

Л10. Кислородные кислоты фосфора.

Координационное число (к.ч.) фосфора =4.

Связи: 1) P -O -(H) -σ, ковалентная, полярная.

2) P=O σ, π, ковалентная, полярная

3) P -H σ, ковалентная, неполярная.

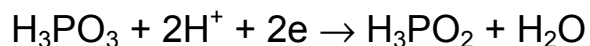
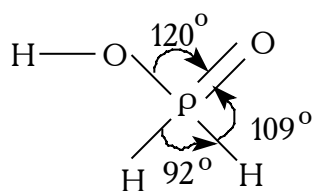
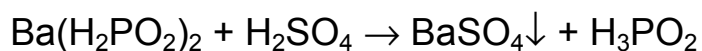
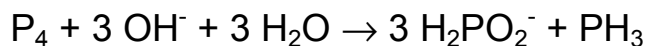
4) P -O - P σ, полярная.

5) P - P σ, ковалентная, неполярная.

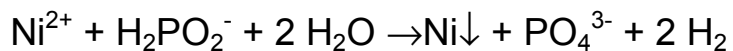
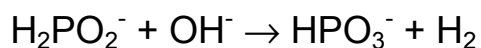
Табл.1. Состав и свойства кислородных кислот.

Состав	основность	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	T _{пл.} , °C
H ₃ PO ₂	1	1,1	-	-	-	26,5
H ₃ PO ₃	2	1,29	6,74	-	-	73 -74
H ₄ P ₂ O ₆	4	2,22	2,82	7,27	10,03	73 (дигид)
H ₃ PO ₄	3	2,15	7,10	12,3	-	42
H ₄ P ₂ O ₇	4	0,85	1,96	6,68	9,38	54

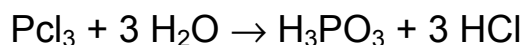
Фосфорноватистая кислота (соли - гипофосфиты).

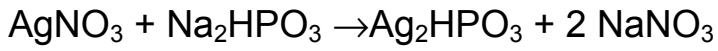
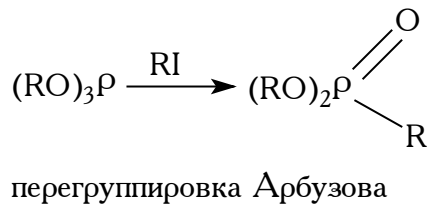
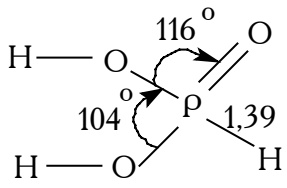


$$E^{\circ} = 0,59 \text{ в}$$

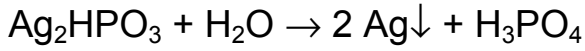


Фосфористая кислота (соли - фосфиты).



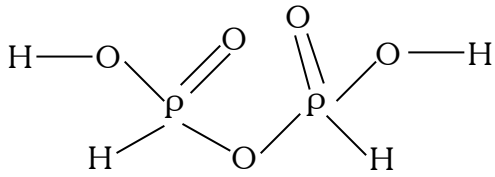


коричневый (?)



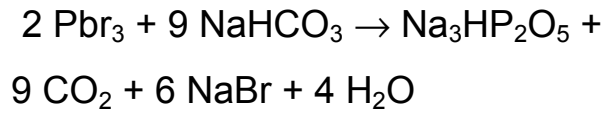
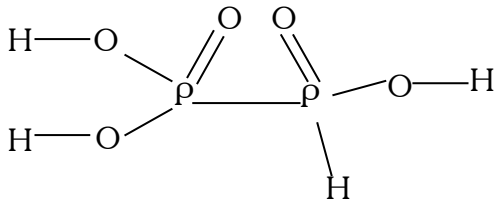
Ва(H₂PO₃)₂ - растворим; ВаHPO₃ - малорастворим

Пирофосфористая кислота (соли - пирофосфиты).

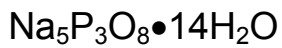


pK₁ = 1,3; pK₂ = 6,7

Дифосфористая кислота : H₄P₂O₅.



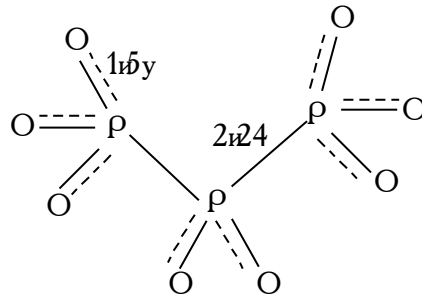
Трифосфористая кислота : H₅P₃O₈.



