

Fosfor

Rozdíly v chemické reaktivitě dusíku a fosforu

- ❖ Fosfor nevytváří (až na nepatrné výjimky) schopen vytvářet π_p vazby, odtud rozdíl ve struktuře a vlastnostech obdobných sloučenin
- ❖ Tvorba kovalentních vazeb s nekovy i kovovými prvky (elektronegativita fosforu jen cca 2,1).
- ❖ Kovalentní vazby se silně elektronegativními prvky jsou ve srovnání s dusíkem polárnější, což se projevuje vyšší reaktivitou.
- ❖ Vzhledem k nízké elektronegativitě fosforu se netvoří vodíkové můstky.
- ❖ Vazba P—P je velmi pevná (vazebná energie je 222 kJ mol⁻¹, pro N—N pouze 159 kJ mol⁻¹) ⇒ existuje mnoho počet sloučenin s vazbou P — P.
- ❖ Typické k.č. = 4. Má neobsazené d-orbitaly ⇒ tvorba k. č. = 5 a 6.
- ❖ Se silně elektronegativními prvky (F, O, Cl) se uplatňuje π_{pd} interakce.
- ❖ Formálně lze odvozovat všechny oxidační stupně od -III po V.
- ❖ Sudé oxidační stupně (např. v P₂Cl₄, H₄P₂O₆) jsou pouze formální.

Rozdíly v chemické reaktivitě dusíku a fosforu

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklad
sp^3 (s oktetovou konfigurací)	4σ	PH_4^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$
	$3\sigma + 1 \text{vp}$	PH_3 , PCl_3 , P_4O_6
sp^3 (s nadoktetovou konfigurací)	$4\sigma + 2\pi_d$ delok.	PO_4^{3-} ,
	$4\sigma + 1\pi_d$	H_3PO_4 , P_4O_{10}
sp^3d	5σ	PF_5 , PCl_5 (g)
sp^3d^2	6σ	PF_6^- , PCl_6^- (s)

Výskyt a výroba fosforu

Výskyt fosforu:

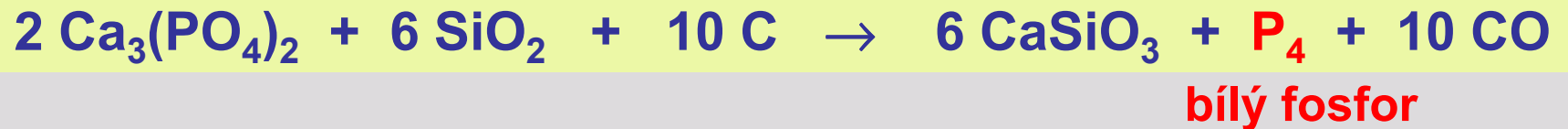
fluoroapatit $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
karbonátoapatit
hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$

kosti a zuby obratlovců
jako biogenní prvek součást těl organismů – nukleotidy, apod.

Výroba fosforu:

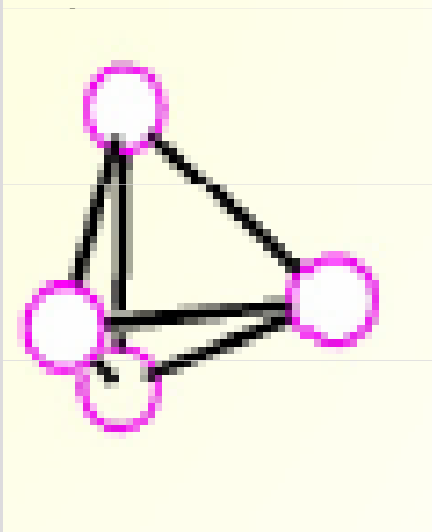
Fosfor se získává z fosforečnanu vápenatého redukcí uhlíkem za přítomnosti SiO_2 v elektrických pecích ($1300\text{ }^\circ\text{C}$).

Ochlazením par získáme bílý fosfor, který se většinou hned dále zpracovává (P_4O_{10} , PCl_3).



Allotropické modifikace fosforu

Bílý fosfor P_4 nažloutlá, měkká pevná látka (t. tání $44,1\text{ }^\circ\text{C}$, t. varu $280,5\text{ }^\circ\text{C}$)



Vazby v P_4 molekule mají *p*-charakter

Vazby jsou „ohnuté“ s vazebným úhlem 60° (pro čisté *p*-vazby je to 90°).

V molekule je tak velké pnutí, čímž se vysvětluje velká reaktivita bílého fosforu.

Atomy fosforu drží pohromadě van der Waalsovské síly.

Vlastnosti bílého fosforu

Bílý fosfor je ve vodě nerozpustný (uchovává se pod vodou).

Dobře se rozpouští v sirouhlíku a jiných nepolárních rozpouštědlech.

Na vzduchu shoří na oxid fosforečný.

Světélkuje.

Je prudce jedovatý (smrtná dávka asi 50 mg).

Allotropické modifikace fosforu

Červený fosfor P_n červená pevná látka (t. z. 400 °C), k.č. fosforu 3

amorfní

tetragonální

triklinický

kubický

Amorfní červený fosfor se získává zahříváním bílého fosforu v inertní atmosféře (uzavřený prostor) na 270 - 300 °C.

V průběhu zahřívání dochází k částečnému štěpení vazeb P—P a tvorbě vysokých polymerů.

V molekulách je pak menší pnutí, odtud menší reaktivita, menší rozpustnost a nejedovatost.

Černý fosfor P_n červená pevná látka (t. z. 400 °C), k.č. fosforu 3

amorfní

kosočtverečný

trigonální

kubický

Černý fosfor vzniká z bílého zahříváním s parami rtuti na 370 °C, nebo zahříváním P_4 za vysokého tlaku (200 °C, 1,2 GPa) bez přístupu vzduchu.

Tvoří vrstevnatou strukturu s dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí.

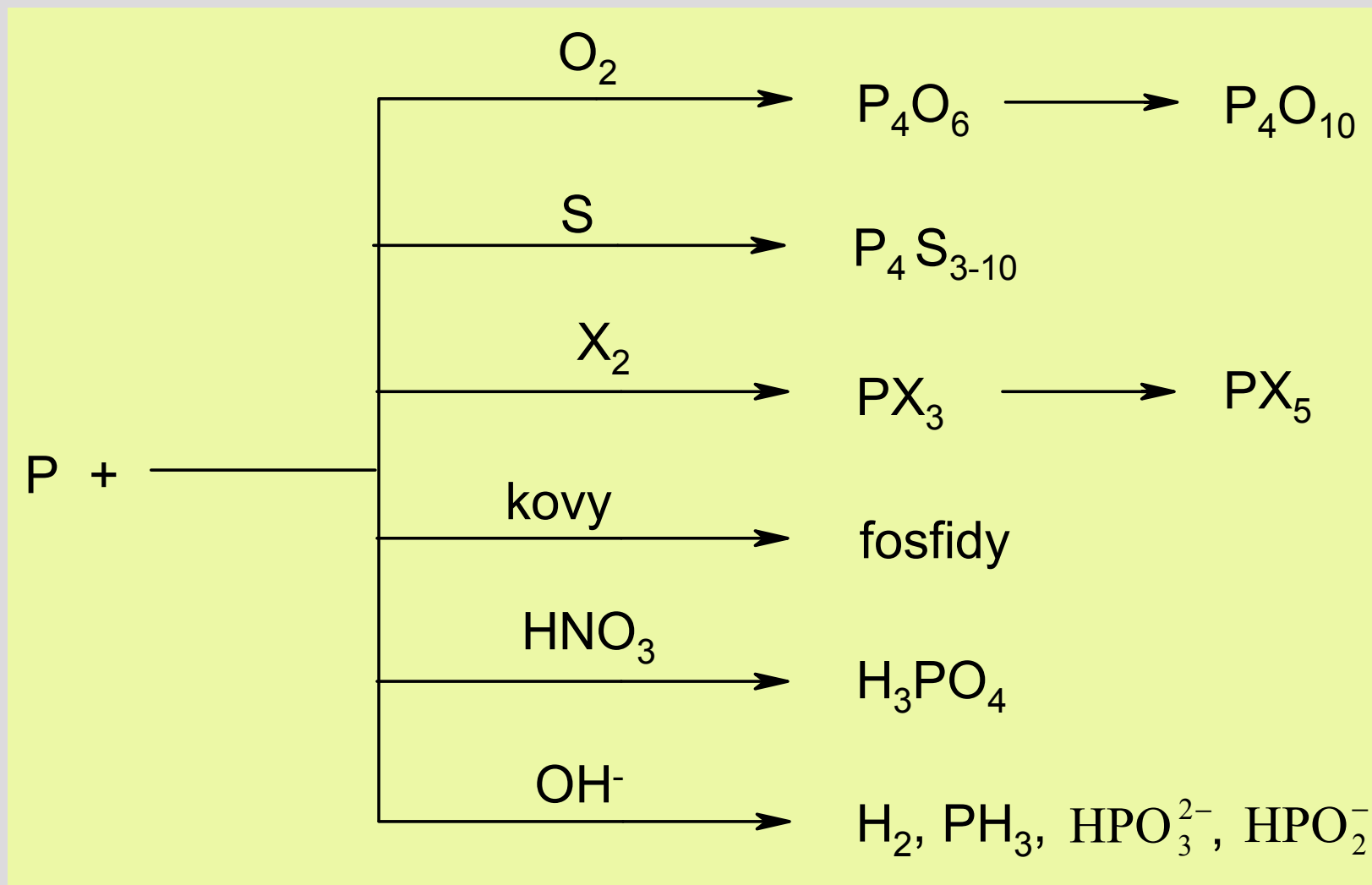
Je termodynamicky nejstálejší a nejméně reaktivní.

