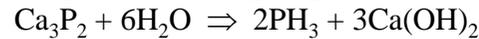


Phosphane (früher Phosphine):

PH₃: äußerst giftiges, farbloses Gas (K_p -88°C), Knoblauchgeruch in H₂O nur wenig (0.3g/l; neutral), in organischen LM besser löslich
Darstellung:

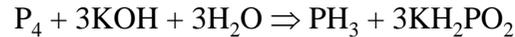
a) Hydrolyse von Metallphosphiden:



b) Pyrolyse von H₃PO₃: $4\text{H}_3\text{PO}_3 \{200^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$

c) Red. von PCl₃ {LiAlH₄ ∨ LiH}: $\text{PCl}_3 + 3\text{LiH} \Rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{LiCl}$

d) Technik: Alkalische Hydrolyse von weißem P₄:



Reaktionen: entzündet sich an der Luft bei 150°C: $+ 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$



Verwendung: PH₃ (und Derivate): sehr wichtige Liganden:

PH₃, PF₃, PCl₃, PR₃ (R = Alkyl, Phenyl, Alkoxy): Abschirmung durch raumerfüllende Gruppen ⇒ Stabilisierung von Metallclustern: R₂Cl₂Re≡ReCl₂R₂, R = PR₃; Os-, Ru-Verbindungen

Phosphor-trihalogenide:

flüchtige, reaktive Verbindungen; pyramidal gebaut

Darstellung: PX₃ (X = Cl, Br, I) aus den Elementen, PF₃ leichter durch $2\text{PCl}_3 + 3\text{CaF}_2 \{ \vee \text{ZnF}_2 \vee \text{AsF}_3 \} \Rightarrow 2\text{PF}_3 + 3\text{CaCl}_2$

PF₃: farb-, geruchloses Gas, sehr giftig (Komplex mit Hämoglobin)

nur langsame Hydrolyse (Gegensatz zu anderen PX₃):



PCl₃: wichtigstes Trichlorid; farblose Flüssigkeit, K_p = 76°C

Darstellung (technisch): $1\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{P} \{ \text{Suspension in PCl}_3 \} \Rightarrow \text{PCl}_3$

Oxidationen: $+ \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{PCl}_5$; $+ \text{O}_2 \vee \text{SO}_3 \Rightarrow \text{POCl}_3$; $+ \text{S}_8 \Rightarrow \text{PSCl}_3$

Substitutionen: $+ \text{NH}_3 \Rightarrow \text{P}(\text{NH}_2)_3$; $+ \text{R}_2\text{NH} \Rightarrow \text{P}(\text{NR}_2)_3$



$+ \text{RMgBr} \Rightarrow \text{PR}_3$: dadurch Ausgangsmaterial für P-organische Verbindungen PR₃, PR_nCl_{3-n}, PR_n(OR)_{3-n}, OP(OPh)₃, SP(OR)₃:

Verwendung: Weichmacher, Flammschutz-, Insektenschutzmittel

Phosphor-pentahalogenide:

PF₅: thermisch stabiles, chemisch reaktives Gas, trigon. Bipyramide:

P-F_{ax} 1.58, P-F_{eq} 1.53, aber in ¹⁹F-NMR nur 1 F - Signal:

Berry (1960): PF₅ war erste Verbindung, die Pseudorotation zeigte

Darstellung: $3\text{PCl}_5 + 5\text{AsF}_3 \Rightarrow 3\text{PF}_5 + 5\text{AsCl}_3$

PCl₅: gelbliche Kristalle, T_{Subl} = 160°C, stereochemisch sehr flexibel

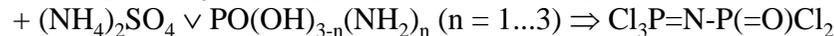
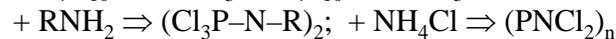
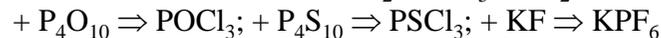
Gasphase: trigonal bipyramidal; Kristall: [PCl₄⁺][PCl₆⁻]

