

ФОСФАТТАРДАҒЫ БАЙЛАНЫС ТЕОРИЯСЫ

Орындаған: Есжан А.

Тексерген: Балғышева Б.

ЖОСПАР

I КІРІСПЕ

II НЕГІЗГІ БӨЛІМ

ФОСФАТТАРДАҒЫ БАЙЛАНЫС ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

P-O-P БАЙЛАНЫСЫНДАҒЫ КЕРНЕУЛІК

ТІЗБЕКТІ ФОСФАТТАР ҮШІН ФОРМУЛА

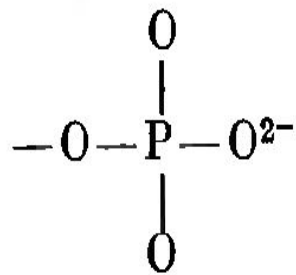
САҚИНАЛЫ ФОСФАТТАР ҮШІН ФОРМУЛА

ФОСФАТТАРҒА ЖАЛПЫ ФОРМУЛА

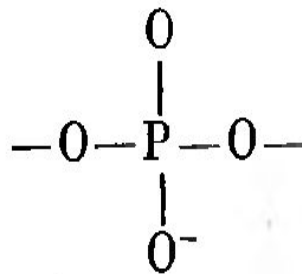
III ҚОРЫТЫНДЫ

КІРІСПЕ

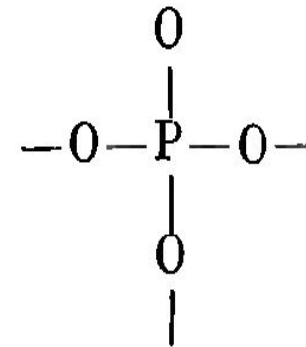
Фосфаттарда байланыстың ковалентті және иондық түрлері таралған. Оларда басқа фосфорлы қосылыстардағыдай фосфор басқа атомдармен sp^2 (координациялық саны 4-ке тең, тетраэдр құрылымды). Яғни, бұл бойынша фосфаттар деп аниондарда әр фосфор атомы тетраэдр төрт бұрышындағы 4 оттегі атомымен байланысқан қосылыстарды айтады. Жеке PO_4 тетраэдрлерінің оттегі атомдарымен байланысынан **тізбекті, тармақталған және сақиналы полимерлер** түзіледі. Яғни, фосфат түзуші бірнеше ғана құрылымдық бөліктер болады. Олардың бірі – PO_4 , мұнда 3 оттегі атомы көрші PO_4 атомына да ортақ болады. Оны **тармақталу нүктесі** дейді. Бұдан басқа 2 О атомы басқа PO_4 атомдарына ортақ, бір теріс заряды не эфирлік байланысы бар **PO_4 орта тобы** және 1 ортақ О атомы мен екі теріс заряды не эфирлік байланыстар бар **PO_4 соңғы тобы бар**. Сонымен бірге 3 теріс зарядты 1 PO_4 топты құрылым да кездеседі (моно- не ортофосфат).



Концевая группа



Срединная группа

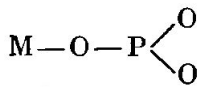
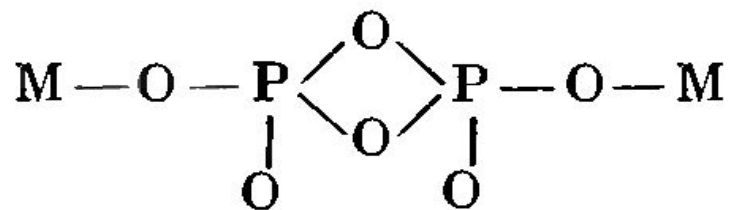