Chemické chování fosforu

Přímé reakce fosforu

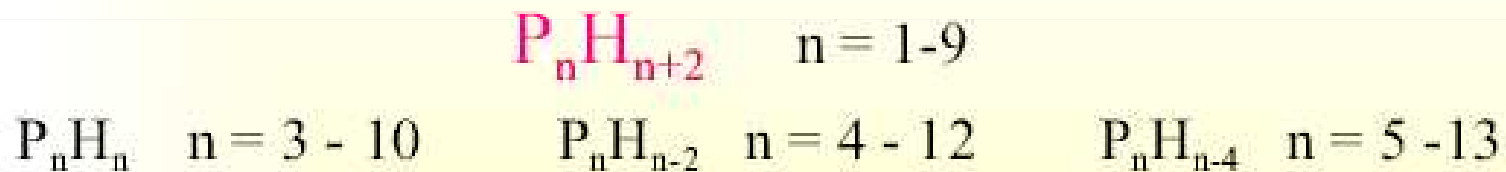
Reaktivita fosforu značně závisí na jeho modifikaci.

Fosfor tvoří binární sloučeniny se všemi prvky vyjma Sb, Bi a inertních plynů.



Sloučeniny fosforu - fosfany

Fosfany



cyklické fosfany

Fosfan PH_3

Bezbarvý, **prudce jedovatý** odporně zapáchající plyn
(**t. tání** - 133,8 °C, **t. varu** - 87,8 °C).

Nerozpustný ve vodě (absence vodíkových můstků),

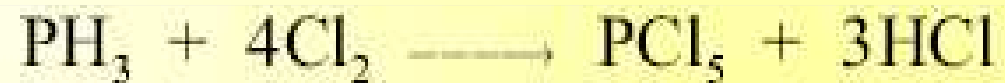
Lépe rozpustný v méně polárních organických rozpouštědlech.



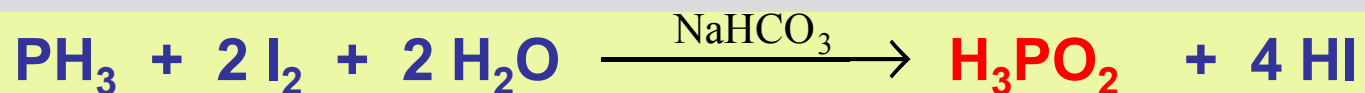
fosfornan draselný

Sloučeniny fosforu - fosfany

Reakce fosfanu



zapálen hoří



kyselina fosforná

hydroformylační
reakce



retarder hoření
textilních vláken

Fosfoniové soli PH_4^+

Fosfoniové soli jsou termicky nestálé a snadno hydrolyzují.

Poněkud stálejší je pouze PH_4I .

Sloučeniny fosforu - fosfany

Komplexotvorné vlastnosti fosfanu

Komplexotvorné vlastnosti vyplývají z přítomnosti volného elektronového páru v molekule PH_3

⇒ tvorba velmi stabilních komplexů (zpětná donace do vakantních *d*-orbitalů).

Zvláště významné jsou v tomto směru organické deriváty PR_3 .

Difosfan $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$

b.t. $-99\text{ }^\circ\text{C}$, ex.b.v. $63.5\text{ }^\circ\text{C}$

málo stabilní, je samozápalný

Sloučeniny fosforu - fosfidy

Fosfidy binární sloučeniny fosforu s kovy

Fosfidy vznikají většinou buď přímým slučováním nebo redukcí fosforečnanů uhlíkem v žáru.

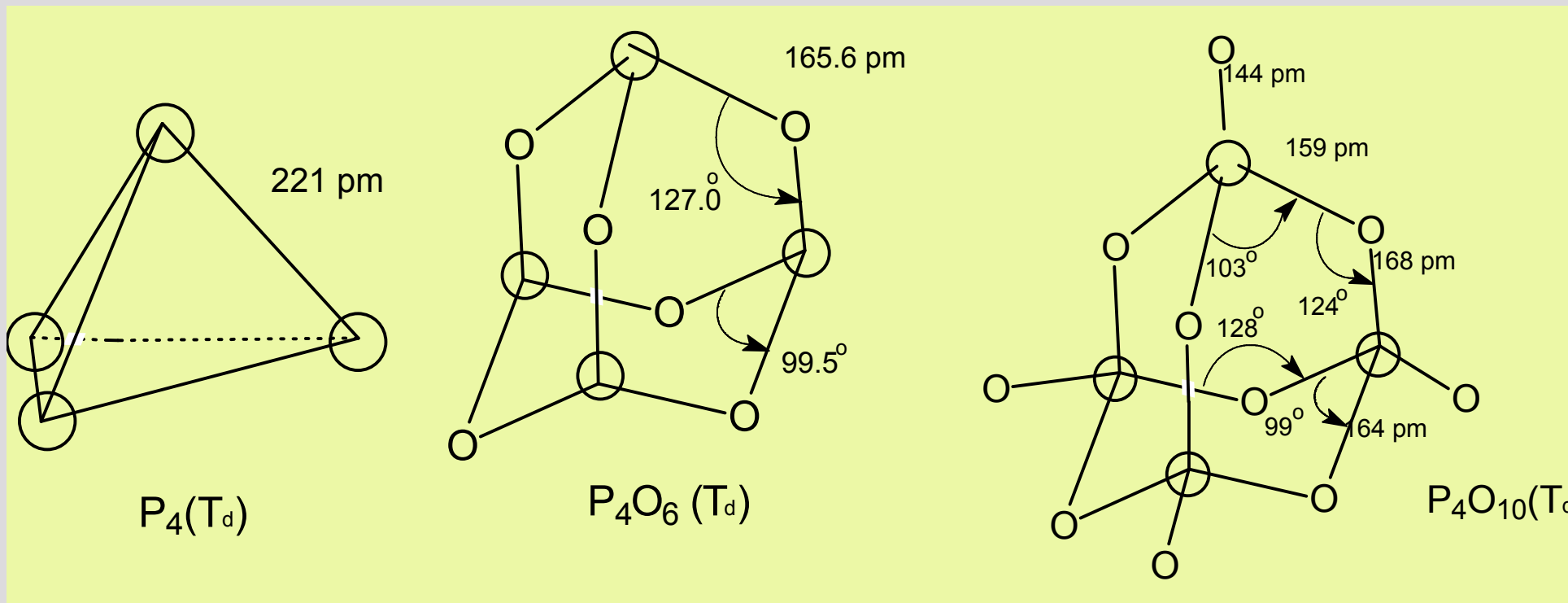
Vedle silně elektropozitivních prvků, tvořících snadno se hydrolyzující látky (např. Ca_3P_2 , AlP aj.).

Fosfidy přechodných kovů často vlastnosti intermetalických sloučenin a jsou chemicky velmi inertní.

Řada z nich má použití v elektrotechnice (GaP).

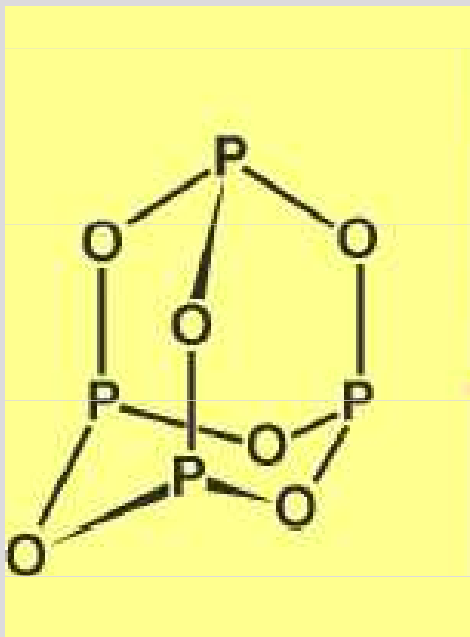
Sloučeniny fosforu – oxidy

Stereochemie fosforu a jeho oxidů



Sloučeniny fosforu – oxid fosforitý

Oxid fosforitý



adamantanoidní struktura

Vzniká opatrnou řízenou oxidací (O:P = 3:1) bílého fosforu při teplotách do 50 °C.

Od současně vznikajícího P_4O_{10} se odděluje frakční sublimací.

I když P_4O_6 nelze připravit dehydratací kyseliny fosforité, považujeme ho za její anhydrid.



Reakce P_4O_6



Sloučeniny fosforu – oxid fosforečný

Oxid fosforečný



Bílá látka, která se vyskytuje v několika modifikacích.

