

# Fosfor

## Rozdíly v chemické reaktivitě dusíku a fosforu

- ❖ Fosfor nevytváří (až na nepatrné výjimky)  $\pi_p$  vazby  $\Rightarrow$  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<sup>-1</sup>, pro N—N pouze 159 kJ mol<sup>-1</sup>)  $\Rightarrow$  existuje mnoho počet sloučenin s vazbou P — P.
- ❖ Typické k.č. = 4. Má neobsazené d-orbitaly  $\Rightarrow$  tvorba k. č. = 5 a 6.
- ❖ Se silně elektronegativními prvky (F, O, Cl) se uplatňuje  $\pi_{pd}$  interakce.
- ❖ Formálně lze odvozovat všechny oxidační stupně od -III po V.
- ❖ Sudé oxidační stupně (např. v P<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) jsou pouze formální.

# Rozdíly v chemické reaktivitě dusíku a fosforu

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklad
$sp^3$ (s oktetovou konfigurací)	$4\sigma$	$\text{PH}_4^+$ , $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$
	$3\sigma + 1\text{vp}$	$\text{PH}_3$ , $\text{PCl}_3$ , $\text{P}_4\text{O}_6$
$sp^3$ (s nadoktetovou konfigurací)	$4\sigma + 2\pi_d$ delok.	$\text{PO}_4^{3-}$ ,
	$4\sigma + 1\pi_d$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{P}_4\text{O}_{10}$
$sp^3d$	$5\sigma$	$\text{PF}_5$ , $\text{PCl}_5$ (g)
$sp^3d^2$	$6\sigma$	$\text{PF}_6^-$ , $\text{PCl}_6^-$ (s)

# Výskyt a výroba fosforu

## Výskyt fosforu:

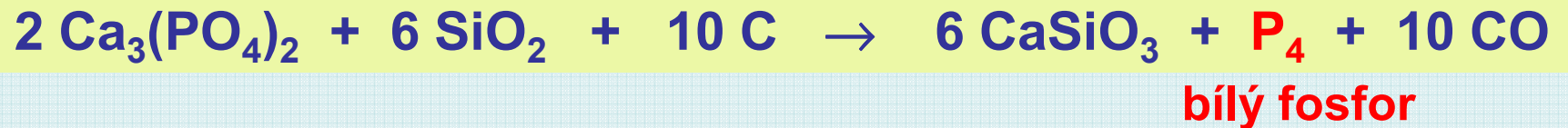
fluoroapatit  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$   
fosforit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$   
karbonátoapatit  
hydroxyapatit  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$

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

## Výroba fosforu:

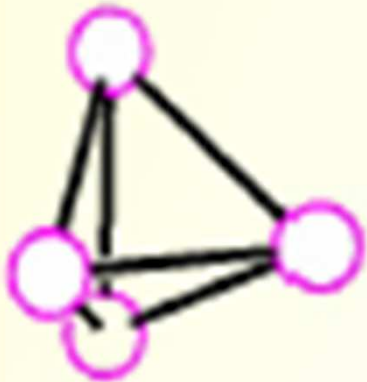
Fosfor se získává z fosforečnanu vápenatého redukcí uhlíkem za přítomnosti  $\text{SiO}_2$  v elektrických pecích (1300 °C).

Ochlazením par získáme bílý fosfor, který se většinou hned dále zpracovává ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{PCl}_3$ ).



# 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  $60^\circ$  (pro čisté *p*-vazby je to  $90^\circ$ ).

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 polymerů.

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

**Černý fosfor  $P_n$**

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.

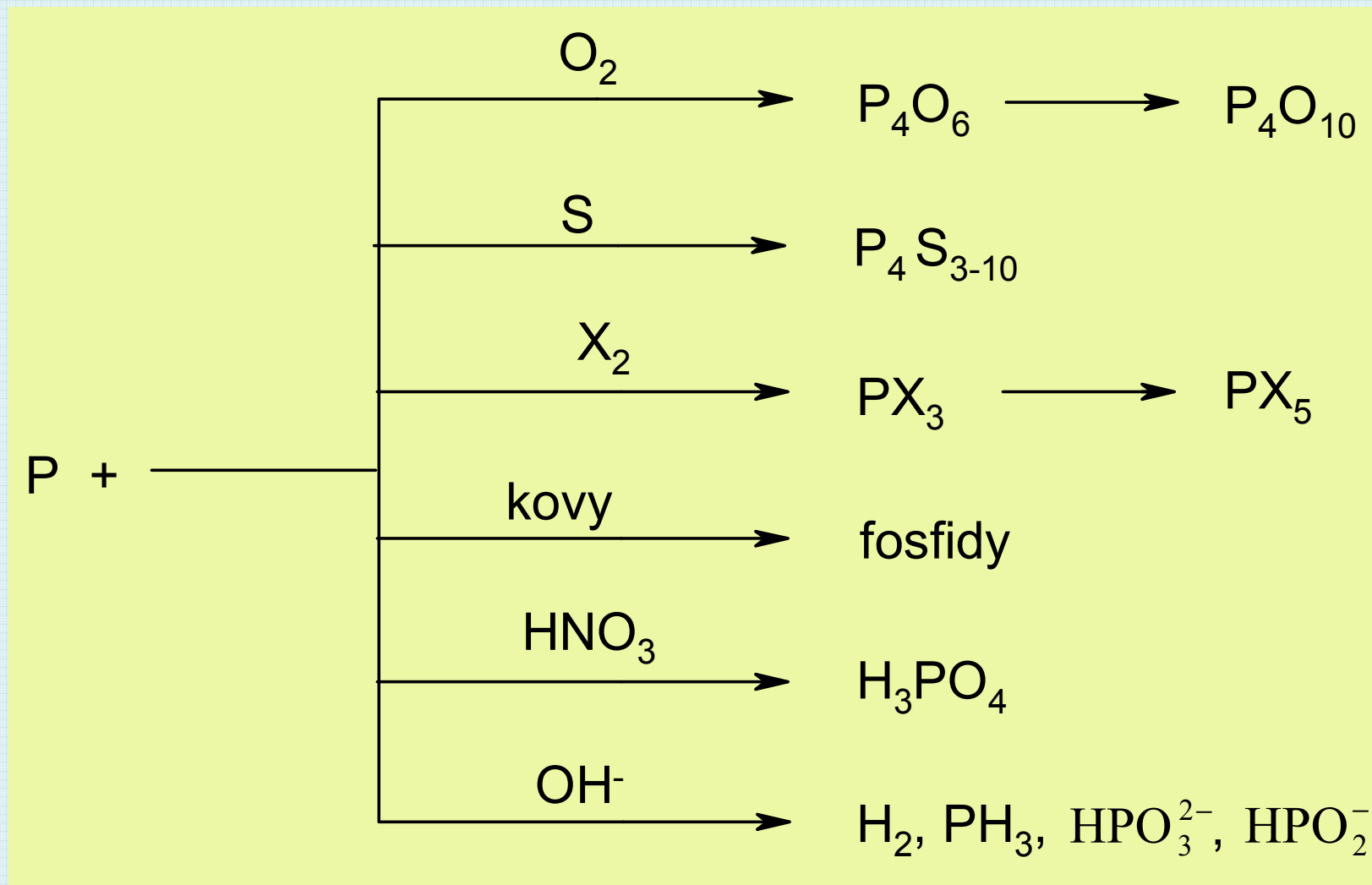
Je termodynamicky nejstálejší a nejméně reaktivní.

# Chemické chování fosforu

## Přímé reakce fosforu

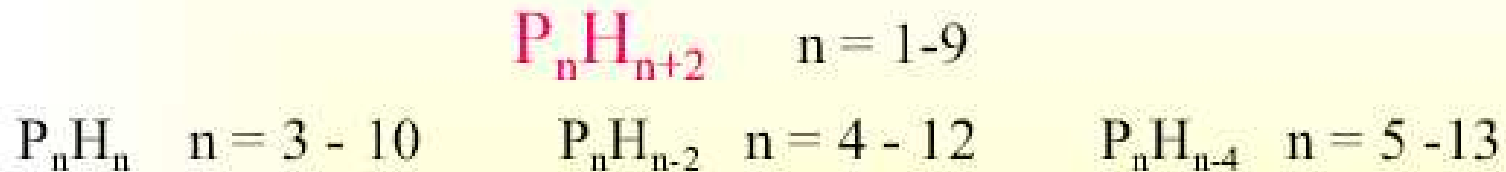
Reaktivita fosforu značně závisí na jeho modifikaci.

