

moga jednak, podobnie jak i suspensoidy, ulegać nieodwracalnym procesom ścinania, tworząc żele, czyli skrzepy nie przechodzące ponownie do roztworu (białko podczas gotowania).

Żele i galarety. Produkty koagulacji roztworów koloidalnych nazywają się skrzepami, żelami lub galaretami. Wykazują one bardzo różną budowę wewnętrzną, najczęściej ziarnistą, czasem jednak gąbczastą, siatkową, piankową lub komórkową. Większość skrzepów nie daje się z powrotem przeprowadzić w stan roztworu — czyli zolu. Większość galaret natomiast pęcznieje w zetknięciu z rozpuszczalnikiem, t. j. wchłania w siebie rozpuszczalnik, zwiększając objętość i ostatecznie przechodzi w stan roztworu. Pęcznienie galaret sztywnych można najłatwiej obserwować na zwykłej żelatynie, jeśli skrawek jej pogrążymy częściowo w wodzie.

Elastyczne twory galaretowate, śliskie w dotknięciu, posiadają budowę siatkową albo komórkową. Wynika to z tego, że galarety powstają jako produkty koagulacji emulsoidów. Proces ten polega na tem, że ultramikroskopowe kropelki koloidu zlewają się ze sobą, tworząc kropelki początkowo bardzo małe, następnie coraz to większe, szczepiające się ze sobą zapomocą subtelnych strug — nici, wskutek czego tworzy się budowa siatkowa. Taka siatka tężeje następnie i wytwarza układ, podobny do elastycznego szkieletu lub rusztowania, wypełnionego ciekłym roztworem. W innych razach zlewające się ze sobą cząstki koloidu wytwarzają błony, otaczające kropelki rozpuszczalnika, wobec czego powstaje budowa komórkowa, gąbczasta galaret.

Chemja stanów koloidalnych rozwinęła się dopiero w bieżącym stuleciu. Stanowi ona już obecnie ważny odłam chemji fizycznej, rozrastający się bardzo szybko i nabierający coraz większego znaczenia nie tylko dla biologji, ale i dla techniki chemicznej (garbarstwa, farbiarstwa).

XII. AZOTOWCE.

1. CHARAKTER OGÓLNY.

Do głównej grupy azotowców zalicza się oprócz azotu następujące pierwiastki: fosfor P, arsen As, antymon Sb i bizmut Bi. Pierwiastki te stoją w analogicznym stosunku do azotu, jak tlenowce do tlenu oraz chlorowce do fluoru. Są to pierwiastki

wybitnie elektroujemne, o charakterze metaloidów. W miarę wzrostu ciężaru atomowego ich charakter metaloidowy zaciera się jednak i przechodzi stopniowo w metaliczny. Tak np. antymon jest do pewnego stopnia formą przejściową od metaloidów do metali, bizmut zaś jest już bardziej metalem, aniżeli metaloidem, chociaż zachowuje jeszcze pewne cechy szcztątkowe tych ostatnich.

Najogólniejszą cechę wspólną azotowców stanowi ich wartościowość. Wszystkie one są trójwartościowe względem wodoru i tworzą z tym pierwiastkiem typowe związki o składzie XH_3 . Względem chlorowców i tlenu azotowce występują jako pierwiastki trój- oraz pięcio-wartościowe, tworząc połączenia typów XCl_3 i XCl_5 , względnie X_2O_3 i X_2O_5 , jak np.

NCl_3	PCl_3	AsCl_3	SbCl_3	BiCl_3
—	PCl_5	AsCl_5	SbCl_5	—
N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	—

Tablica poniższa podaje schematyczne zestawienie tych własności azotowców, które się dają wyrazić liczbowo.

Własności	N	P (biały)	As	Sb	Bi
Ciężar atomowy . . .	14,008	31,02	74,93	121,76	209,00
Objętość atomowa v_a . .	16,87	16,95	13,09	18,25	21,32
Temperatura topnienia t_t .	-210,52	44,1	817 (35,8 atm.)	630,5	271
Temperatura wrzenia t_w .	-195,67	280,5	616 (subl.)	1325	1420
Temperatura krytyczna t_k .	-147,13	948,1 (obl.)	>1400	—	—
Ciepło topnienia Q_t . .	0,085	0,154	—	2,95	2,72
w Kal./gr. atom.					
Ciepło parowania Q_p . .	0,668	12,6 (obl.)	—	38,5	42,7
w Kal./gr. atom.				(755°)	
Gęstość d	0,83	1,83	5,72	6,67	9,80
w temp. pokojowej	(ciekły w -193°)				
Ciepło właściwe	0,2495	0,1772	0,0772	0,0477	0,0295
w kal./gr. w temp. pokoj.					
Ciepło powstawania związków XH_3	10,95	—	-44,2	-33,98	—
Ciepło powstawania związków X_2O_3	—	—	153,82	163,0	—
Ciepło powstawania związków X_2O_5	11,9 (stałego)	369,4	219,4	229,6	—

Z zestawienia tego wynika, że podobnie, jak w poprzednich grupach pierwiastków pokrewnych, tak samo i w grupie azo-

townców lotność maleje stale w miarę wzrostu ciężaru atomowego. Pewne odstępstwo od tej reguły wykazuje tylko bizmut, bardziej lotny od antymonu. Tłumaczy się to jednak tem, że cząsteczki antymonu, arsenu i fosforu są czteroatomowe, cząsteczka zaś bizmutu, podobnie jak metali, jest jednoatomowa.

