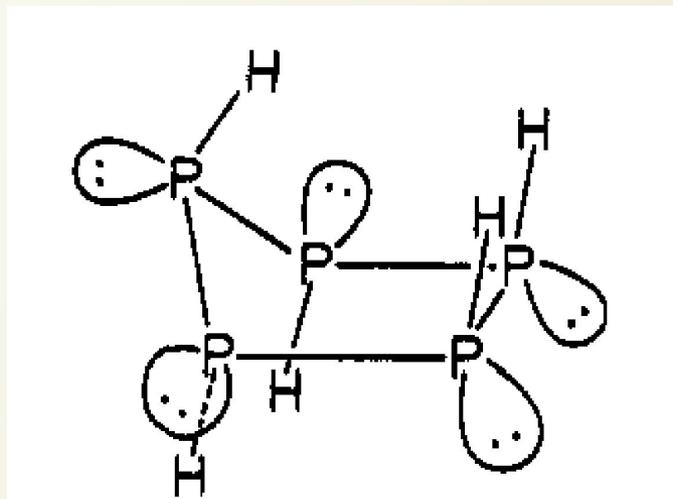
- При н. у. – бесцветная жидкость
- Получается при
  - гидролизе фосфидов кальция и магния
  - диспропорционировании дифосфина
- Легко диспропорционирует

# Тетрафосфан(6) ( $P_4H_6$ )



- Образуется при распаде ди- и трифосфина
- Реагирует с трифосфаном(5) при  $-20^{\circ}C$  с образованием циклического пентафосфана(5)

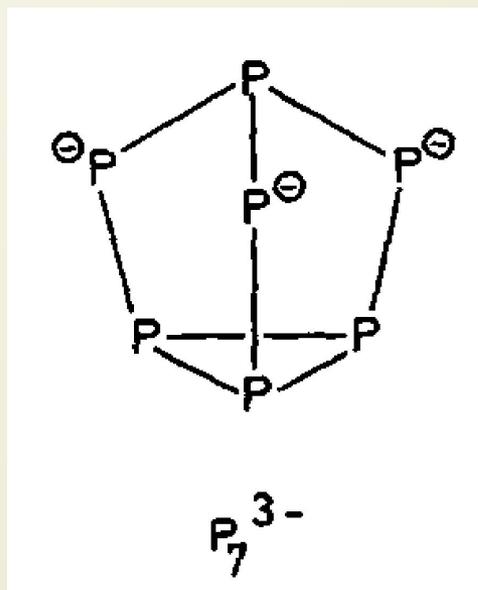
# Пентафосфан(5) ( $P_5H_5$ )



- Получается при метанолизе тетраakis (триметилсилил)циклотетрафосфана

# Гептафосфан(3) ( $P_7H_3$ )

- Получается при гидролизе  $Ca_3P_{14}$  и  $Ca_2P_7Cl$
- Получается при метанолизе триметилсиланового соединения
- Окисляется на воздухе с образованием  $P_7H_3O$



