

الباب السابع عشر

الفوسفور فو₄، P₂O₅

PHOSPHOROUS

مقارنة بين النيتروجين والفوسفور

على الرغم من أن كيمياء النيتروجين تشبه كيمياء الفوسفور في كثير من الحالات ، فهناك اختلافات واضحة . (ا) الفوسفور أقل في خواصه اللافازية من النيتروجين ، نتيجة لكبر فرقة الفوسفور عن ذرة النيتروجين ، ولأن الفوسفور أقل سالبية كهرومائية عن النيتروجين . (ب) النيتروجين خامل إلا عند درجات الحرارة العالية ، أما الصورة البيضاء للفوسفور فتشملها حتى في درجات الحرارة العادي . فاحتاج النيتروجين بالأكسجين عملية ماصة للحرارة في حين أن الفوسفور يحترق بسهولة في الهواء مع انطلاق كمية ضخمة من الحرارة . (ج) حمض النيتريك والنيتروز هما ملحوظان مركوزتان قوية نسبيا ، في حين أن أحماض الفوسفور ، عوامل مؤكدة ضعيفة جدا . (د) الفوسفين أقوى من النشادر في قوته الاخزالية .

ومن ناحية أخرى فإن هذين المتصرين لافزان ، تحتوى ذرة كل منهما على خمسة إلكترونات في مدارها المخارجي ، وتعطى نفس حالات التأكيد ، وتتشابه كثير من مركباتهما في صيغها الكيميائية .

أحوال وجوده

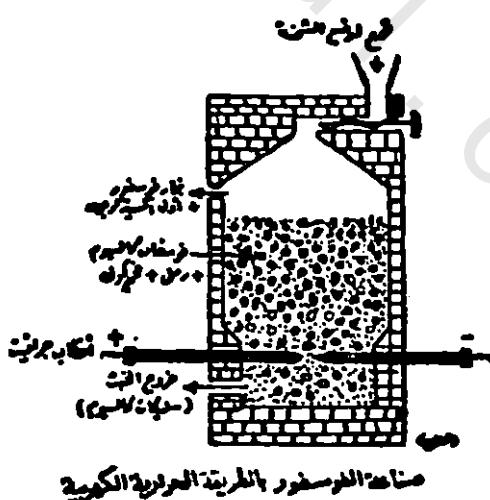
نظرا لنشاط الفوسفور تجاه الأكسجين فإنه لا يوجد في الطبيعة منفردا ، ولكنه يوجد منتشرًا على هيئة فوسفاتات في خام الفوسفوريت $(Ca_3(PO_4)_2)$

والأباتيت مثل الهيدروكسى أباتيت والقلور أباتيت والكلور أباتيت وصيغتها العامة $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{X}_2$ حيث مثل X مجموعة هيدروكسيد أو ذرة هالوجين.

والفوسفور هام للحيوانات والنباتات وهو يوجد في عظامها وأسنانها وعظامها، ويوجد الفوسفور الذي يحتاج إليه الجسم في الأغذية مثل البيض والتلول والبازلاء والبن.

تحضير الفوسفور

يُحضر الفوسفور صناعياً بتخزين فوسفات الكالسيوم مع الرمل والكوك في فرن كهربائي:



شكل (٥٦)

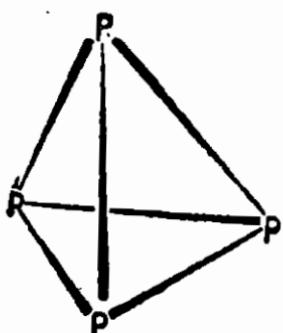
ويتضرر الفوسفور ويكتفى في الحالة الصلبة أو يمحق لتكون خامس

أكيد الفوسفور ، الذي يستخدم في تحضير المركبات الأخرى للفوسفور . وتتجمع سلسلات الكالسيوم مع فلوريد الكالسيوم أو الحديد الفوسفوري في قاع القرن ويسحب على هيئة زبد . أما الفوسفور فإنه ينتقل إلى الأماكن للعدة لتحويله إلى حمض فوسفوريك أو فوسفات على صورته العنصرية ، حتى يتلافي الزيادة في الوزن الناتجة عن اتحاده بالاكتجين والماء .