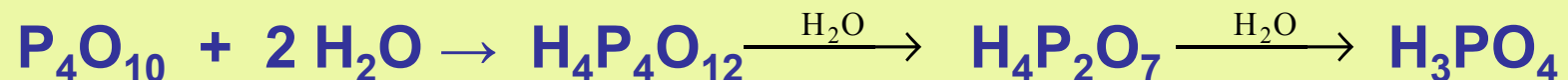
Má rovněž
adamantanoidní
strukturu

Vzniká při hoření bílého fosforu v nadbytku suchého vzduchu.



Je extrémně citlivý na vlhkost.

Vodou se postupně hydrolyzuje až na kyselinu fosforečnou $\Rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$ je anhydridem kyseliny fosforečné.



Afinita k vodě je velká:

P_4O_{10} odnímá i konstituční vodu řadě hydroxylových sloučenin \Rightarrow dehydratace silných kyselin vede k jejich bezvodé podobě či oxidům z $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – vzniká ethen, nebo z RCONH_2 – vznikají nitrily.

Používá se k přípravě termické H_3PO_4 a jako sušicí prostředek do exsikátorů.

Sloučeniny fosforu – “oxid fosforičitý”

Oxid fosforičitý $(\text{PO}_2)_n$ vzniká zahříváním P_4O_6 v zatavené evakuované trubici disproporcionační reakcí



Má proměnlivé složení a produkt lze sublimací rozdělit na frakce o složení



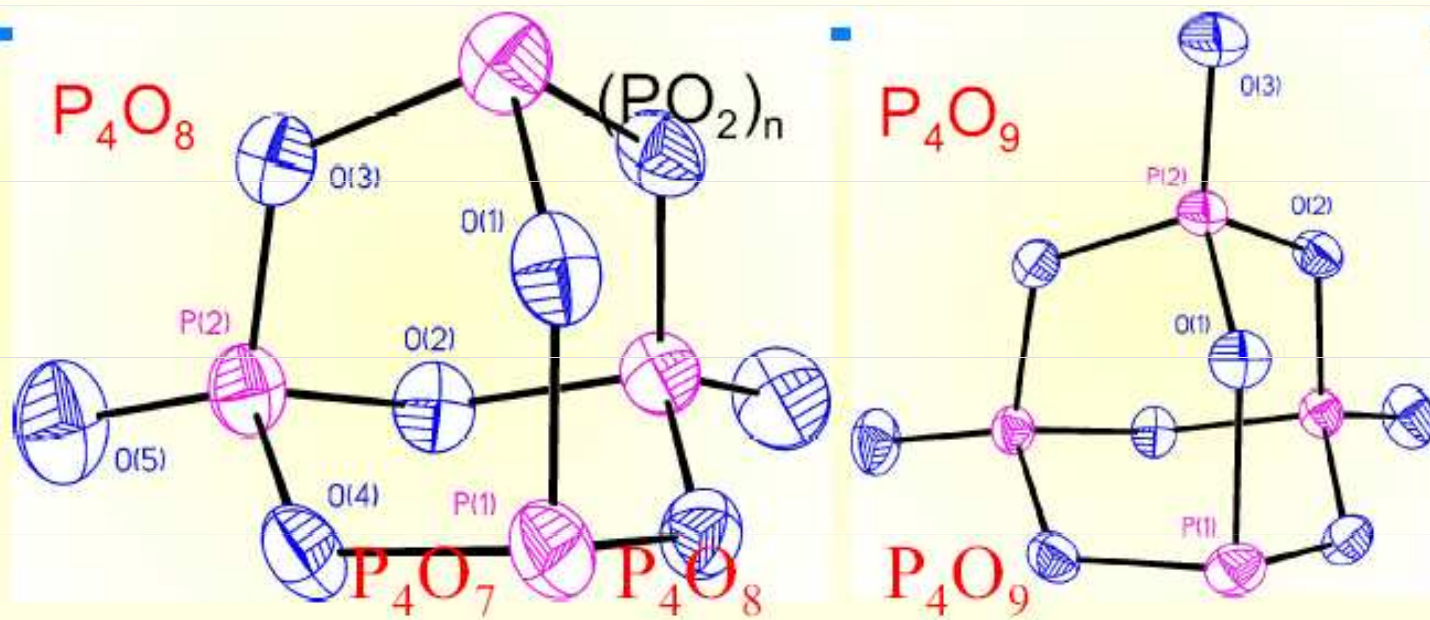
obsahuje P^{III} a P^{V} v různém zastoupení

Hydrolyza „směsných“ oxidů poskytuje směs H_3PO_3 a H_3PO_4 , např.