Z danych liczbowych na ciepło powstawania związków azotowców z innemi pierwiastkami wynika, że powinowactwo ich do wodoru maleje bardzo szybko w miarę wzrostu ich ciężaru atomowego. Wśród związków wodorowych amonjak jest połączeniem o charakterze słabo egzotermicznym. To też powstaje on bezpośrednio z pierwiastków. Arsenowodór AsH_3 i antymonowodór SbH_3 są natomiast związkami wybitnie endotermicznymi; można je otrzymać tylko na drodze pośredniej, i wykazują one tendencję do samorzutnego rozkładu. Powinowactwo zaś bizmutu do wodoru jest tak małe, że połączenia wodoru z bizmutem dotychczas jeszcze nie otrzymano w większych ilościach.

Odwrotnie kształtują się stosunki powinowactwa azotowców względem tlenu. Podczas gdy związki azotu z tlenem mają charakter endotermiczny, i tylko ciepło powstawania pięciotlenku azotu w stanie stałym jest dodatnie, to tlenowe połączenia pozostałych azotowców są związkami wysoce egzotermicznymi, w szczególności zaś fosfor wykazuje wielkie powinowactwo do tlenu.

Stosunki powinowactwa azotowców względem chlorowców, siarki oraz innych metaloidów kształtują się w analogiczny sposób. A zatem pod względem swego zachowania się w stosunku do innych pierwiastków azot różni się zasadniczo od pozostałych azotowców. Azot jest bowiem pierwiastkiem w wysokim stopniu biernym i nieczynnym, niejako metaloidem szlachetnym, nie łączącym się w zwykłej temperaturze z żadnym pierwiastkiem. Pozostałe natomiast azotowce, a w szczególności fosfor, są pierwiastkami chemicznie bardzo czynnymi, reagującymi energicznie, zwłaszcza z metaloidami.

2. FOSFÓR P.

Odkrycie. Odkrycia fosforu dokonał przypadkowo alchemik hamburski H. Brand w r. 1669, kiedy w poszukiwaniu »kamienia mądrości« prażył z węglem pozostałości stałe moczu ludzkiego, otrzymane przez odparowanie i zawierające fosfo-

rany. Odkrycie to wywołało w wieku XVII wielką sensację, podobną do tej, jaką w ostatnich latach XIX-go stulecia wywołało odkrycie pierwiastków promieniotwórczych. Fosfor bowiem, otrzymany przez Branda, świecił w zwykłej temperaturze i stąd też pochodzi jego nazwa łacińska phosphorus mirabilis, od greckiego φωσφόρος światło niosący. W początkach XVIII-go stulecia 1 gr fosforu kosztował 6,3 franka w złocie, obecnie zaś 0,004 fr., czyli 1575 razy taniej.

Otrzymywanie fosforu udoskonalił następnie w r. 1770 szwedzki metalurg Gahn, przygotowując go przez redukcję popiołu kostnego węglem w wysokiej temperaturze. Pod koniec zaś XVIII-go wieku Scheele założył w Upsali pierwszą fabrykę białego fosforu.

Fosfor, uważany za pierwiastek »cudowny«, odgrywał w swoim czasie wielką rolę w teorii flogistonu, a następnie przyczynił się do obalenia tej teorii, ponieważ właśnie na fosforze i siarce Lavoisier po raz pierwszy stwierdził wzrost wagi substancyj spalanych, a tem samem położył podstawę pod nowoczesną teorię procesów utleniania.

Występowanie. Fosfor jest pierwiastkiem dosyć rozpowszechnionym na powierzchni kuli ziemskiej, aczkolwiek występuje on w ilościach niewielkich, skorupa ziemska zawiera go bowiem 0,11%. Występuje on wyłącznie w postaci ostatecznego produktu utlenienia, a mianowicie pod postacią soli kwasu ortofosforowego H_3PO_4 . Najważniejszą z nich jest minerał apatyt o składzie chemicznym, wyrażającym się wzorami $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$, względnie $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ oraz wiwianit $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Apatyt wchodzi w skład wszystkich niemal skał pierwotnych—plutonicznych, jednak w ilościach niewielkich, rzadko dochodzących do 2%. Przez rozkład apatytu drogą wietrzenia tych skał powstały następnie w formacjach osadowych fosforany wapnia, glinu i żelaza, występujące w glebie w ilościach bardzo nieznacznych.

Związki fosforowe są nieodłącznym składnikiem wszelkich organizmów żywych, wchodzą stale w skład jąder komórkowych. Żadna roślina nie wytworzy ani kwiatów, ani też owoców, bez dostarczenia jej pewnej minimalnej ilości soli kwasu ortofosforowego. Dlatego też fosfor nagromadza się w roślinach przeważnie w owocach. Tak np. 100 cz. suchej substancji słomy pszennej zawiera 0,28 cz. fosforu, ziarna pszeniczne zaś zawierają 0,95% fosforu.

Z pożywieniem roślinnym związki fosforowe dostają się do organizmów zwierzęcych i wchodzą w skład ich plazmy komórkowej, a w szczególności jąder komórkowych. W organizmach zwierzęcych główne ilości fosforu gromadzą się pod postacią ortofosforanu wapniowego $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w substancji kostnej, stanowiącej rusztowanie i ośnowę szkieletu kostnego (kości zawierają do 66% ortofosforanu wapniowego), ponadto gromadzą się one również w substancji nerwowej i mózgowej pod postacią związku organicznego, zwanego lecytyną, stanowiącego główny składnik tych substancyj.

Ze szczątków zwierzęcych, w szczególności z kości oraz z ekskrementów, powstały w niektórych miejscowościach powierzchni kuli ziemskiej obfite nagromadzenia soli fosforowych, jak np. złoża guana peruwiańskiego, powstałe z ekskrementów ptasich oraz złoża koprolitów i fosforytów — zmineralizowane ekskrementy dawno zaginionych jaszczurów.