مكونات الطبيعة للفوسفور

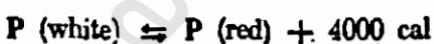
يوجد الفوسفور في عدد من الصور التآصلية منها الفوسفور الأبيض والأحمر فالفوسفور المحضر بالطريقة التي سبق شرحها ، يكون صلباً أيضاً طرياً كالشمع . وإذا عرض للشمس فإنه يتحول ببطء إلى اللون الأصفر نتيجة لتكوين طبقة خارجية من الفوسفور الأحمر ، ولهذا السبب فإن الفوسفور الأبيض يسمى مادة بالفوسفور الأصفر .

ويذوب الفوسفور الأبيض في ثانى كبريتيد الكربون ، كما يذوب إلى حد أقل في الأثير والكلوروформ والمذيبات المضوية الأخرى . ولكن شبح الذوبان في الماء . وقد أوضحت قياسات الكثافة النسبية أنه يتكون من جزيئات رباعية الكرة P_4 عند درجة غليانه ، حيث تترتب ذرات الفوسفور الاربعة على أركان منشور رباعي ، وكل ذرة مرتبطة تسامياً مع الثلاث ذرات الأخرى في الجزيء .



أما عند الدرجات العالية جداً فان الجزيء يتكون من ذرتين وتركيبة P_2 وهو يشبه جزيء الشيرودجين. أما الجزيء P_4 فيوجده في الفوسفور الأبيض الصلب أو في محلوله أو في بخاره ولكن الفوسفور الأحمر يحتوى الجزيء فيه على تجميعات أكبر، والفوسفور الأبيض سام وقد يؤدي التسمم به إلى الوفاة. أما إذا أخذت كميات صغيرة منه فإنه ينشط الجهاز العصبي.

ويحضر الفوسفور الأحمر بتخفين الصورة البيضاء عند $230 - 300^{\circ}\text{C}$ في معزل عن الهواء.



ويحفز التفاعل باستهلاك من اليود. ولما كان هذا التحول طارداً للحرارة. فإن حرارة احتراق الفوسفور الأبيض تكون أقل من حرارة احتراق الفوسفور الأحمر. وإذا بخز الفوسفور الأحمر فإن البخار الناتج يشبه بخار الفوسفور الأبيض. ولا يذوب الفوسفور الأحمر في المذيبات التي يذوب فيها الفوسفور الأبيض وهو غير سام خلافاً للفوسفور الأبيض.

الخواص الكيميائية للفوسفور

يتحد الفوسفور الأبيض ببطء مع الأكسجين عند درجة الحرارة العادية ويحدث التفاعل ارتفاعاً في درجة الحرارة يؤدي إلى الاحتراق. عندما تصل درجة الحرارة إلى درجة الاشتعال. ولذلك يجب أن يحفظ الفوسفور الأبيض تحت الماء. وحروق الفوسفور مؤلمة جداً وتلتهم ببطء ولذلك لا يصح تداوله باليد. وإذا تم التعرض لبخار كسد بطيء في الهواء إنبعث ضوء خافت (وتسمى الظاهرة بالفسفورية Phosphorescence) ويكون

الاوزون وحمض الفوسفوريك والفوسفوروز . وإذا أحرق الفوسفور في كثرة من الهواء أو الأكجين تكون خامس أكسيد الفوسفور P_2O_5 وإذا كان الهواء رطباً حدث ضباب من نطرات دقيقة من حمض الفوسفوريك . ويستخدم الفوسفور الأبيض في عمل ستائر الدخان ، وقنابل الاحتراق .

ويتحد الفوسفور مع الهالوجينات ويكون التفاعل طارداً للحرارة ، وإذا سخن فإنه يتحد مع الكلوريت وكثير من الفلزات . ويؤكسد حمض النتريك المركز الفوسفور إلى حمض الارثوفوسفوريك . ويسلك الفوسفور الأحمر مسلك الفوسفور الأصفر في تفاعله ، إلا أنه أقل نشاطاً ، فهو لا يحرق إلا إذا سخن إلى 250°م .

استخدام الفوسفور

كان الفوسفور الأبيض يستخدم في صناعة الثقب ، ولكن خواصه السامة ، أدت إلى استبداله بكبريتيد الفوسفور P_4S_8 في الكبريت الذي يشتمل عند احتكاكه بأي سطح . ويكون عود الثقب من عود من الخشب محموس في فوسفات الأمونيوم لمنع احتراقه من الاحتراق السريع ، أما رأس العود فيحتوى على مخلوط مشتمل من كلورات البوتاسيوم والكبريت ويكون طرقها من كبريتيد الفوسفور ويشمل احتكاك طرف الرأس الذى تشمل الرأس والذى بدورها تشمل العود .