# Галогениды фосфора

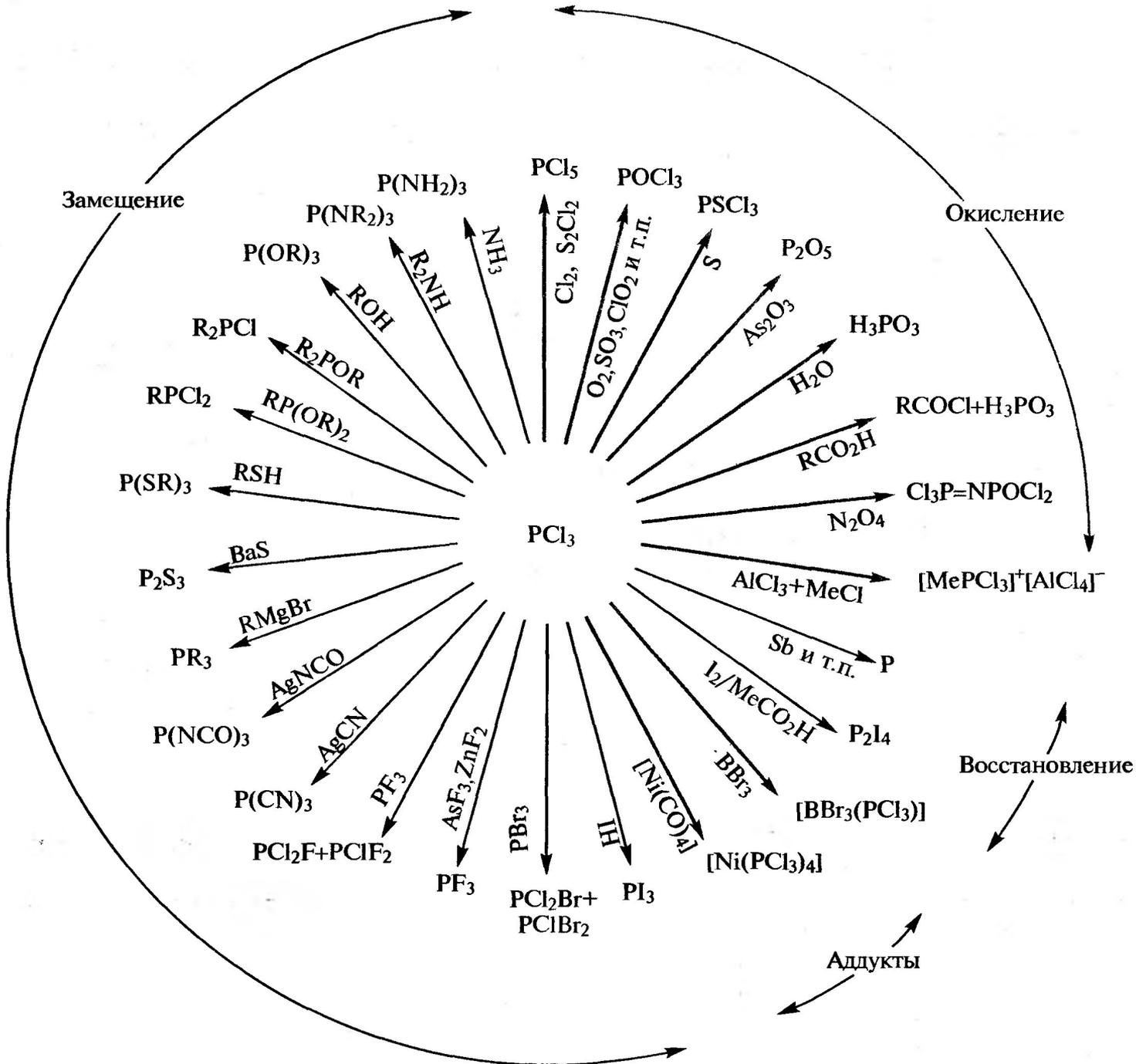
- Фосфор образует 3 ряда галогенидов –  $P_2X_4$ ,  $PX_3$  и  $PX_5$
- Все 12 существуют ( $PI_5$ ?)
- Известны смешанные галогениды  $PX_2Y$  и  $PX_2Y_3$
- ... субгалогениды, такие как  $P_4X_2$  и  $P_7X_3$
- ... полигалогениды  $PBr_7$ ,  $PBr_{11}$

# Галогениды фосфора

Соединение	Физическое состояние при 25 °С	Т. пл., °С	Т. кип., °С
$\text{PF}_3$	Бесцветный газ	-151,5	-101,8
$\text{PCl}_3$	Бесцветная жидкость	-93,6	76,1
$\text{PBr}_3$	Бесцветная жидкость	-41,5	173,2
$\text{PI}_3$	Красные гексагональные кристаллы	61,2	Разлагается выше 200 °С
$\text{P}_2\text{F}_4$	Бесцветный газ	-86,5	-6,2
$\text{P}_2\text{Cl}_4$	Бесцветная маслянистая жидкость	-28	—
$\text{P}_2\text{Br}_4$	?	—	~180 (с разлож.)
$\text{P}_2\text{I}_4$	Красные триклинные игольчатые кристаллы	125,5	Разлагается
$\text{PF}_5$	Бесцветный газ	-93,7	-84,5
$\text{PCl}_5$	Грязновато-белые тетрагональные кристаллы	167	160 (сублим.)
$\text{PBr}_5$	Красновато-желтые ромбоэдрические кристаллы	<100 (с разлож.)	106 (с разлож.)
$\text{PI}_5?$	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