Otrzymywanie. Jako materiał surowy do otrzymywania wolnego fosforu służy zazwyczaj ortofosforan wapniowy, względnie popiół kostny. Sposób otrzymywania fosforu z popiołu kostnego, opracowany przez Scheele'ego w r. 1777, polegał na tem, że popiół rozpuszczano naprzód w kwasie azotowym, a z otrzymanego roztworu strącano wapń zapomocą kwasu siarkowego, jako siarczan wapnia CaSO_4 . Roztwór, zawierający wolny kwas ortofosforowy H_3PO_4 , zagęszczano przez odparowywanie do konsystencji gęstego syropu, który następnie mieszano z sadzą lub sproszkowanym węglem i ogrzewano w retortach kamionkowych do temperatury białego żaru. W tych warunkach kwas ortofosforowy traci naprzód cząsteczkę wody, zamieniając się na kwas metafosforowy:

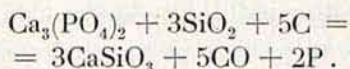


a następnie kwas metafosforowy redukuje się węglem na wolny fosfor, który się ulatnia i zbiera pod wodą:



Do r. 1890 głównymi producentami wolnego fosforu były Anglja i Francja. W r. 1892 frankfurcka fabryka Griesheim-Elektron zaczęła otrzymywać czerwony fosfor na wielką skalę na drodze elektrotermicznej. Istota tego procesu polega na tem, że mieszaninę fosforanu wapniowego z węglem oraz piaskiem (krzemionką) wprowadza się do pieca elektrycznego,

w którym zapomocą prądu wytwarza się łuk elektryczny pomiędzy elektrodami węglowymi (rys. 148). W osiągniętej w ten sposób wysokiej temperaturze odbywa się następująca reakcja chemiczna:

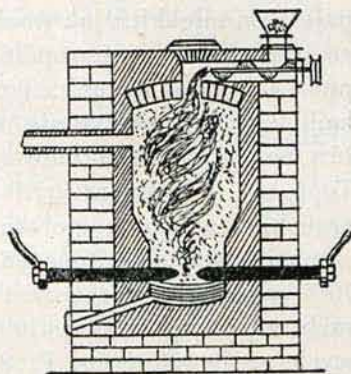


Zastosowania. Wolny fosfor, a w szczególności fosfor czerwony, stosuje się w przemyśle do wyrobu zapalek szwedzkich, które obecnie wyrugowały z użycia dawne zapalaki siarczycowe, których łepki składały się z mieszaniny siarki, fosforu białego i chloranu potasu, pokrytej warstwą kleju, chroniącą mieszaninę od utleniania tlenem powietrza. Za łada potarciem i wywołaniem przez to podniesieniem temperatury zapalaki te same się zapalały. Ze względu jednak na trujące własności białego fosforu zapalaki siarczycowe zastąpiono zapalkami szwedzkimi, których łepki są pokryte łatwopalną mieszaniną chloranu potasu z trójsiarczkiem antymonu Sb_2S_3 . Tylko szorstka powierzchnia pudełek, służąca do pocierania zapalek, zawiera mieszaninę fosforu czerwonego z drobnym piaskiem. Przy pocieraniu łepków, fosfor czerwony, stykając się z ogrzaną masą palną łepka, powoduje zapalenie się zapalaki.

Roczna produkcja zapalek szwedzkich wynosiła w r. 1912 w samych tylko Niemczech 1400 milionów pudełek, co odpowiada wadze 21000 tonn.

Charakter chemiczny. Fosfor jest pierwiastkiem bardzo czynnym pod względem chemicznym. W zwykłej temperaturze łączy się on z większością innych pierwiastków, zwłaszcza bardzo gwałtownie z tlenem, chlorowcami oraz siarką. Jest on pierwiastkiem wybitnie elektroujemnym. Tlenki jego posiadają charakter bezwodników kwasowych, związki zaś z chlorowcami charakter chlorków kwasowych.

Odmiany alotropowe. Fosfor występuje w kilku odmianach alotropowych, z których najważniejsze są: biała, czerwona oraz metaliczna.



Rys. 148.
Piec elektryczny do otrzymywania fosforu.

Fosfor biały jest najdawniej znaną odmianą fosforu. W handlu znajduje się on zazwyczaj pod postacią żółtawych pałeczek, miękkich jak wosk i przechowywanych stale w wodzie ze względu na samozapalność fosforu¹⁾. Z roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, a także podczas powolnej destylacji w próżni otrzymuje się go w postaci pięknych kryształów bezbarwnych układu regularnego o połysku diamentowym. Topi się w temperaturze $44,1^{\circ}$ i daje się później z łatwością przechładzać do temperatury -15° . Jego temperatura wrzenia wynosi $280,5^{\circ}$. Gęstość pary fosforu w temperaturach poniżej 700° odpowiada cząsteczce czteroatomowej P_4 . W temperaturach wyższych następuje dysocjacja cząsteczek czteroatomowych na dwuatomowe $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$, a powyżej 1500° te ostatnie rozkładają się dalej na cząsteczki jednoatomowe. W roztworach cząsteczka fosforu jest cztero-, względnie jedno-atomowa, zależnie od natury rozpuszczalnika.

Fosfor biały niemal zupełnie nie rozpuszcza się w wodzie. Nieco obficie rozpuszcza się w alkoholu oraz glicerynie, jeszcze obficie w eterze, benzenie, olejach zwierzęcych i roślinnych oraz olejkach eterycznych. Najłatwiej rozpuszcza się w jodku metylenu CH_2J_2 , dwuchlorku siarki SCl_2 i trójtlenku fosforu PCl_3 , zwłaszcza zaś w trójbromku fosforu PBr_3 oraz w dwusiarczku węgla CS_2 .

Jak już wspomniano, w zwykłej temperaturze łączy się on energicznie z chlorowcami, z tlenem oraz z siarką. Fosfor rozdrobniony zapala się samorzutnie w powietrzu. Wystarczy np. zanurzyć skrawek zwykłej bibuły w roztworze fosforu w dwusiarczku węgla i pozostawić go na powietrzu, by po ulotnieniu się dwusiarczku węgla, zapalił się jasnym płomieniem.