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



# Sloučeniny fosforu - fosfany

## Fosfany



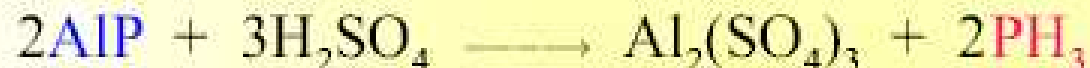
cyklické fosfany

## Fosfan $\text{PH}_3$

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

Nerzpustný ve vodě (absence vodíkových můstků),

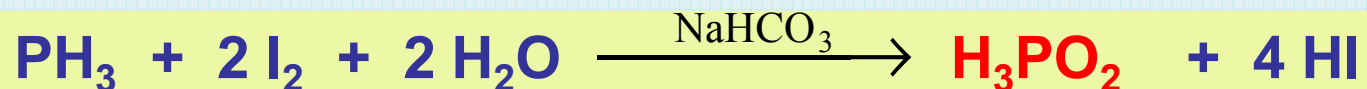
Lépe rozpustný v méně polárních organických rozpouštědlech.



fosfornan draselný

# Sloučeniny fosforu - fosfany

Reakce fosfanu



kyselina fosforná

hydroformylační  
reakce



retarder hoření  
textilních vláken

## Fosfoniové soli $\text{PH}_4^+$

Fosfoniové soli jsou termicky nestálé a snadno hydrolyzují.

Poněkud stálejší je pouze  $\text{PH}_4\text{I}$ .

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 - fosfany

## Komplexotvorné vlastnosti fosfanu

Komplexotvorné vlastnosti vyplývají z přítomnosti volného elektronového páru v molekule  $\text{PH}_3$

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

Zvláště významné jsou v tomto směru organické deriváty  $\text{PR}_3$ .

# Sloučeniny fosforu - fosfidy

**Fosfidy** binární sloučeniny fosforu s kovy

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

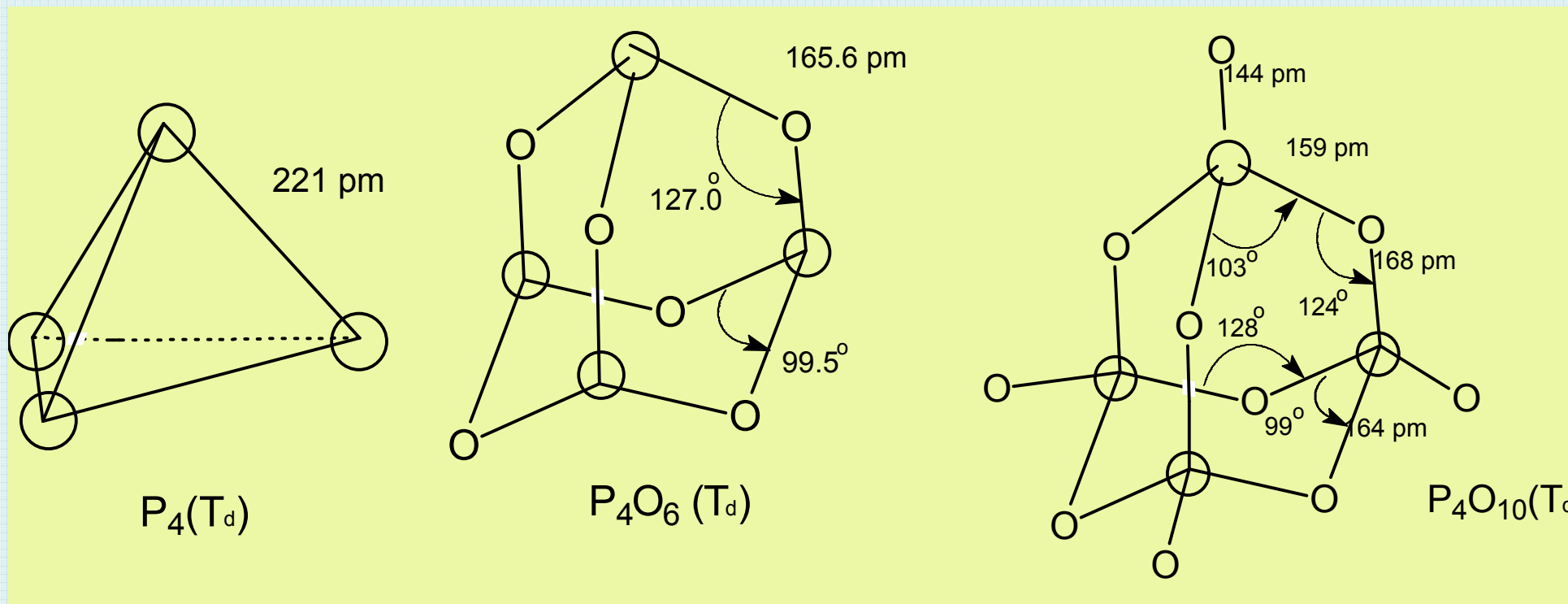
Vedle silně elektropozitivních prvků, tvořících snadno se hydrolyzující látky (např.  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{AlP}$  aj.).

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

Řada z nich má použití v elektrotechnice ( $\text{GaP}$ ).

# Sloučeniny fosforu – oxidy

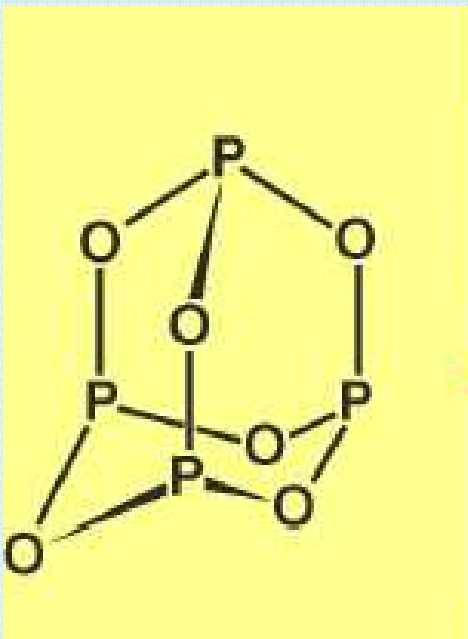
## Stereochemie fosforu a jeho oxidů



Adamantanoidní struktury

# 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  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  se odděluje frakční sublimací.

I když  $\text{P}_4\text{O}_6$  nelze připravit dehydratací kyseliny fosforité, považujeme ho za její anhydrid.



## Reakce $\text{P}_4\text{O}_6$



# Sloučeniny fosforu – oxid fosforečný

## Oxid fosforečný



Má rovněž  
adamantanoidní  
strukturu

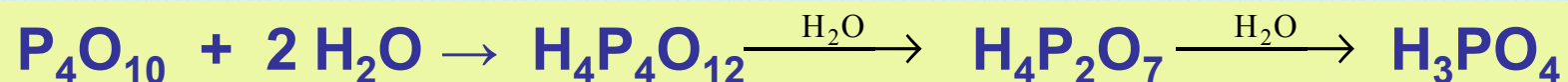
Bílá látka, která se vyskytuje v několika modifikacích.

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:

$\text{P}_4\text{O}_{10}$  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  $\text{RCONH}_2$  – vznikají nitrily.

Používá se k přípravě termické  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a jako sušicí prostředek do exsikátorů.

# Sloučeniny fosforu – “oxid fosforičitý”

**Oxid fosforičitý**  $(\text{PO}_2)_n$  vzniká zahříváním  $\text{P}_4\text{O}_6$  v zatavené evakuované trubici disproporcionační reakcí



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



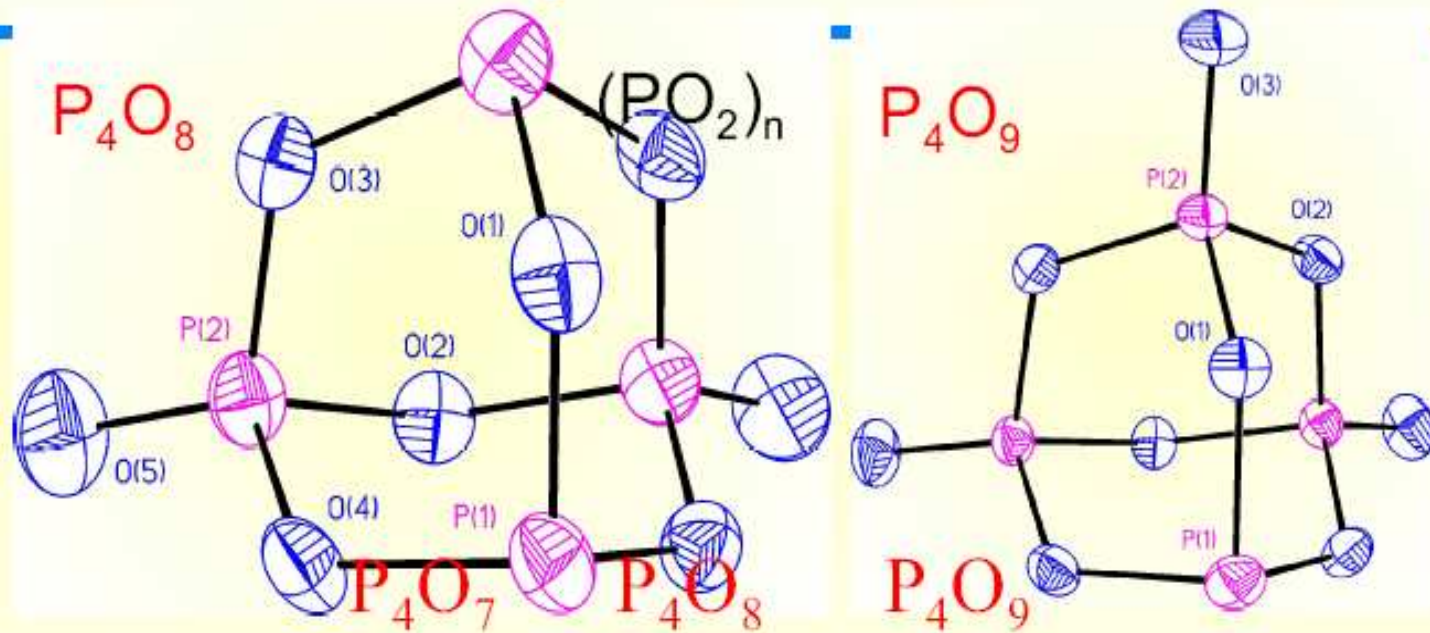
obsahuje  $\text{P}^{\text{III}}$  a  $\text{P}^{\text{V}}$  v různém zastoupení

Hydrolyza „směsných“ oxidů poskytuje směs  $\text{H}_3\text{PO}_3$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , např.