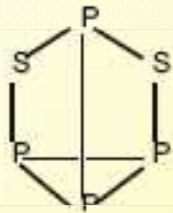
Sloučeniny fosforu – směsné oxidy

Oxidy fosforu P^{III}/P^V

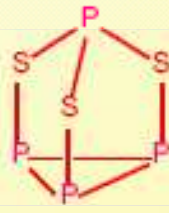


Sloučeniny fosforu – sulfidy

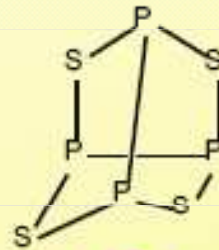
Sulfidy a oxid-sulfidy fosforu



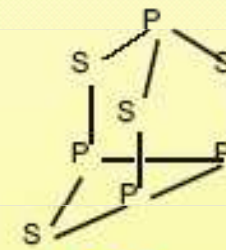
P_4S_2



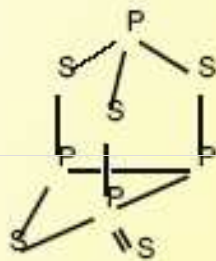
P_4S_3



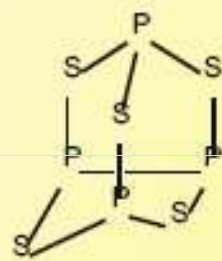
$\alpha - P_4S_4$



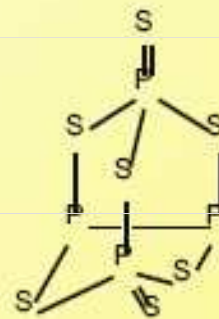
$\beta - P_4S_4$



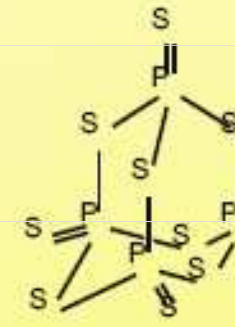
$\alpha - P_4S_5$



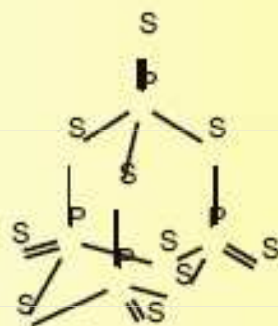
$\beta - P_4S_5$



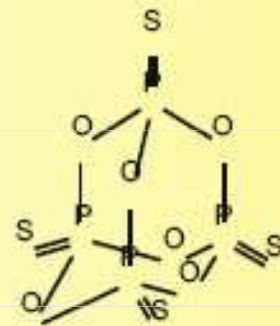
P_4S_7



P_4S_9



P_4S_{10}



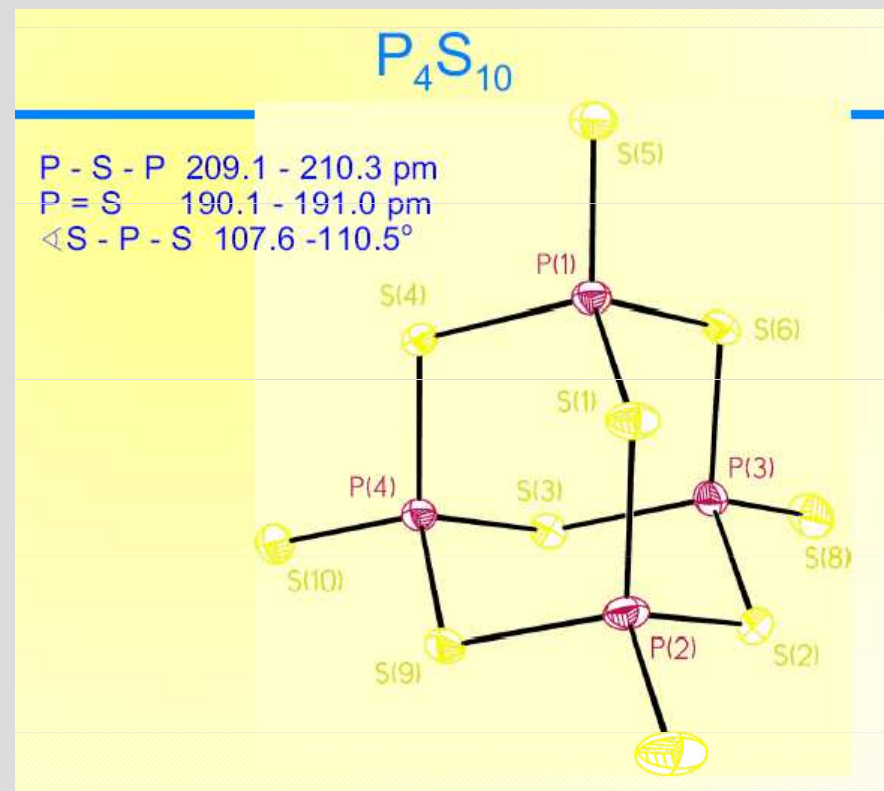
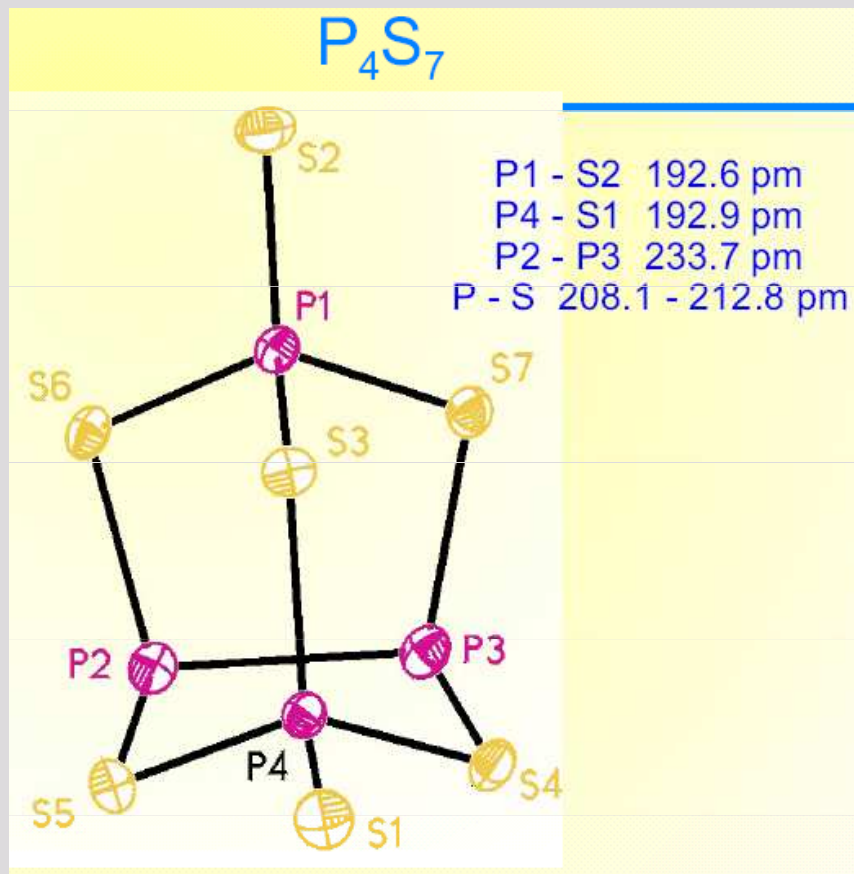
$P_4O_6S_4$



$P_4O_4S_6$

Sloučeniny fosforu – sulfidy

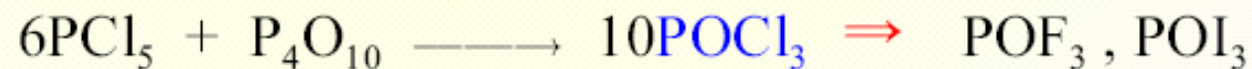
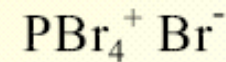
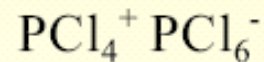
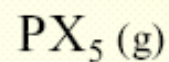
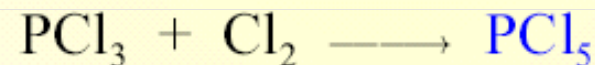
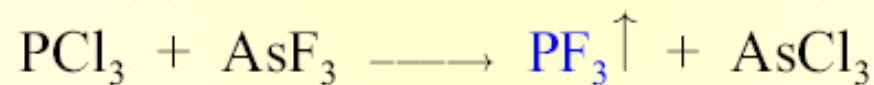
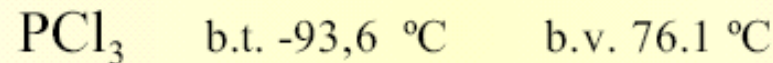
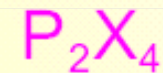
Nejběžnější sulfidy fosforu