Wobec bardzo niskiej temperatury zaplonienia oraz wielkiego ciepła spalania, fosfor biały może się spalać nawet pod gorącą wodą. Można to wykazać zapomocą następującego prostego doświadczenia (rys. 149).

Do kubka z gorącą wodą wstawiamy probówkę, napełnioną do połowy wodą i zawierającą nieco białego fosforu. Gdy fosfor się stopi, skierowujemy na jego powierzchnię strumień tlenu. W zetknięciu z tlenem fosfor spala się gwałtownie i silnie świeci.

¹⁾ Z tego względu z fosforem należy się obchodzić nader ostrożnie, nie brać go palcami ale szczypcami i krajać go pod wodą. Oparzenia białym fosforem są niebezpieczne ze względu na jego trujące własności.

Fosfor świeci nawet poniżej temperatury jego zapłonicnia, wskutek powolnego utleniania. Właściwość tę najłatwiej zademonstrować na t. zw. zimnym płomieniu Smithellsa.

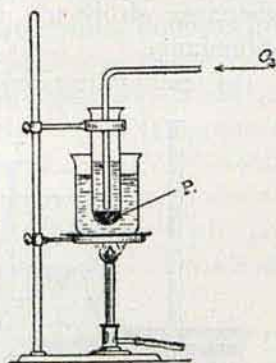
W okrągłej kolbie z bocznym tubusem umieszcza się kilka kawałków białego fosforu oraz większą ilość waty szklanej (rys. 150). Kolbę wstawia się do łaźni wodnej i wpuszcza do niej silny strumień dwutlenku węgla. Gaz ten porywa parę fosforu, która, stykając się u wylotu kolby z powietrzem, tworzy wielki niebieskawy płomień, tak chłodny, że można w nim trzymać rękę.

Ciekawe jest, że fosfor biały utlenia się tem energiczniej w powietrzu, im bardziej jest ono rozrzedzone, czyli im mniejsze jest stężenie tlenu. W powietrzu zwykłym, pod ciśnieniem 1 atmosfery fosfor świeci tak słabo, że można to zauważyć tylko w ciemności, w powietrzu rozrzedzonym natomiast świeci nawet za dnia. Zjawisko to, przeczące napozór znanemu prawu działania mas, zauważył po raz pierwszy Homberg, już w r. 1692. Dotychczas jednak nie zostało ono należycie uzasadnione.

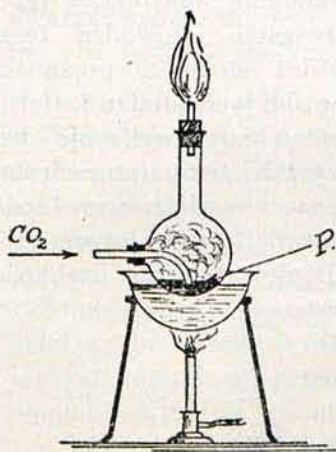
Utlenianie fosforu przebiega ilościowo, wobec czego wyzyskano tę reakcję do oznaczania tlenu gazowego w aparatach, zwanych pipetami Hempla (rys. 151).

Fosfor czerwony otrzymuje się przez ogrzewanie fosforu białego w zatopionych naczyniach w temperaturze 240—310°. W tych warunkach fosfor biały zamienia się powoli na odmianę czerwoną,

odkrytą w roku 1845 przez Schröttera. W temperaturach wyższych przemiana ta przebiega dosyć gwałtownie, towarzyszy jej bowiem wydzielanie się znacznych ilości ciepła,



Rys. 149.
Spalanie fosforu pod wodą.



Rys. 150.
Otrzymywanie zimnego płomienia Smithellsa.

w przeciwieństwie do omawianych poprzednio przemian siarki:

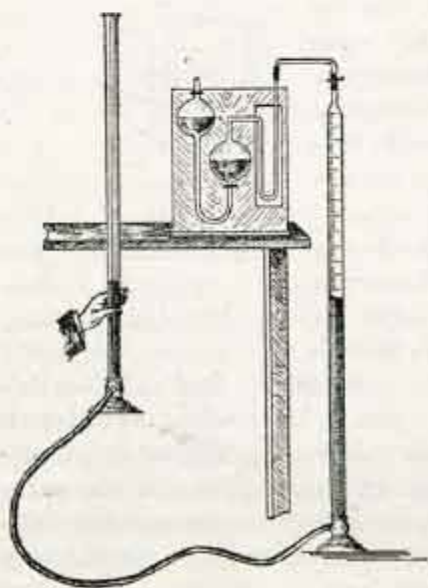
$$P_{\text{bial.}} = P_{\text{czer.}} + 3,7 \text{ Kal.}$$

Obecność drobnych ilości jodu przyspiesza katalitycznie tę przemianę.

Tej samej przemianie ulegają również roztwory fosforu białego,

jeśli je będziemy ogrzewać do wyższych temperatur. Jeżeli np. 1%-wy roztwór fosforu w trójbromku fosforu ogrzać do temperatury 150—190°, fosfor biały zamieni się dosyć szybko na czerwony, który, jako nierozpuszczalny, wydzieli się w stanie stałym z roztworu.

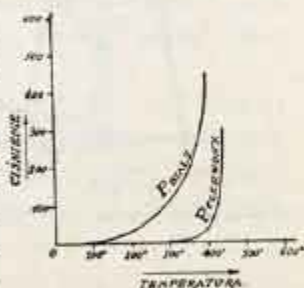
Fakty powyższe wskazują same przez się na to, że fosfor biały stanowi w zwykłych warunkach temperatury nietrwałą odmianę alotropową tego pierwiastka. Dowodzą tego również stosunki prężności pary obu tych odmian fosforu. Fosfor biały wykazuje we wszystkich temperaturach stałe znacznie większą prężność



Rys. 151.