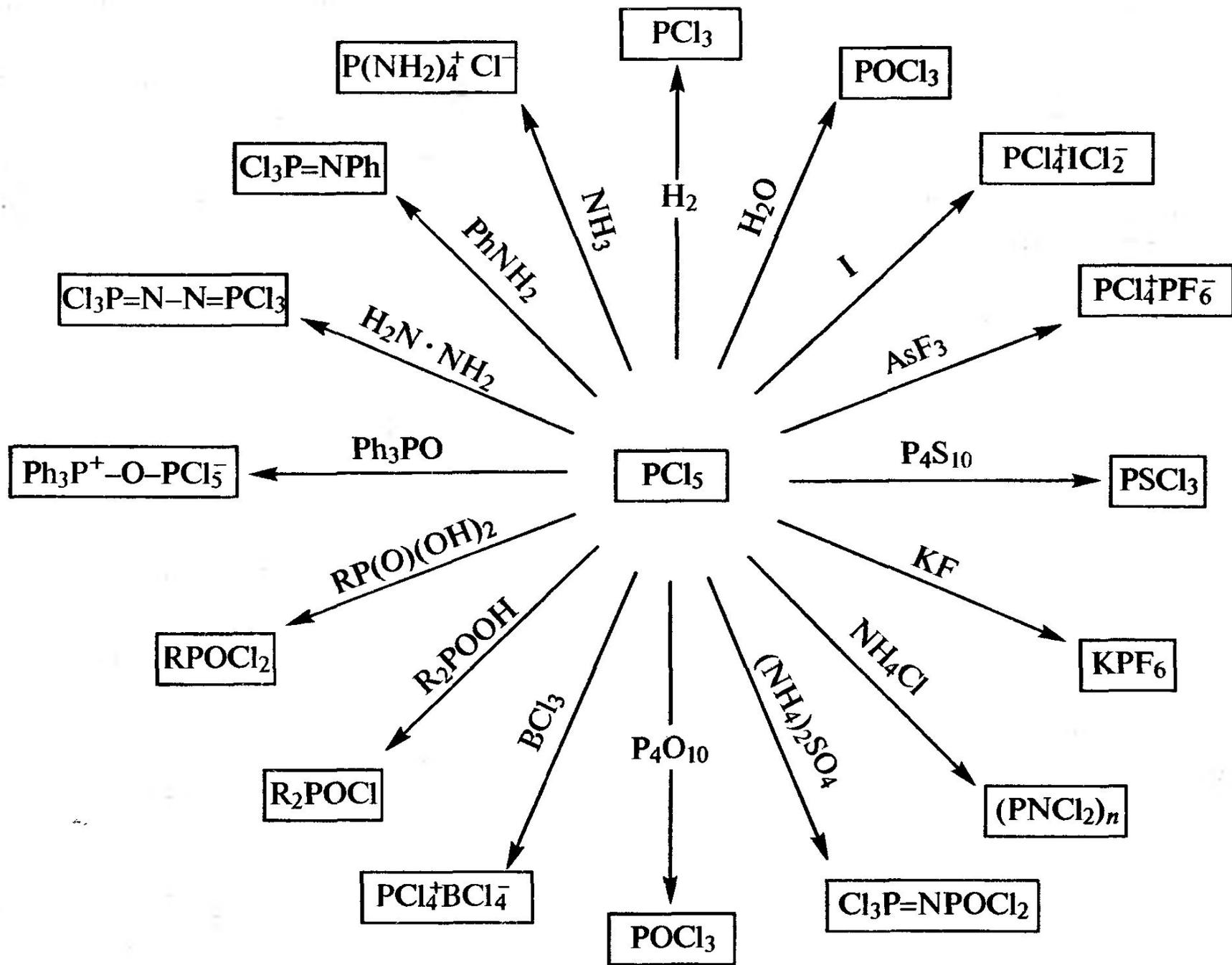
# Пентагалогениды фосфора

- $\text{PF}_5$  имеет молекулярное строение
- $\text{PCl}_5$  в газовой фазе имеет молекулярное строение, в твердой фазе – ионное  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$
- $\text{PBr}_5$  в газовой – молекулярное, в твердой – ионное  $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$
- $\text{PI}_5$  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  $\text{P}_3\text{I}_5$



