

الباب الثامن عشر

الفوسفور ومركباته

الفوسفور

فو = ۱۲،۰۹۶

تاريخه

اكتشف (براندت - Brandt) الفوسفور في القرن السابع عشر واستخرجه من البول ، ثم أشار (جان وشيل - Gahn & Scheele) إلى وجود هذا العنصر في عظام الحيوانات وأوجد طريقة استخراجه منها .

وجوده

يوجد الفوسفور في الطبيعة على حالة مركبات ، أهمها :-

- (أ) الكلور أباتيت chlor - apatite [٣ كا_٣ (فو^٣)_٢ كا كل_٢] ،
الفلور أباتيت fluor - apatite [٣ كا_٣ (فو^٣)_٢ كا فل_٢]
- (ب) الوافيليت wavellite [٤ لو فو^٣ ، ٢ لو (ايد)_٢ ، ٩ يد_٢]
- (ج) الفيڤيانيت vivianite [٣ كا_٣ (فو^٣)_٢ ، ٣ يد_٣]
- (د) يوجد الفوسفور في أنسجة النباتات والحيوانات [خصوصاً في
البذور ، صفار البيض ، المخ ، النخاع ، العظام (٥٨ ٪ فوسفات كالسيوم)]

تحضير الفوسفور في الصناعة

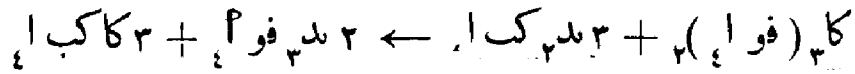
يحضر الفوسفور من فوسفات الكالسيوم ، وكانت العظام سابقاً هي المورد الاساسي لهذه المادة ؛ أما الآن فيتحصل على الفوسفور ومركباته من مواطن الفوسفات المعدنية .

كانت تعامل العظام بمذيبات مثل البنزين والأثير . . الخ لإزالة الدهن ثم بالماء تحت ضغط للتخلص من الجيلاتين ، وتسخن بعد ذلك في الهواء فيتبقى رماد العظام الذى هو أساسا فوسفات كالسيوم .

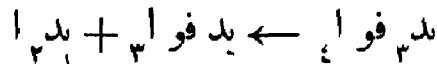
وتستعمل طريقتان لتحضير الفوسفور في الصناعة وهما : طريقة المعوجات ، وطريقة الفرن الكهربائى .

طريقة المعوجات

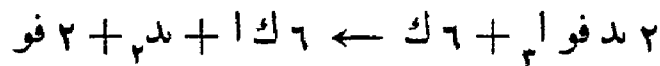
كان يحضر الفوسفور سابقا في هذه الطريقة بمعاملة فوسفات الكالسيوم بحامض الكبريتيك (حامض الحجر الرصاصية - كثافته ١,٥ - ١,٦) فتكون حامض الارثوفوسفوريك وترسب كبريتات الكالسيوم :-



تفصل كبريتات الكالسيوم بالتصفية ويبخر السائل الرائق حتى يصير شرابى القوام ، فيتحول حامض الارثوفوسفوريك إلى حامض الميتافوسفوريك :

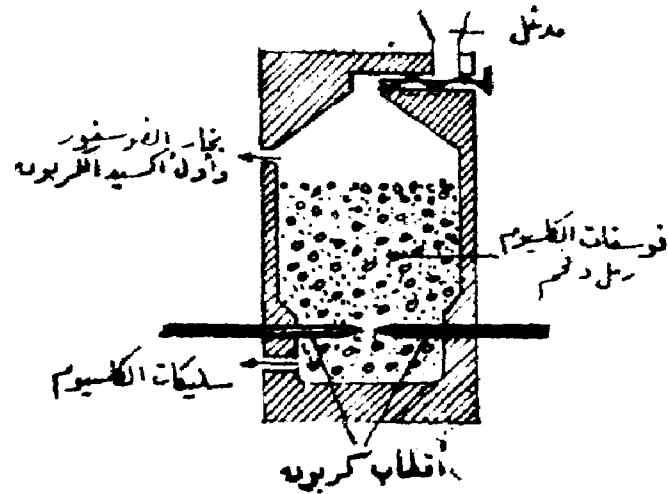


ثم يمزج الناتج بحوالى ١/٢ وزنه من مسحوق فحم الكوك الجاف ويقطر في معوجات من الحديد تنغمس رقبتهما تحت سطح الماء . يتصاعد مزيج من الأيدروجين وأول أكسيد الكربون ويتكثف الفوسفور غير النقي كمادة صلبة بيضاء :-



طريقة الفرن الكهربائى

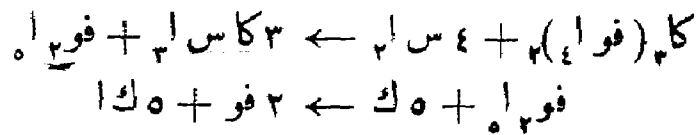
يحضر الفوسفور الآن بأختزال الفوسفات مباشرة بواسطة فحم الكوك في وجود السليكا (الرمل) ، فيوضع مزيج من فوسفات كالسيوم ورمل وفحم كوك في فرن كهربائى كالموضح بيانيا في (شكل ٣٧) . تحل السليكا في درجة حرارة الفرن الكهربائى العالية ، بالنسبة لعدم قابليتها للتطاير ، محل حامض



(شكل ٣٧)

تحضير الفوسفور في الصناعة

الفوسفوريك يتكون خامس ، أكسيد فوسفور يختزله الكربون إلى فوسفور .
يتصاعد الفوسفور في صورة بخار يتكثف كما ذكر سابقا :



وتستخدم طريقة الفرن الكهربائي للحصول على الفوسفور من
الفوسفات المعدنية (التي تذوب بصعوبة في حامض الكبريتيك) ويستعمل
فيها الرمل (لرخص ثمنه) بدلا من حامض الكبريتيك الباهظ الثمن .

تنقية

الطرق المستعملة لتنقية الفوسفور المتحصل عليه هي سر من أسرار
الصناعة . ويقال أنه ينقى بتقطيره في معوجات من الحديد أو بتسخينه مع
مزيج من حامض كبريتيك وثاني كرومات بوتاسيوم لأكسدة بعض الشوائب
وتطفو الشوائب الأخرى على السطح في صورة رغاو ، وتتكون طبقة من
الفوسفور راتقة عديمة اللون في أسفل الخزان . ويمر الفوسفور المنصهر في
أنبوبة قطرها ١ سم ذات طول يكفي لجعل الفوسفور يبرد قبل أن يصل إلى
نهاية الأنبوبة . يسحب الفوسفور من الأنبوبة تحت الماء ويقطع إلى أصابع .