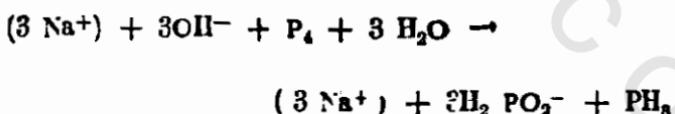
أما رأس عود الكبريت safety matches فإنه لا يحتوى على فوسفور في رأسه بل يستبدل بكبريتيد الاتهيمون مخلوط مع مادة مؤكدة مثل

يبيكرومات البوتاسيوم مع الفراء . أما سطح الحلك ويوجد على الصندوق فيتكتوز من الفوسفور الأحمر مع مسحوق الزجاج المخلوط بالفراء . ولا يشتعل رأس كبريت الأمون إلا إذا إحتك بهذا السطح .

وتحول كربات كبيرة من الفوسفور إلى حمض الفوسфорيك لأن املاحه تستخدم كمحضات وفي الصناعات الكيميائية . ويدخل الفوسفور كذلك في تحضير الحديد الفوسفورى والبرونز الفوسفورى ، كما أن كربة كبيرة منه تستخدم في القنابل والألعاب النارية وسم القيران .

اللوسفين

يعطى الفوسفور عدداً من الهيدريدات منها الفوسفين PH_3 وهو مركب غازى يشبه النشار فى تركيبه . لكنه مختلف عن النشار فى أنه لا يتكون بالاتحاد للبواشر بين المناصر ، بل يحضر بتفاعل الفوسفور الابيض مع محلول مركز من الصودا الكاوية حيث يتكون هيروفوسفيت الصوديوم والفوسفين .

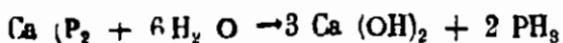


ولما كان الفوسفين المحضر بهذه الطريقة قابلاً للاشتمال فانه يجب إزالة الماء من القارورة بواسطة النيتروجين أو غاز الأصنام وعندما تصاعد ففاصيم الغاز فى الماء ، فانها تشتعل مكونة ضباباً من حمض الفوسфорيك على هيئة حلقات من الدخان .

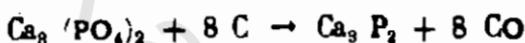
والفوسفين النقي لا يشتعل تلقائياً فى الماء ، ولكن الغاز المحضر بهذه

الطريقة تحتوى على شوائب من فوسفور ماء (P_2H_10) وهو شديد الاشتمال في الماء .

ويمكن تحضير الفوسفين بتحميم نوسفيدات بعض الفلزات .



ويمضر القوسفید باخزال التوسفات بالكربون:



والفوسفين غاز عديم اللون سام جداً ، تشبه رائحته السمك الفاسد ، وهو ينحل بسهولة بالحرارة إلى الفوسفور والميدروجين ، وهو كالنشادر يتحدد مع هاليدات الميدروجين مكوناً هاليدات الفوسفوبيوم فو ماء كل (PH_3Cl) ، ولكن هذا المركب مختلف عن كلوريد الامونيوم في أنه لا يعطي أيون الفوسفوبيوم في محلول بل يتفكك عند اذابته إلى الفوسفين وكلوريد الميدروجين الذي يبقى ذائباً في الماء . أما الفوسفين فإنه يذوب بقلة جداً في الماء وهو أضعف قاعدية من النشادر .

هاليدات الفوسفور . Halides

يتحد الفوسفور مباشرة مع الالوجينات مكوناً ثالث وخامس هاليد الفوسفور ما عدا خامس اليوديد . وللمركبات الثلاثية أكبر ثباتاً من مركبات النيتروجين المناظرة ، هذا وليس للنيتروجين هاليدات خاصية . ويمكن

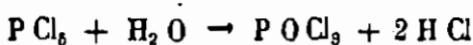
تفسير هذه الحقيقة على أساس التركيب الذري للنيتروجين . فالمدار الثاني للنيتروجين يتكون من $2s^2 2p_3^1 2p_2^1 2p_1^1$ فإذا أخذ النيتروجين مع الفلور حدثت مشاركة بين ثلاث الإلكترونات من ثلاث ذرات من الفلور مع ثلاثة إلكترونات في تحت المستويات الثلاثة $2p^2$ ولما كانت تحت المستويات $2p^2$ غير مكتملة إلكترونات فإنها تشارك في تكوين الرابط .