Biureta i pipeta Hempla do analizy gazów.

pary, aniżeli fosfor czerwony. Jest on również o wiele łatwiej rozpuszczalny, aniżeli fosfor czerwony. Ponieważ jednak szybkość przemiany fosforu białego w czerwony w temperaturach poniżej 200° jest bardzo mała, fosfor biały może trwale istnieć w temperaturze zwykłej. Obecność niektórych substancji takich, jak np. jod i selen, znakomicie przyspiesza tempo tej przemiany; przyspiesza je również i światło, to też pałeczki fosforu białego, przechowywane w naczyniach szczelnie zamkniętych, a wystawione na działanie światła, pokrywają się z czasem warstwą fosforu czerwonego.



Rys. 152.

Krzywe prężności pary fosforu białego (ciekłego) i czerwonego.

Fosfor czerwony bywa zwykle uważany za bezpostaciowy, kwestja ta nie jest jednak dotychczas całkowicie wyświetlona. Jedni bowiem chemicy przypisują mu budowę mikrokryształczną, inni — galaretowato-komórkową. Pod względem chakteru chemicznego jest on odmianą chemicznie nieczynną. Podczas gdy fosfor biały łączy się już w zwykłej temperaturze dosyć energicznie z wieloma pierwiastkami, a w powietrzu zapala się już w temperaturze niewiele wyższej od pokojowej, to temperatura zapłnienia fosforu czerwonego leży w granicach od 430 — 440°, a w zwykłej temperaturze utlenia się on tylko ozonem. Prawdopodobnie z tych samych względów fosfor czerwony nie jest trujący, podczas gdy fosfor biały wraz z arsenem i antymonem należy do silnych trucizn protoplazmatycznych.

Fosfor metaliczny, odkryty przez Hittorfa, otrzymuje się przez ogrzewanie fosforu czerwonego przez dłuższy przeciąg czasu w temperaturze 400°. Z roztworów fosforu w stopionym ołowiu daje się on otrzymać w postaci kryształów czerwono-fioletowych układu jednoskośnego, topiących się w temperaturze 620—625°. Fosfor metaliczny jest jeszcze mniej czynny, aniżeli fosfor czerwony. Niektórzy chemicy skłonni są uważać fosfor czerwony za stałe roztwory fosforu metalicznego w fosforze białym.

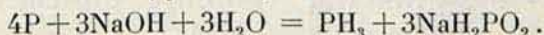
ZWIĄZKI Z WODOREM.

Fosfor nie łączy się z wodorem bezpośrednio, drogami pośrednimi można jednak otrzymać cztery różne fosforowodory, a mianowicie fosforowodór gazowy — PH_3 , fosforowodór ciekły — P_2H_4 oraz dwa fosforowodory stałe — P_{12}H_6 i P_3H_2 .

Samozapalna mieszanina PH_3 i P_2H_4 otrzymuje się najprościej przez działanie rozcieńczonych kwasów na fosforki niektórych metali, np. przez działanie kwasu solnego na fosforek wapnia Ca_3P_2 lub fosforek cynku Zn_3P_2 :



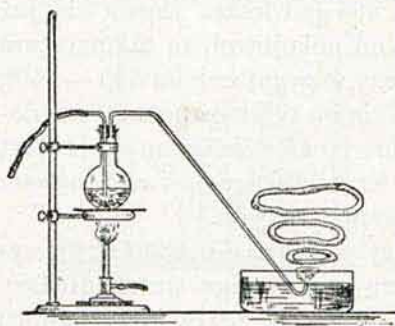
Tę samą mieszaninę samozapalną otrzymuje się również przez działanie fosforu białego na gorące roztwory wodorotlenków potasowców (rys. 153):



Fosforowodór gazowy PH_3 , zwany fosfinem, jest gazem bezbarwnym o wstrętnym zapachu zgniłych ryb, skra-

plającym się w temperaturze $-87,4^{\circ}$, a krzepnącym w temperaturze $-132,5^{\circ}$. Jest on bardzo trujący. Zatrzuwa również platynę sproszkowaną, pozbawiając ją zdolności katalitycznego przyspieszania procesów utleniania.

Fosforowodor gazowy jest związkiem nietrwałym, rozkłada się bowiem w wyższych temperaturach na pierwiastki składowe.



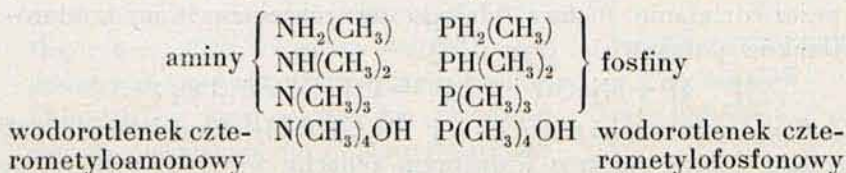
Rys. 153.
Otrzymywanie fosforowodoru.

Z tlenem reaguje już w zwykłej temperaturze, początkowo bardzo powoli, a następnie w miarę zmniejszania się stężenia tlenu w tempie coraz szybszem, dochodzącem aż do eksplozji (Labillardier 1807, van't Hoff), co jest również pozornie sprzeczne z prawem działania mas. Fosforowodor działa również na chlorowce oraz siarkę. W stosunku do bardzo silnych kwasów fos-

fin zachowuje się podobnie jak amonjak, t. j. tworzy z niemi połączenia o charakterze soli, t. zw. sole fosfonowe, odpowiadające solom amonowym, o wiele mniej jednakże trwałe od tych ostatnich:

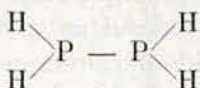


Istnieje również związek fosfinu z wodą, t. zw. wodorotlenek fosfonowy PH_4OH , odpowiednik wodorotlenku amonowego NH_4OH , będący słabą zasadą. Przez stopniowe zastąpienie atomów wodoru zarówno w amonjaku, jak i w fosfinie resztami węglowodorowymi (np. grupami metylowymi CH_3) charakter zasadowy tych związków potęguje się do tego stopnia, że wodorotlenek czterometyloamonowy, jak również i wodorotlenek czterometylofosfonowy są już zasadami tak silnymi, jak wodorotlenki potasowców i wapniowców.