خواص الفوسفور

أنواعه الأصلية

للفوسفور حالتين متأصلتين شائعتين وهما : الفوسفور الأصفر (الأبيض) والفوسفور الأحمر . وذكرت حالات تأصلية أخرى (مثل البنفسجي والأسود والقرمزي) لكن لم يتحقق للآن عما إذا كانت هذه الحالات تأصلية تماماً . ويمكن القول الآن أن للفوسفور ثلاثة أنواع مميزة وهي الأصفر والأحمر والأسود ، وأما الحالات الأخرى فهي أنواع منها

وبتكشف بخار الفوسفور ينتج النوع الأصفر وهو غير ثابت على جميع درجات الحرارة إلى درجة الانصهار . والفوسفور الأحمر هو النوع الثابت وتحول الأصفر إلى الأحمر بطيء جداً على درجات الحرارة العادية .

عند تعريض الفوسفور الأصفر إلى الهواء أو الضوء ، أو تسخينه إلى 250° تقريباً في غاز غير فعال أو في حيز مفرغ ، أو عند تعريضه إلى تفريغ كهربائي - صامت أو بشرارة - فإنه يتحول إلى حالة تأصلية ذات لون شوكولاتي محمر ولها أحياناً بريق معدني رمادي يشبه الحديد .

يبتدىء تغير الفوسفور غالباً بفرقة قوية عند تسخينه إلى 350° تقريباً تحت ضغط ، أي فوق درجة غليانه بحوالى 60° ويكون التغير على 300° سريعاً نوعاً . ويمكن زيادة سرعة التحول بإضافة آثار من اليود .

ويحضّر الفوسفور الأحمر تجارياً بتسخين الفوسفور الأصفر في وعاء من الحديد تمر من غطاءه أنبوبة رأسية من الحديد . يسخن الوعاء إلى 240° فيحترق قليل من الفوسفور لازالة أكسجين الهواء الموجود . وعند ما يتم التحول إلى النوع الأحمر ، يصحن الناتج مع الماء ويغلى مع محلول أييدروكسيد صوديوم للتخلص من الفوسفور الأصفر الذي لم يتغير بعد . يغسل الفوسفور الأحمر بعد ذلك بالماء ويجفف ، أو يحفظ تحت سطح الماء .

والأبحاث التي قام بها (ب . و . بر دجمان - P.W. Bridgman) على تأثير الضغوط العالية على الفوسفور ساعدته على الحصول على نوع من الفوسفور الأصفر سداسي الشكل يتحول إلى النوع المكعبي العادي على درجة تحول $- ٩٧,٩^{\circ}$ ، وعلى نوع من الفوسفور الأسود تكون على ٢٠٠° وتحت ضغط $١٢٠٠٠ - ١٣٠٠٠$ كيلو جراما للسنتيمتر المربع الواحد .

خواص الفوسفور الأصفر

الفوسفور الأصفر ويسمى أيضاً بالفوسفور الأبيض والعادي وعديم اللون واللافلزي . وهو مادة صلبة نصف شفافة عديدة اللون تغطي بسرعة بطبقة معتمة بضاء ، وعند تعرضه للضوء يسمر لونه ، جامد على درجة الصفر المئوي ، رخو في درجات الحرارة العادية ويمكن قطعه عميرة . ينصهر الفوسفور الأصفر في $٤٤,١^{\circ}$ على الضغط الجوي وفي $٥٢,٨^{\circ}$ تحت ضغط ٢٠٠ جو ، يغلي على ٢٨٠° (٧٦٠ مم) ، وعلى ١٦٥° تحت ضغط ١٢٠ مم ، ولكنه يتبخر على درجة حرارة أقل من ذلك بكثير . فمثلا عند تسخين الفوسفور إلى ٤٠° في دورق في جو من ثاني أكسيد الكربون ، تتسامى منه بلورات على الجزء العلوي من الدورق . ويتسامى الفوسفور الأصفر أيضا على درجات الحرارة العادية في حيز مفرغ عند تعرضه للضوء . ويشتمل الفوسفور الأصفر في الهواء ، المشبع بالرطوبة ، في ٣٠° تقريبا ، وترتفع درجة الاشتعال حسب درجة جفاف الهواء . وعندما يحترق الفوسفور في الهواء تتكون سحب كثيفة بضاء من خامس أكسيد الفوسفور (فوم ا) . ويمكن صهر وتقطير فوسفور جاف في أكسجين جاف يحدث أكسدة بسيطة جداً

ودرجة اشتعال الفوسفور واطية حتى أن حرارة الجسم تكفي لرفع درجة حرارته إلى أعلى من درجة اشتعاله ولذا يجب أن يمسك بماسك ولا يمسك بأصابع اليد إلا تحت الماء . ويحدث الفوسفور حروقا مؤلمة تلتئم ببطء جدا ،

وأبخرته سامة . والفوسفور سام ، وذكر أن ٠,١ جم منه تكفى لقتل الانسان .

يحفظ الفوسفور منها لاشتعاله تحت الماء ولأنه عديم الذوبان فيه تقريبا . يذوب جزء من الفوسفور في ٣٠.٠٠٠ جزء من الماء ؛ ولكنه يذوب بسرعة في ثنائي كبريتيد الكربون وفي كلوريد الكبريت وفي ثالث كلوريد الفوسفور .. الخ و يذوب أيضاً في الكلوروفورم والبنزين (١,٥١٣ ٪ على درجة الصفر المئوي ، ١٠,٠٢٢ ٪ على ٨١°) وزيت التربنتين والكحول والأيثر (٠,٤٣ ٪ على ٨١°) ، وزيت اللوز (١,٢٥ ٪ على ١٥°) .. الخ . ويتحصل على بلورات ثمانية من الفوسفور الأصفر عند تبخير محلوله في ثنائي كبريتيد الكربون .

وعند تعريض الفوسفور الأصفر للهواء العادي في الظلام ، يشع ضوءاً باهتاً ويعطى دخاناً أبيضاً ذا رائحة تشبه رائحة الثوم وكان الضوء المنبعث من الفوسفور محل أبحاث كثيرة ولكنه ما زال غير معروف للآن .