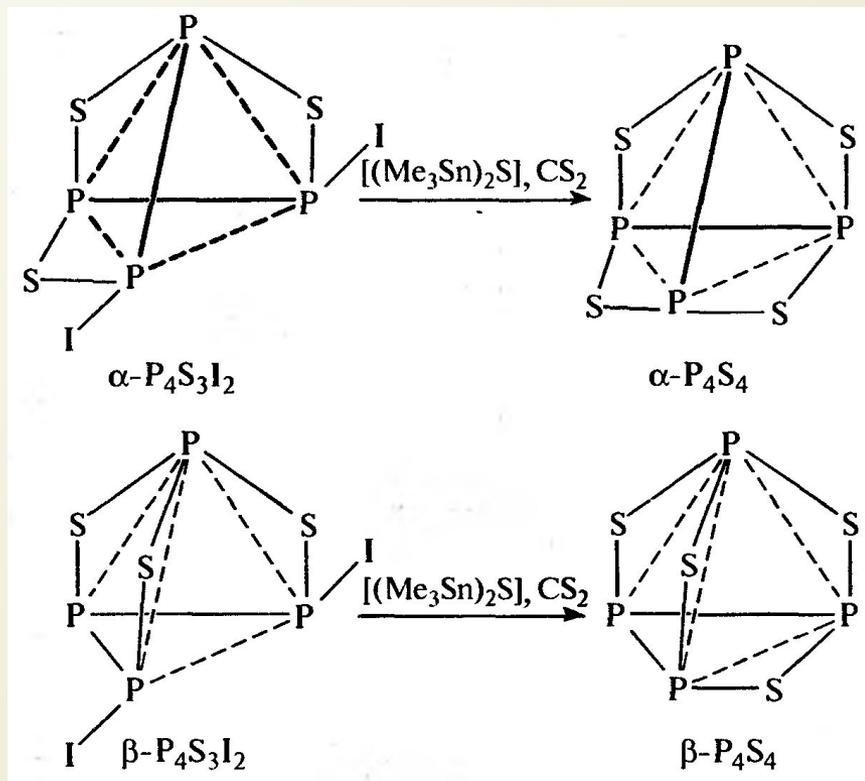
# Пентагалогениды фосфора. Получение

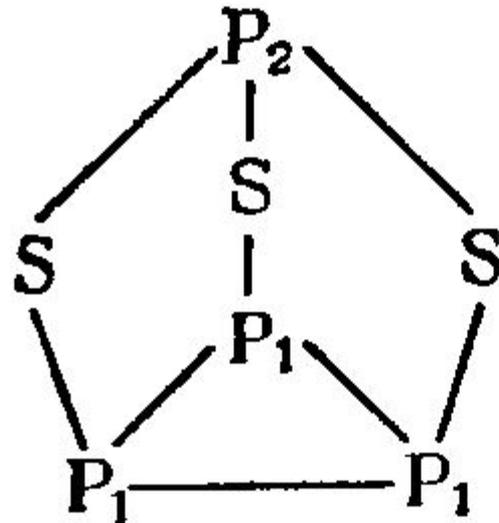
- Замещение атомов галогенов
- Прямой синтез в избытке галогена
- Реакция галогена с тригалогенидом