أما في حالة الفوسفور فأن المدار الخارجي يتكون من $3s^2 3p_3^1 3p_2^1 3p_1^1 3d^0$ وبذلك يستطيع كل تحت مستوى أن تساهم مع ذرة فلور لكي تشبع بإلكترونين ومعنى ذلك اتحاد الفوسفور بخمسة ذرات من الفلور ويصبح التركيب الإلكتروني للمدار الخارجي في الفلوريد $3s^2 3p_3^2 3p_2^1 3p_1^1 3d^2$.

ويحضر ثالث كلوريد الفوسفور بأسرار غاز الكلور الجاف على الفوسفور النصهر ، وهو سائل عديم اللون ، ذو تركيب هرمي ، تشغل ذرات الكلور الثلاثة ثلاثة أركان من الهرم وتشغل ذرة الفوسفور الركن الرابع . وهو يتشكل غير انعكاسي مكوناً حضن الفوسفوروز وكلوريد الهيدروجين (أنظر هاليدات الهيدروجين) ونتيجة لذلك فأن هاليدات الفوسفور تدخن في الهواء الرطب تماماً كما يدخل حمض الهيدروكلوريك للمركر .

ويحضر خامس كلوريد الفوسفور بأكسدة ثالث كلوريد الفوسفور بالشکلور . وخامس كلوريد الفوسفور مركب ضلالي أصفر كالقص ، يتسامى إذا سخن في الهواء وينحل انعكاسياً إلى ثالث كلوريد الفوسفور والكلور . وقد أوضحت دراسة الأشعة السينية أن خامس الكلوريد ذو تركيب أيوني $[P Cl_6]^+$ وفيه يكون تركيب الكاتيون هرمي رباعي أما تركيب

الأبيون فتئاني ، وبظل هذا التركيب كما هو في محليل للذبيات ذات ثابت الغزل العالى ويحدث تبؤ جزئي عندما يعالج خامس الكلوريد بكمية محدودة من الماء فيتكون أكسيكلوريد الفوسفور وكلوريد الهيدروجين :



أما إذا حدث التبؤ في وجود كمية كبيرة من الماء فان الناتج تكون حمض الأرتوفوسفوريك وكلوريد الهيدروجين .

أكسى هاليدات الفوسفور : Oxyhalides

وتسمى هذه المركبات بـ هاليدات الفوسفوريك ، وتركبها هي رباعي ، تشتمل ذرات الكلور ثلاثة أركان من المرم وتشتمل كل من فترى الفوسفور والاكسجين الاركين الباقين .



ويتكون الأكسى هاليد أيضا بالتبؤ الجزئي هاليد الفوسفور بالماء ، وتستخدم الماليدات في عمليات استعمال مجموعات الهيدروكسيل في المركبات الضوئية بذرة هالوجين . وهي تتميأ إلى حمض الفوسفوريك وهاليد الهيدروجين .

اكاسيد الفوسفور : Oxides

يعطى الفوسفور عددا من الأكاسيد منها ثلاثة محضدة طبقتها P_2O_5 ، P_4O_6 ، P_5O_10 ويكون الفوسفور فيها ثالثي ورابعى وخامسى

الشكل على الترتيب . ويؤدي احتراق الفوسفور في الهواء إلى تكوين مخلوط من الأكسيد الثلاثي والمحاسبي ، إلا أن الأكسيد الثلاثي يمكن تحضيره باحرق الفوسفور في حيز محدود من الهواء .

ويؤمن ثالث الأكسيد بالمرن P_2O_5 إلا أن قياسات الكثافة البخارية بينت أن صيغته تكون P_2O_6 وهو مركب صلب أبيض متبلور ، وإذا سخنت أبخرة هذا الأكسيد إلى $448^{\circ}C$ انحل إلى الفوسفور الأحمر والأكسيد P_2O_{10} . وثالث الأكسيد ذو رائحة نسبية الثوم وهو سام للغاية يتأكسد ببطء ويتشمل إذا سخن حتى $70^{\circ}C$ مكونا P_2O_{10} ، ويندوب الأكسيد الثلاثي في اللاء البارد ببطء مكونا حمض الفوسفورووز H_3PO_4 .