لا يضيء الفوسفور على درجات حرارة أقل من الصفر المئوي بكثير ولا في الغازات غير الفعالة . وهو لا يضيء في الأكسجين على درجة أقل من ١٥° ولكنه يضيء إذا كان الأكسجين مخففاً بغاز غير فعال ، وإذا ضغط الهواء فان الأضاءة تقف . وتبطل أضاءة الفوسفور في الهواء إذا وجدت فيه آثار من الغازات التي تتلف الأوزون مثل كبريتيد الأيدروجين والإيثيلين والتربنتين .. الخ . ولذا يظهر أن الأوزون مرتبط بطريقة ما بالأضاءة . والأوزون هو أحد نواتج أكسدة الفوسفور في الهواء الرطب .

وأضاءة الفوسفور هي بلا شك مرتبطة بأكسدته . ويكون الناتج الأساسي في الهواء الرطب (فو٤ هـ) ؛ وفي الأكسجين على الضغط الجوي (فو٣ هـ) . يتحد الفوسفور مباشرة بالهالوجينات مكوناً هاليد ثلاثي في الأول وزيادة الهالوجين يتكون الهاليد الخماسي ؛ كما يتحد مع الكبريت . وكذلك يتحد

الفوسفور مباشرة مع كثير من الفلزات مكونا فوسفيدات . فمثلا إذا سخنت قطع صغيرة من الصوديوم مع الفوسفور باحتراس يتكون فوسفيد الصوديوم (صم فو) ويحدث الاتحاد بضوء لامع .

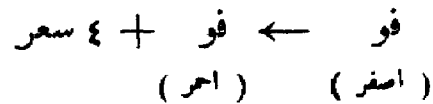
الفوسفور عامل مختزل قوى ، والنوع الأصفر أقوى من الأحمر من هذه الناحية ، ويؤكسده حامض النتريك إلى حامض ارثوفوسفوريك بينما يختزل الفوسفور أملاح النحاس إلى الفلز .

يتفاعل الفوسفور الأصفر (بعكس الأحمر) مع الأيدروكسيدات القلوية مكونا فوسفين . الخ . ولذا تستعمل أيدروكسيد الصوديوم لتنقية النوع الأحمر

خواص الفوسفور الأحمر

الفوسفور الأحمر (يسمى أحيانا خطأ بالفسفور غير المتبلور) هو النوع الثابت على درجات الحرارة العادية . وهو أحمر بنفسجي يظهر كسحق غير متبلور وفي سنة ١٨٠٠ بين (بدلر ، ورتجرس - Pedler & Retgers) أنه يحتوى على بلورات معينة .

والفوسفور الأحمر أقل نشاطا في خواصه الكيميائية من الفوسفور العادى ويتفق هذا مع ما يصحب تحول النوع الأصفر إلى النوع الأحمر من تصاعد حرارة :



ولذا فإن جهد الفوسفور الأحمر الفعال أقل من جهد الفوسفور الأصفر . يتطاير الفوسفور الأحمر بقلّة جدا على ٢٨٩° ؛ ويشتعل عند تسخينه في الهواء في ٢٦٠° تقريبا ، ويحترق مثل الفوسفور الأصفر مكونا خامس أكسيد الفوسفور . إذا سخن الفوسفور الأحمر في جو من الكلور فإنه يشتعل بينما

يشتعل الفوسفور العادى ذاتيا فى هذا الغاز . وإذا أحرقت أوزان متساوية من كل من الفوسفور الأصفر والأحمر فى زيادة من الأكسجين فأنها تعطى أوزانا متساوية من خامس أكسيد الفوسفور (P_2O_5) .

وتلخص الفروق الأساسية بين الفوسفور الأصفر والأحمر فى الجدول الآتى :

جدول يبين المقارنة بين خواص الفوسفور الأصفر والأحمر

الفوسفور الأصفر	الفوسفور الأحمر	الخاصية
عديم اللون تقريبا	بنفسجى محمر	اللون
النظام المكعبى	النظام المعينى	الشكل البلورى
رائحة الثوم (عندئذ كسده)	عديم المذاق واللون	الرائحة وغيرها
يضىء ويتأكسد	لا يضىء ولا يتأكسد	بتعريضه للهواء
٤٤,١°	٥٨,٥° على ٤٣ جو	درجة الانصهار
سام	غير سام	التأثير الفسيولوجى
١,٨٢	٢,٢	الكثافة النوعية
٠,١٨٩	٠,١٧	الحرارة النوعية
يذوب	لا يذوب	تأثير ثاقب كبريتيد الكربون
٢٠°	٢٦٠°	درجة حرارة الاحتراق
موصل ضعيف جداً	موصل ضعيف	توصيل التيار الكهربائى
يتأثر	لا يتأثر	صودا كاوية ساخنة
يشتعل ذاتيا	يشتعل إذ سخن	غاز الكلور
٣٦٩,٩	٣٦٣,٤	حرارة الاحتراق (سعر)

لا يظهر تحول الفوسفور الأصفر إلى الأحمر (النوع الثابت) واضحا على درجات الحرارة العادية لأن سرعة التحول بطيئة جداً . ويتحصل على الفوسفور الأحمر على ٢٩٠° . ولا تظهر نقطة تحول النوع الأحمر إلى الأصفر واضحة على الضغوط العادية لأن تبخر الفوسفور يحجبها .

وهناك انواع أخرى من الفوسفور الأحمر منها الفوسفور القرمزى والفوسفور المعدنى .

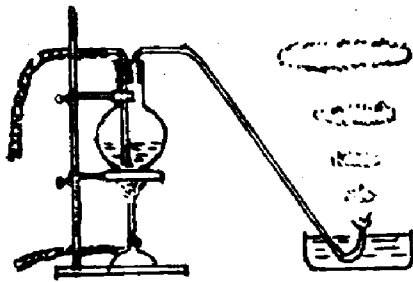
استعمال

يستعمل الفوسفور فى صناعة الكبريت (الثقاب) وكان يستخدم الفوسفور الأصفر فى هذه الصناعة ولكنه لا يستعمل الآن لأنه سام . ويستعمل الفوسفور أيضاً فى تحضير بعض المركبات التى تستعمل كطعم سام لآبادة الجرذان (الفيران) . وهو يدخل فى تركيب بعض أنواع البرونز .