Точка разветвления

Фосфаттарда P-O-P және M-O-P байланыстар таралған. PO₄ тобынан үш байланыс (ионды не ковалентті) пен әр M атомы бір байланысқа ие болатындықтан, байланыс саны мынадай:

$$N_t = (M + 3P) / 2.$$

N бүтін сан болу керек, қарапайым құрылым түзілу үшін ол екі еселенеді. 1 P, 2 M атомы бар фосфаттар кездеспейді, бірақ 2 P, 4 M атомды фосфаттың бар екендігі белгілі (R=M/P=4/2). M₂O/P₂O₅ (=M/P) Бар жай фосфат құрылымы ондағы P атомы саны R саны жұп болғанда түзіледі. Егер ол тақ болғанда, онда қарапайым құрылым алу үшін ол екі еселенеді. Бұны 1-тендеуді 2N = M+3P келтіргенде есептейді, мұндағы M+3P – жұп сан. Тақ санды үш еселегенде тақ, 4 еселегенде жұп сан болатындықтан, құрылымдағы P атомы саны қатынас санына тең болуы үшін R жұп сан болуы шарт. Ескеретін жайт, R=1/1 қатынасында ереже есептелмейді. R=1 болғанда жай фосфат құрылымын PO₄ тобынан алу мүмкін емес, ол тобынан түзіледі. Мұнда P-O екі байланысы жарты байланыс сияқты болады. Мұнда қосылысқа сай ең қарапайым құрылым -



Фосфаттағы әр катионда не органикалық радикалда бір жарты байланыс бар, яғни 2-теңдеу бойынша әр катионнан бір жарты байланысты алса, P-O-P байланыс саны N_p болады:

O атомының саны:

$$N_x = (P - M) / 2 \quad \text{для} \quad P > M.$$

$$O = M / 2 + 5P / 2.$$

Соңғы теңдеулерді қолданып R санына сәйкес фосфатты құрылымдағы мүмкін болатын атомның ең төменгі сандарын есептеуге болады. Кейбір R сандарына сай фосфат құрылым-дары белгісіз, мысалы, $R=7/3$ үшін. Берілген R саны үшін фосфат құрылымының бар болу мүмкіндігін анықтау үшін төмендегі теңсіздік қолданылады:

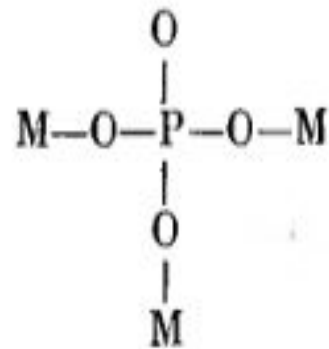
$$P > N_p + 1$$

Егер $P > N_p + 1$ -ден үлкен болса, R саны шамамен екі фосфат құрылымына сәйкес. ($R=3$ басқа). Егер $R < 3$ болса, P және N_p үшін бірнеше құрылымдардың қосындысы сәйкес. Теңсіздік қоспаның бар екендігін білдіреді.

Наименьшее возможное число атомов a в соединении при данном отношении
 M_2O/P_2O_5

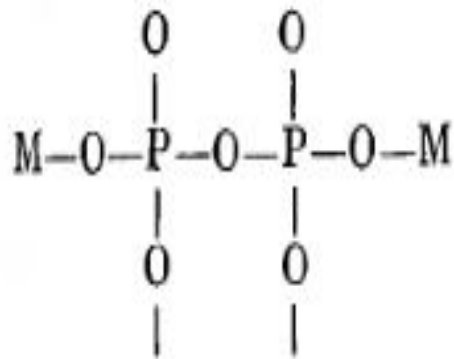
$R=M_2O/P_2O_5$	Минимальные значения			Соответствующие значения			Минимальное число отдельных структур	Возможные структуры
	M	P	O	N_t	N_p	N_x		
5	5	1	5	4	—	—	2	$M_2O + M_3PO_4$
3	3	1	4	3	0	—	1	M_3PO_4
5/2	10	4	15	11	1	—	3	$M_4P_2O_7 + 2M_3PO_4$
2	4	2	7	5	1	—	1	$M_4P_2O_7$
9/5	9	5	17	12	3	—	2	$M_5P_3O_{10} + M_4P_2O_7$
7/5	7	5	16	11	4	—	1	$M_7P_5O_{16}$
6/5	12	10	31	21	9	—	1	$M_{12}P_{10}O_{31}$
1	1	1	2+2 (1/2)	1+2 (1/2)	2 (1/2)	0	—	$[(MPO_3)_2]$
2/3	4	6	17	11	7	1	1	$(M_2P_3O_8)_2O$ (см. гл. 12)
1/2	2	4	11	7	5	1	1	См. табл. 8-5 и гл. 12
1/3	1	3	8	5	4	1	1	См. табл. 8-5 и гл. 12.
0	0	2	5	3	3	1	1	P_2O_5 (см. табл. 8-2).
Полифосфат $2 > (n+2)/n > 1$	$n+2$	n	$3n+1$	$2n+1$	$n+1$	—	1	$M_{n+2}P_nO_{3n+1}$
Метафосфат $n/n = 1$	n	n	$3n$	$2n$	n	0	1	$M_nP_nO_{3n}$
Пятокись фосфора $0/n = 0$	0	n	$5n/2$	$3n/2$	$3n/2$	$n/2$	1	$(P_2O_5)_{n/2}$