خامس أكسيد الفوسفور : يرمن له عادة بالمرن P_2O_5 وهو مسحوق أبيض زغبي ، ولما كانت حرارة تكوينه مرتفعة جدا فانه ثابت جدا وقوته للؤكدة ضعيفة جدا . وهو يتفاعل مع الكمية المحددة من الماء مكونة حمض لليتافوسفوريك :



وإذا أضيفت كمية كبيرة من اللاء تحول حمض الميتافوسفوريك إلى حمض فوسفوريك ويكون التفاعل الكلي هو :



وإذا سقطت قطعة منه في الماء فانها تتفاعل بشدة مع انطلاق صوت ، ونظرا لشراحته الشديدة إلى الماء فانه يستخدم كعامل مجفف لإزالة الماء من الغازات والسوائل المبiderوكسيلية .

أحماض الفوسفور Acides of Phosphorous

حمض الارثوفوسفوريك . Orthophosphoric acid

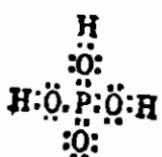
تنتهي جميع أحماض الفوسفوريك إلى نفس الأندريد ، وتحتلي فيها بينها في درجة الاماهة فقط لأن حالة تأكسد الفوسفور فيها + ٥ وجميعها لا يتأثر بالعوامل المختزلة .

ويحضر حمض الفوسفوريك في الصناعة بطرق منها تأثير حمض الكبريتيك المركب على خام الفوسفوريت .



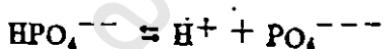
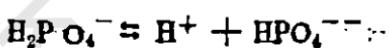
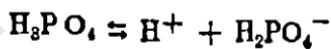
يختفف الناتج بالماء ويرشح للتخلص من كبريتات الكالسيوم ، ويتحكونه الحمض الناتج مخففاً ومشوباً بفوسفات الكالسيوم ثنائية الهيدروجين وبعض مركبات الفلور والتي تتكون من الفلور أباتيت المصاحب لحجر الفوسفات . أما حمض الفوسفوريك التقى فيحضر بأكسدة الفوسفور الأبيس الناتج من الفرن الكهربائي إلى خامس الأكسيد ، ثم إذابة الناتج في الماء .

والمحض التقى يملي بلورات متتبعة عديمة اللون تنصهر عند ٤٢° م ، ويحتوى الحمض التجارى على ٨٢٪ من الحمض ويسمى بحمض الفوسفوريك الشرابي ، وتركيب جزئى حمض الفوسفوريك الاليكتروني هو :



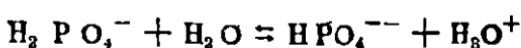
وتستخدم كيارات كبيرة من حمض الفوسفوريك التجاري في صناعة المخضبات وفي الطب.

الملائكة الأربعة يعطى ثلاثة سلاسل من الأملاح تقابل خطوات التأمين
الماء حمض الارثوكوسفوريك . حمض الفوسفوريك حمض ثلاثي

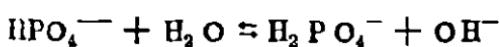


وتحت الأضواء المعاشرة يأخذ وثاني وثلاثي أرتوفسفات الصوديوم
وضيقتها على الترتيب هي : من ينف فوسفات الصوديوم (Na_3PO_4) و من يد فوسفات الصوديوم (Na_2HPO_4)

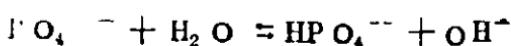
وينتهي لللح الأول معطياً مخلولاً ضعيفاً الموضة.