أيدريدات الفوسفور

الفوسفين (فو دى ٣)

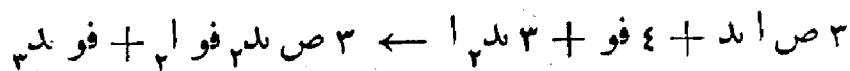
يحتمل أن يتكون الفوسفين بكمية صغيرة عند تحليل المادة العضوية ، وينسب اليه ما يظهر من الضوء الباهت على البرك والمستنقعات . ويحضّر الفوسفين بفعل محلول أيدروكسيد الصوديوم على الفوسفور



(شكل ٣٨)

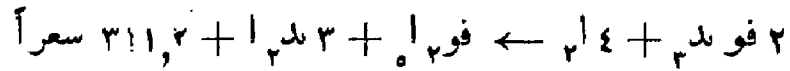
تحضير الفوسفين

الأصفر فى جهاز ميين فى (شكل ٣٨) .
يوضع مزيج من محلول أيدروكسيد الصوديوم والفوسفور الأصفر فى دورق به أنبوبة توصيل . . . الخ . ويمرر فى الجهاز تيار من غاز غير فعال كثنائى أكسيد كربون لطرد الهواء . ويسخن الدورق فيتفاهل الفوسفور مع محلول أيدروكسيد الصوديوم مكوناً تحت فوسفيت الصوديوم ويتصاعد غاز الفوسفين (فو دى ٣) مصحوباً ببعض الشوائب :-

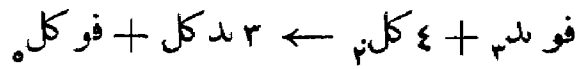


ويكون للفوسفين المحضر بهذه الطريقة خاصية الاشتعال الذاتي بالنسبة لوجود الأيدريد السائل (فوم دى). وتشتعل كل فقاعة من الغاز عند ملامستها للهواء بفرقعة وبوميض لامع مكونة حلقات من خامس أكسيد الفوسفور. وإذا مرر الغاز في أنبوبة مغمورة في مزيج مبرد فإنه لا يشتعل بلامسته للهواء، ولا يشتعل الفوسفين النقي ذاتياً.

والفوسفين غاز عديم اللون، رائحته تشبه رائحة السمك المتحلل، يتحول إلى السيولة على $- ٨٧,٤^{\circ}$ تقريباً، يتجمد على $١٣٢,٥^{\circ}$ ويشتعل عند تسخينه في ١٠٠° تقريباً. وهو يحترق في الهواء مكوناً خامس أكسيد فوسفور:



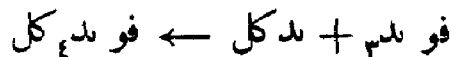
يشتعل الفوسفين بلامسته لحامض النتريك أو الكلور مكوناً مع الأخير خامس كلوريد الفوسفور:



ويذوب الفوسفين بقلية في الماء (١٠٠ حجم من الماء تذيب ١١ حجم من الغاز تقريباً). ومحلوله المائى ليس قلوياً مثل محلول الأمونيا المائى، ويتحلل بتعريضه للضوء فيرسب الفوسفور الأحمر. ولغاز الفوسفين خواص الاختزال؛ فمثلاً عند أمراؤه في محاليل من كبريتات النحاس (نح ك ب ا) أو كلوريد الزئبقيك (٥ كل) ترسب فوسفيدات المعادن. وهو يتحد (مثل الأمونيا) مع بعض الكلوريدات مثل كلوريد الألومنيوم وكلوريد القصديرىك... الخ.

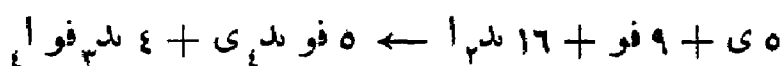
مركبات الفوسفونيوم

يتحد الفوسفين الجاف مع كلوريد أو بروميد أو يوديد الأيدروجين الجاف تحت ضغط عال مكوناً مركبات فوسفونيوم phosphonium compounds فمثلاً:



ويشبه الفوسفين في مسلكه هذا الأمونيا التي تكون مركبات أمونيوم بنفس الحالة ، والأصل (فو دى) فوسفونيوم يماثل الأصل (ن دى) أمونيوم . والفوسفين قاعدة أضعف بكثير من الأمونيا .

وأهم ملح فوسفونيوم معروف هو يوديد الفوسفونيوم (ن دى ى) ، وهو يحضر بأذابة الفوسفور واليود في ثاني كبريتيد الكربون في معوجة ثم يقطر ثاني الكبريتيد . ويعامل المتبقى بعد ذلك نقطة فنقطة بالماء اللازم حسب المعادلة (المذكورة بعد) ، ويتسامى يوديد الفوسفونيوم خلال أنبوبة واسعة إلى زجاجة ، في جو من ثاني أكسيد الكربون ويمثل التفاعل كالاتى :



ويتبلور يوديد الفوسفونيوم في صورة بلورات كبيرة ذات بريق لامع وهو ملح غير ثابت يتحلل بسرعة إلى يوديد أيدروجين حتى على درجة منخفضة مثل ٣٠° ، وتتسامى البلورات بدون أنصهار ، وتدخن في الهواء ، وتكون بلامستها للماء فوسفين ويوديد ايدروجين . ويمكن الحصول على فوسفين نقي لحد ما بفعل ايدروكسيد البوتاسيوم على يوديد الفوسفونيوم :-



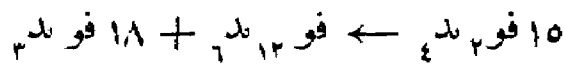
ويستعمل يوديد الفوسفونيوم كعامل مختزل وفي تحضير الفوسفينات العضوية .

ثاني أيدريد الفوسفور أو فوسفيد الأيدروجين المائى (فو ا)

بمعاملة فوسفيد الكالسيوم (كام فو) بالماء وأمرار الغاز المتصاعد في أنبوبة حلزونية لتكثيف الماء ثم أنبوبة على شكل (U) مغمورة في مزيج مبرد من الثلج والملح ، يتحصل على سائل عديم اللون يشتمل ذاتيا عند تعرضه للهواء . ويسمى هذا بفوسفيد الأيدروجين السائل ، وهو سائل عديم اللون ، يغلي على ٥٧° - ٥٨° ، وإذا ترك فإنه يتحلل معطيا الأيدريد الصلب ورمزه

الأولى هو (فو ٢٥) ، ويتضح من كشافته البخارية أن رمزه الجزئى (فو ٢٥) ويتشابه مع الهيدرازين (ن ٣) .