# Сульфиды фосфора

- Основа структуры многих сульфидов – тетраэдр  $P_4$

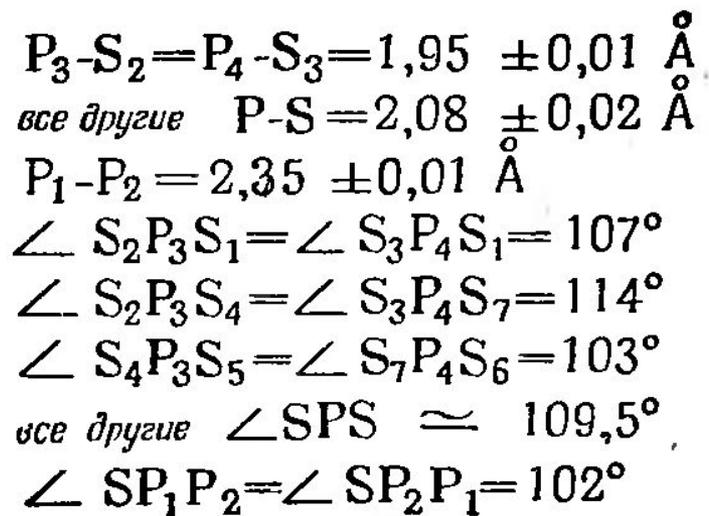
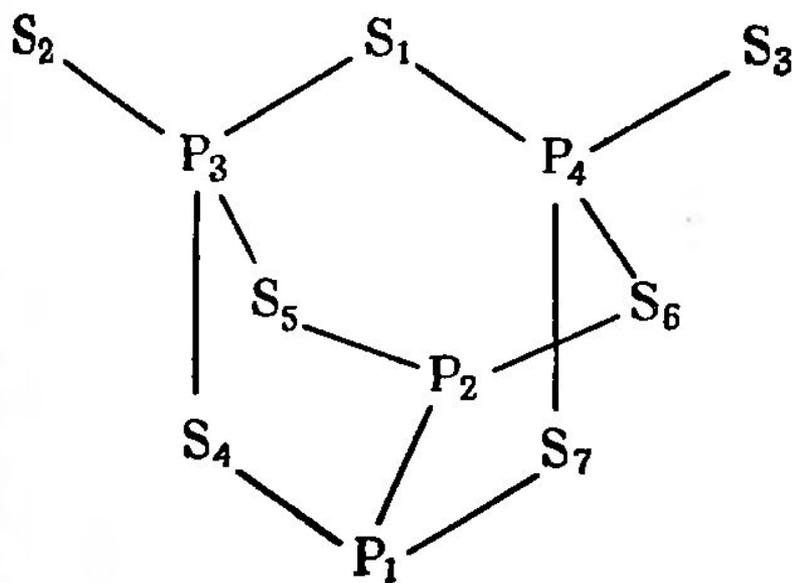




$$\begin{aligned}
 P_1-P_1 &= 2,24 \text{ \AA} [102]^* \text{ или } 2,17 \text{ \AA} [103] \circ \\
 P_1-S &= P_2-S = 2,11 \text{ \AA} [102] \text{ или } 2,08 \text{ \AA} [103] \\
 \angle P_1 P_1 P_1 &= 60^\circ \\
 \angle P_1 S P_2 &= 102^\circ \\
 \angle S P_1 P_1 &= 103^\circ \\
 \angle S P_2 S &=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



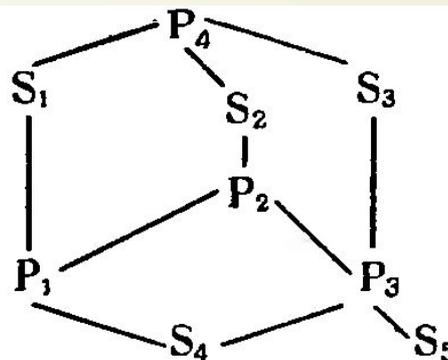
□ Получают нагреванием



количеств  $P_4S_3$  и  $P_4S_{10}$  в сероуглероде при  $100^\circ\text{C}$



□ Получают при выдерживании раствора



(6-9)

$$\text{P}_1\text{-S}_4 = 2,19 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\text{P}_4\text{-S}_2 = \text{P}_4\text{-S}_3 = 2,14 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\text{P}_3\text{-S}_4 = \text{P}_1\text{-S}_1 = \text{P}_2\text{-S}_2 = \text{P}_3\text{-S}_3 = \text{P}_4\text{-S}_1 = 2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\text{P}_3\text{-S}_5 = 1,94 \text{ \AA}$$