Монофосфат

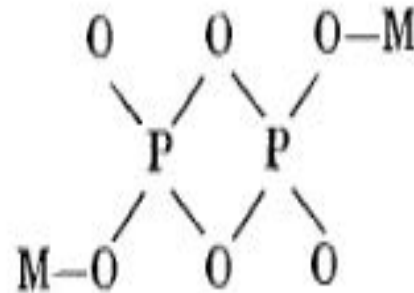


Ортофосфат M_3PO_4
(многочисленные кристаллические и аморфные образцы)

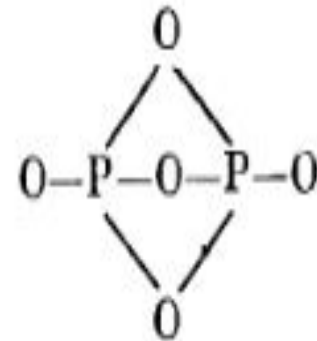
Дифосфаты



Пирофосфат $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$
(многочисленные кристаллические и аморфные образцы)

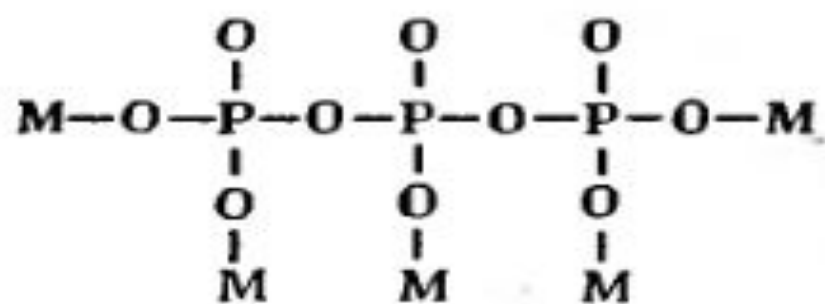


Диметафосфат
 $(\text{MPO}_3)_2$ (неизвестен)

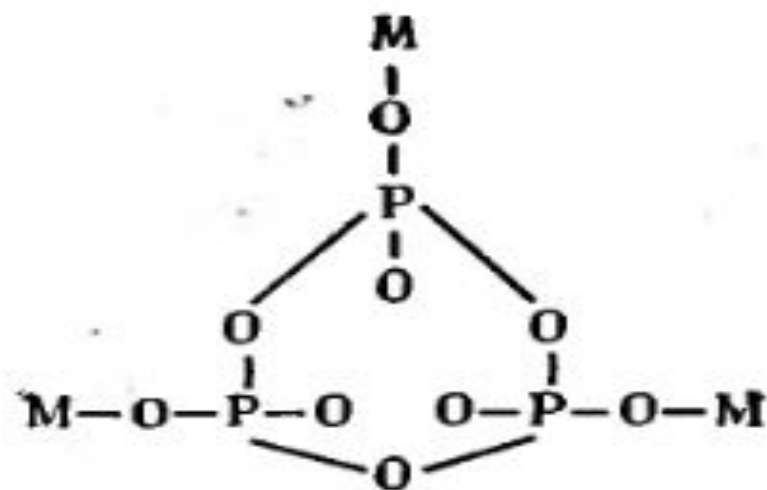


Мономерная пятиокись фосфора
(неизвестна)