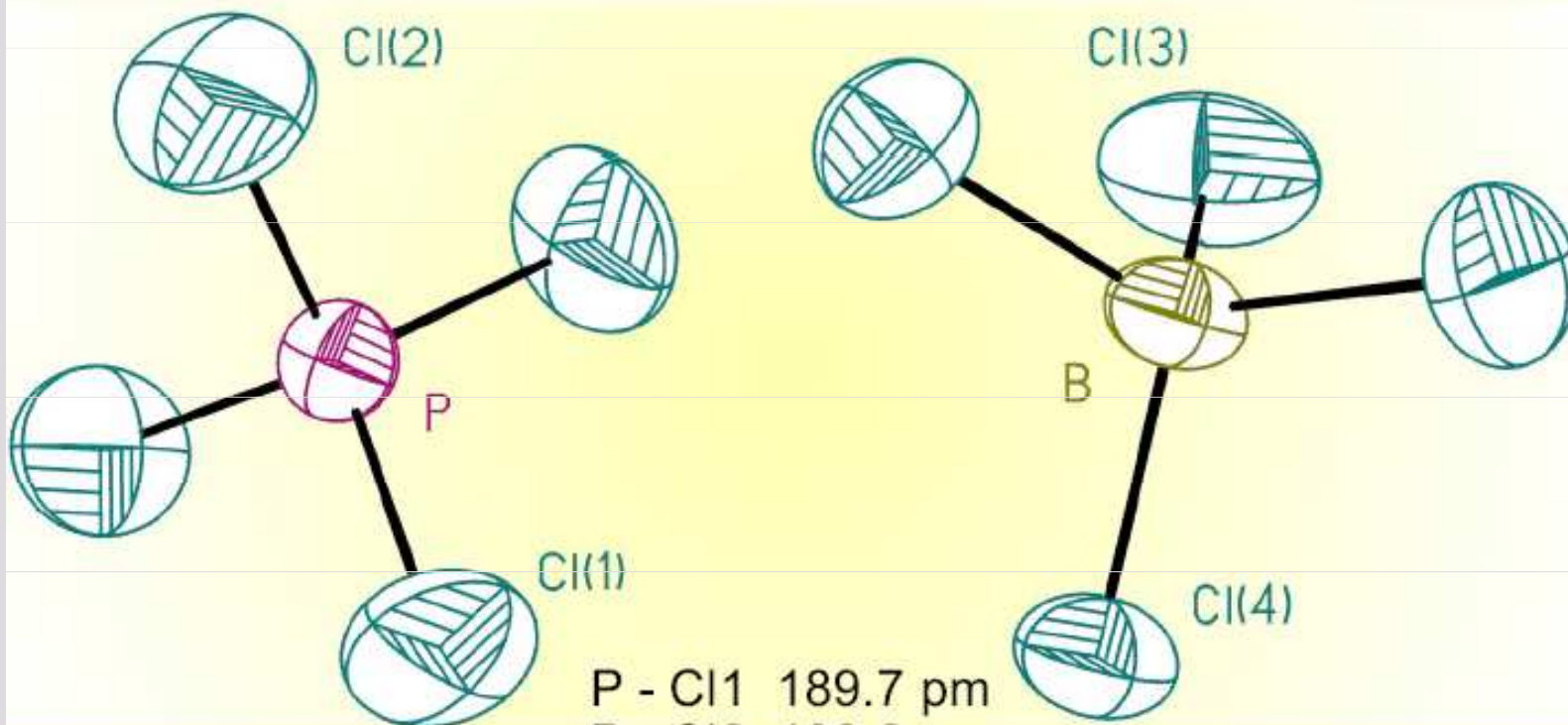
Mají adamantanoidní strukturu

Sloučeniny fosforu – halogenidy

Halogenidy fosforu



Sloučeniny fosforu – halogenidy



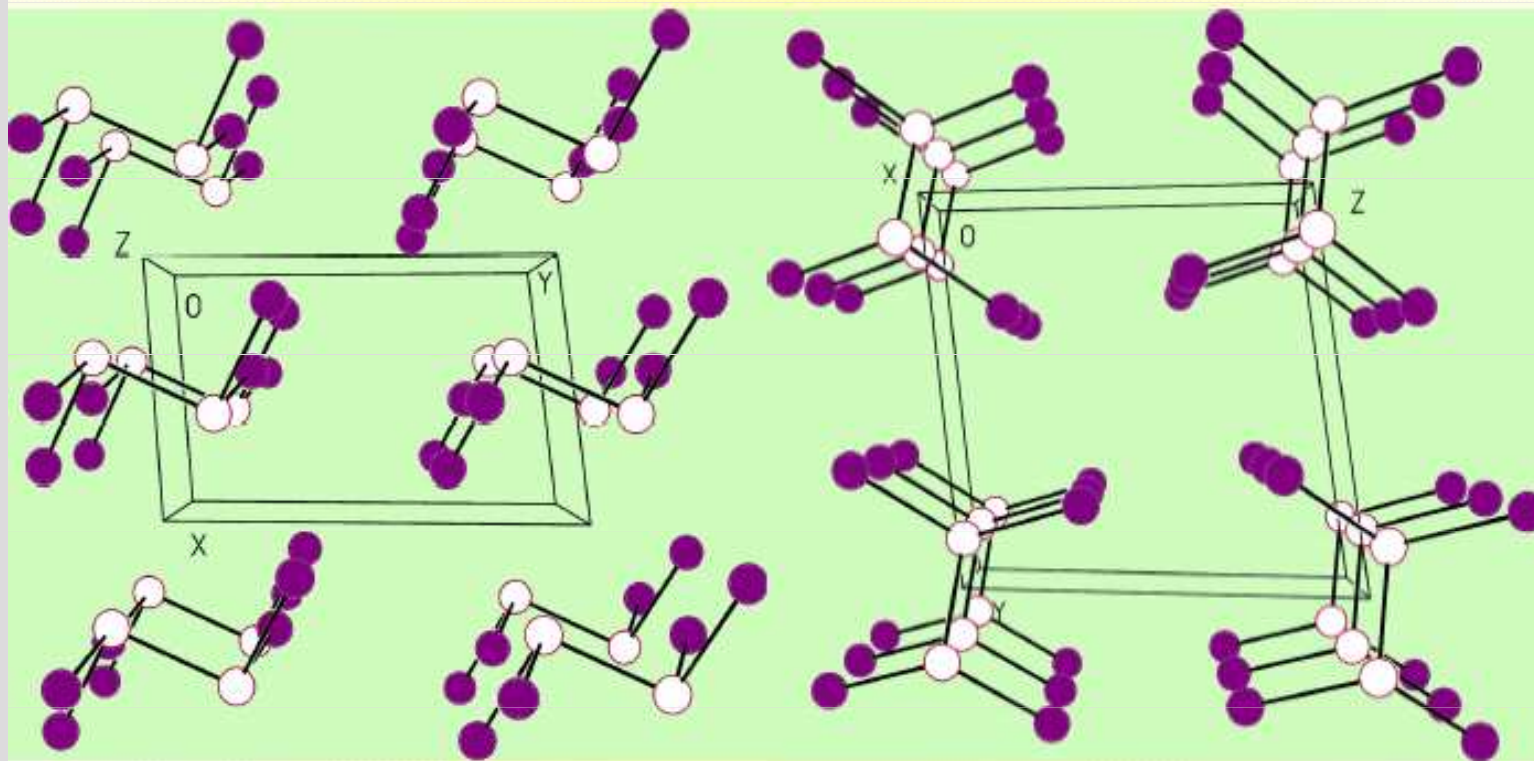
P - Cl1 189.7 pm
P - Cl2 190.2 pm
B - Cl3 184.0 pm
B - Cl4 182.8 pm

< Cl - P - Cl 107.5 - 111.2°

< Cl - B - Cl 108.4 - 110.7°

Sloučeniny fosforu – halogenidy

Tetraiododifosfan P_2I_4

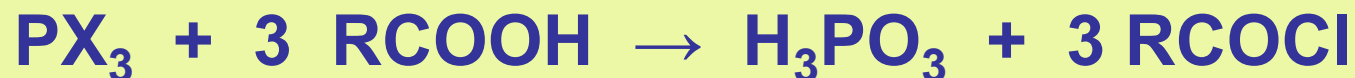
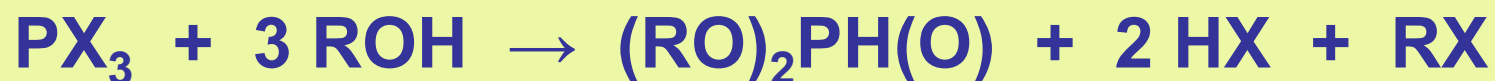


Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforité

Ve srovnání s halogenidy dusíku jsou **halogenidy fosforité** stabilnější (fosfor má nižší elektronegativitu a vazba P-X je polárnější).

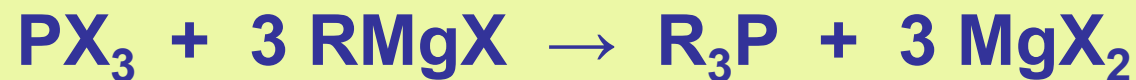
Mezi nejcharakterističtější reakce, v praxi často využívané, patří **reakce solvolytické, substituční a redoxreakce**.

Příklady solvolytických reakcí :

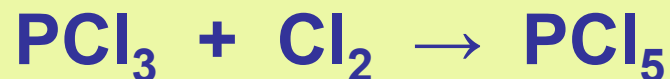
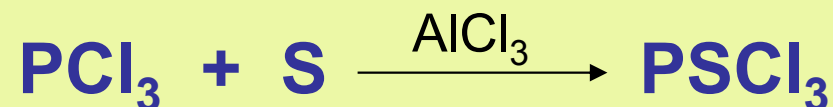


Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforité

Příklady substitučních reakcí:



Příklady redoxreakcí:



Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforečné

se získávají oxidací halogenidů fosforitých halogenem:



příp. fluorací :



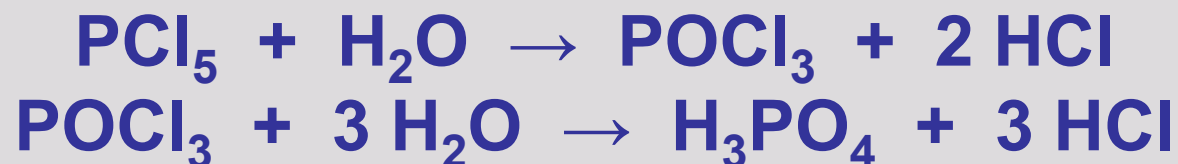
v roztocích je PCl_5 iontovou sloučeninou $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$, PBr_5 (a pravděpodobně i PI_5) pak $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$.

PF_5 jeví snahu přecházet reakcí s fluoridy na komplexní hexafluorofosforečnany (hybridní stav fosforu je sp^3d^2):

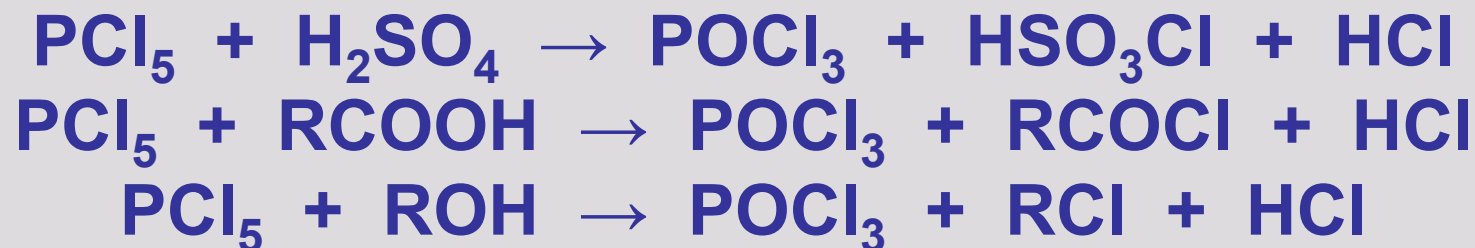


Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforečné

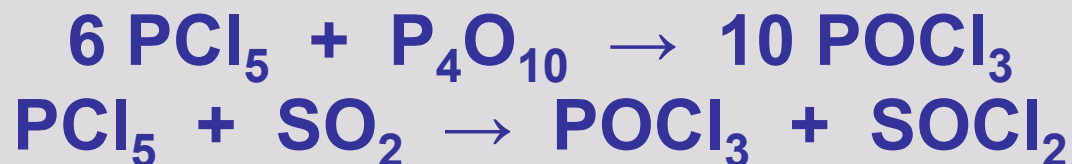
Důležité jsou solvolytické reakce těchto látek. S vodou se hydrolyzují stupňovitě:



S hydroxylovými sloučeninami dochází k chloračním reakcím :



Podobně reagují i s některými oxidy :



Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforylu

POX₃ (halogen-oxidy fosforečné)

- odvozujeme od kyseliny fosforečné substitucí všech -OH skupin halogenem
- známe i dosti stabilní částečně fluorem substituované kyseliny, např. **H₂PO₃F** nebo **HPO₂F₂**).
- mají tetraedrickou stavbu, vazba P-O je zřetelně kratší díky π_{pd} interakci.
- Fyzikální vlastnosti odpovídají molekulárním hmotnostem
POF₃ je plyn,
POCl₃ kapalina,
POBr₃ pak krystalická látka),
známe i směsné halogenidy **POX₂Y**.

Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforu

Praktický význam má POCl_3 . Připravuje se reakcemi:



- Vazba P-Cl je vysoce reaktivní (hydrolyza, solvolýza, substituce)
⇒ je POCl_3 používán jako chlorační činidlo místo PCl_5 ,
- Je výchozí surovinou pro řadu organofosforových sloučenin, jejichž praktické využití (insekticidy, změkčovadla, povrchově aktivní látky aj.) je obrovské.
- POCl_3 může sloužit i jako polární aprotické rozpouštědlo !