$$\text{P}_1\text{-P}_2 = \text{P}_2\text{-P}_3 = 2,21 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} \angle \text{S}_5\text{P}_3\text{P}_2 = 128^\circ; \quad \angle \text{S}_5\text{P}_3\text{S}_4 = 114^\circ; \quad \angle \text{S}_3\text{P}_3\text{S}_4 = 111^\circ; \quad \angle \text{S}_1\text{P}_4\text{S}_3 = \angle \text{P}_1\text{S}_1\text{P}_4 = \angle \text{S}_1\text{P}_1\text{S}_4 \\ = \angle \text{S}_2\text{P}_2\text{P}_1 = \angle \text{S}_3\text{P}_3\text{P}_2 = \angle \text{S}_3\text{P}_3\text{S}_5 = 107^\circ; \quad \angle \text{S}_1\text{P}_4\text{S}_2 = \angle \text{S}_2\text{P}_4\text{S}_3 = \angle \text{P}_2\text{S}_2\text{P}_4 = \\ \angle \text{P}_3\text{S}_3\text{P}_4 = \angle \text{S}_2\text{P}_2\text{P}_3 = 100^\circ; \quad \angle \text{P}_1\text{P}_2\text{P}_3 = \angle \text{P}_2\text{P}_3\text{S}_4 = \angle \text{P}_3\text{S}_4\text{P}_1 = \angle \text{S}_1\text{P}_1\text{P}_2 = 87^\circ \end{aligned}$$

# 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	$\text{HO}\cdot\text{PO}$

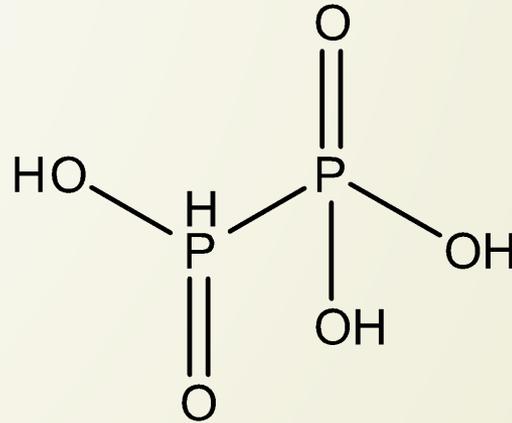
## Кислоты пятивалентного фосфора

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

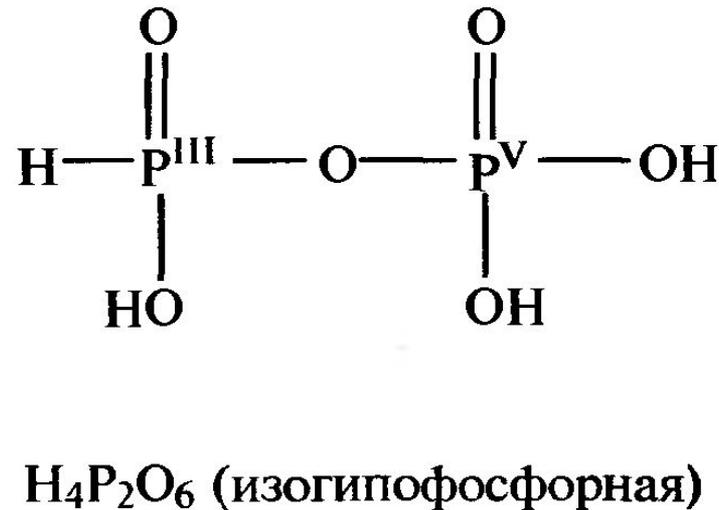
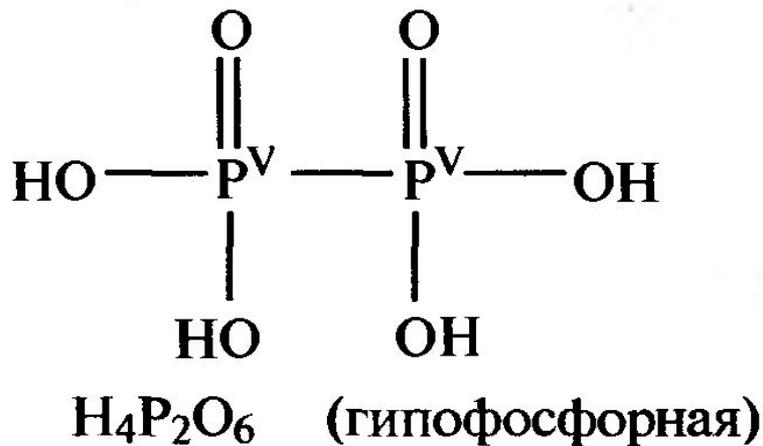
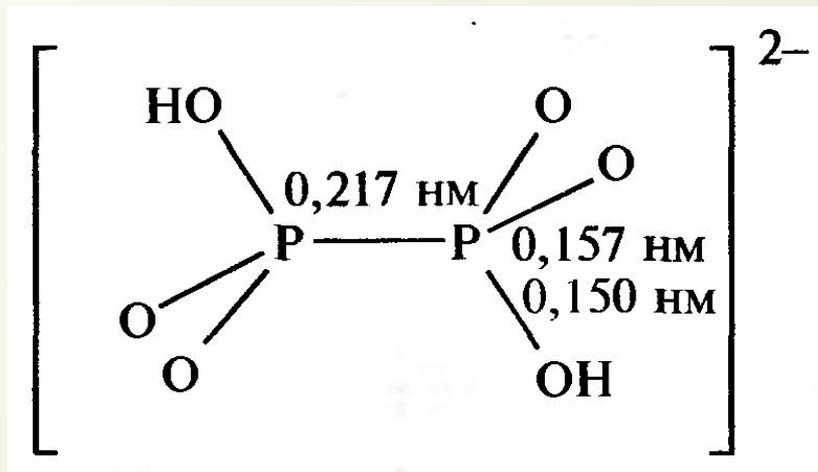
- Дифосфористая (пирофосфористая)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$
- Фосфорноватая (гипофосфорная)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$
- Дифосфорная (пирофосфорная)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
- Пероксодифосфорная  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$
- Трифосфористая  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_8$
- 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