أيدريد الفوسفور الصلب (فو ١٢) : يتكون عند تفاعل فوسفيد الكالسيوم مع الماء ، كما يتكون عند تعريض الفوسفيد السائل للضوء أو بتسخينه إلى أعلى من درجة غليانه : -



وهو مادة صلبة صفراء تتحلل بالحرارة إلى فوسفين وفوسفور . ورمزه الأولى (فو ٢٥) ، ورمزه الجزئى من إنخفاض نقطة تجمده محلوله فى الفوسفور المنصهر هو (فو ١٢) .

واقترح (رويان وهل - Royen & Hill) عام ١٩٣٦ أن هذا الأيدريد يتكون من فوسفور وطبقة من الفوسفين متجمعة سطحيا وليس أيدريدا حقيقياً .

وذكرت أيدريدات صلبة أخرى ولكن وجودها لم يتحقق بعد .

أكاسيد الفوسفور

تعرف ثلاثة أكاسيد للفوسفور وهى :

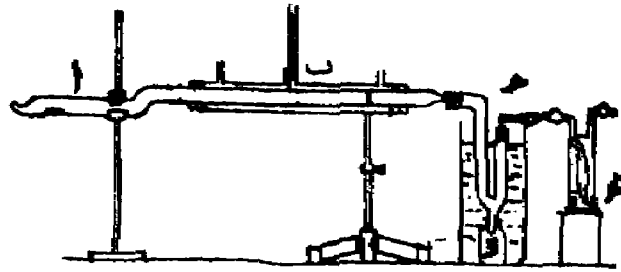
أكسيد الفوسفوروز أو ثالث أكسيد الفوسفور (فو ٣) أو فو ٣ ،
رابع أكسيد الفوسفور (فو ٤) ،
خامس أكسيد الفوسفور (فو ٥) أو (فو ٥) .

وذكر أيضاً تحت أكسيد ولكنه يحتمل أن يكون فوسفوراً أحمر غير

نقى ، وفى عام ١٩٣٨ وصف (شنك وبلانز - Schenk & Platz) فوق أكسيد [(فو ٣) ن] يحتاج وجوده إلى إثبات .

أكسيد الفوسفوروز أو ثالث أكسيد الفوسفور (فوم أم) أو (فوم أ)

يتكون مع خامس أكسيد الفوسفور عند احتراق الفوسفور في كمية محدودة من الهواء . يوضع قليل من الفوسفور الأصفر في أنبوبة زجاجية (١) كما في (شكل ٣٩) مثبت في أحد طرفيها أنبوبة طويلة تحيط بها أنبوبة (ب) لتبريدها محتوية على ماء على درجة ٦٠°. وتتصل الأنبوبة (ب)



(شكل ٣٩)

تحضير أكسيد الفوسفوروز

بأنبوبة (ح) على شكل (ثا) مغمورة في مزيج مبرد؛ وتوجد إسدادة من الصوف الزجاجي في أنبوبة المكثف بالقرب من الأنبوبة (ح) . يشعل الفوسفور ويمرر تيار بطيء من الهواء في الجهاز بواسطة مستودع aspirator . يحجز الصوف الزجاجي خامس أكسيد الفوسفور ، ويمرثالث أكسيد الفوسفور إلى الأنبوبة (ح) حيث يتكثف إلى كتلة بيضاء متبلورة . ويحتوى دورق الفسيل (هـ) على حامض كبريتيك مركز لامتصاص الرطوبة وحماية الناتج منها . وفي نهاية التجربة يمكن صهر المادة الصلبة التي في الأنبوبة (ح) واستقبالها في الزجاجية (د) .

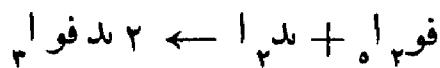
وثالث أكسيد الفوسفور المتحصل عليه بهذه الطريقة كتلة من منشورات أحادية الميل ، ينصهر على ٢٢,٥° ، يغلى على ١٧٣° ، وله رائحة الثوم وسام . وهو يتأكسد تدريجياً عند تعريضه للهواء إلى خامس الأكسيد ويشتعلم إذا وضع في أكسجين دافئ ، كما يشتعل في الكلور ذاتياً (من تلقاء نفسه) .

وهو يتأثر ببطء بالماء البارد مكونا حامض فوسفوروز (P_2O_5) ويكون مع الماء الساخن فوسفور أحمر وفوسفين . وتدل كثافته البخارية على الرمز (P_4) ويبين انخفاض نقط تجمد محاليله في البنزين والنفثالين نفس الرمز .
أندريد الفوسفوريك أو خامس أكسيد الفوسفور (P_2O_5) أو (P_4O_{10})

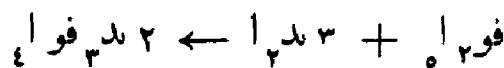
بأحراق الفوسفور في كمية زائدة من الهواء أو الأكسجين الجافين ، تتكشف سحب بيضاء من خامس أكسيد الفوسفور في صورة مسحوق . وقد تتكون أكاسيد أخرى بكميات صغيرة في نفس الوقت وينتج بتسخينه إلى $600^\circ - 700^\circ$ في أنبوبة من الحديد متصلة بأنبوبة زجاجية يمر فيها أكسجين بسرعة متوسطة . ييخر خامس الأكسيد ويكشف في الأنبوبة الزجاجية .

خامس أكسيد الفوسفور مادة صلبة بيضاء ، يقال أنه يوجد في ثلاثة صور : متبلور وغير متبلور وزجاجي . وعدد الأنواع وعلاقتها ببعضها غير محقق الآن . وهو يتسامى ببطء جداً على 50° ، ويكون النسامى سريعاً على 250° . تدل كثافته البخارية على 140° على الرمز الجزيئي (P_4O_{10}) ، ويستعمل الرمز (P_2O_5) لعدم معرفة الرمز الجزيئي للأكسيد الصلب .