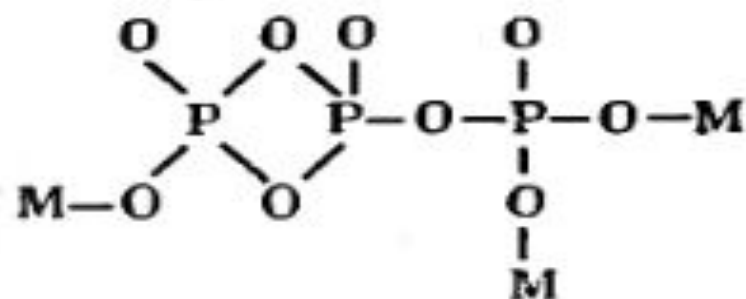
Трифосфаты



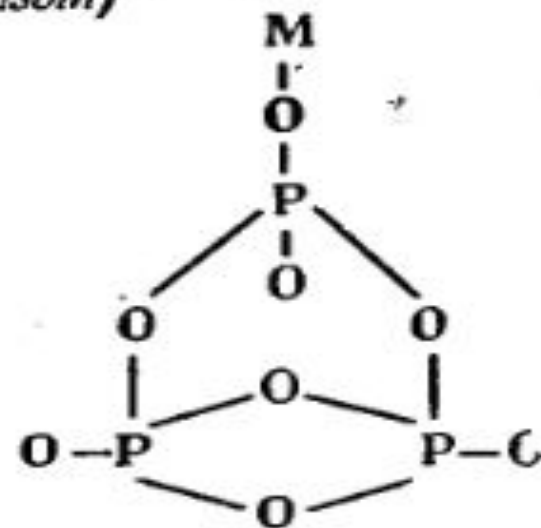
Триполифосфат $\text{M}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
 (известны некоторые кристаллические образцы)



Триметафосфат $(\text{MPO}_3)_3$
 (структура натриевой соли доказана рентгеноструктурным анализом и гидролизом)

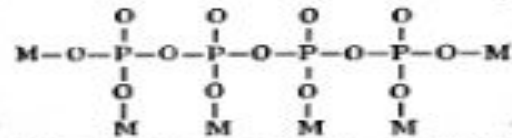


"Изо"триметафосфат $(\text{MPO}_3)_3$
 (неизвестен)

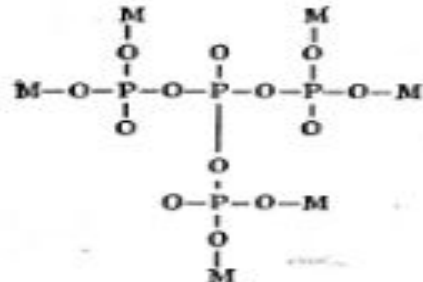


Ультрафосфат $\text{MP}_3\text{O}_8 = \text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$
 (неизвестен)

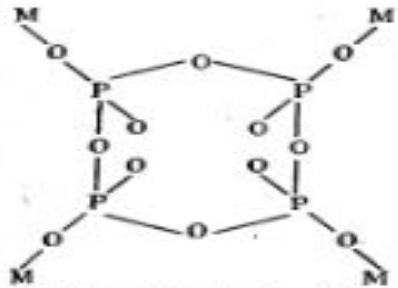
Тетрафосфаты



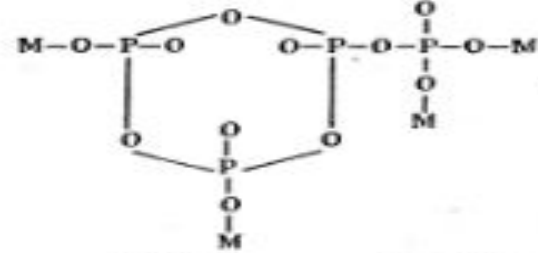
(A) Тетраоктафосфат $M_4P_4O_{13}$ (выкристаллизован в виде баритных и свинцовых солей; существование его также доказано хроматографическим методом)