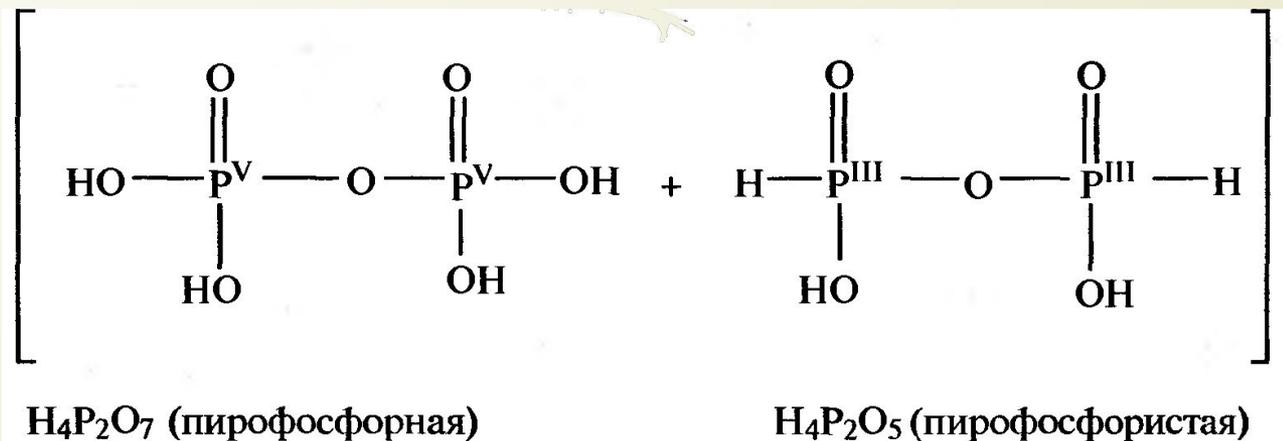
- Получают гидролизом трибромида или трииодида фосфора
- В щелочной среде окисляется до гипофосфата

# Фосфорноватая кислота



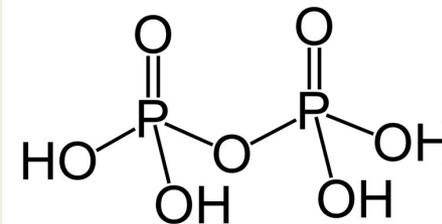
# Фосфорноватая кислота

- 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  $\text{PCl}_3$ , 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