in unpolaren LM (CCl₄, C₆H₆): molekular

in polaren LM (MeNO₂, PhNO₂): [PCl₄⁺][PCl₆⁻] und [PCl₄⁺]Cl⁻

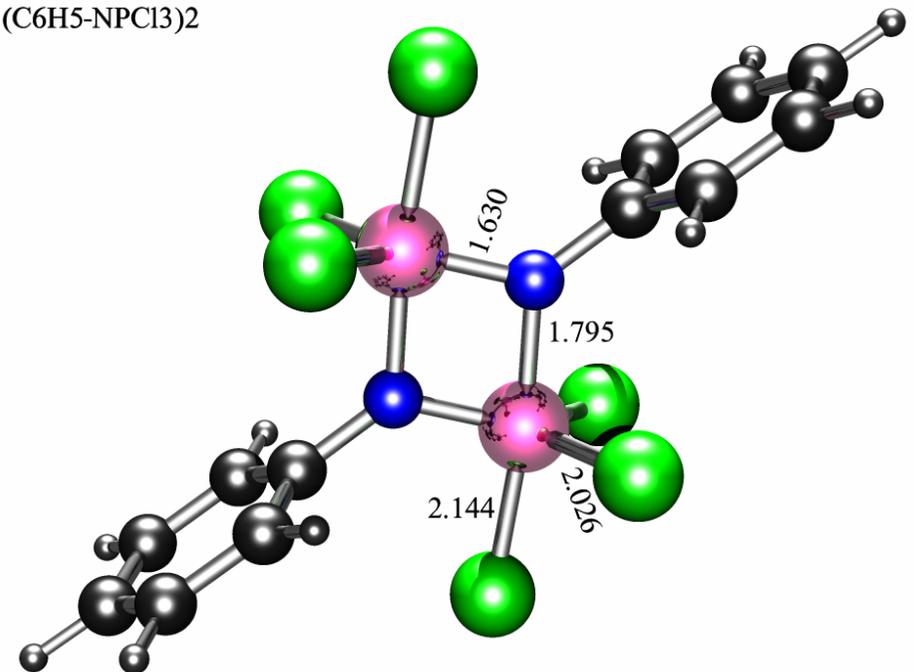
Darstellung (technisch): $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \{ \text{CCl}_4 \} \Rightarrow \text{PCl}_5$

Reaktionen: Hydrolyse, wenig H₂O: $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$
viel H₂O: $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$

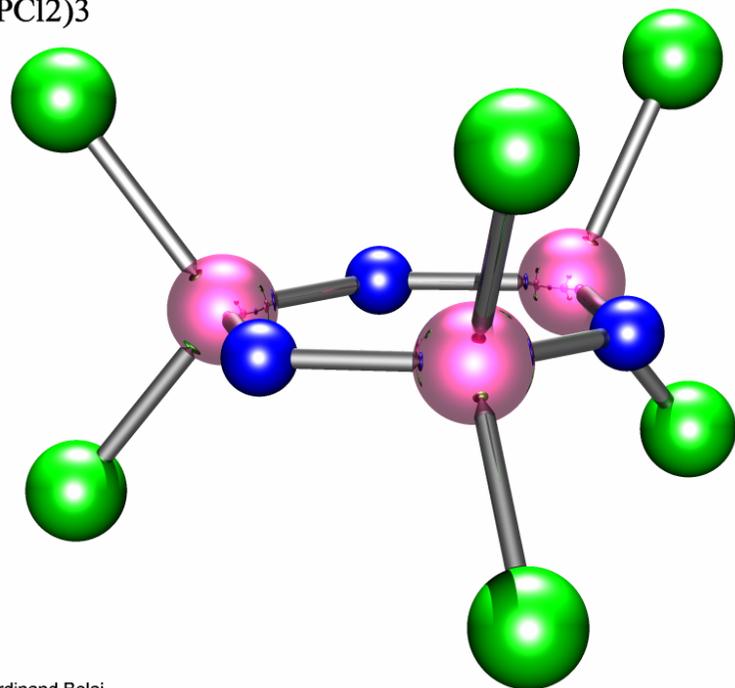


PBr₅: ster. flexibel: $2[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^- (\text{s}) \{0^\circ\text{C}\} \Leftrightarrow 2\text{PBr}_3 (\text{g}) + 2\text{Br}_2 (\text{g})$

(C₆H₅-NPCl₃)₂



(NPCl₂)₃



© Ferdinand Belaj

Phosphoroxid- (bzw. Sulfid-)halogenide:

alle Verbindungen sind tetraedrische Monomere

POF₃, PSF₃: Gase; POCl₃, PSCl₃: flüssig, farblos (K_p 105°C, 125°C)

POBr₃ ... PSI₃: fest [F_p 37 ... 55°C] gelb, gelb; dunkelviolett, rotbraun

Darstellung: P₄O₁₀ + 6PCl₅ ⇒ 10POCl₃ (PSCl₃, POBr₃ analog)