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

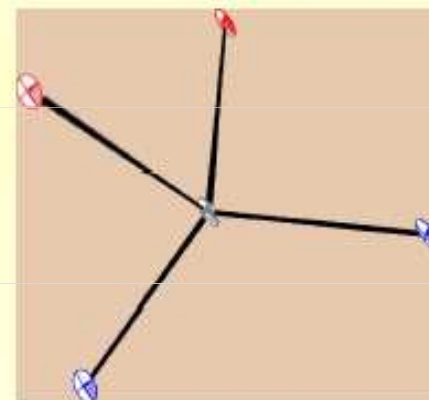
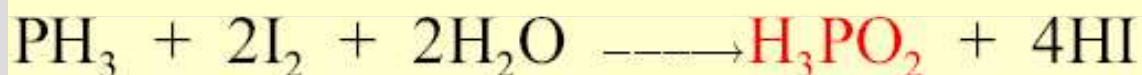
Stavba oxokyselin fosforu a jejich vlastnosti se řídí několika pravidly :

- Všechny atomy fosforu mají koordinační číslo 4
- Všechny atomy fosforu (vč. polykyselin) mají nejméně jednu skupinu -OH, která se může disociovat za odštěpování protonu.
- Je-li -OH skupin na atomu fosforu více, pak **disociační konstanty se liší vždy asi o pět řádů.**
- Některé kyseliny obsahují vedle vazeb P-O, P-OH i vazby P-H. Tyto vazby se nedisociují, jsou však schopny tautomerního přesmyku (za vzniku formy s volným elektronovým párem), čímž si vysvětlujeme reaktivitu (redukční vlastnosti) těchto látek.
- Řetězení (vznik izopolykyselin) se uskutečňuje prostřednictvím vazeb **P-O-P, P-O-O-P nebo P-P**
- Tyto vazby se v kyselém i zásaditém prostředí hydrolyticky štěpí (s výjimkou vazby P-P, která je v zásaditém prostředí mimořádně stálá).

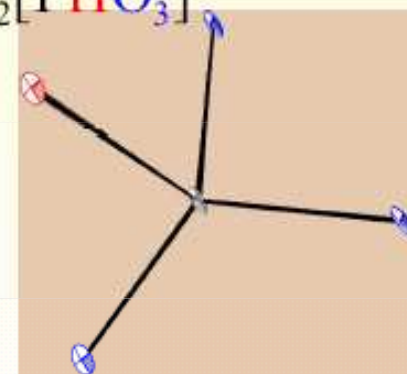
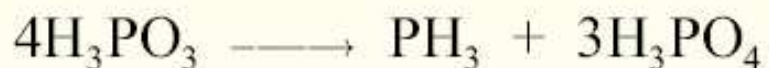
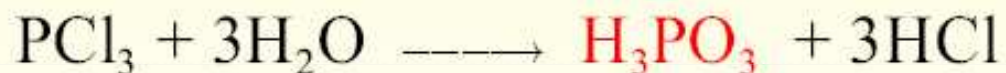
Oxokyseliny fosforu

Kyselina fosforná H_3PO_2 (dihydrido-dioxfosforečná) $\text{H}[\text{P}^{\text{V}}\text{H}_2\text{O}_2]$

$$\text{pK}_a = 1.1$$

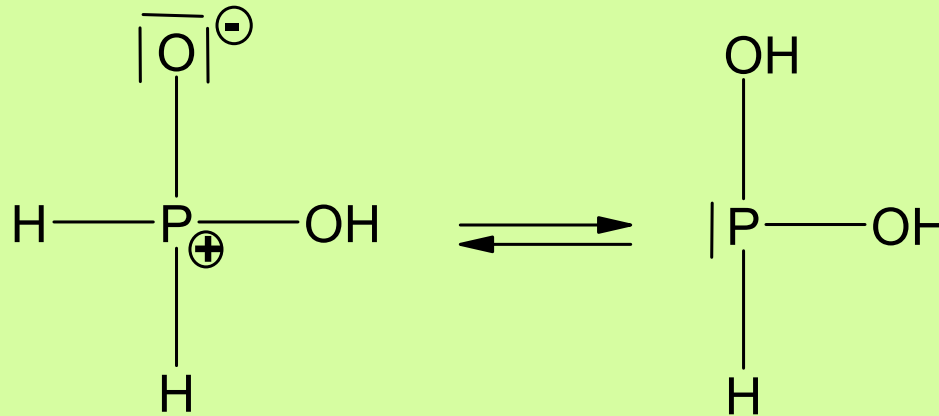


Kyselina fosforitá (hydrido-trioxfosforečná) $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$



Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

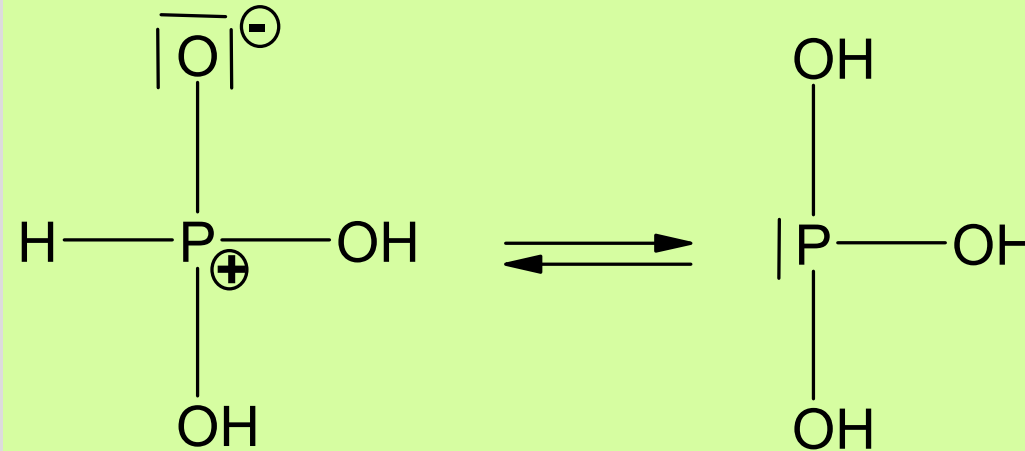
Kyselina fosforná



- Kyselina fosforná je bílá krystalická látka, na vzduchu rozplývavá.
- Je středně silnou jednosytnou kyselinou ($K_a = 8,5 \cdot 10^{-2}$).
- Stereochemie aniontu $[H_2PO_2]^-$ je tetraedrická.
- Praktické upotřebení mají fosforan sodný a nikelnatý, používané při bezproudovém poniklování.

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

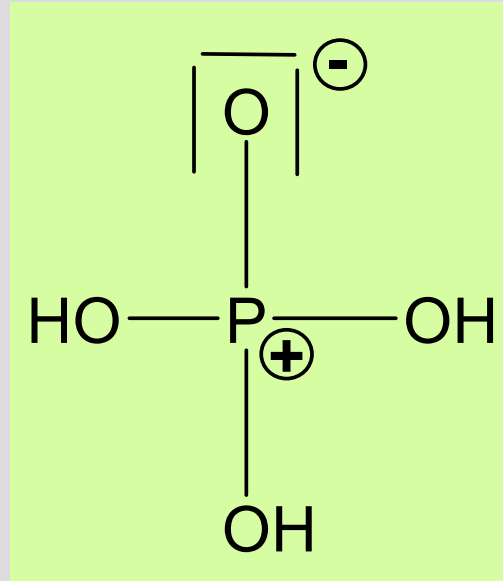
Kyselina fosforitá



- Kyselina fosforitá je středně silnou kyselinou ($K_1 = 5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$) a tvoří dvě řady solí.
- Dobře rozpustné hydrogenfosforitany $M^+H[HPO_3]$ a fosforitany $M_2[HPO_3]$.
- Fosforitany alkalických kovů jsou rozpustné, fosforitany dvojmocných kovů jsou většinou nerozpustné.

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

**Kyselina trihydrogenfosforečná
(orthofosforečná)**



Je bezbarvá krystalická látka (t. tání 42,3 °C), výborně rozpustná ve vodě.

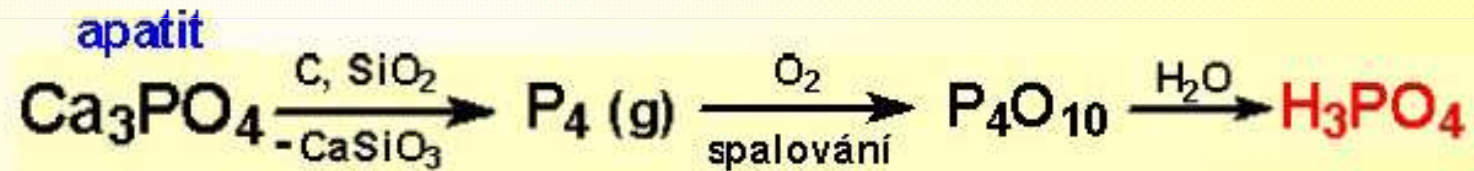
Lze ji získat oxidací fosforu, kyseliny fosforečné nebo fosforité konc. kyselinou dusičnou, hydrolyzou halogenidů i oxidohalogenidů fosforečných aj.

S vodou tvoří krystalický hemihydrát $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Prodává se zpravidla jako 85 % roztok.