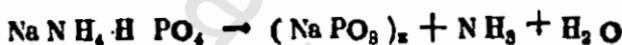
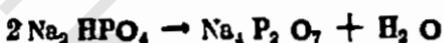
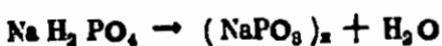
أما ثالثي فوسيات الصوديوم فيعطي محلولاً قلواً لأنّ أيون الصوديوم أحادي الميدروجين أكثر ميلاً للاتحاد بالبروتونات عن إعطائهما:



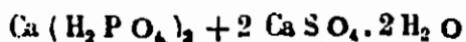
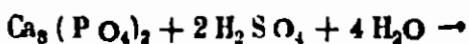
كما أن تلاته فوسفات الصوديوم يتميّز بشدة ممطياً محلولاً قلوياً:



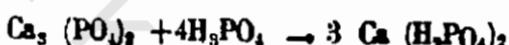
وتتفكك أملاح الفوسفات الميدروجينية بالتسخين وتفقد ما بها من ماء ، كما أن أملاح الأمونيوم تفقد النشادر بالإضافة إلى ذلك ، وفيما يلي أمثلة منها : حيث تتفكك الفوسفات أحادية الصوديوم إلى ميتافوسفات والفوسفات ثنائية الصوديوم إلى بيروفوسفات ، وتتفكك فوسفات للغليسوم والأمونيوم إلى بيروفوسفات :



وتستخدم فوسفات ثنائية الصوديوم في الغلايات لمنع تكون القشور ، كما تستخدم في أنواع معينة من مساحيق الطبيز . وتستخدم فوسفات ثنائية وثلاثي الصوديوم في الغلايات أيضاً . ويستخدم لللح ثلاثي الصوديوم بالإضافة إلى ذلك كزيل لسر الماء وكادمة مرغيبة ، ويستخدم فوسفات أحادي الكالسيوم كمخصب وفي مساحيق الطبيز ، أما فوسفات ثنائي الكالسيوم فتستخدم في غذاء الحيوان وفي معجون الأسنان ويجب أن يكون الفوسفات المستخدم كمخصب قابلاً للتذوب في الماء كي يستوعبه النبات ، ولما كانت خامات الفوسفات عديمة التذوبان في الماء فإنه يجب تحويلها إلى فوسفات أحادي الكالسيوم التي تذوب في الماء . وبمحرري ذلك بمعالجة فوسفات ثلاثي الكالسيوم بحمض الكبريتيك .



ويتباين غلوكوفوسفات أحادي الكالسيوم والجليس تحت اسم « سوبر فوسفات الجير ». ويحصل على مسحاد يسمى بالسوبر فوسفات الثلاثي والذي يحتوى على نسبة أعلى من الفوسفات بعدها بمقدار ملحوظ فوسفات ثلاثي الكالسيوم بمحض الأرتو فوسفوريك :



هذا ويعتقد أن تحول الفوسفات الثانية والثالثة للكالسيوم إلى ملح أحادي الكالسيوم بعوامل التربة ولكن يطرأ شدید .

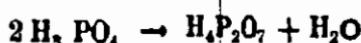
ويستخدم الفوسفات المزدوج للمغنيسيوم والأمونيوم وهو مركب شعير الدواجن في محليات التحليل الوصفي والسكري لاكتشاف عن الفوسفات وللنفسيوم وتقديرها .

حمض البيريلوفوسفوريك

يحضر بتخمير حمض الأرتو فوسفوريك إلى ٢٥٠ ° م تبعاً للالمعادلة :



ويتضمن التفاعل إزالة جزء من للاه من كل جزيئين من حمض الأرتو فوسفوريك كما يتضح من المعادلة :



وحمض البيروفوسفوريك مادة صلبة تتميّز إلى حمض الأرتوهكسوفوسفوريك
هند إذا ذابها في الماء ، وتحضر البيروفوسفات بتسخين أملاح ثنائي الفوسفات
ومن بين الأملاح التي حضرت ثنائي وثلاثي ورباعي بيروفوسفات
الصوديوم ، وتصنفها على الترتيب $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7, \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$
ويحضر ملح الكالسيوم $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ بتسخين فوسفات ثنائي الكالسيوم ، كما
أن ملح للفنيسيوم يحضر بتسخين فوسفات المغنيسيوم والأمونيوم ويستخدم
رباعي بيروفوسفات الصوديوم كمذيل لسر الماء .

ثلاثي حمض الكلوفوسفوريك

ويتكون بازالة جزيئين من الماء من ثلاثة جزيئات من حمض
الفوسفوريك تبعاً للعلاقة :

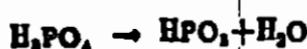


ويستخدم الملح الصوديوي له $\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$ كمذيل لسر الماء ، ويمكن
تحضيره بعصير الكياث المناسبة من بيروفيتا فوسفات الصوديوم .



حمض البيتا فوسفوريك

ويكون بازالة جزء من الماء من كل جزء من حمض
الأرتوهكسوفوسفوريك .