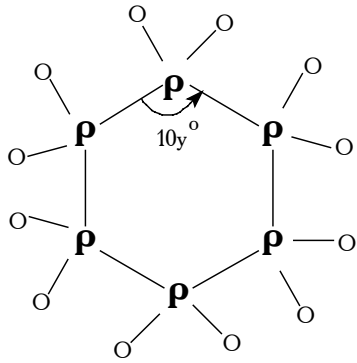
степень окисления фосфора:

2 - +3

1 - +2



Гексафосфористая кислота $H_6P_6O_{12}$.



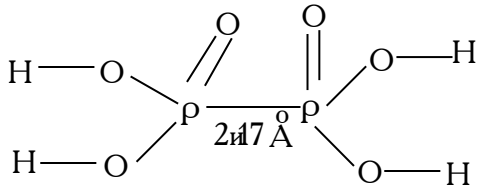
P - P 2,2 Å,

конформация - кресло
(P_6)

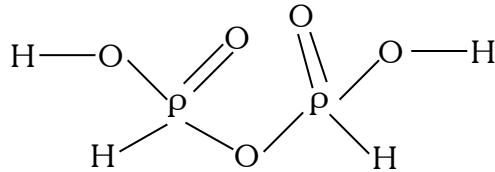
$P_{\text{крас.}}$ + NaClO + NaOH

$Na_6P_6O_{12}$ получение
похоже на синтез
мелитовой кислоты из
графита

Фосфорноватая кислота (изофосфорноватая) : $H_4P_2O_6$.



I

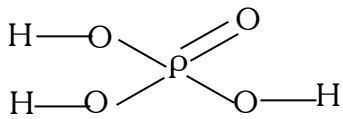


II

I $H_4P_2O_6 \rightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4$ (в водном растворе при pH < 0)

II $H_4P_2O_6 \rightarrow H_4P_2O_5 + H_4P_2O_7$ (в водном растворе)

Ортофосфорная кислота: H_3PO_4 .



$H_2PO_4^-$ - дигидрофосфаты

HPO_4^{2-} - гидрофосфаты

PO_4^{3-} - фосфаты (орто-)

$3 AgNO_3 + 2 Na_2HPO_4 \rightarrow Ag_3PO_4 \downarrow + NaH_2PO_4 + 3 NaNO_3$ (желтый осадок)

$2 Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$ (конденсация гидрофосфатов при нагр.)

$x NaH_2PO_4 \rightarrow (NaPO_3)_x + x H_2O$ (конденсация дигидрофосфатов)

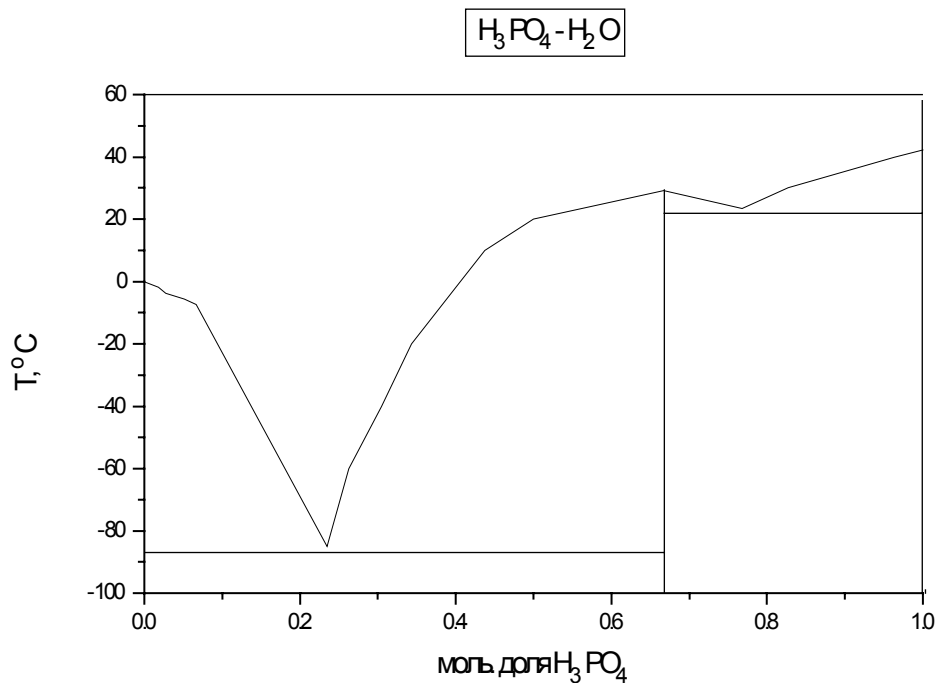
$3 Na_2H_2P_2O_7 + 4 AgNO_3 \rightarrow Ag_4P_2O_7 \downarrow + 2 NaH_3P_2O_7 + 4 NaNO_3$ (белый)