PCl₅ + SO₂ ⇒ POCl₃ + SOCl₂

POF₃: POCl₃ + MF {M=Na, Mg, Zn, Pb, Ag} ⇒ POF₃ + MF ∨ MF₂

POI₃ (erst 1978): POCl₃ + 3LiI ⇒ POI₃ + 3LiCl

PCl₃ + S {AlCl₃} ⇒ PSCl₃

PI₃ + S {CS₂; im Dunkeln} ⇒ PSI₃

Reaktionen: reaktive Verbindungen

mit H₂O: rasche Hydrolyse

mit Lewis-Säuren: Addukte: + AlCl₃ ⇒ Cl₃P=O····AlCl₃

nukleophile Substitution der Cl-Atome:

⇒ POCl_{3-n}(OR)_n, POCl_{3-n}(NR₂)_n: Verwendung als Weichmacher, Flammenschutzmittel, Produktion von Insektenschutzmitteln

© Ferdinand Belaj

6

Phosphoroxide:

P₄O₆: Phosphor(III)oxid

Darstellung:

kontrollierte Oxidation von P₄ in 75% O₂ + 25% N₂ bei 50°C

Reaktionen:

entzündet sich selbst und verbrennt beim Erhitzen an der Luft

Hydrolyse in kaltem H₂O zu H₃PO₃

Struktur:

aus P₃O₃-Sechsringen in Sesselkonformation aufgebaut
(vgl. Urotropin, Adamantan)

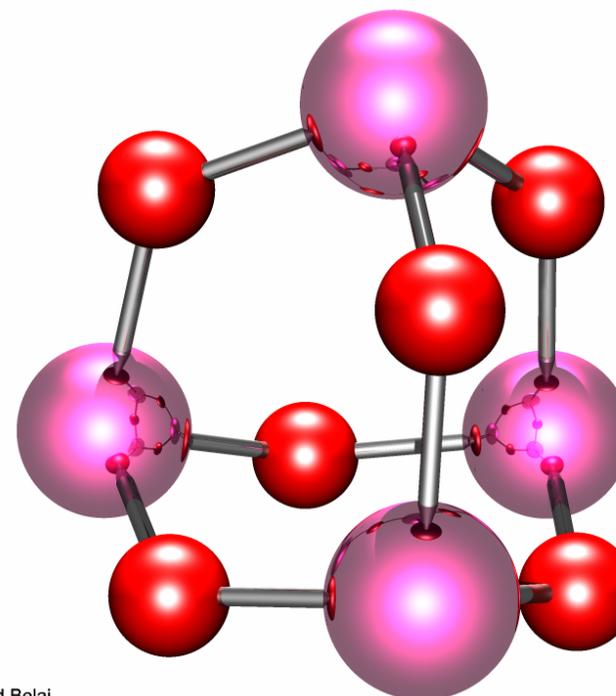
P₄O₇ ... P₄O₁₀:

Struktur: besitzen alle den P₄O₆-Käfig

© Ferdinand Belaj

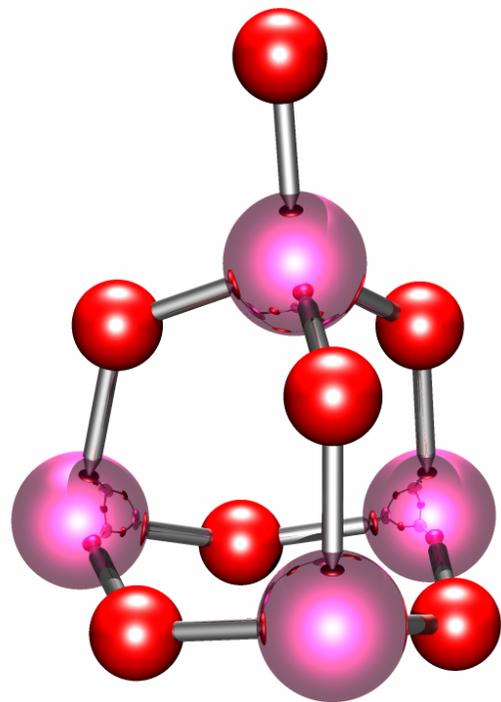
7

P4O6



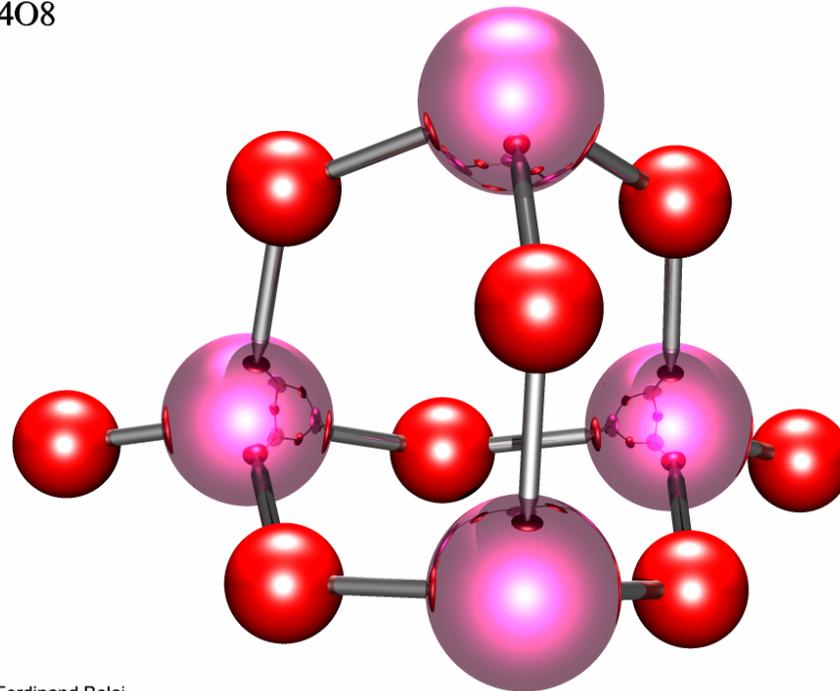
© Ferdinand Belaj

P4O7



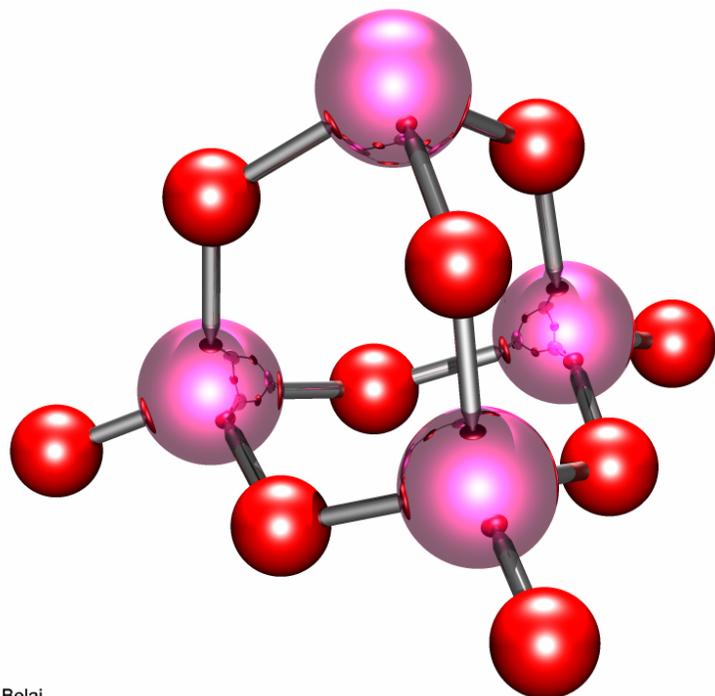
© Ferdinand Belaj

P4O8



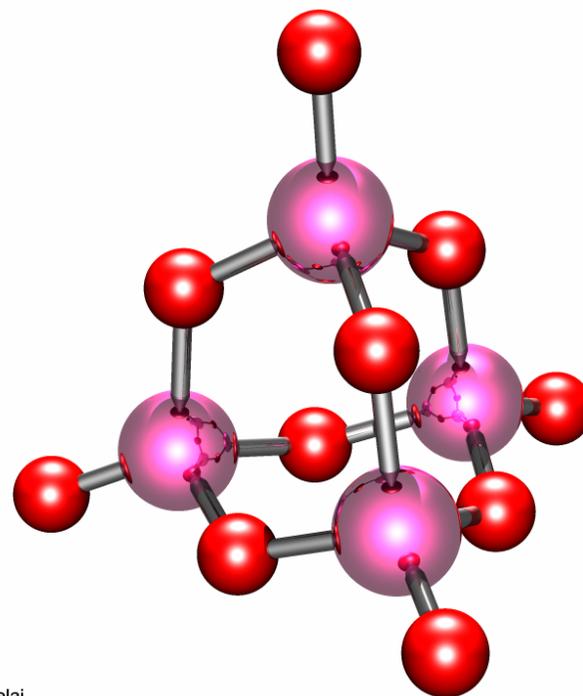
© Ferdinand Belaj

P4O9



© Ferdinand Belaj

P4O10



© Ferdinand Belaj

Phosphoroxide:

P_4O_{10} : Phosphor(V)oxid

Darstellung: Verbrennen von P_4 an der Luft

Struktur: Molekül aus 4 kantenverknüpften PO_4 -Einheiten:

Hexagonale Form (H)