# Sloučeniny fosforu – směsné oxidy

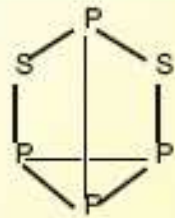
## Oxidy fosforu $P^{III}/P^V$



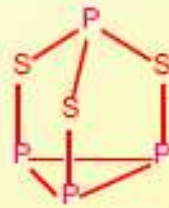


# Sloučeniny fosforu – sulfidy

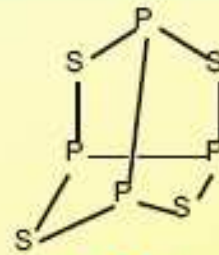
## Sulfidy a oxid-sulfidy fosforu



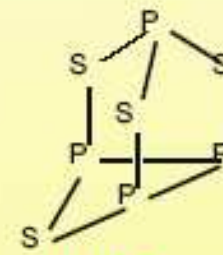
$P_4S_2$



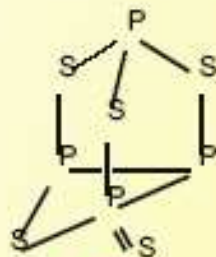
$P_4S_3$



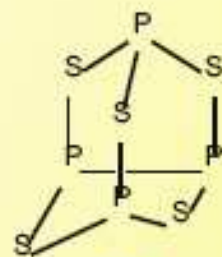
$\alpha - P_4S_4$



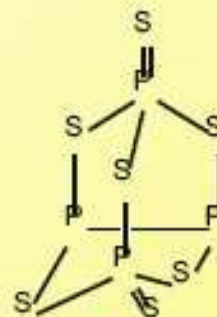
$\beta - P_4S_4$



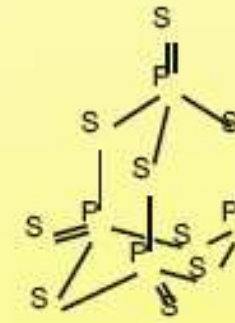
$\alpha - P_4S_5$



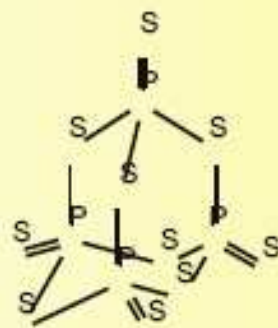
$\beta - P_4S_5$



$P_4S_7$



$P_4S_9$



$P_4S_{10}$



$P_4O_6S_4$

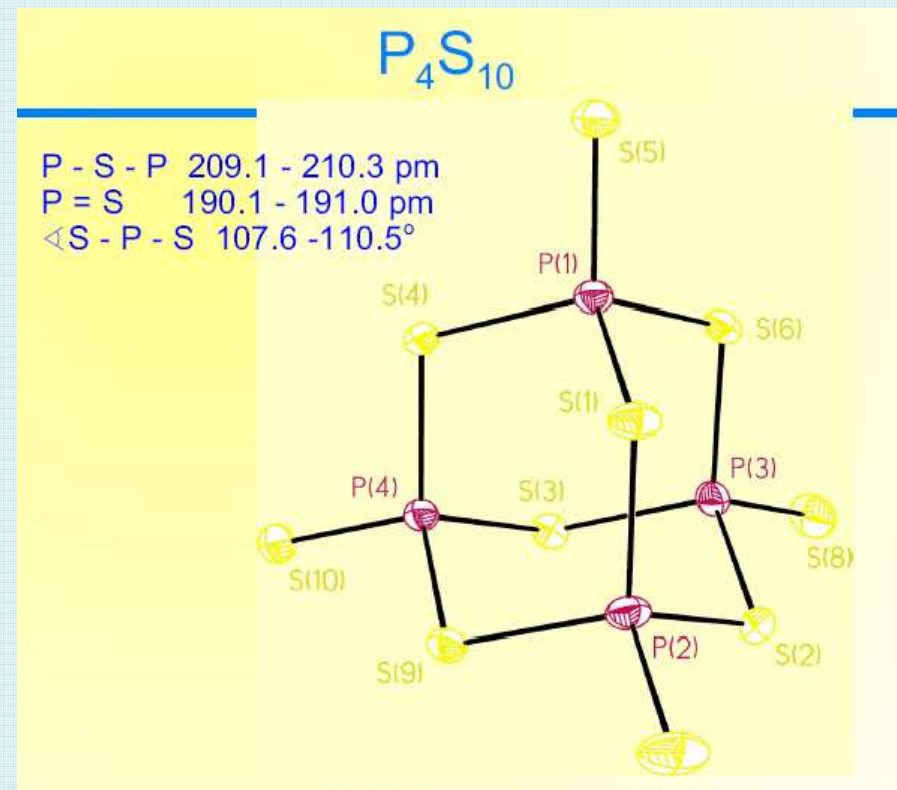
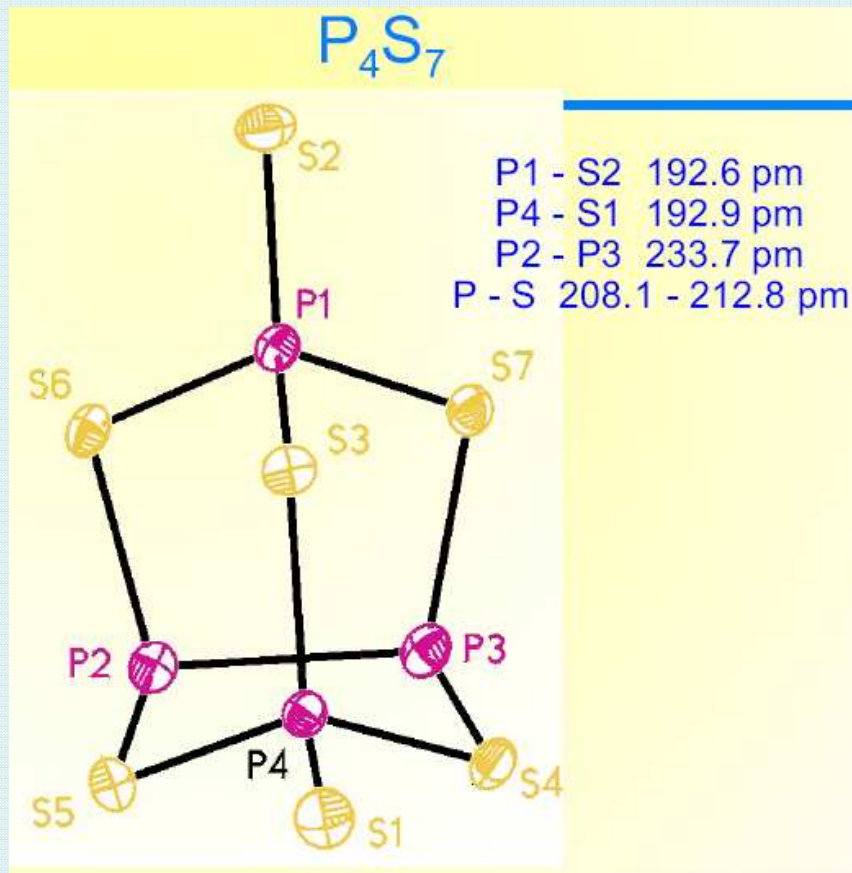