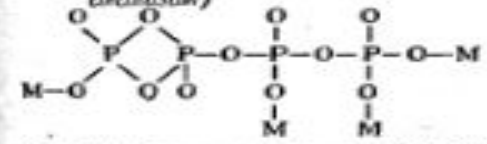
(B) "Изо"тетраоктафосфат $M_5P_4O_{13}$ (неизвестен)



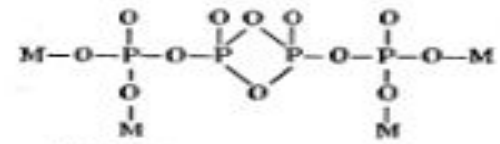
(C) Тетраметафосфат $(MP_3)_4$ (структура гломмерозной и аммиачной солей доказана рентгеноструктурным анализом)



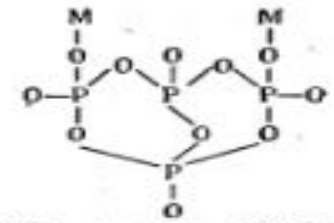
(D) "Изо"тетраметафосфат $(MP_3)_4$ (неизвестен)



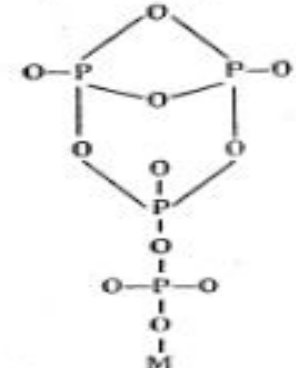
(E) "Изо"тетраметафосфат $(MP_3)_4$ (неизвестен)



(F) "Изо"тетраметафосфат $(MP_3)_4$ (неизвестен)



(G) Ультрафосфат $M_2P_4O_{11}-M_2O-2P_2O_5$ (образуется в виде промежуточного соединения, быстро исчезающего при гидратации P_4O_{10})



(H) Ультрафосфат $M_2P_4O_{11}-M_2O-2P_2O_5$ (неизвестен)

Семейство фосфатов

Р ато- мов на едини- цу мо- леку- ляр- ной струк- туры	Общее число вычи- слен- ных струк- тур	Число выде- лен- ных извест- ных струк- тур	«Полифосфаты». Число цепных соединений		«Метафосфаты». Число кольцевых соединений			«Ультрафосфаты». Число поперечно связанных соеди- нений	
			нормаль- ные ^a	развет- вленные	про- стые ^a , исключая димета- кольца	замещенные		исклю- чая ^a димета- кольца	с димета- кольцами
						исключая димета- кольца	с димета- кольцами		
1	1	1	(1)	0	0	0	0	0	0
2	3	1	1	0	0	0	1	0	1
3	4	2	1	0	1	0	1	0	1
4	11	3	1	1	1	1	2	2	3
5	26	2	1	2	1	3	3	7	9
6	~74	2	1	4		8	6	~18	~36

P-O-P БАЙЛАНЫСЫНДАҒЫ КЕРНЕУЛІК

Молекулярлы фосфат иондарында диметилфосфат сақинасының пайда болу мүмкіндігі және кездейсоқ молекула түзілу жайлы сұрақ өте қызықты. Ең үлкен валентті бұрыштар жазық сақиналарда алынған. Мұндай жағдайда төрт валентті бұрыштар 360° -қа дейін үлкейе алады, яғни фосфор атомының sp^3 гибридизациясы қарапайым оттегі гибридизациясынан (p^2 және sp) кішірек.

Сонымен қатар екі бұрыштың жалпы суммасы ең минимальды өлшемге ие 90° гибридизация оттегінікі, және sp^3 гибридизациялы фосфорлы екі бұрышы $109^\circ 28$ градустан $398^\circ 56$ градусқа ие, сондықтан сақинадағы бұрыштық қуат бұл жағдайда 39° аспауы керек. Бірақ, егер P-O-P бұрышы O-P-O бұрышы 100° тең болса, бұрыштардың жалпы суммасы жазық бұрыштан 100° градусқа үлкен болу керек. Жалпы энергиялары сәйкес келетін экспериментальды нәтиже көрсеткендей циклопропан, циклобутан, этилен және P4 молекулаларындағы жылудан диметафосфат сақинасын түзетін фосфат жылулары тек бірнеше килограммколорий мольге ғана айырмашылық болуы керек.

Диметафосфат сақиналарына қосымша ретінде, олардың көрші тетраэдрлері екі ортақ бұрышқа сәйкес, қосымша тағы бір жағдай көрші тетраэдрлері үш ортақ бұрышқа сәйкес бола береді. Тек бір ғана қосылыс – дифосфат қана осы құрылымға ие; ол P₂O₅ мономері болып табылады. P₂O₅ мономерлеріндегі құрылыс O-P-O бұрышы үшін 2α , ал P-O-P бұрышы үшін 2β болып табылады, Сонда теңдік мынадай түрде болады:

$$\sin\alpha = \cos 30^\circ \cos \beta$$

ТІЗБЕКТІ ФОСФАТТАР ҮШІН ФОРМУЛА

Тізбекті фосфаттарда P-O-P байланысқа қарағанда P атомының саны бірге артық, яғни $N_p = P - 1$, 3 теңдеудегі N_p санын $P - 1$ арқылы алмастырсак:

$$N_p = (3P - M)/2 = P - 1$$

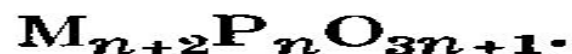
немесе

$$M = P + 2.$$

5-теңдеуден

$$0 = M/2 + 5P/2 = (P + 2)/2 + 5P/2 = 3P + 1.$$

P атомының саны n-ге тең болса, фосфаттың жалпы формуласы мынадай болады:



Соңғы формула тікелей және тармақталған тізбекті ұқсас фосфаттарға арналған. n=0 болса формула бұрыс, n=1 болса, ортофосфаттың формуласы шығады, n=2 болса, пирофосфаттікі, n=3 болса үшполифосфаттікі шығады.

Тізбекті фосфаттардың жалпы формуласын мына түрде жазу ыңғайлы:



Тізбекті фосфаттар үшін

$$R = (n + 2)/n.$$

САҚИНАЛЫ ФОСФАТТАР ҮШІН ФОРМУЛА

Жай фосфаттардың атом саны P-O-P байланысындағыдай болады, бұл жағдай егер кейбір өлшемі белгілі қарапайым тармақталған тізбектер сақинаға қосылса және тізбектердің бір-бірімен байланысы конденсирленген сақина түзгенше. Бұл жағдайда $N_p = P$, және бұл өлшемді 3- теңдікке, одан соң 5-теңдікке қойсақ тізбекті қосылыстарда бұл сақиналы фосфаттың $M_n P_n O_{3n}$ формуласын береді, мұндай құрылымдарда метафосфаттың мәні

$$R = n/n = 1.$$

Егер метафосфат формуласын қос тотық ретінде қарастырсақ, онда ол $nM_2O \cdot nP_2O_5$ түрінде болады. Орташа топтарда бір M атомына бір P атомы келеді, онда бүтіндей орташа топтардан тұратын құрылым метафосфат құрылымына сәйкес. Сонымен қатар, егер бір мезгілде тармақталған нүкте мен соңғы топты қоссақ, онда $R = n/n = 1$ құрылымын аламыз. Бұл тағы бір жай сақина мен одан алынатын түзу немесе тармақталған тізбекті сақиналар $M_n P_n O_{3n}$ формуласын дәлелдегендей. Екі сақинаны байланыстыратын тізбектер үшін жоғарыдағы формула сәйкес келмейді, өйткені тармақталған екі нүктені бір құрылымға біріктіру екі сақиналы топтарға тән емес. Мұндай құрылымдардың құрамы ультрафосфатты облыста жатуы тиіс.