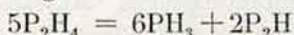


Wodorotlenek fosfonowy tworzy sole fosfonowe PH_4X tylko z kwasami chlorowcowodorowymi oraz z kwasem siarkowym, ale i te sole są bardzo nietrwałe. Krystalizują one w tych samych postaciach krystalicznych, co odpowiednie sole amonowe i podobnie jak one sublimują i ulegają dysocjacji termicznej. Sole fosfonowe kwasów chlorowcowodorowych są silnymi środkami redukcyjnymi, zwłaszcza jodek fosfonowy PH_4J , w tym ostatnim bowiem działanie redukcyjne fosforowodoru potęguje się działaniem redukcyjnym jodowodoru. Jodek fosfonowy otrzymuje się działaniem jodu na fosfor wobec niewielkiej ilości wody.

Fosforowodór ciekły wzoru P_2H_4 powstaje w niewielkich ilościach obok fosforowodoru gazowego podczas działania rozcieńczonych kwasów na fosforki metali lekkich, np. fosforek wapnia Ca_3P_2 . Jest to ciecz bezbarwna, wrząca w temperaturze 58° (pod ciśn. 735 mm.), samozapalająca się na powietrzu. Obecność śladów tego związku w fosfinie wywołuje samozapalność tego związku. Budowa chemiczna fosforowodoru ciekłego wyraża się wzorem



Jest on związkiem bardzo nietrwałym, rozpada się podczas przechowywania według równania:



na fosforowodór gazowy i stały.

Fosforowodór stały posiada skład chemiczny, wyrażający się uproszczonym wzorem P_2H . Jest to żółty proszek rozpuszczalny w ciekłym amonjaku i w fosforze. Skład jego cząsteczki w roztworach tych odpowiada wzorowi P_{12}H_6 .

Nagrzewany do temperatury 200° , fosforowodór stały P_{12}H_6 zamienia się na inny fosforowodór stały o wzorze P_9H_2 .

FOSFORKI METALI

Przez zastąpienie atomów wodoru w fosfinie atomami metali należałoby oczekiwać powstania związków typu Me^I_3P , względnie $\text{Me}^{II}_3\text{P}_2$, o charakterze soli, analogicznych do związków metali: Me^I_2S i Me^{II}S , będących solami siarkowodoru. Charakter elektryczny samego fosforu jest jednak tak słabo wyrażony, że aczkolwiek fosfin tworzy istotnie fosforki z me-

talami najbardziej elektrododatniemi: potasowcami i wapniowcami, jak np. fosforek sodu Na_3P , wapnia Ca_3P_2 , to jednak sole te rozkładają się całkowicie wodą, wydzielając wolny fosforowódz gazowy.

Fosfor wolny łączy się wprawdzie w temperaturach wysokich z metalami ciężkimi, ale połączenia te są zupełnie pozbawione charakteru soli. Wyglądem zewnętrznym i własnościami fizycznymi przypominają one bardziej same metale, aniżeli ich sole, a wobec czynników chemicznych, nawet bardzo energetycznych, zachowują się dosyć opornie. Fosforki metali, z wyjątkiem potasowców i wapniowców, zbliżają się bardzo pod względem swego charakteru do związków intermetalicznych. Znany wielką ilość fosforków, w których wartościowości pierwiastków, wchodzących w ich skład, są często różne od wartościowości tych pierwiastków względem wodoru lub tlenu.

Fosforki metali można otrzymać różnemi metodami, np.:

1) działaniem bezpośrednim fosforu czerwonego na metale w wyższej temperaturze; w ten sposób można otrzymać np. ZnP_3 , Zn_3P_2 , CdP_2 , Cd_3P_2 , Cu_3P , Au_3P_4 , AgP_2 i inne;

2) działaniem fosforku miedzi na metale w wyższej temperaturze; jest to sposób identyczny z poprzednim, w tych warunkach bowiem fosforek miedzi ulega rozkładowi;

3) działaniem pary fosforu na chlorki lub bromki metali; w ten sposób otrzymano Fe_4P_3 , Ni_2P_3 , Co_2P_3 , CuP_2 , CrP , Mn_3P_2 , i t. p.;

4) działaniem fosfinu na metale i ich sole; w temperaturze 500° fosfin ulega częściowemu rozkładowi, a wydzielający się fosfor działa na metale,

5) działaniem trójchlorku lub bromku fosforu na metale otrzymano Fe_4P_3 , Ni_3P_2 , NiP , $\text{Co}_2\text{P} \dots$, P_4F_3 , Hg_3P_2 , AgP_2 i t. p.;

6) redukcją fosforanów węglem otrzymano Ba_3P_2 , Sr_3P_2 , Ca_3P_2 , Cu_3P i inne.

Fosforki metali są to ciała stałe, często krystaliczne o połysku metalicznym. Niektóre są łatwotopliwe, inne natomiast, jak np. fosforki wapniowców topią się dopiero w płomieniu elektrycznym. Naogół jednak wszystkie fosforki ulegają rozkładowi w wyższych temperaturach. Niemal wszystkie one spalają się w tlenie i powietrzu. Fosforki potasowców same się zapalają w zetknięciu z powietrzem. Chlor atakuje na gorąco wszystkie fosforki, brom działa w temperaturach wyższych,

jod w jeszcze wyższych. Tak więc Sr_3P_2 zapala się w atmosferze chloru już w temperaturze 30° , w parach bromu dopiero w 175° .