$P_4O_4S_6$



# Sloučeniny fosforu – sulfidy

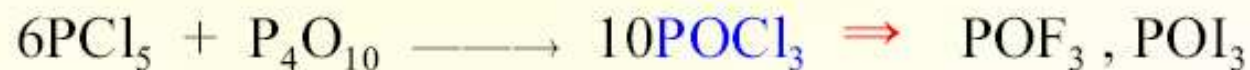
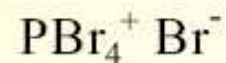
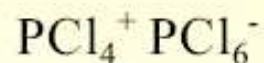
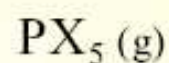
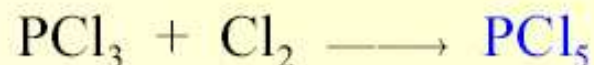
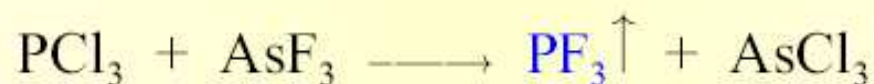
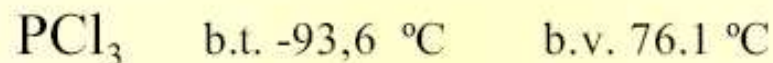
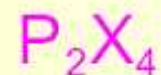
## Nejběžnější sulfidy fosforu



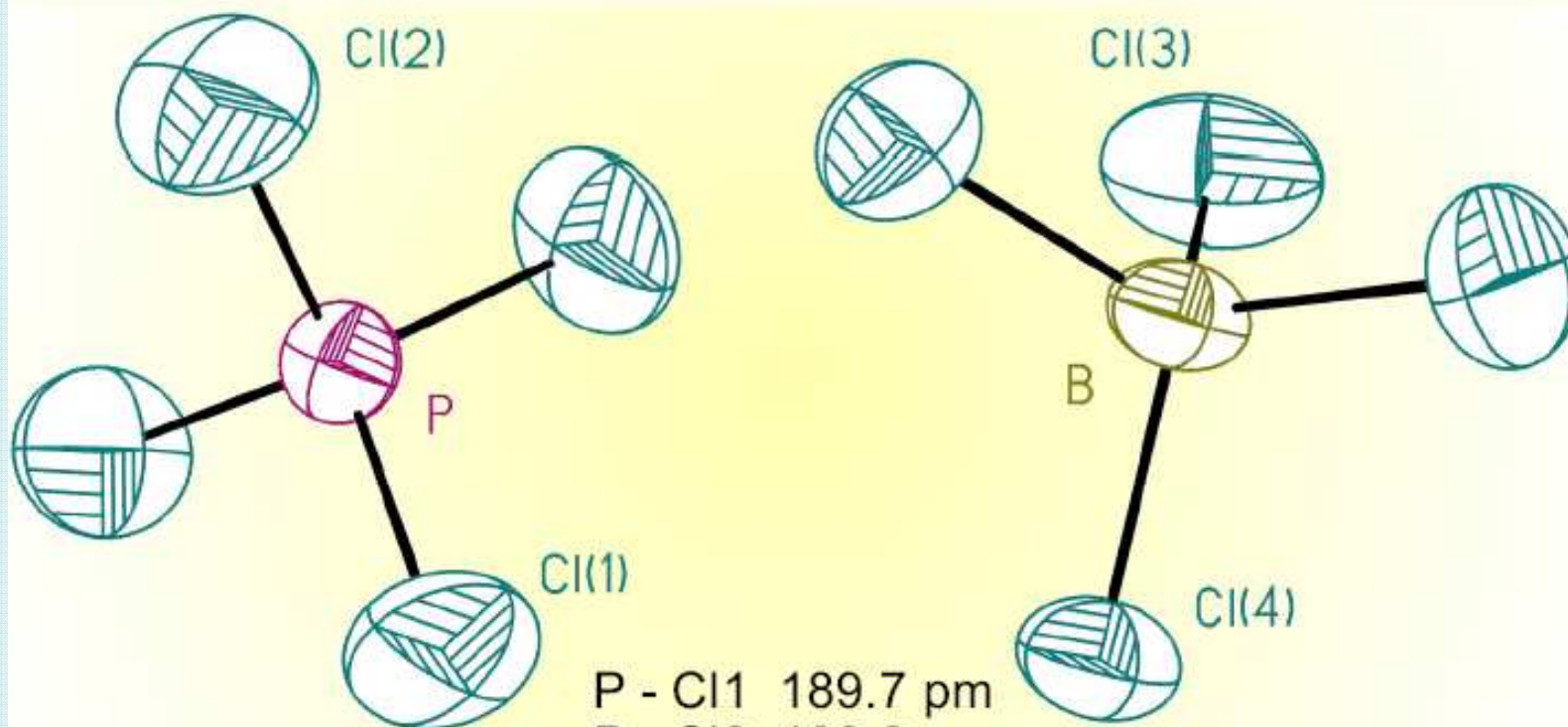
Mají adamantanoidní strukturu

# Sloučeniny fosforu – halogenidy

## Halogenidy fosforu



# Sloučeniny fosforu – halogenidy



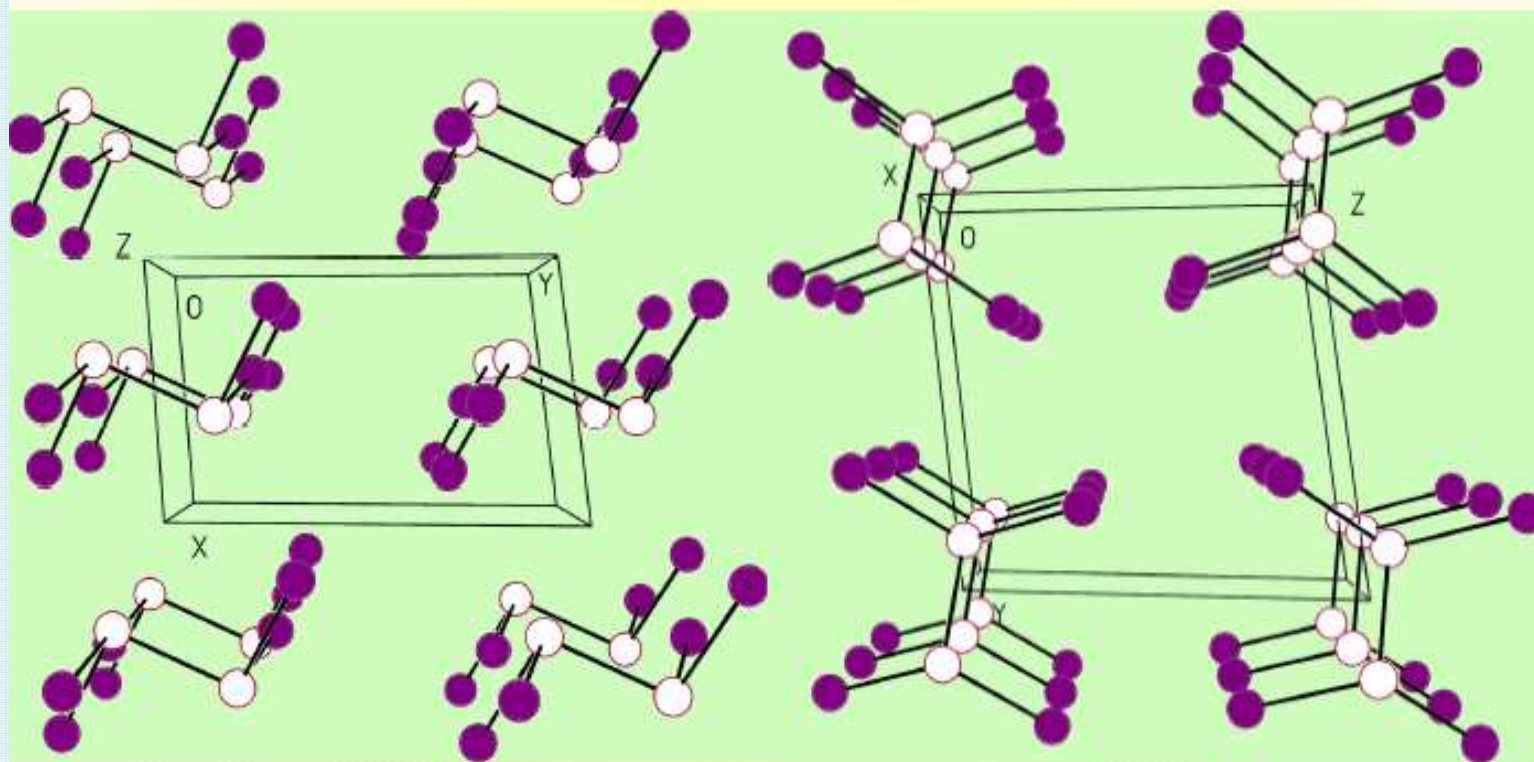
P - Cl1 189.7 pm  
P - Cl2 190.2 pm  
B - Cl3 184.0 pm  
B - Cl4 182.8 pm