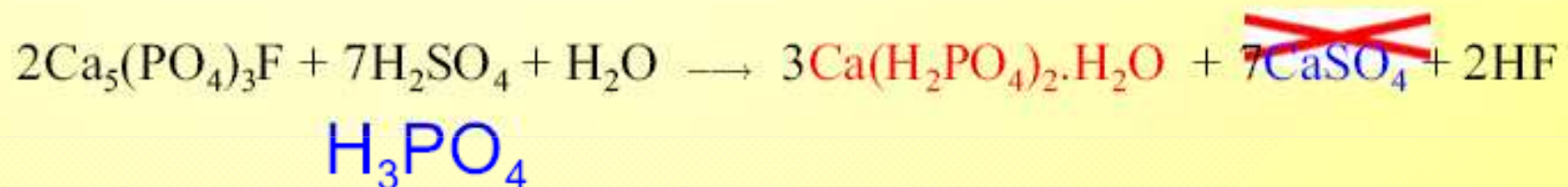
Kyselina trihydrogenfosforečná

Výroba:



“termická” kyselina fosforečná

Superfosfát:



“extrakční” kyselina fosforečná

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

H₃PO₄ je středně silná kyselina ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$).

- Poskytuje tři řady solí.
- **Dihydrogenfosforečnany** [H₂PO₄]⁻ reagují ve vodných roztocích slabě kysele, jsou vesměs rozpustné.
- **Hydrogenfosforečnany** [HPO₄]²⁻ reagují slabě zásaditě, rozpustné jsou pouze soli alkalických kovů.
- Rozpustné **fosforečnany** [PO₄]³⁻ alkalické, např. Na₃PO₄ reagují v roztocích v důsledku hydrolyzy zásaditě.
- Ostatní kationty tvoří nerozpustné soli.
- Fosforečnany jsou neobyčejně stálé vůči redukci, nereagují ani s nascentním vodíkem (na rozdíl od fosforanů a fosforitanů) a lze je zredukovat pouze v žáru uhlíkem.

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

Kondenzačních reakcí se mohou účastnit až všechny tři OH skupiny

koncové	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
středové	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
síťové	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

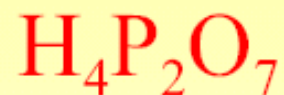
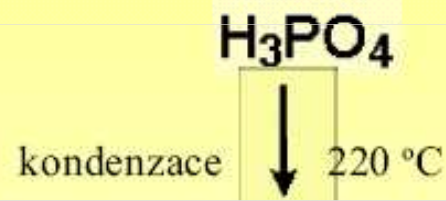
Vznik isopolykyselin

H_3PO_4	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	
$\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ atd.	

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

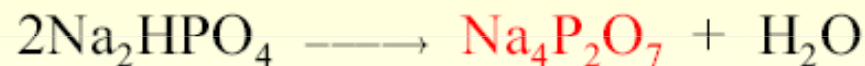
Kondenzace kyseliny trihydrogenfosforečné

Kyselina tetrahydrogendifosforečná



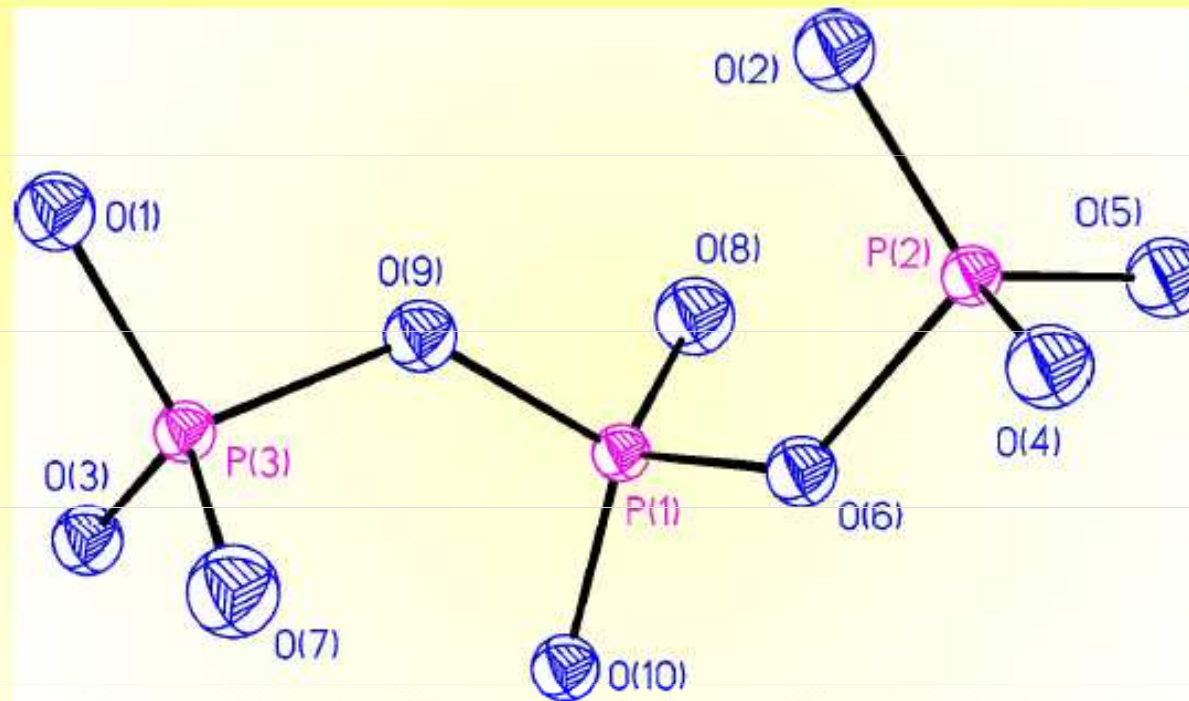
b.t. 61 °C

difosforečnany $\text{M}_4^{\text{I}}\text{P}_2\text{O}_7$ dihydrogendifosforečnany $\text{M}_2^{\text{I}}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$



Sloučeniny fosforu – fosforečnany

Anion *katena-trifosforečnanový*

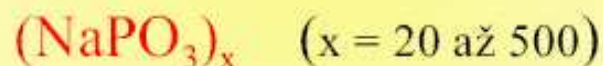
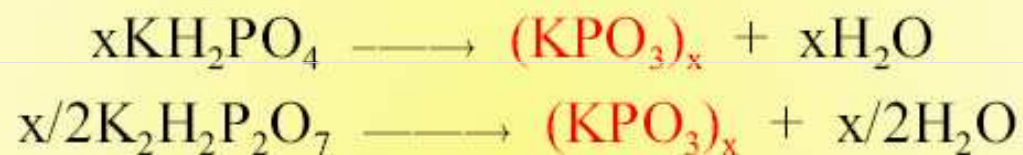


O6 - P1,P2 158.6, 162.9 pm
O9 - P1,P3 160.0, 162.6 pm
P = O 148.8 - 153.2 pm

Kyselina metafosforečná

Kyselina (mono)hydrogenfosforečná $(\text{HPO}_3)_x$

Cyklické a lineární metafosforečnany $(\text{MPO}_3)_x$

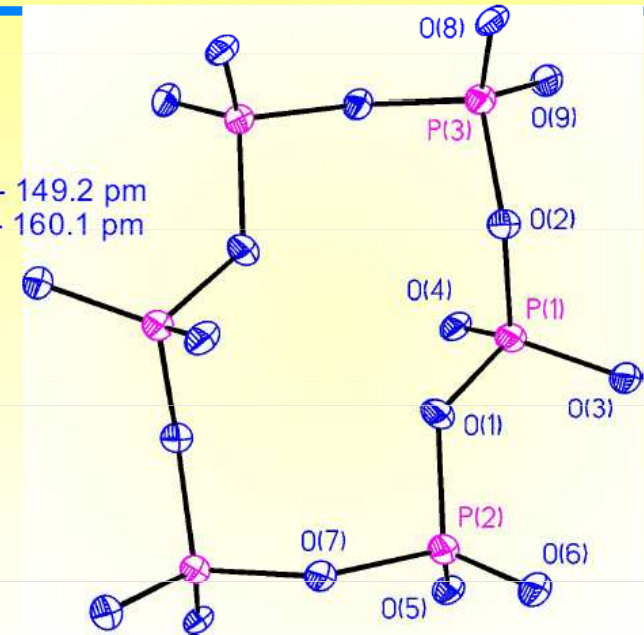


Soli cyklických kyselin polymetafosforečných $(\text{HPO}_3)_n$ ($n = 3, 4, \dots, 8$)