H {400°C, 2h} \Rightarrow Orthorh. I {450°C, 24h} \Rightarrow Orthorh. II:

Schichtpolymere: hart, spröde, weit weniger reaktionsfähig

kein Oxidationsmittel (wie N_2O_5): hohe Affinität des P zu O

Verwendung: eines der wirksamsten H_2O -entziehenden Mittel

($p_{H_2O} = 10^{-6}$ mbar bei 20°C; Wirksamkeit wird durch Kruste der Hydrolyseprodukte beeinträchtigt):

$P_4O_{10} \Rightarrow$ Tetrametaphosphorsäure (HPO_3)₄ \Rightarrow $2H_4P_2O_7 \Rightarrow 4H_3PO_4$

Darstellung von Anhydriden: $+ 2HNO_3 \Rightarrow N_2O_5 + H_2O$

$+ H_2SO_4 \Rightarrow SO_3 + H_2O$; $+ 2HClO_4 \Rightarrow Cl_2O_7 + H_2O$

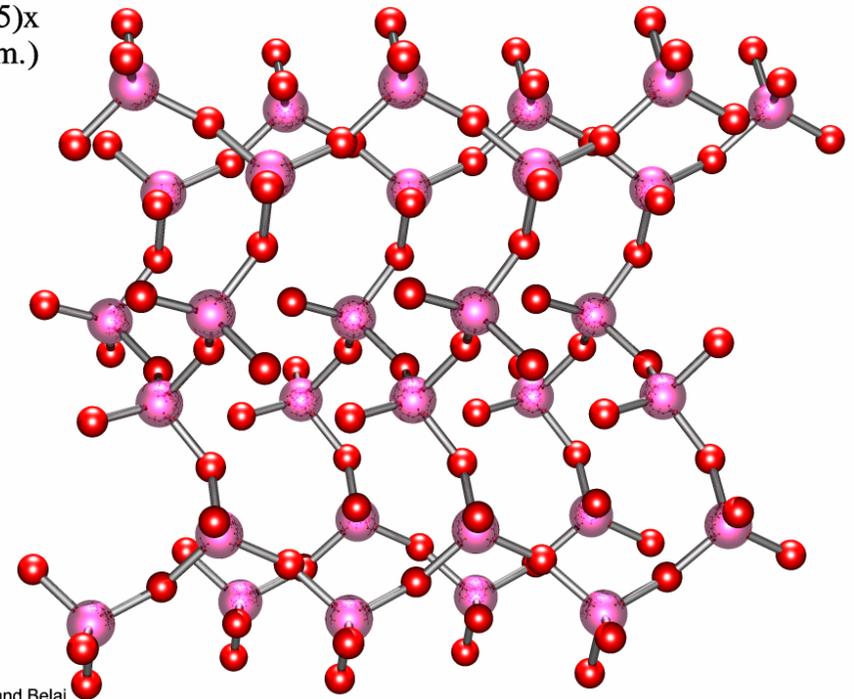
Darstellung von Nitrilen aus Säureamiden:

$+ R-CO-NH_2 \Rightarrow R-C\equiv N + H_2O$

© Ferdinand Belaj

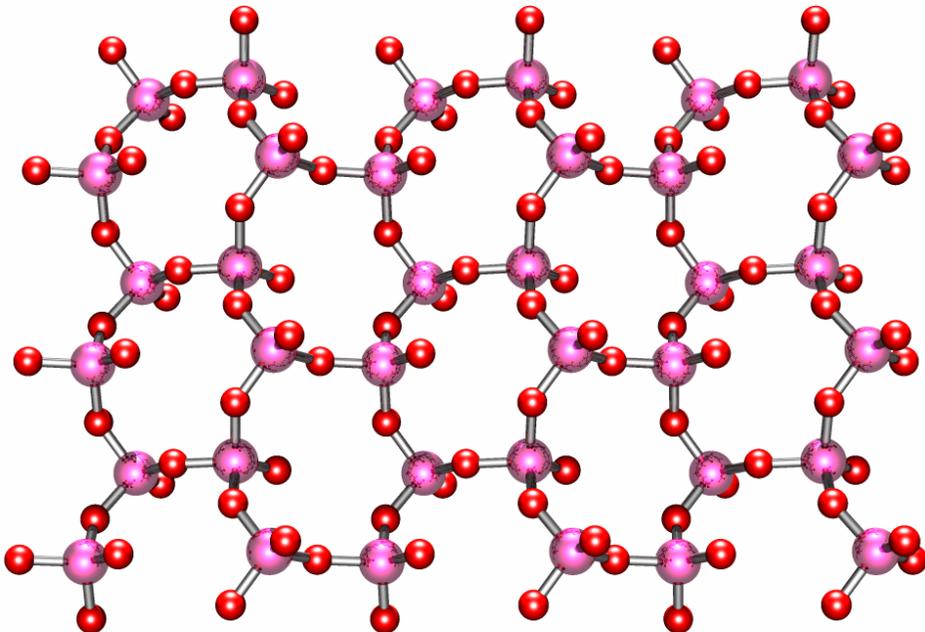
13

(P_2O_5)_x
(3-dim.)