< Cl - P - Cl 107.5 - 111.2°

< Cl - B - Cl 108.4 - 110.7°

# Sloučeniny fosforu – halogenidy

## Tetraiododifosfan $P_2I_4$



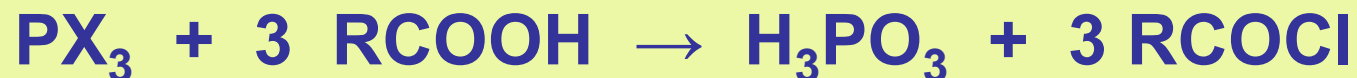
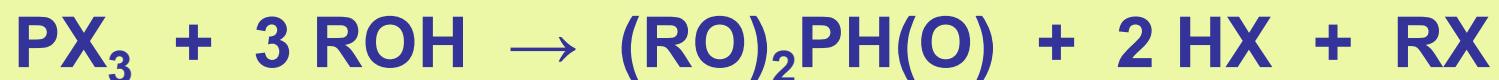


# Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforité

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

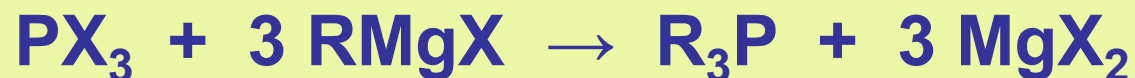
Mezi nejcharakterističtější reakce, v praxi často využívané, patří **reakce solvolytické, substituční a redoxreakce.**

**Příklady solvolytických reakcí :**

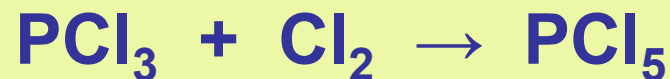
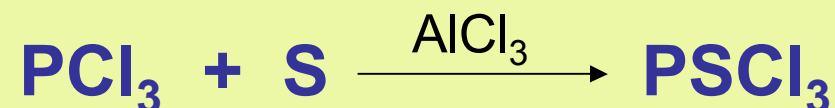


# Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforité

**Příklady substitučních reakcí:**



**Příklady redoxreakcí:**



# Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforečné

se získávají oxidací halogenidů fosforitých halogenem:



příp. fluorací :



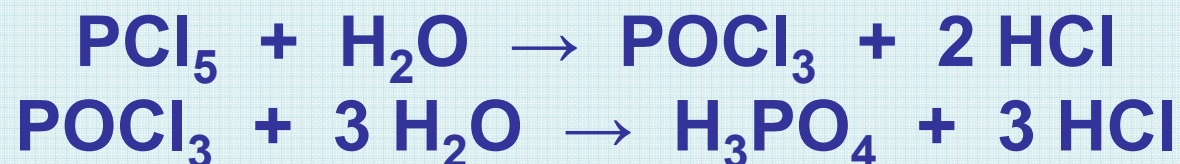
v roztocích je  $\text{PCl}_5$  iontovou sloučeninou  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ ,  
 $\text{PBr}_5$  (a pravděpodobně i  $\text{PI}_5$ ) pak  $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$ .

$\text{PF}_5$  jeví snahu přecházet reakcí s fluoridy na komplexní hexafluorofosforečnany (hybridní stav fosforu je  $\text{sp}^3\text{d}^2$ ):

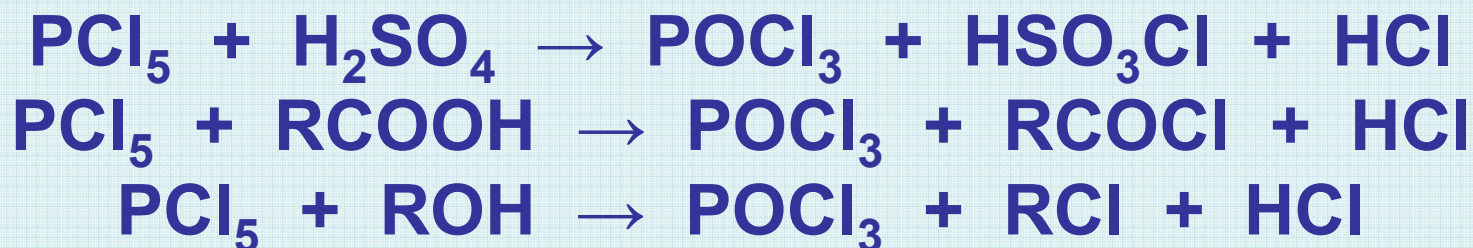


# Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforečné

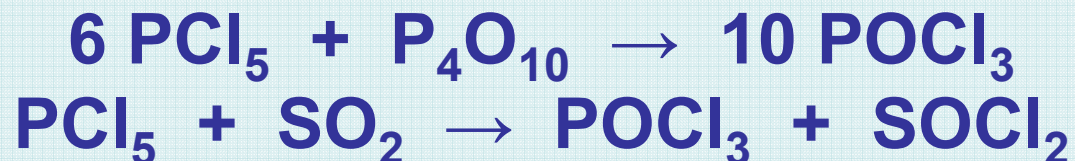
Důležité jsou solvolytické reakce těchto látek. S vodou se hydrolyzují stupňovitě:



S hydroxylovými sloučeninami dochází k chloračním reakcím :



Podobně reagují i s některými oxidy :





# Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforu

## $\text{POX}_3$ (halogen-oxidy fosforečné)

- odvozujeme od kyseliny fosforečné substitucí všech -OH skupin halogenem
- známe i dosti stabilní částečně fluorem substituované kyseliny, např.  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  nebo  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ).
- mají tetraedrickou stavbu, vazba P-O je zřetelně kratší díky  $\pi_{pd}$  interakci.
- fyzikální vlastnosti odpovídají molekulárním hmotnostem  
     $\text{POF}_3$  je plyn,  
     $\text{POCl}_3$  kapalina,  
     $\text{POBr}_3$  pak krystalická látka),  
    známe i směsné halogenidy  $\text{POX}_2\text{Y}$ .

# Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforu

Praktický význam má  $\text{POCl}_3$ . Připravuje se reakcemi:



- Vazba P-Cl je vysoce reaktivní (hydrolyza, solvolýza, substituce)  
⇒ je  $\text{POCl}_3$  používán jako chlorační činidlo místo  $\text{PCl}_5$ ,
- Je výchozí surovinou pro řadu organofosforových sloučenin, jejichž praktické využití (insekticidy, změkčovadla, povrchově aktivní látky aj.) je obrovské.
- $\text{POCl}_3$  může sloužit i jako polární aprotické rozpouštědlo !

# Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

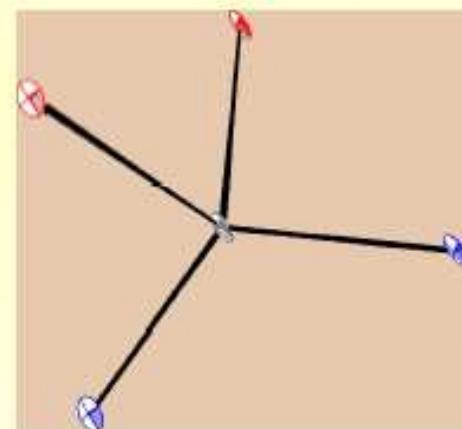
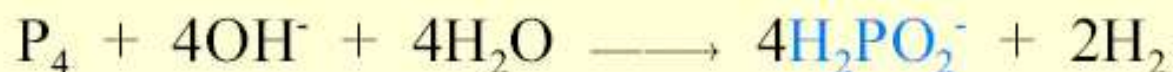
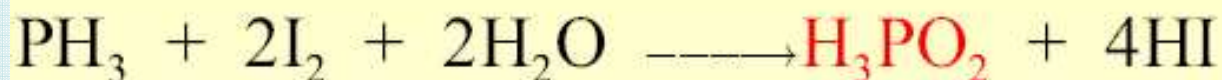
Stavba oxokyselin fosforu a jejich vlastnosti se řídí několika pravidly :

- 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).

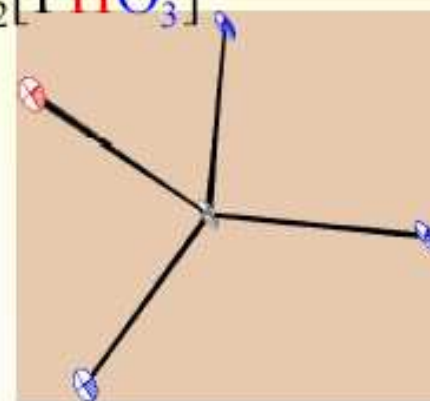
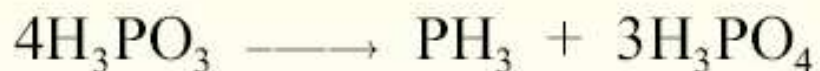
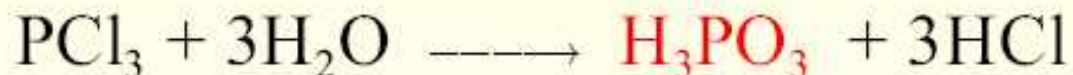
# Oxokyseliny fosforu