خامس أكسيد الفوسفور متميع جداً ويمتص رطوبة الهواء بسرعة جداً ولذا يستعمل لتجفيف الغازات وإذا وضع في الماء فإنه يحدث صوتاً يشبه صوت أطفاء الحديد المسخن للأحمرار في الماء ويتكون حامض الميتافوسفوريك : -



وبغليان المحلول أو بوضع خامس أكسيد الفوسفور في ماء ساخن يتكون حامض الأرتوفوسفوريك : -



ينزع خامس أكسيد الفوسفور عناصر الماء من مركبات عضوية وغير عضوية كثيرة (P_2O_5 كـ P_4 ، P_2O_5 كـ P_4 ، P_2O_5 كـ P_4) .

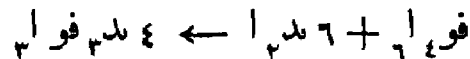
أحماض الفوسفور

أحماض الفوسفور المعروفة هي :

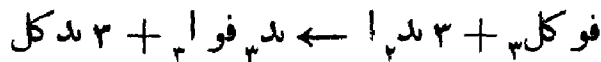
- حامض تحت الفوسفوروز (P_2O_3) .
- الفوسفوروز (P_2O_5) .
- تحت الفوسفوريك (H_3PO_3) .
- البيرو فوسفوروز ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) .
- الميتافوسفوروز (HPO_3) .
- الأارثو فوسفوريك (H_3PO_4) .
- البيرو فوسفوريك ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) .
- الميتافوسفوريك (HPO_3) .

حامض الفوسفوروز (P_2O_3)

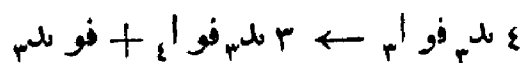
يتكون هذا الحامض بفعل الماء على أكسيد الفوسفوروز :-



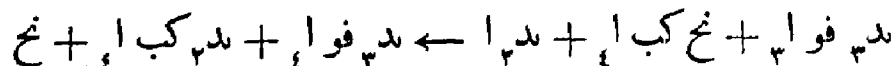
أو بفعل الماء على ثالث كاوريد الفوسفور :-



أو بأمرا تيار من الكلور في ماء به فوسفور . ييخر المحلول حتى تصل درجة الحرارة إلى 180° ، فيتجمد الحامض بتبريد المحلول في صورة مادة صلبة متبلورة تنصهر في 73.6° . ويتحلل حامض الفوسفوروز بالتسخين إلى فوسفين وحامض أرثوسفوريك :-



وهو عامل مختزل قوى ويختزل أملاح النحاس . . الخ إلى الفلز فمثلا :-



ويمتص الأكسجين مكوناً حامض فوسفوريك ، ويختزله الحارصين
وحامض الأيدروكلوريك إلى فوسفين .

وأملح حامض الفوسفوروز - الفوسفيتات - تذوب في الماء وهي
عوامل مختزله قوية . ولحلول فوسفيتات المعادن القلوية تأثير قلوى .

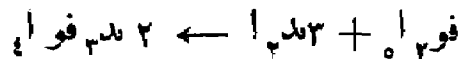
احماض الفوسفوريك

تعرف ثلاثة أحماض فوسفوريك تبعاً لدرجات تكاثف وانتزاع الماء
المختلفة لحامض الأرتوفوسفوريك .

يجب أن يكون حامض الأرتوفوسفوريك الحقيقي (نظرياً) [فو (أد)]
أو (بدم فو أ) ، ولكن هذا ليس معروفاً ، وأول ناتج بعد سلب جزئ
ماء من هذا الحامض (النظري) هو (بدم فو أ) ويسمى حامض
الأرتوفوسفوريك . ويعرف حامضان آخران مشتقان من هذا الحامض
هما : حامض البيروفوسفوريك (بدم فوم أ) بفقد جزئ ماء من جزئين
من (بدم فو أ) ؛ وحامض الميتافوسفوريك (بدم فو أ) بفقد جزئ ماء
من جزئ (بدم فو أ) .

حامض الأرتوفوسفوريك (بدم فو أ)

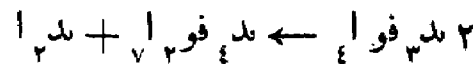
يتكون حامض الأرتوفوسفوريك بإضافة خامس أكسيد الفوسفور إلى
الماء وغليان المحلول :-



ويتكون أيضاً بغلي الفوسفور الأحمر مع ١٦ جزء من حامض النترك
(كثافته النوعية بين ١,٢ ، ١,٢٥) وآثار من اليود ، في دورق به مكثف
عاكس ، فتتصاعد أبخرة نتروجينية وعندما يتأكسد جميع الفوسفور ، يبخر
المحلول حتى يبطل تصاعد أبخرة الحامض ، وتحفظ الحرارة على أقل من ١٨٠°
لمنع تحلل حامض الأرتوفوسفوريك .

ويحضر حامض الأرتوفوسفوريك تجارياً بفعل حامض الكبريتيك على رماد العظام كما ذكر في تحضير الفوسفور في الصناعة.

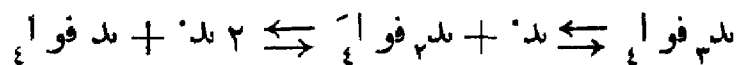
وحامض الفوسفوريك سائل شفاف القوام عديم اللون يمكن الحصول عليه في صورة بلورات سداسية منشورية تنصهر في 42.3° بتركيزه في حيز مفرغ . وهو لا يتطاير ويزوب بسرعة في الماء ممزجا به بجميع النسب . وهو يتحلل بالتسخين على 250° تقريباً مكوناً حامض البيروفسفوريك :-



وبزيادة التسخين يتكون حامض الميتافوسفوريك :-



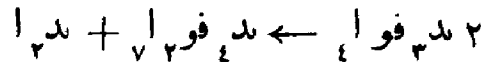
وحامض الفوسفوريك حامض ثلاثي القاعدية ولذا يكون ثلاثة أنواع من الأملاح ، مثل ، (صم فو ، ١٢ بدم ١) ، (صم بدم فو ، ١٢ بدم ١) ؛ (ص بدم فو ، ١ بدم ١) . ويختلف تأثير المحلول المائي للأملاح الثلاثة لعباد الشمس فالأول (الملح العادي) أقوى ، والثاني متعادل تقريباً والثالث حامضي وحامض الفوسفوريك حامض ضعيف نسبياً إذ يتأين في محاليل مخففة نوعاً ما كما يأتي :-



ويكون انحلاله في المحاليل المخففة جـداً إلى [فوا ١] جزئياً فقط . ويختلف عمل أيونات الأيدروجين الثلاثة اختلافاً كبيراً ، فالأولى أقوىها والثالثة أضعفها . ولذا عند معادلة حامض الفوسفوريك بمحلول أيديروكسيد صوديوم ، باستعمال برتقالي الميثيل كدليل ، يحدث تغير اللون عندما تتكون (ص بدم فو ١) ، وإذا استعمل الفينول فتالين كدليل فإن التغير يحدث عند تكوين (ص بدم فو ١) . وتكون المحوطة للانحلال الأخير خفيفة حتى أنه لا يوجد دليل يظهر تكوين (ص بدم فو ١) .