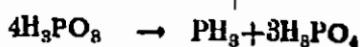


وذلك بتسخين حمض الارتوفسفوريك إلى ٤٠٠ م° . وهو يتجمد على هيئة مادة زجاجية ويسمى بحمض الفوسفوريك الجليدي . وفي حمض الميتافوسفوريك تتكثرون روابط أكسجينية بين ذرات الفوسفور المتباورة ، لبناء حلقات وسلاسل تحتوى على أربع ذرات من الأكسجين لكل ذرة فوسفور وبذلك تجتمع جزيئات HPO_4 بالاتحاد مع بعضها على هيئة وحدات عدادية مثلها الصيغة $(HPO_4)_n$. ويدوب الحمض بسهولة في الماء ويتحول يطه إلى حمض الأنيوفوسفوريك .

وتحضر الميتافوسفات بتسخين أملاح أحادي الارتوفوسفات . وإذا سخن الناتج بشدة عند ٧٠٠ م° وبرد بسرعة تكون مركب زجاجي من عدادي الميتافوسفات ، وعلى الرغم من أنه يسمى بسداسي بيتافوسفات فإن السلسلة تكون أطول مما يتمشى مع هذه الصيغة ، وهى تعطى مع الكالسيوم ملحًا متراكبًا قابلاً للذوبان وبذلك تستخدم في إزالة عسر الماء لأن توكيز أيون الكالسيوم المنفرد يتوقف إلى حد كبير فلا يعطى راسباً مع الصابون .

حمض الفوسفوروز وأملاحه (Phosphorous-acid H_3PO_3)

يحضر حمض الفوسفوروز بتفاعل الماء مع ثالث أكسيد الفوسفور P_2O_5 أو ثالث هاليد الفوسفور وخاصة ثالث الكلوريد . ويعد انتهاء عملية التبيؤ ، يخرج محلول للتخلص من كلوريد الهيدروجين ، ويبرد محلول فتتشكل بليورات منه تجذب الفوسفوروز ، والبليورات متبلعة شديدة الذوبان في الماء ، ولها رائحة تشبه رائحة الثوم وينحل الحمض عند درجة ٢٠ م° حيث يحدث تفاعل ثالث بوليخرال إلى الفوسفين وحمض الارتوفسفوريك



وفيما يلي التركيب الإلكتروني لحمض التوسفوروز :

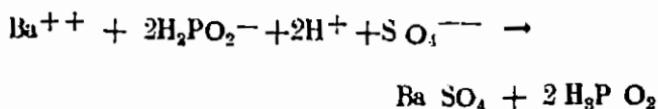


وحمض التوسفوروز وأملاحه عوامل مخزلة قوية ، إذ تتأثر به إلى حمض فوسفوريك وفوسفات على الترتيب . ومخزل حمض التوسفوروز أيونات الفضة إلى فازالقصبة وأملاح الوبقيك إلى زبقوز ، وحمض الكبريتوز إلى كبريت .

ويعطي حمض التوسفوروز سلسلتين من الأملاح ، أحادى فوسفيت الصوديوم وثنائي فوسفيت الصوديوم ، لأن ذرة الهيدروجين الثالثة لا يمكن أن يحمل عليها كاتيونات ، ووجع ذلك إلى اتصالها بذرة الفوسفور مباشرة ، خلافاً للذرتين الأخريتين ، اللذين يتصلان عن طريق قنطرة أكسجينية .

حمض الهيبوفوسفوروز وأملاحه : Hypophosphorous acid(H_3PO_2) :

يحتوى محلول المتبقي من تفاعل الصودا السكاوية مع الفوسفور الأبيض لتحضير الفوسفين على هيبوفوسفيت الصوديوم NaH_2PO_2 . ويمكن الحصول على الملح الباريومي باستخدام هيدروكسيد الباريوم بدلاً من هيدروكسيد الصوديوم في تحضير الفوسفين ، وإذا عولجت هيبوفوسفيت الباريوم بحمض الكبريتيك ترسبت كبريتات الباريوم وانطلق حمض الهيبوفوسفوروز .



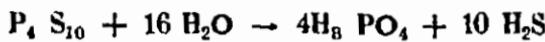
وحمض الهيوفوسفوروز حمض أحادي القاعدية يعطي سلسلة واحدة من الأملاح، إذا تحد الترتان غير الحامضيتان مباشرة مع ذرة الفوسفور وحمض الهيوفوسفوروز وأملاحه عوامل مختزلة قوية.