Kyselina fosforná  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (dihydrido-dioxo-fosforečná)  $\text{H}[\text{P}^{\text{V}}\text{H}_2\text{O}_2]$

$$\text{p}K_{\text{a}} = 1.1$$

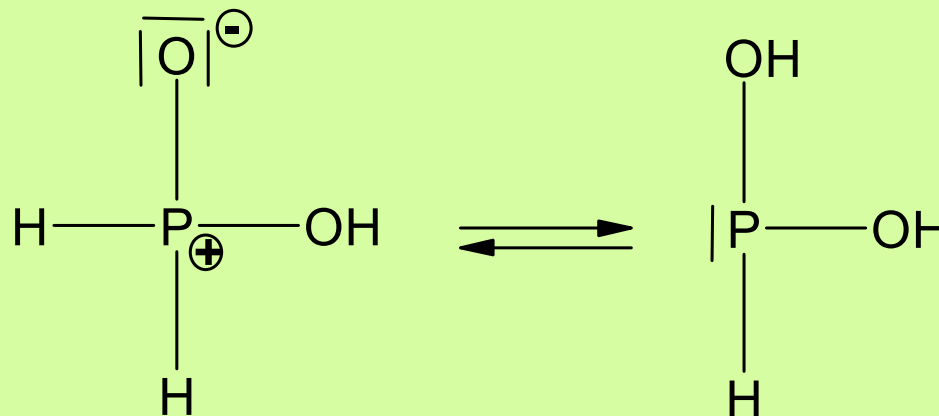


Kyselina fosforitá (hydrido-trioxo-fosforečná)  $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$



# Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

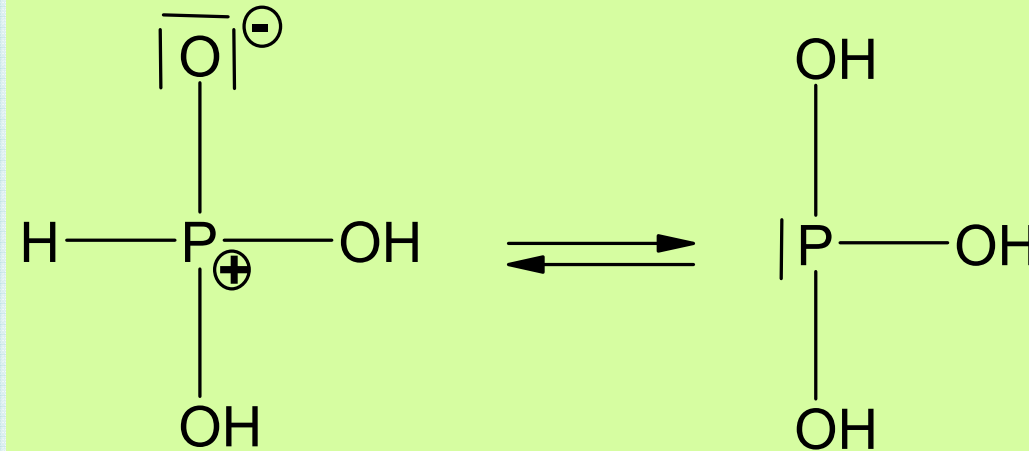
## Kyselina fosforná



- Kyselina fosforná je bílá krystalická látka, na vzduchu rozplývavá.
- Je středně silnou jednosytnou kyselinou ( $K_a = 8,5 \cdot 10^{-2}$ ).
- Stereochemie aniontu  $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$  je tetraedrická.
- Praktické upotřebení mají fosforan sodný a nikelnatý, používané při bezproudovém poniklování.

# Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

## Kyselina fosforitá

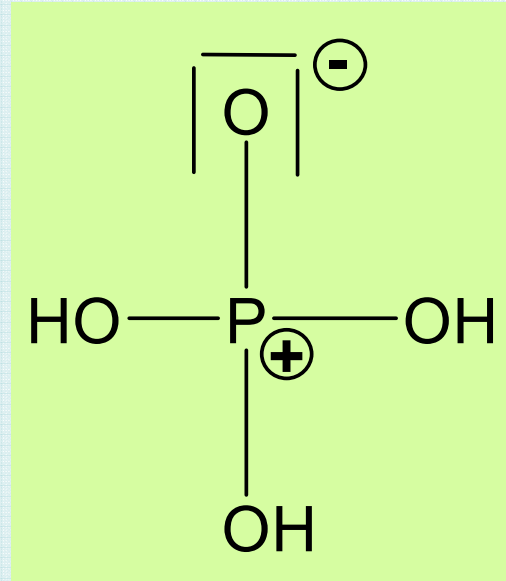


- Kyselina fosforitá je středně silnou kyselinou ( $K_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$ ) a tvoří dvě řady solí.
- Dobře rozpustné hydrogenfosforitany  $M^I H[HPO_3]$  a fosforitany  $M_2[HPO_3]$ .
- Fosforitany alkalických kovů jsou rozpustné, fosforitany dvojmocných kovů jsou většinou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



# Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

**Kyselina trihydrogenfosforečná  
(orthofosforečná)**



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

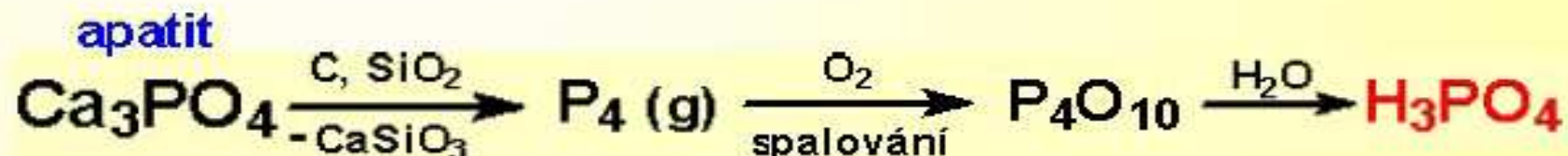
Lze ji získat oxidací fosforu, kyseliny fosforečné nebo fosforité konc. kyselinou dusičnou, hydrolýzou halogenidů i oxidohalogenidů fosforečných aj.

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.

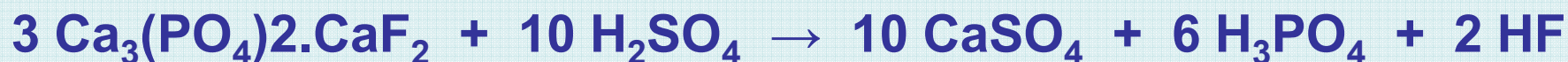
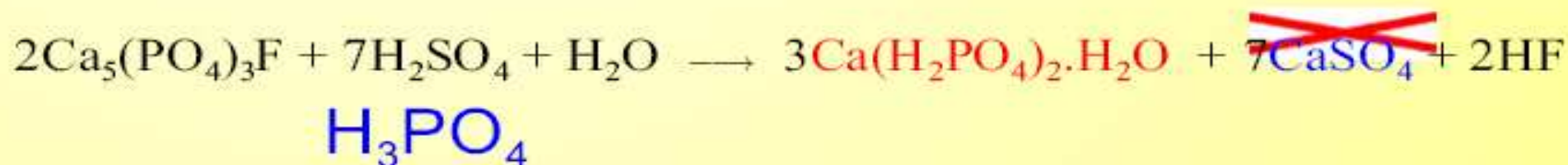
# Kyselina trihydrogenfosforečná

## Výroba:



“termická” kyselina fosforečná

## Superfosfát:



“extrakční” kyselina fosforečná



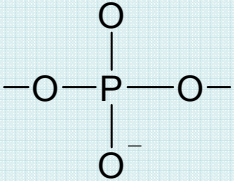
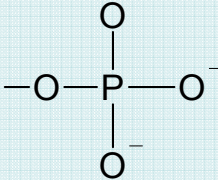
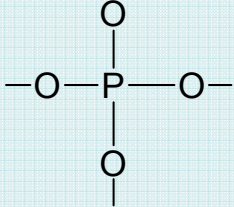
# Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** 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** [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> reagují ve vodných roztocích slabě kysele, jsou vesměs rozpustné.
- **Hydrogenfosforečnany** [HPO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> reagují slabě zásaditě, rozpustné jsou pouze soli alkalických kovů.
- Rozpustné **fosforečnany** [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> alkalické, např. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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

<b>středové</b>	
<b>koncové</b>	
<b>síťové</b>	

# Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

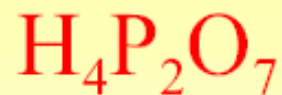
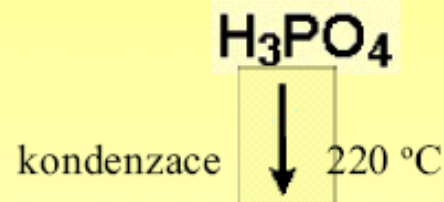
## Vznik isopolykyselin

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

# Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

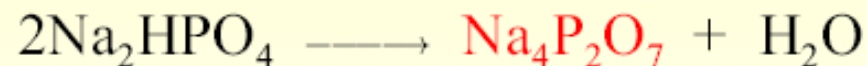
## Kondenzace kyseliny trihydrogenfosforečné