© Ferdinand Belaj

(P_2O_5)_x (2-dim.)



© Ferdinand Belaj

Phosphorsäuren:

Oxosäuren des Phosphors zahlreicher als die anderer Elemente:

enthalten alle $P=O$ und $P-OH$ (H ionisierbar: $\Rightarrow P-O^- + H^+$)

manche enthalten auch $P-H$ (H nicht ionisierbar)

leicht di-, tri-, polymerisierbar über $P-O-P$ - Gruppierungen:

H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$, $H_5P_3O_{10}$, ... : isoliert bis $H_{19}P_{17}O_{52}$

cyclo-Polyphosphorsäuren (Metaphosphorsäuren):

cyclo-Triphosphorsäure (HPO_3)₃

cyclo-Tetraphosphorsäure (HPO_3)₄

Peroxosäuren:

Peroxomonophosphorsäure $(HO)_2P(=O)-OOH$

Peroxodiphosphorsäure $(HO)_2P(=O)-O-O-P(=O)(OH)_2$

niedere Phosphorsäurenoligomere mit $P-P$ - Bindungen (lineare und zyklische Verbindungen)

P meist fünfwertig (wenn P von 4 O-Atomen umgeben; Wertigkeit vermindert sich um 1 pro $P-P$ -, um 2 pro $P-H$ - Gruppe)

© Ferdinand Belaj

16

H₃PO₃ (Phosphorige Säure = Phosphonsäure):

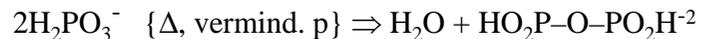
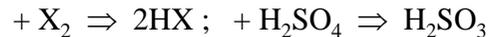
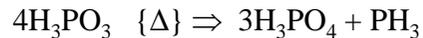
Salze: Phosphite bzw. Phosphonate; P dreiwertig

Struktur: HP(=O)(OH)₂ ⇒ zweibasige Säure (pK_s = 1,3 und 6,7)

reine Säure: farblose Kristalle (F_p = 74°C)

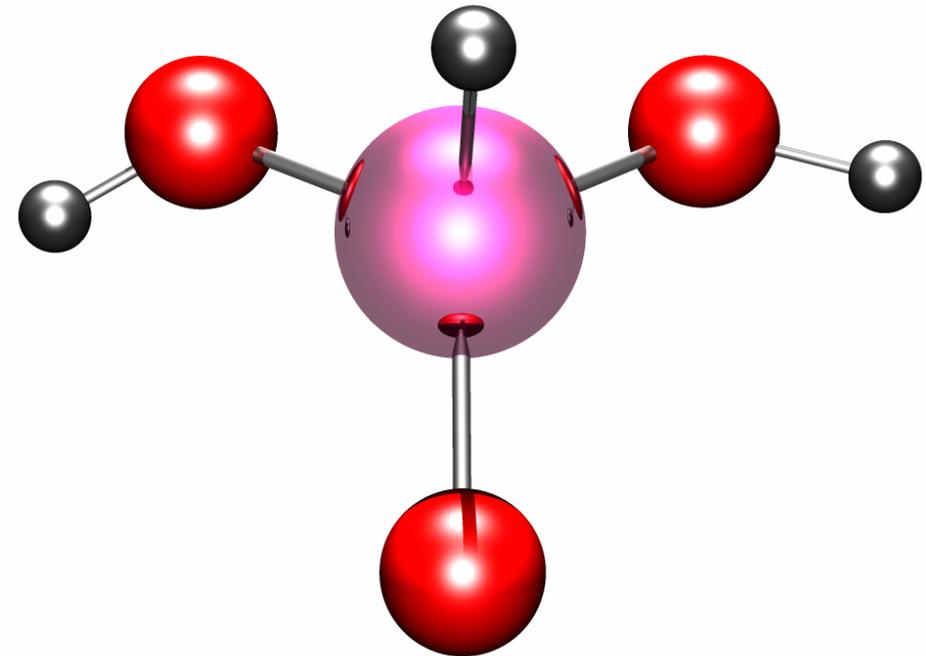
Darstellung: PCl₃ + 3H₂O ⇒ H₃PO₃ + 3HCl

Reaktionen: starkes Reduktionsmittel (Oxidation zu H₃PO₄):