ФОСФАТТАРҒА ЖАЛПЫ ФОРМУЛА

Фосфаттар үшін жалпы формуланы анықтайда $M_2O/P_2O_5 = R$ қатынасын есептеу маңызды

Егер $N_p = (3P - M)/2$ теңдеуіндегі N_p мүшесін $P + N_x$ алмастырсақ

$$M_{n-2N_x}P_nO_{3n-N_x}$$

Алайда бұл формуланы қолдану ыңғайсыз. Сондықтан

$$M_2O/P_2O_5 = M/P = R$$

Бұдан

$$M = RP = nP$$

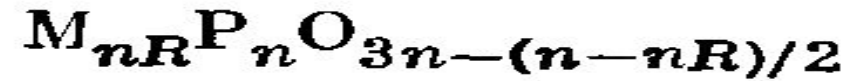
nR жалпы формуладағы M шамасына теңестіріп, алынады:

$$nR = n - 2N_x$$

немесе

$$N_x = (n - nR)/2.$$

Жалпы формуладағы О атомының индексіне соңғы шаманы қойып, фосфат формуласы алынады:



немесе

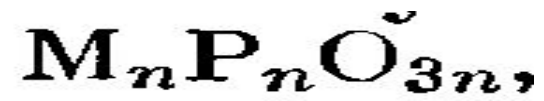


Фосфаттарға сай R мәні:

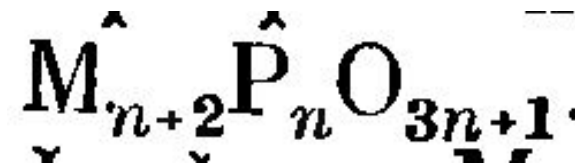
1) фосфор бесоксидінің полимерлері үшін нөлге тең: $P_nO_{5n/2}$ немесе $(P_2O_5)_{n/2}$,

2) ультрафосфаттар үшін бірден кіші;

3) метафосфаттар үшін бірге тең:



4) полифосфаттар үшін $R = (n+2) / n$:



ҚОРЫТЫНДЫ

Фосфатты қосылыстардың құрамындағы элементтердің арасындағы байланыс пен олардың құрылымдық ерекшеліктері – фосфаттар технологиясы мен химиясындағы ең маңызды және негізгі зерттеу бағыттарының және көптеген фосфорлы қосылыстардың басты сипаттамаларының бірі. Фосфаттардағы байланыс пен құрылым ерекшеліктерін зерттеу арқылы мүмкін болатын фосфордың қосылыстарын алуға, әртүрлі зерттеулер жүргізуге, шығарып өндеуге мүмкін болады.

ТАҚЫРЫПҚА БАЙЛАНЫСТЫ СҰРАҚТАР

- 1) Фосфатты қосылыстардағы байланыстың түрлерін атаңыз.
- 2) Ультрафосфаттар үшін R мәні қанша?
- 3) Фосфаттардың құрылымдық жағынан түрлерін атаңыз.
- 4) Фосфаттардың түзілуінің құрылымдық бөліктері.
- 5) Сақиналы және тізбекті фосфаттар үшін R формуласы және мәндері қандай?
- 6) Фосфаттардағы гибридтелу типі қандай?
- 7) Дифосфаттардың құрылымдық ерекшеліктерін сипаттаңыз.
- 8) Мета- және ортофосфаттардағы элементтердің болу мүмкіндігінің сандары.
- 9) Тармақталу нүктесі дегеніміз не?
- 10) Фосфаттар үшін жалпы формуласыдағы R саны неге байланысты өзгереді?