### Kyselina tetrahydrogendifosforečná



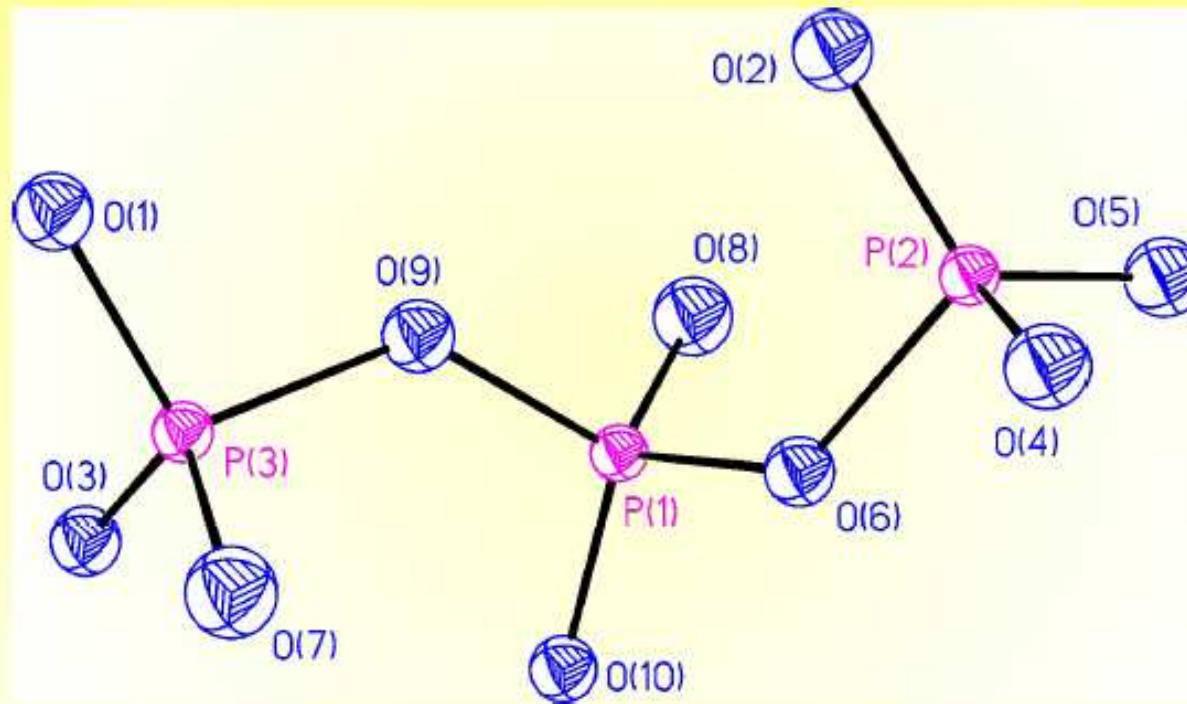
b.t. 61 °C

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



# Sloučeniny fosforu – fosforečnany

## Anion *katena-trifosforečnanový*

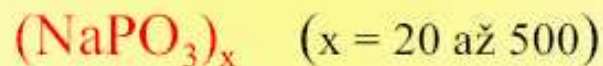
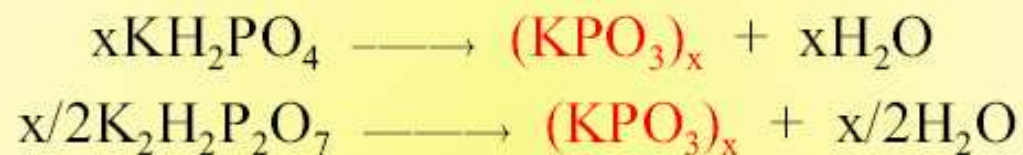


O6 - P1,P2 158.6, 162.9 pm  
O9 - P1,P3 160.0, 162.6 pm  
P = O 148.8 - 153.2 pm

# Kyselina metafosforečná

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

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

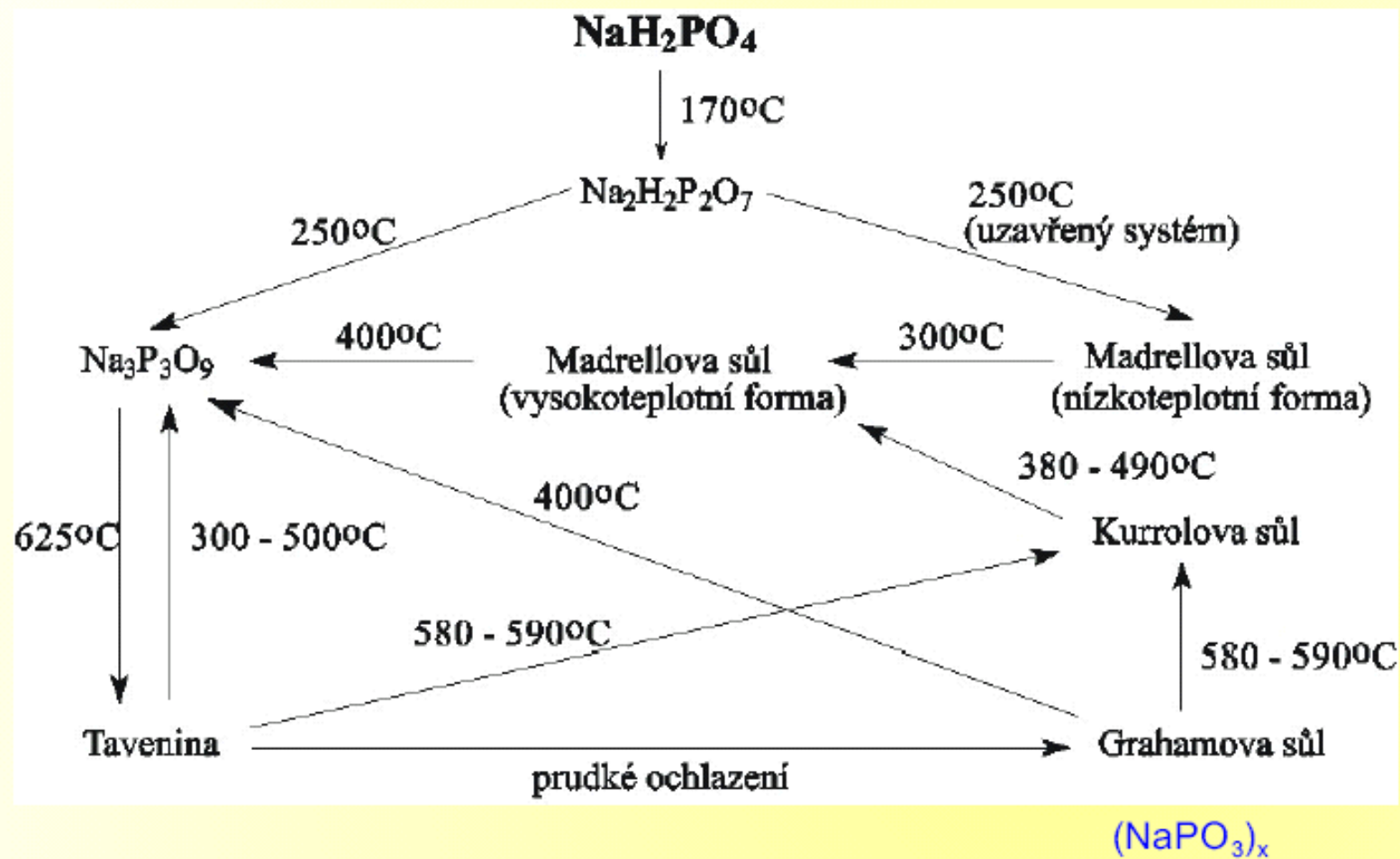


Soli cyklických kyselin polymetafosforečných  $(\text{HPO}_3)_n$  ( $n = 3, 4, \dots, 8$ )