$12 MoO_2^{2+} + H_3PO_4 + 12 H_2O \rightarrow [PMo_{12}O_{40}]^{3-} + 27 H^+$

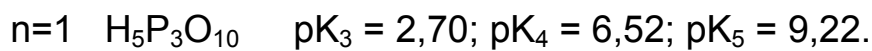
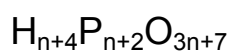
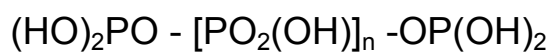
$(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ - желтый осадок - фосфомолибдат аммония

PO_4 - центральный тетраэдр

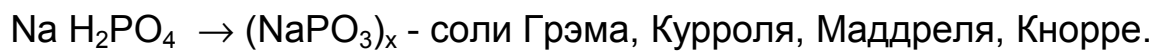
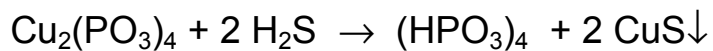
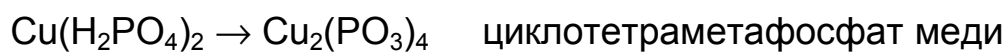
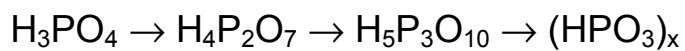
$12 MoO_6 - (4 \times 3)$



Полифосфаты.



$n \rightarrow \infty$ - линейная метафосфорная кислота.



Качественные реакции метафосфатов.

Соль	Метод получения	Свойства
Маддреля	NaH_2PO_4 , 300-400°	крист. нераств. в-во
Кнорре	1. NaH_2PO_4 , 500-600° 2. Соль Грэма 300-400°	растворимое в-во, нет осадков с Ag^+ , Pb^{2+} , осадок с Ca^{2+} .
$(\text{NaPO}_3)_4$	$\text{CuO} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4$, 400°. Обмен с Na_2S .	Белое растворимое в-во, Осаждается с Pb^{2+} , Ca^{2+} . Нет осадка с Ag^+ .
Грэма	NaH_2PO_4 плавление выше 500°, быстрое охлаждение <200°.	Растворимое стеклообразное в-во. Осаждается Ag^+ , Pb^{2+} . Нет осадка с Ca^{2+} .
Курроля	KH_2PO_4 нагревается выше 300°.	Нерастворимое в-во.

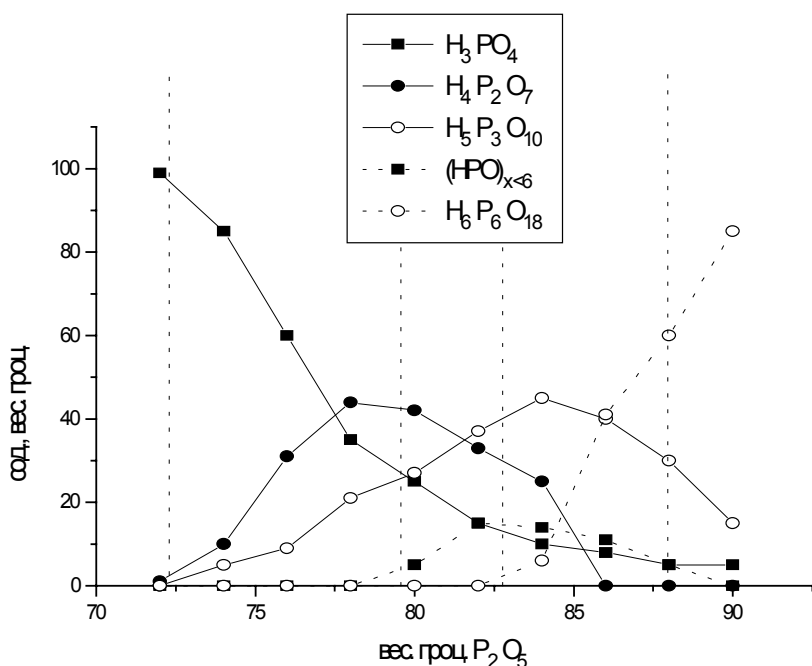


Рис.1. Содержание фосфорных кислот в растворе в зависимости от концентрации P_2O_5 . (Вертикальным пунктиром отмечены составы, соответствующие последовательно H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, HPO_3 .)

Литература.

1. Ф.А.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М. “Мир”, 1968, т.2, стр.175-184.
2. Ф.А.Коттон, Дж. Уилкинсон, “Основы неорганической химии”, М., “Мир”, 1979, стр. 137-145, 334-339, 345-350.

Дополнительная литература.

1. Ф.Уэллс, “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр.566-589, 620-632,.
2. “Руководство по неорганическому синтезу” под ред. Г.Брауэра, М., “Мир”, 1985, т.2, стр. 508-524, 568-587, 623-625, 638-640, 649.