كبريتيدات الفوسفور

يعطي الفوسفور كبريتيدات هي :



وليس هناك نظير اكسيجيني لهذه الكبريتيدات إلا للكبريتيد الأخير وهو P_4O_{10} . وهي مركبات صلبة صفراء تتكون بالاتحاد المباشر بين العناصر أو بالاتحاد الكبريت مع P_4S_8 وهو أحد مكونات رأس عصود الكبريت الذي يشتمل بالاحتياط على السطوح الخفنة. أما الكبريتيد P_4S_{10} فيتيمياً بسهولة بالماء معطياً حمض الفوسفوريك وكبريتيد الهيدروجين.



كما تستخدم بعض هذه المركبات لاحلال الكبريت محل الأكسجين في المركبات المضوية الهيدروكسيلية.

الكشف عن الفوسفات وتقديرها :-

عند معالجة محلول يحتوى على أيونات الفوسفات بـ محلول موليبيدات

الامونيوم المحمض بحمض النتريك ، يتكون راسب اصفر كناري مبتلر من فوسفو موليبدات الامونيوم . ويساعد التسخين على تكون الراسب وتجمعيه . ويكون هذا الراسب مع الميتافوسفات والبيروفوسفات في الحالب الساخنه لأن هذه الاملاح تحول بتسخينها مع حمض النتريك إلى الارثوفوسفات والتفرقه بين هذه الانواع من الفوسفات يستفاد من تفاعلهما مع خلات الزنك وترات الفضة . فالميتافوسفات تكون راسبا مع خلات الزنك بينما لا تطلى الفوسفات الأخرى تفاعلا ظاهرا . والكشف عن الارثوفوسفات يستفاد من راسبها مع ترات الفضة . وتكون الارثوفوسفات راسبا اصفر بينما يكون الراسب مع البيروفوسفات راسبا أيضا .

لتقدير الفوسفات ترب على هيئة فوسفات للغليسوم والامونيوم بالإضافة كلوريد الامونيوم وكلوريد للغليسوم إلى محلول الفوسفات النشادرى ويوزن الراسب على هذه الصورة $(\text{MgNH}_4 \text{PO}_4)$ أو يورى إلى البيروفوسفات $(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$. ولا يستخدم الترسيب المباشر إلا إذا كان محلول خاليا من أيونات الفلزات الثقيلة والقلويات للأرضية . أما إذا وجدت هذه الأيونات وجب فصل الفوسفات أولا على هيئة فوسفو موليبدات الامونيوم الذى يذاب بعد ترشيحه في النشادر ، ثم يرب على شكل فوسفات المتنسيوم والامونيوم .

اسمهدة الفوسفات

حيث أن الفوسفور من أهم العناصر الازمة لنمو النبات ، فإنه يلزم إضافته في عمليات التسميد في صورة أملاح ذاتية حتى يمكن أن تختفي في جذور النبات . والمركبات الموجود في الطبيعة عديمة الذوبان في الماء إذ أنها تكون أساسا من فوسفات الكالسيوم $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$. أما المركبات الأخرى

الكالسيوم وهي Ca و CaHPO_4 فهى أكثر ذوبانا ولذلك تحول الفوسفات الموجودة في الطبيعة إلى للرَّبَك سهل الذوبان بفعل حمض قوى . فعند معالجة فوسفات الكالسيوم الثلاثي بمحمض الكبريتيك المركب تحول إلى الفوسفات ثنائية الهيدروجين وكبريتات الكالسيوم . ويعرف المخلوط الناتج بالسوبرفوسفات (Superphosphate)



أما إذا عولجت الصخور الفوسفورية بمحض الفوسفوريك فإن المركب الناتج يكون فوسفات الكالسيوم الاحادية المعروفة باسم ثلاثي السوبرفوسفات (Trippe Superphosphate)



وإذا أضيف حمض التترريك إلى الصخور الفوسفورية ، تكون مخلوطا من فوسفات الكالسيوم ونترات الكالسيوم . ويحتوى هذا المخلوط على الفوسفور والتتروجين اللازمين للنبات كذلك تستخدم فوسفات الامونيوم كسماد جيد تحت اسم الاموفوس (Amophos) .