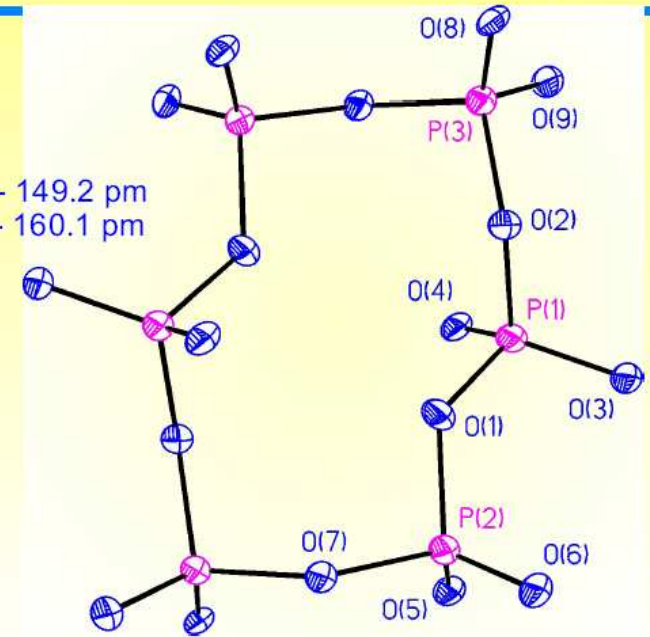


# Metafosforečnany



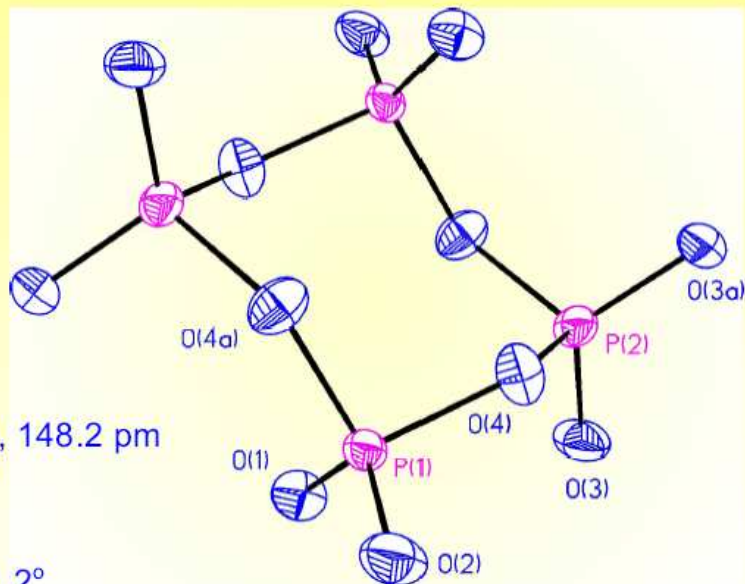
## Anion *cyklo*-hexaforečnanový

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



## Anion *cyklo*-tetraforečnanový

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

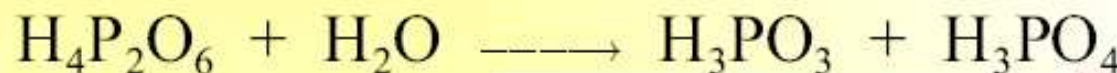
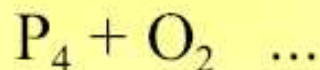
## Použití kyseliny fosforečné a fosforečnanů:

- **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.

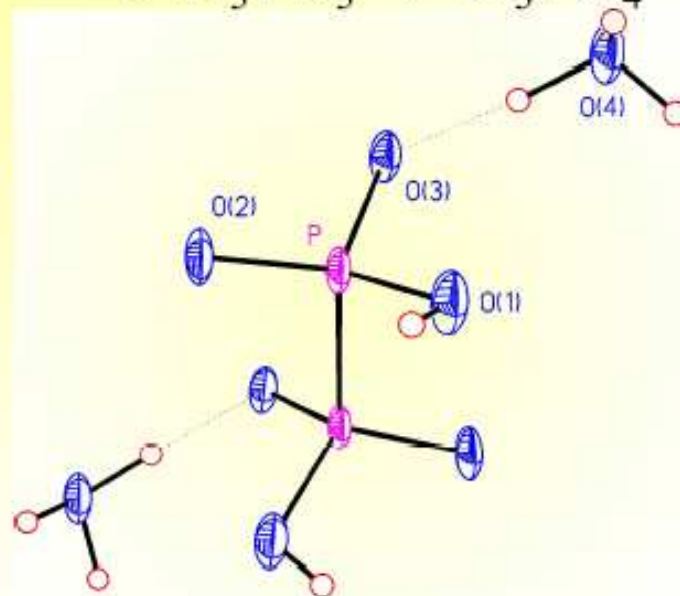
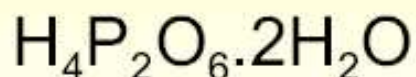
# Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu s vazbou P-P

## 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 !)

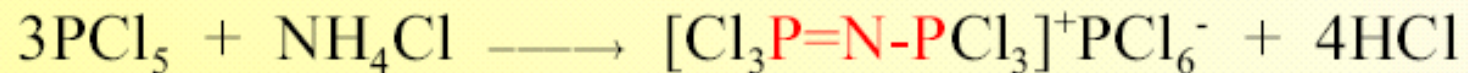
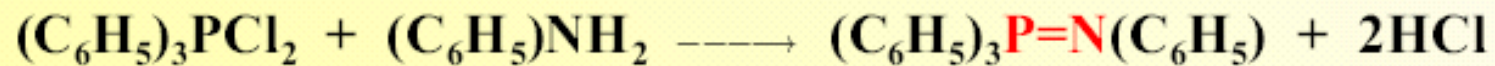
# Sloučeniny fosforu s dusíkem

## Fosfazeny

---



Lineární:



Cyklické:

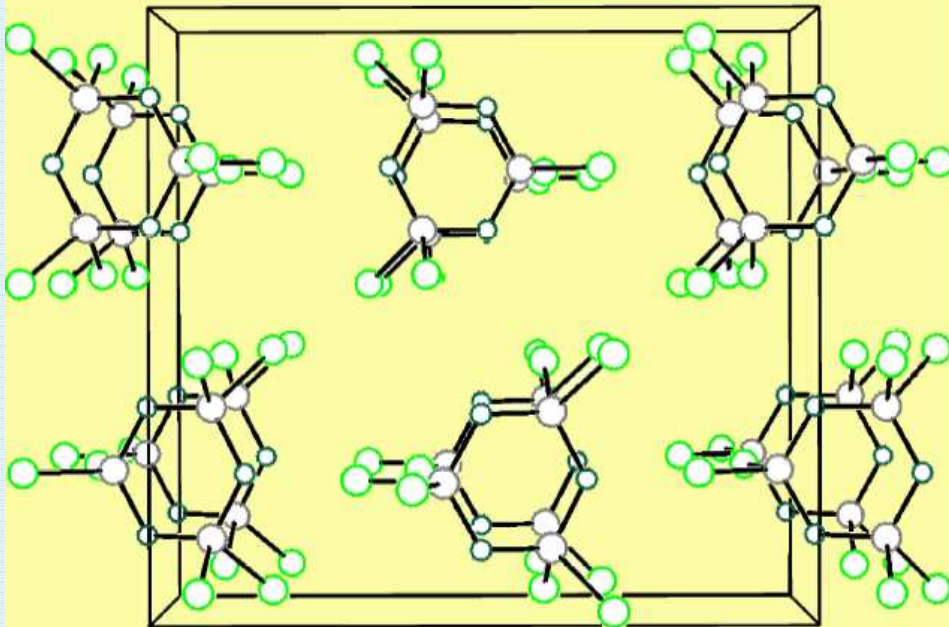




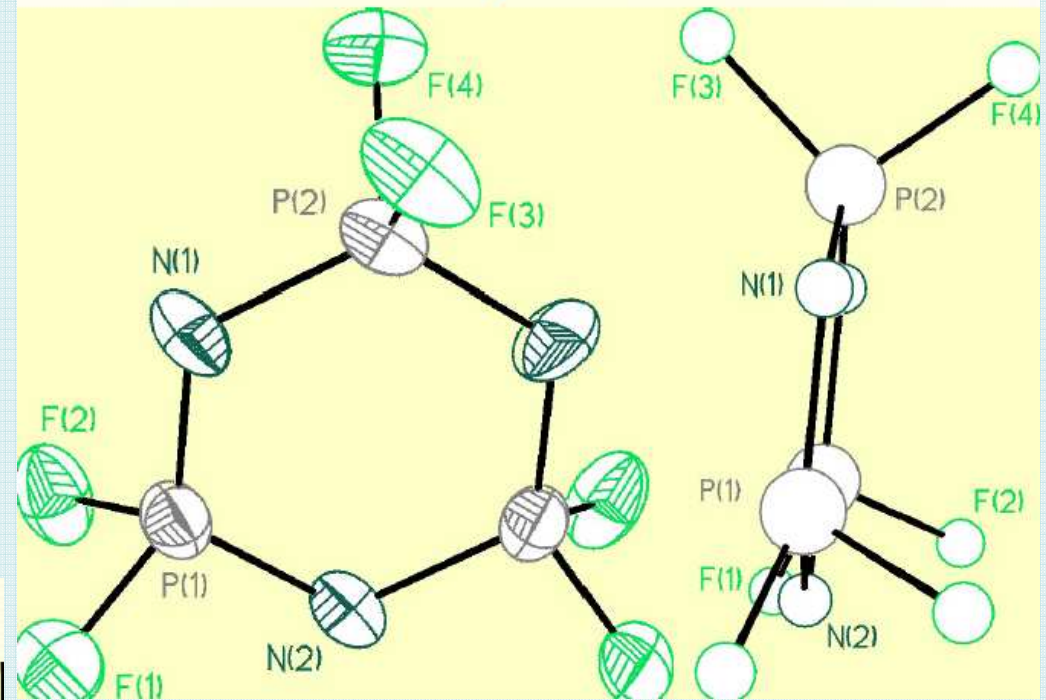
# Sloučeniny fosforu s dusíkem

## Cyklofosfazeny

### Hexachloro-cyklo-trifosfazen



### Hexafluoro-cyklo-trifosfazen



# Heterocykly