حامض البيروفسفوريك (بد٤ فو٢ ا٧)

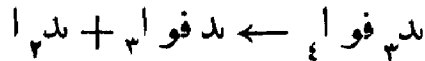
يحضر هذا الحامض بتسخين حامض الأرتوفوسفوريت بين ٢٥٠-٢٦٠° بعض الوقت :-



وهو مادة صلبة عديمة اللون ؛ تنصهر على درجة حرارة منخفضة وتتحول ثمانية بالماء المغلي إلى حامض الأرتوفوسفوريك . وهو كما يظهر من الوزن الجزيئي للملح أسترايثل ، رباعي القاعدة ، ولكن لم يتحصل للآن إلا على نوعين من أملاحه ، مثل (ص٣ بد٢ فو٢ ا٧) ، (ص٤ فو٢ ا٧) .

حامض الميتا فوسفوريك (بد فو ا٣)

يتكون هذا الحامض بكافة صلبة لزجة عند ترك خامس أكسيد الفوسفور معرضا للهواء الرطب ، ويتحصل عليه أيضاً بتسخين أرتوفوسفات الأمونيوم أو حامض البيرو أو الأرتوفوسفوريك لدرجة الاحمرار :-



حامض الميتا فوسفوريك ويسمى أحيانا حامض الفوسفوريك الثلجي هو مادة زجاجية شفافة . وهو ينصهر على ٣٨° - ٤١° تقريبا ويكون الحامض التجارى عادة على شكل أصابع . يذوب حامض الميتا فوسفوريك بسرعة في الماء ويتحول محلوله (البارد يبطء والمغلي بسرعة) إلى حامض الأرتوفوسفوريك .

اختبار الفوسفاتات

يختبر للفوسفاتات عادة بتكوين راسب أصفر من فوسفو موليبدات الأمونيوم عند تسخين محلولها مع حامض نترك مركز وموليبدات الأمونيوم . تعطى الميتا والبيرو فوسفات نفس الراسب لأنها تتحول عند تسخينها مع حامض النترك المركز إلى الأرتوفوسفات .

تتميز أحماض الفوسفوريك الثلاثة وأملاحها باختلاف سلوكها مع نترات الفضة والألومين . . الخ كما هو مبين في الجدول الآتي :

جدول يبين تفاعلات أحماض الفوسفوريك

حامض الأرثوفوسفوريك	حامض البيروفسفوريك	حامض الميتافوسفوريك
نترات الفضة	راسب أصفر كثارى	راسب أبيض متبلور
أملاح الباريوم	لا يتكون راسب (إذا كان قلويًا يتكون راسب أبيض)	لا يتكون راسب (إذا كان قلويًا يتكون راسب أبيض)
ألومين	لا شيء	لا شيء
خلات الحارصين	لا شيء	لا شيء
أملاح الألومنيوم	تذوب في حامض	لا تذوب في حامض
أملاح الكروميوم	الخليك	الخليك
أملاح الكوبلت	أزرق يذوب في حامض	أحمر ، لا يذوب في حامض الخليك
أملاح النحاس	لا شيء	راسب
محلول ملح بزموت (قلوى)	لا شيء	لا شيء

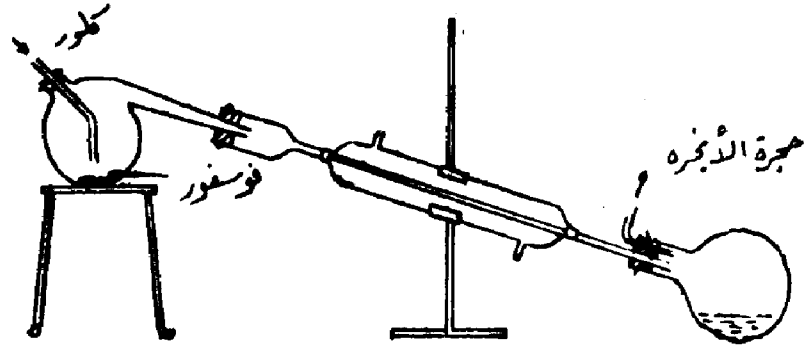
هاليدات الفوسفور

يكون الفوسفور مع الهالوجينات مجموعتين من المركبات تشمل بالرموز العامة (فو X_٣) ، (فو X_٥) ، وليس من المحقق وجود خامس اليوديد و أما باقى مركبات المجموعتين فمعروفة . وتعرف أيضا الأكسي هاليدات (فو X_٣) .

ثالث كلوريد الفوسفور (فو كل_٣)

يحضر هذا المركب بفعل الكلور على الفوسفور الأصفر في جهاز كالمين في (شكل ٤٠) . ويتكون الجهاز من معوجة تحتوى على طبقة من الرمل

عليها مقدار من الفوسفور الأصفر الجاف . تسخن المعوجة بلطف على حمام مائي ، ويمرر كلور جاف بأنبوبة متحركة . وتنظم مسافة هذه الأنبوبة بشرط أن لا يتقطر الفوسفور (الذي يحدث إذا كانت الأنبوبة قريبة جداً) ، ولا يتكون خامس الكلوريد (إذا كانت الأنبوبة بعيدة جداً) . وعندما يبتدىء التفاعل يندلع لسان من اللهب من أنبوبة الكلور ، ولا تحتاج المعوجة بعد

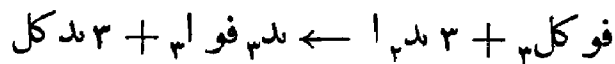


(شكل ٤٠)

تحضير ثالث كلوريد الفوسفور

ذلك إلى تسخين آخر حتى النهاية فنسخن المعوجة بلطف لطرده بقايا ثالث الكلوريد إلى القنينة . وينتج الناتج بأعادة تقطيره على الفوسفور الأصفر ليحول ما قد يوجد من خامس الكلوريد إلى ثالث الكلوريد .