Verwendung: Reduktionsmittel, Reinigungsmittel, Kunststoffstabilisatoren (als Antioxidantien)

H₃P O₃



H₃PO₄ (Ortho)phosphorsäure:

Salze: Phosphate; P fünfwertig

Struktur: O=P(OH)₃ ⇒ dreibasige Säure (pK_s = 2,2, 7,2 und 12,4)

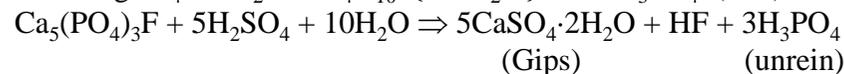
rein kristallin darstellbar (F_p = 42°C)

beim Schmelzen Bildung von Di- (= Pyro-)phosphorsäure:



hochviskose Flüssigkeit: bei 25°C 178cP (H₂SO₄: 25cP, H₂O: 1cP)

Darstellung: P₄ + 5O₂ ⇒ P₄O₁₀ {+ 6H₂O} ⇒ 4H₃PO₄ (rein)



Verwendung: H₃PO₄ (unrein): Dünger [(NH₄)₂HPO₄, Ca(H₂PO₄)₂]

H₃PO₄ (rein): Lebensmittelzusatz: Cola (0,5‰ H₃PO₄)

Zahnpasta (≈ 50% CaHPO₄·2H₂O als Schleifmittel)

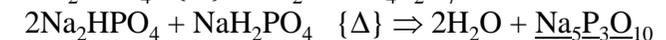
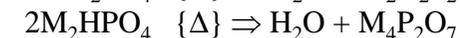
Ca₅(PO₄)₃OH verbessert Streufähigkeit (1-2% in Salz, Zucker)

Waschmittel, Weichmacher, Wasserenthärter

Metallüberzüge, Reinigen und Polieren von Metallen

Lineare Polyphosphate:

Darstellung: 2MH₂PO₄ {Δ} ⇒ H₂O + M₂H₂P₂O₇



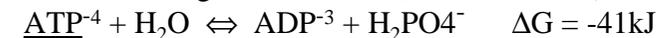
Verwendung: Na₄P₂O₇: bildet mit Ca⁺² Gele: Instant-Puddingpulver,

früher auch als Wasserenthärter (Chelatbildung mit Ca⁺², Mg⁺²)

jetzt Na₅P₃O₁₀ als Wasserenthärter (Problem der Überdüngung)

Ca₂P₂O₇: Zahnpastazusatz (als Schleifmittel, ⊠ mit SnF₂)

essentiell für biologische Prozesse [AdenosinTri- (bzw. Di-)Phosphat]:



lineare Metaphosphate MPO₃: langkettig, unverzweigt:

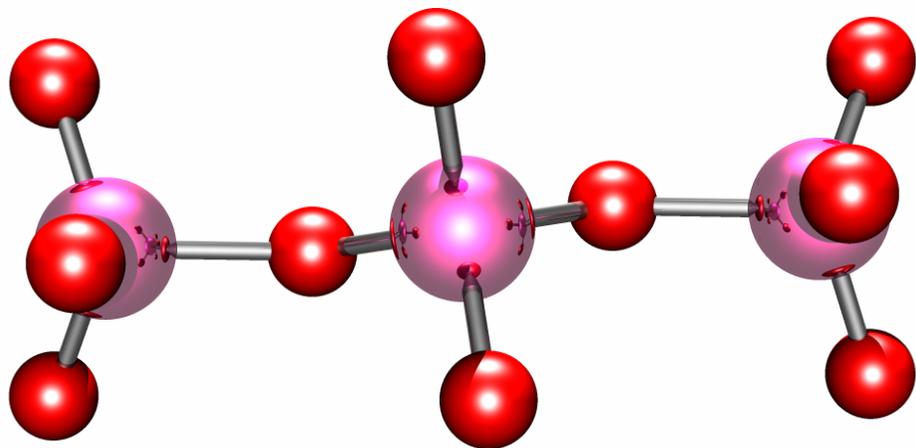
Graham'sches Salz, Kurrol'sches Salz, Maddrell'sches Salz

Cyclo-Polyphosphate (Metaphosphate):

Darstellung: P₄O₁₀ + 2H₂O {0°C} ⇒ *cyclo*-(HPO₃)₄

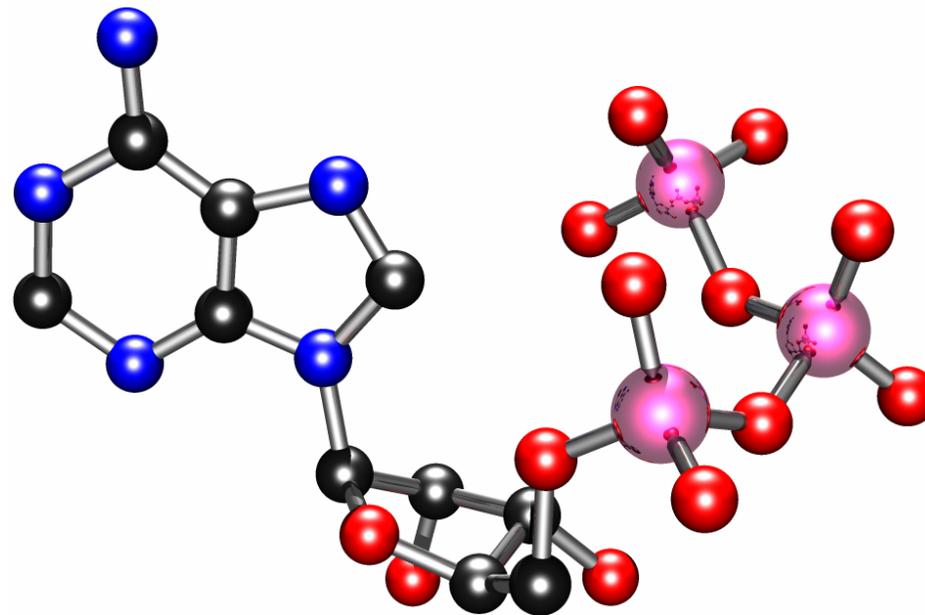


P3O10⁵⁻ in Na5P3O10



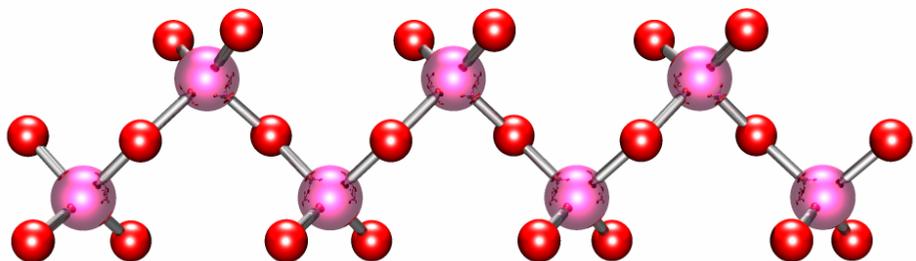
© Ferdinand Belaj

Adenosintriphosphat



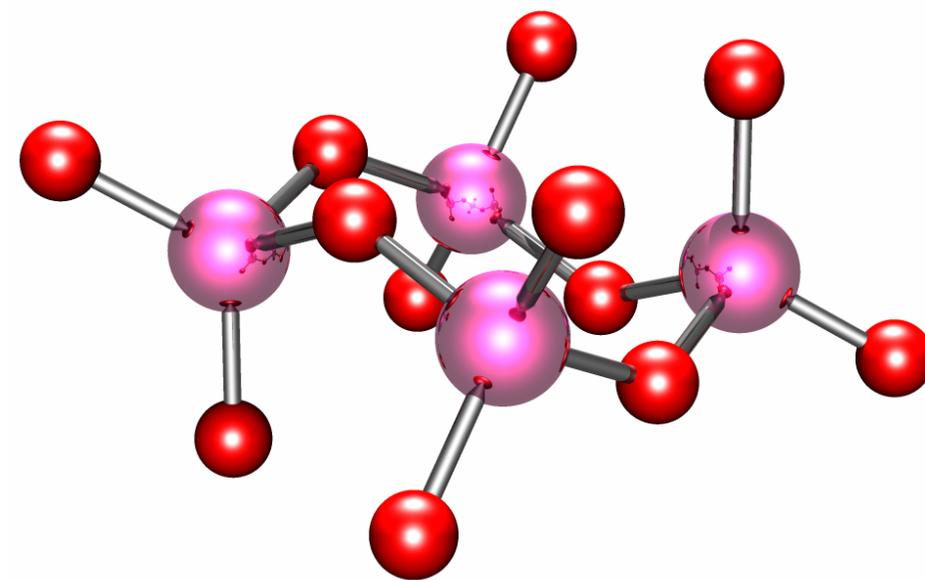
© Ferdinand Belaj

PO₃⁻ in RbPO₃



© Ferdinand Belaj

(PO₃)₄⁴⁻ in Ni₂(PO₃)₄



© Ferdinand Belaj