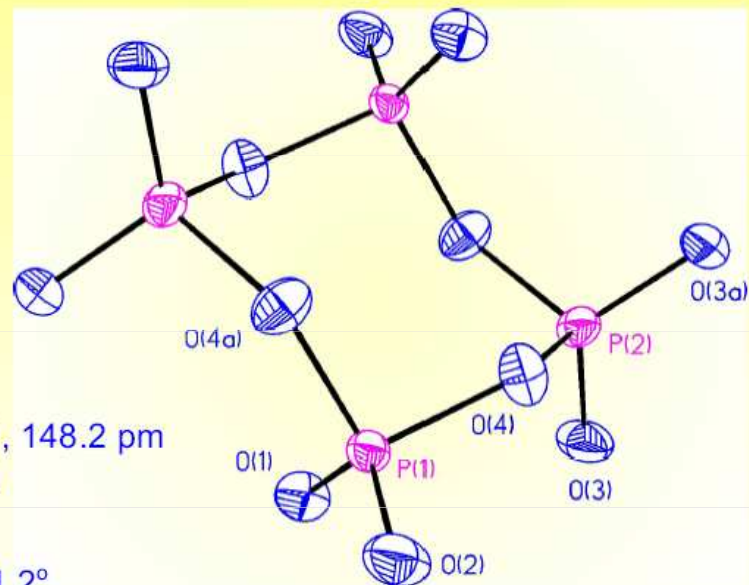
Anion *cyklo*-hexafosforečnanový

P = O 148.0 - 149.2 pm
 P - O - P 159.3 - 160.1 pm



Anion *cyklo*-tetrafosforečnanový

P1 - O1, O2 147.1, 148.2 pm
 P1 - O4 161.3 pm
 P2 - O3 148.3 pm
 P2 - O4 160.0 pm
 \angle P1 - O4 - P2 131.2°



Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

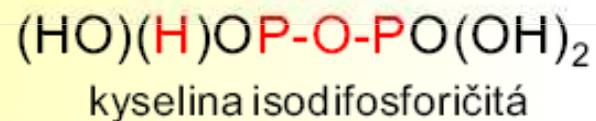
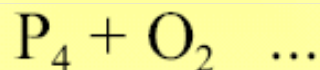
Použití kyseliny fosforečné a fosforečnanů:

- **Kyselina fosforečná** se používá k povrchové úpravě kovů proti korozi (fosfátování),
- **Řada fosforečnanů** slouží jako hnojiva (superfosfát, fosforečnan amonný),
- **Estery kyseliny fosforečné** $(RO)_3PO$ jsou extrakčními činidly v chemii aktinoidů.
- Praktickou důležitost mají i soli kyseliny difosforečné, trifosforečné a „metafosforečnan“ sodný jako detergenty v pracích prášcích (váží vápenaté a hořečnaté ionty jako rozpustné komplexy – změkčují tedy vodu).
- **Fosfor je biogenní prvek**, estery fosforečných kyselin vystupují v mnoha životních procesech jako je syntéza bílkovin, genetické kódování, fotosyntéza aj.

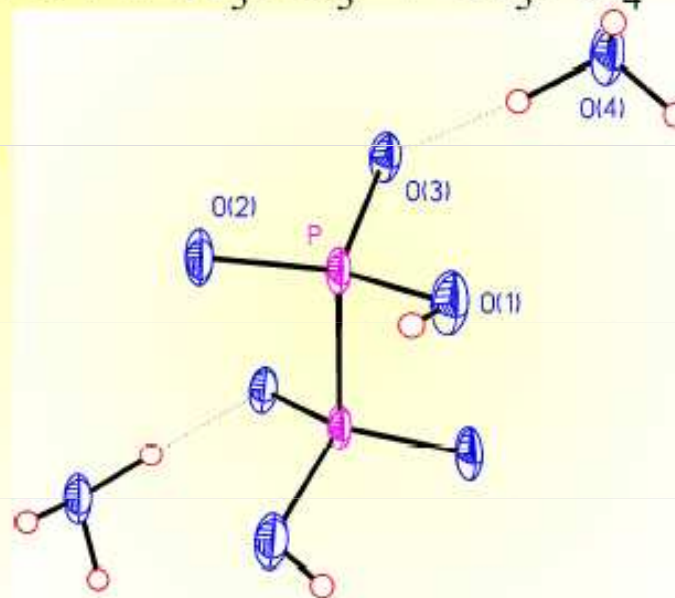
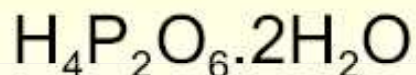
Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu s vazbou P-P

Oxokyseliny fosforu

Kyselina tetrahydrogendifosforičitá $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$



P - O1 155.5 pm
P - O2,O3 150.3, 150.9 pm
P - P 217.8 pm
O4 - H 93.5 - 102.8 pm
O3...H4 151.1 pm



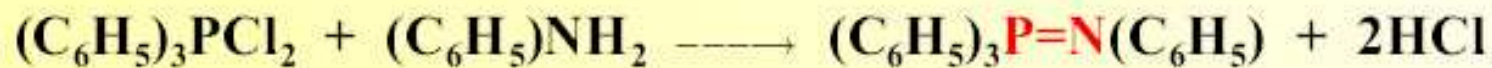
vysokou stabilitou vazby P-P v alkalickém prostředí (snesou i var s 60% KOH !)

Sloučeniny fosforu s dusíkem

Fosfazeny



Lineární:



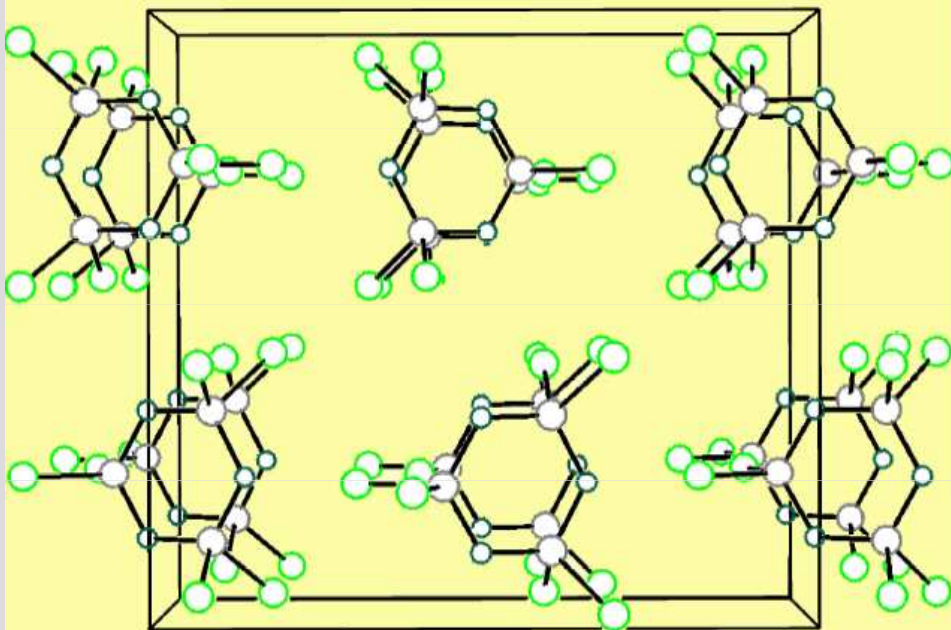
Cyklické:



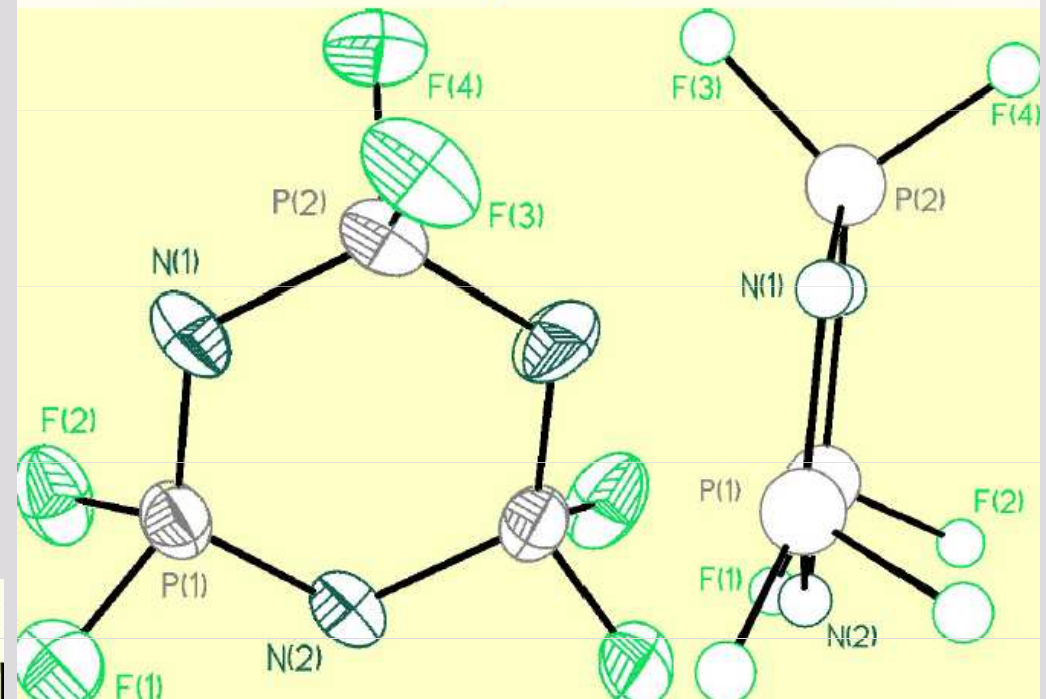
Sloučeniny fosforu s dusíkem

Cyklofosfazeny

Hexachloro-cyklo-trifosfazen



Hexafluoro-cyklo-trifosfazen



Heterocykly