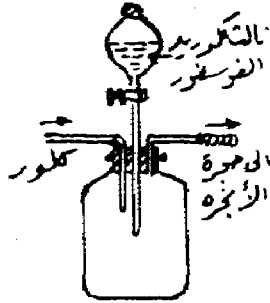
ثالث كلوريد الفوسفور سائل ، له رائحة غير مقبولة ، يغلي على 73.5° ، يدخل في الهواء ويتحلل مائياً بتكوين حامض فوسفوروز وحامض أيدروكلوريك :-



وهو يتجمد إلى مادة صلبة تنصهر على -112° تقريباً .

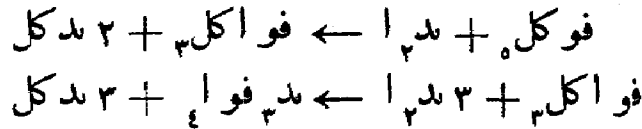
خامس كلوريد الفوسفور (فوكل)

يحضر بفعل زيادة من الكلور على ثالث كلوريد الفوسفور . ويستحسن تحضيره في الأناء الذي سيحفظ فيه كما في (شكل ٤١) .



(شكل ٤١)

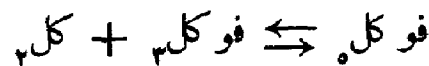
٣ فو كل + ٣ كل_٢ ← فو كل_٣ + ٢ فو كب كل_٣
ويمكن تحضيره أيضاً بفعل الكلور على الفوسفور
الأصفر مباشرة ، أو بفعل كلوريد الكبريت على ثالث
كلوريد الفوسفور :-
٣ فو كل + ٣ كل_٢ ← فو كل_٣ + ٢ فو كب كل_٣
خامس كلوريد الفوسفور النقي مادة صلبة عديمة
اللون تقريباً ، ويكون المتحصل عليه عادة أصفر مخضر باهت ، يتسامى على
أقل من ١٠٠° وإذا سخن تحت ضغط فإنه ينصهر على ١٤٨° . وهو يتفاعل مع
الماء بشدة مكوناً أكسي كلوريد فوسفور أولاً ثم حامض أرثوفوسفوريك :-



وهو كالك كلوريد الفوسفور عامل مفيد لتحويل مركبات تحتوى على مجموعة
ايدروكسيل إلى كلوريدات ويستعمل بكثرة في الكيمياء العضوية لهذا الغرض .
تختلف كثافة خامس كلوريد الفوسفور البخارية تبعاً لدرجة الحرارة .
وقد حصل (ج . ب . دوماس - J. B. D. Dumas) على المقادير الآتية :-

درجة الحرارة	١٨٢°	٢٠٠°	٢٥٠°	٣٠٠°
الكثافة البخارية	٧٣,٣	٧٠	٥٧,٦	٥٢,٤

والقيمة النظرية لخامس كلوريد الفوسفور (فو كل_٣) هي ١٠٤,٢٥ (مد_٣ = ١)
ولذا قيل أنه يحدث له انحلال إلى كلور وثالث كلوريد فوسفور :



وحقق هذا بالتجربة . فبغمس ورقة نشاء ويوديد بوتاسيوم في بخار
خامس كلوريد الفوسفور تزرق الورقة بتأثير الكلور عليها ، وبإضافة الكلور

يقل مقدار الانحلال كما ينتظر من تطبيق قانون فعل الكتلة على حالة الاتزان فيكون :-

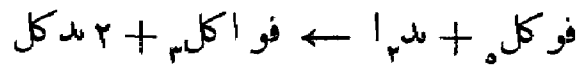
$$\theta = \frac{[\text{فوكل.ه}]}{[\text{فوكل.م}][\text{كل.م}]}$$

وتبعاً لذلك ، إذا زاد تركيز الكلور أو ثالث كلوريد الفوسفور ، بأضافة أحدهما إلى النظام المتزن ، يحدث بعض الاتحاد ، ويزداد تركيز خامس الكلوريد ، أى أن الانحلال يقل .

وحقق هذا (هـ . وارتز - H. Wurtz) عام ١٨٧٣ بالتجربة . فوجد أنه إذا تطاير خامس الكلوريد فى جو من ثالث الكلوريد تكون الكشافة البخارية بين ١٦٠° ، ١٧٥° عادية تقريباً (١٠٣,٣) .

كلوريد الفوسفوريل أو أكسى كلوريد الفوسفور (فواكل.م)

يحضر هذا المركب بأضافة الماء (باحتراس تام) إلى خامس كلوريد الفوسفور حتى تختفى المادة الصلبة :-



ويحضر أيضاً بأضافة مسحوق كلورات البوتاسيوم تدريجياً إلى ثالث كلوريد الفوسفور على درجات الحرارة العادية وتقطير المزيج .

وأكسى كلوريد الفوسفور سائل عديم اللون يعطى دخاناً ، يغلى على ١٠٧,٢° ويتجمد إلى كتلة متبلورة عديمة اللون تنصهر على (- ١,٢٥°) . ويتحلل مائياً ببطء إلى حامضى فوسفوريك وأيدروكلوريك .

وعرفت هاليدات فوسفور كثيرة منها ثالث وخامس بروميد الفوسفور (فو.بر.٣) ، (فو.بر.٥) ، أكسى بروميد الفوسفور (فوا.بر.٣) ، وثانى وثالث

يوديد الفوسفور (فو_٢ ي_٢) ، (فو_٢ ي_٣) وذكر خامس يوديد الفوسفور ولكن لم يتحقق وجوده الآن .

كبريتيدات الفوسفور

ذكرت عدة مركبات من الكبريت والفوسفور منها : فو_٣ ك_٢ ، فو_٤ ك_٣ ، فو_٥ ك_٣ . وتحضر هذه المركبات بتسخين نسب متكافئة من الكبريت والفوسفور الأحمر باحتراس في جو من غاز غير فعال (مثل ثاني أكسيد الكربون) ويستعمل (فو_٤ ك_٣) في صناعة الكبريت .