Woda rozkłada fosforki potasowców już na zimno w sposób wybuchowy. Również i fosforki wapniowców rozkładają się wodą z wydzielaniem fosforowodoru samozapalnego, o ile były otrzymane w temperaturach możliwie niskich, natomiast nie-samozapalnego, gdy fosforki otrzymano w temperaturach wysokich. Na fosforki natomiast większości metali ciężkich woda nie wywiera żadnego wpływu. Kwasy rozcieńczone działają na fosforki potasowców i wapniowców podobnie jak woda, wydzielając fosforowódor. Analogicznie względem kwasów zachowują się także fosforki cynku i magnezu, natomiast na fosforki Fe, Hg, Ni, Co i inne zwykłe kwasy nie działają, a dopiero woda królewska.

POŁĄCZENIA Z CHLOROWCAMI.

Fosfor łączy się już w zwykłej temperaturze bardzo energicznie ze wszystkimi chlorowcami, tworząc zasadniczo związki dwóch typów PX_3 i PX_5 , odpowiadające fosforowi trój- i pięcio-wartościowemu. Ponadto znane są połączenia fosforu trójwartościowego typu P_2X_4 .

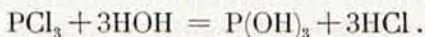
Poniższa tablica podaje schematyczne zestawienie własności fizycznych tych związków. Wynika z niego, że zarówno lotność jak i trwałość tych związków zmniejsza się stale w miarę wzrostu ciężarów atomowych odpowiednich chlorowców.

PX_n	t_t	t_w	Q Ciepło powstawania
PF_3	-160°	-95°	—
PF_5	-83°	-75°	—
PCl_3	-91°	$+76^\circ$	76,6 Kal.
P_2Cl_4	-28°	180°	—
PCl_5	$+148^\circ$ (pod ciśn.)	(dysoc.)	109,2 „
PBr_3	-40°	$+172^\circ$	44,8 „
PBr_5	—	106°	59,05 „
PJ_3	$+61^\circ$	(dysoc.)	10,9 „
P_2J_4	$+110^\circ$	—	19,8 „

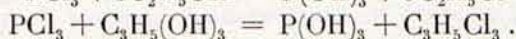
Z połączeń chlorowcowych fosforu najważniejszy jest niewątpliwie trój- oraz pięcio-chlorek fosforu.

TRÓJCHLOREK FOSFORU PCl_3 .

Trójchlorek fosforu PCl_3 otrzymuje się bezpośredniem działaniem chloru na fosfor, znajdujący się w nadmiarze. Jest to dymiąca ciecz bezbarwna; wrze w temperaturze 76° . Ciecz ta nie miesza się z wodą, która hydrolizuje ją jednak powoli:



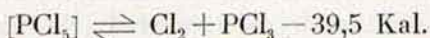
W ten sam sposób trójchlorek fosforu reaguje nietylko z wodą, lecz również ze wszystkimi związkami, zarówno nieorganicznymi, jak i organicznymi, zawierającymi w cząsteczce grupę wodorotlenową OH, np.:



Na tem też polega jego zastosowanie w chemii organicznej do wykrywania obecności grup wodorotlenowych oraz ich liczby.

PIĘCIOCHLOREK FOSFORU PCl_5 .

Pięciochlorek fosforu PCl_5 otrzymuje się działaniem chloru na trójchlorek fosforu. Jest to biała masa krystaliczna, dymiąca na powietrzu, sublimująca w temperaturze 100° bez stapiania. Para jego ulega częściowej dysocjacji na trójchlorek fosforu oraz na wolny chlor już w niskich temperaturach, a mianowicie:



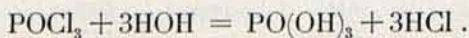
w temperaturze	180°	250°	300°
% zdysoc. PCl_5	41,7%	80%	97,3%.

Pięciochlorek fosforu jest związkiem bardzo czynnym pod względem chemicznym; zachowuje się on w wielu reakcjach tak, jak wolny chlor.

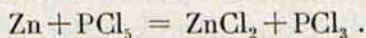
Z wodą reaguje bardzo gwałtownie, tworząc tlenochlorek



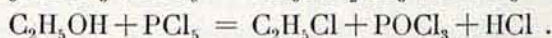
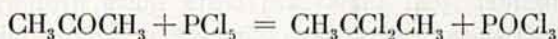
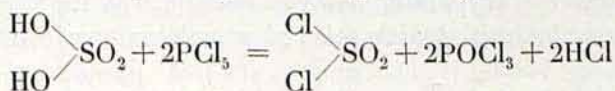
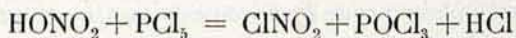
który ze swej strony działa na nadmiar wody, tworząc kwas ortofosforowy:



Pięciochlorek fosforu działa bezpośrednio na metale, tworząc z niemi chlorki:



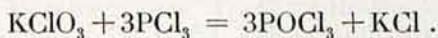
W związkach nieorganicznych i organicznych, zawierających grupę wodorotlenową lub karboksylową, pod działaniem pięciochlorku fosforu grupy wodorotlenowe, względnie tlen grupy karboksylowej, zostają zastąpione atomami chloru:



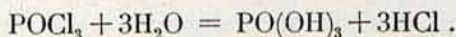
Dlatego też stosuje się pięciochlorek fosforu w chemii organicznej do zamiany związków ketonowych R_1COR_2 , względnie wodorotlenowych ROH na odpowiednie chlorowcopochodne.

TLENOCHLOREK FOSFORU POCl_3 .

Tlenochlorek fosforu POCl_3 powstaje podczas działania małej ilości wody na pięciochlorek fosforu. Technicznie otrzymuje się go przez utlenianie trójtchloru fosforu chloranem potasu:



Jest on cieczą bezbarwną o przenikliwym ostrym zapachu, pary jego silnie drażnią błony śluzowe. Wrze w temperaturze $108,7^\circ$, a krzepnie w temperaturze $1,38^\circ$, tworząc długie bezbarwne igły. Tlenochlorek fosforu rozpuszcza w sobie wiele soli, ponieważ zaś jego stała dielektryczna $DE=12,7$, przeto działa na sole jonizująco. Z wodą reaguje w ten sposób, iż tworzy kwas ortofosforowy:



Wskutek tego działania na wodę zarówno trójtchlorek fosforu, jak i tlenochlorek fosforu zwą się również chlorkami kwasowymi; są to kwasy tlenowe, w których grupy wodorotlenowe zostały zastąpione atomami chloru.

ZWIĄZKI TLENOWE FOSFORU.

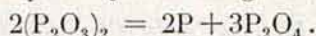
Fosfor tworzy z tlenem trzy określone związki, zwane trójtlenkiem P_2O_3 , czterotlenkiem P_2O_4 oraz pięciotlenkiem P_2O_5 . Istnienie czwartego połączenia, zwanego tlenkiem P_2O , jest wątpliwe.

TRÓJTLENEK FOSFORU P_2O_3 .

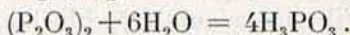
Trójtlenek fosforu P_2O_3 otrzymuje się działaniem suchego strumienia powietrza na stopiony fosfor, który spala się na mieszaninę trójtlenku i pięciotlenku fosforu. Produkty spalania przepuszcza się przez rurę miedzianą nagrzaną do temperatury 600° i wypełnioną watą szklaną. Wata zatrzymuje pięciotlenek fosforu, trójtlenek zaś przedestylowuje do odbieralnika.

Trójtlenek fosforu jest zazwyczaj białą masą drobnokrystaliczną, można go jednak otrzymać również w postaci pięknych kryształów układu jednoskośnego, topiących się w temperaturze $22,5^\circ$ na ciecz bezbarwną i ruchliwą, wrzącą w temperaturze 173° . Gęstość pary trójtlenku fosforu odpowiada wzorowi podwójnemu $(P_2O_3)_2$; w roztworach wykazuje on również ciężar cząsteczkowy, wyrażający się wzorem podwójnym.

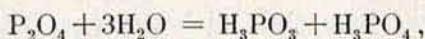
W temperaturach poniżej 200° ulega rozpadowi:



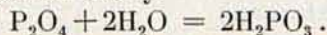
Z zimną wodą reaguje gwałtownie, tworząc kwas fosforawy:

CZTEROTLENEK FOSFORU P_2O_4 .

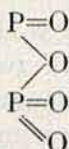
Czterotlenek fosforu P_2O_4 powstaje podczas nagrzewania trójtlenku fosforu; jest on masą krystaliczną, hygroskopijną, woda hydrolizuje go na mieszaninę kwasów fosforowego i fosforowego:



zamiast na kwas podfosforawy:



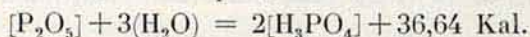
Wynika stąd, że posiada on budowę:

PIĘCIOTLENEK FOSFORU P_2O_5 .

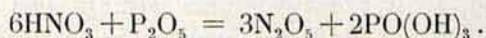
Pięciotlenek fosforu P_2O_5 stanowi główny produkt gwałtownego utleniania fosforu tlenem wolnym. Jest to śnieżnobiały lekki proszek, który podczas ogrzewania sublimuje częściowo w temperaturze 250° , osadzając na zimnych ściankach kry-

sztali układu jednoskośnego. W temperaturze 440° zamieniają się one na odmianę bezpostaciową, trudniej lotną. Dalsza przemiana odbywa się w temperaturze czerwonego żaru, w której odmiana bezpostaciowa zamienia się na masę szklistą, jeszcze mniej lotną, parującą w sposób widoczny dopiero w temperaturze białego żaru. Ta para pięciotlenku fosforu zamienia się znów podczas ochłodzenia na pięciotlenek krystaliczny. Gęstość pary pięciotlenku fosforu odpowiada wzorowi podwójnemu $(P_2O_5)_2$.

Najbardziej charakterystyczną cechą pięciotlenku fosforu stanowi jego wielkie powinowactwo do wody, dzięki któremu łączy się on z wodą bardzo pożądlwie:



Pięciotlenek fosforu jest najsilniejszym ze znanych środków odwadniających. W praktyce laboratoryjnej stosuje się go zazwyczaj do osuszania gazów, cieczy oraz innych substancyj. Łączy się nie tylko z wolną wodą, ale także i z wodą związaną chemicznie, a tem samem wywołuje reakcje chemiczne, połączone z wydzieleniem składników wody, czyli t. zw. reakcje kondensacji. Wystarczy w tym względzie przypomnieć, że pięciotlenek azotu otrzymuje się z kwasu azotowego przez działanie pięciotlenkiem fosforu



Z zimną wodą pięciotlenek fosforu reaguje w ten sposób, że naprzód przyłącza jedną jej cząsteczkę, tworząc kwas metafosforowy HPO_3 , który następnie ulega dalszej hydratacji do kwasu ortofosforowego.

KWASY TIENOWE FOSFORU.

Fosfor tworzy dziesięć kwasów tlenowych, z których trzy wyprowadzają się od trójtlenku fosforu, trzy od pięciotlenku. Dla pozostałych czterech nie istnieją odpowiednie bezwodniki, aczkolwiek teoretycznie jeden z nich odpowiada czterotlenkowi fosforu, drugi zaś hipotetycznemu tlenkowi P_2O .

Kwasy te mają następujące nazwy:

