

# Fosfor

---

Fosfor neboli latinsky Phosphorus patří k prvkům 15. skupiny. Je to nekov. Valenční vrstva jeho elektronového obalu má elektronovou konfiguraci  $ns^2p^3$ . Z elektronové konfigurace vyplývá, že fosfor má pět valenčních elektronů. Je to měkká látka nažloutlé barvy.

## Historie

Fosfor byl poprvé izolován německým alchymistou H. Brandtem v 17. století. Brandtom nechal několik dní rozkládat lidskou moč, pak ji zahustil pískem a nakonec ji destiloval při vysokých teplotách a získal voskovitou látku, která na vzduchu světélkovala.

U fosforu lze nalézt některé vlastnosti svědčící o tom, že v periodickém systému stojí velmi blízko u rozhraní mezi kovy a nekovy.

Fosfor se vyskytuje v přírodě pouze ve sloučeninách. Nejdůležitějším minerálem s obsahem fosforu je fosforečnan vápenatý - apatit. Mezi další minerály obsahující fosfor jsou např. fosforit  $Ca_5(PO_4)_2$ , fluoroapatit -  $Ca_5(PO_4)_3F$  a méně významný wavelit. Fosforečnan vápenatý je součástí materiálu tvořící kosti a zuby živočichů. Fosfor je významným biogenním prvkem, je součástí organických sloučenin, jako je DNA a RNA, energetických přenašečů a je obsažen ve většině lipidů, vyskytuje se také například v šedé kůře mozkové, buněčných jádrech a nervech.

## Modifikace fosforu

Fosfor se vyskytuje ve třech alotropických modifikacích. Všechny tyto modifikace jsou nerozpustné ve vodě. Mezi tyto modifikace patří:

### Bílý fosfor

Je vysoce reaktivní, což je způsobeno tím, že je tvořen z čtyř atomových molekul. Je to měkká nažloutlá látka (někdy se proto označuje jako žlutý fosfor), kterou lze krájet nožem. Je značně jedovatý a na vzduchu je samovznětlivý. Ve tmě jeho páry fosforeskují, protože dochází k oxidaci par vzdušným kyslíkem, při které vydává světlo. Mnohými látkami se fosforescence zeslabuje. Pro dlouhodobější uchování musí být bílý fosfor ponořen ve vodě, která brání jeho samovolnému vzplanutí. Další jeho vlastností je, že není rozpustný ve vodě. Ovšem se dobře rozpouští v sirouhlíku ( $\text{CS}_2$ ). Za pokojové teploty se slučuje s mnoha prvky a látkami.

### Červený fosfor

Červený fosfor vzniká zahřátím bílého fosforu v inertním prostředí na  $250^\circ\text{C}$  v uzavřené nádobě. Tato přeměna probíhá také za normálních podmínek působením světla, ale velmi pomalu. Červená modifikace fosforu nesvětélkuje, je na vzduchu neomezeně stálý. Další vlastností je, že není rozpustný v polárních ani nepolárních rozpouštědlech. Teplota tání červeného fosforu je  $597^\circ\text{C}$ . Tato látka není jedovatá a s většinou prvků se slučuje až při vyšších teplotách.

### Černý fosfor

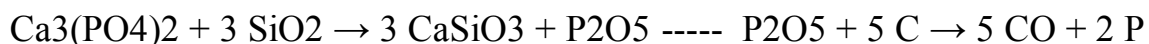
Černý fosfor svými fyzikálními vlastnostmi připomíná spíše kovy. Má kovový lesk, je elektricky a tepelně dobře vodivý a má vrstvenou polymerní strukturu. Svými chemickými vlastnostmi se velmi podobá své červené modifikaci, ale na vlhkém vzduchu oxiduje rychleji. Vzniká zahříváním červeného fosforu pod tlakem za teploty přes  $400^\circ\text{C}$  nebo zahříváním bílého fosforu za teploty  $200^\circ\text{C}$  a tlaku 12 000 atmosfér nebo zahříváním bílého fosforu

za teploty 380°C a přítomnosti jemně rozptýlené kovové rtuti. Je velmi stálý a ze všech tří modifikací je černý fosfor do teploty 550°C termodynamicky nejstabilnější modifikací.

## Výroba

Příprava elementárního fosforu se obvykle v laboratoři nepřipravuje. Reakce vzniku elementárního fosforu jsou navíc vzhledem k jeho reaktivitě málo běžné. Příkladem může být termický rozklad oxidu fosforitého za vysoké teploty a za nepřístupu kyslíku. Další reakcí je redukce kyslíkatých sloučenin fosforu uhlíkem.

Prakticky jediným průmyslovým zdrojem fosforu jsou apatity, které se redukují uhlíkem. Tato redukce probíhá v elektrické peci při velmi vysokých teplotách uhlíkem (koksem) v přítomnosti křemene. Tohle lze vyjádřit touto rovnicí:



## Vazebné možnosti fosforu

Nejvyšší kladné oxidační číslo, kterého může fosfor vázaný ve sloučeninách dosáhnout, je +V a nejnižší je -III. Fosfor má poměrně nízkou elektronegativitu (2,1). Atomy fosforu jsou ve většině svých sloučenin zapojeny do systému kovalentních vazeb a jednoatomové ionty prakticky netvoří. Dostí běžně se vyskytuje vazba homonukleární, což jsou molekuly obsahující pouze atomy stejného prvku. Pestrost možných vazebných situací je velmi značná, proto se vyskytuje prakticky ve všech oxidačních stavech od -III do V.

U záporných oxidačních stavů se realizují při vazebném partnerství s elektropozitivními prvky. U těchto případů převládá kovalentní charakter vazby nad iontovým. Záporný oxidační stav přisuzujeme též v jeho sloučeninách s vodíkem ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{P}_2\text{H}_4$ ) a ve sloučeninách odvozených. Zejména v odvozených sloučeninách je záporný oxidační stav realizován

současnou tvorbou kovalentních a iontových vazeb. Vedle maximálního záporného oxidačního stavu  $-III$  se také vyskytují oxidační stavy  $-I$  a  $-II$

U kladných oxidačních stavů se proměnlivé vazebné poměry ve sloučeninách s elektronegativnějšími prvky lze charakterizovat těmito pravidly.

1. Jsou realizovatelné všechny oxidační stavy v rozmezí od I do V.

Oxidační stav					
	I	II	III	IV	V
P	$H_3PO_2$  $H_2PO_2$	$P_2Cl_4$	$H_3PO_3$  $HPO_3^{2-}$  $PCl_3$	$H_4P_2O_6$  $(PO_2)_n$	$H_3PO_4$  $PO_4^{3-}$  $PCl_5$

2. Počet sdílených elektronových párů, tedy vaznost atomů fosforu, ve sloučeninách s kladným oxidačním stavem nabývá hodnot od 3 do 6.

3. Poměrně slabá delokalizovaná interakce  $\pi$  u atomu fosforu je podmíněna přítomností jeho orbitalů 3d, např. v iontu fosforečnanovém.

## Chemické vlastnosti fosforu

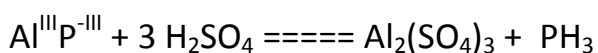
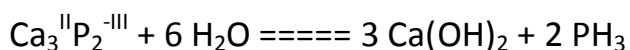
Chemické vlastnosti elementárního fosforu jsou protikladem inertnosti (např. u molekulárního dusíku). Fosfor je nejreaktivnější ve své bílé modifikaci. Reaguje s kyslíkem, s halogeny, se sírou, s kovy a s mnohými sloučeninami. Inaktivní je fosfor k vodíku, vodě a k četným organickým rozpouštědlům. Fosfor vytváří rozsáhlý soubor sloučenin. Sloučeniny fosforu mají ohromný technický význam a jsou biogenními prvky, jejichž funkce v živých organismech je nezastupitelná.

## Sloučeniny fosforu

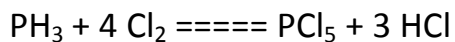
S většinou prvků (s výjimkou Sb, Bi a vzácných plynů) tvoří binární sloučeniny. Za laboratorní teploty reaguje fosfor s kyslíkem a halogeny, reakce s ostatními prvky probíhají až po zahřátí. Fosfor tvoří významné sloučeniny, proto si je můžeme rozdělit do několika větších skupin:

### Sloučeniny fosforu s vodíkem

Jako nejjednodušší sloučeninou fosforu s vodíkem lze označit fosfan neboli  $\text{PH}_3$ . Je bezbarvý, jedovatý plyn, který svým zápachem připomíná česnek. Připravuje se reakcí fosfidů (binární sloučeniny fosforu s kovy) s vodou nebo se zředěnými kyselinami. Jeho přímá syntéza z prvků není možná.



Fosfan je silné redukční činidlo. Příkladem je reakce elementárního chloru s fosfenem, produktem této reakce je chlorid fosforečný.



V kyslíkové atmosféře shoří na kyselinu fosforečnou. Fosfan je špatně rozpustný ve vodě a je podstatně slabší zásadou než amoniak. Se silnými kyselinami reaguje za vzniku fosforových solí ( $\text{PH}_4^+$ - fosfonium), které jsou obdobou amonných solí. Tyto soli však ve vodných roztocích snadno hydrolyzují za vzniku příslušné kyseliny a fosfanu. Fosfoniové soli reagují s roztoky hydroxidů. V průběhu reakce vzniká fosfen, sůl kyseliny a voda. Příkladem může být tato rovnice.



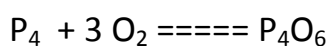
## Fosfidy

Fosfidy se mohou připravovat reakcí kovů s elementárním fosforem za sníženého tlaku redukcí fosforečnanů nebo reakcemi halogenidů nebo sulfidů kovů s fosfanem. Fosfidy jsou velmi málo těkavé, některé jsou velmi málo chemicky reaktivní.

## Oxidy fosforu

Díky malému rozdílu hodnot elektronegativity fosforu a kyslíku se všechny oxidy fosforu vyskytují ve formě převážně kovalentních molekul.

Oxid fosforitý ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ) je bílá snadno tající tuhá látka podobná vosku. Připravuje se spalováním fosforu za regulovaného přísunu kyslíku. Kdyby byl při reakci nadbytek kyslíku, způsobilo by to, že by vznikal oxid fosforečný.



Oxid fosforitý je kyselá látka. Velmi snadno oxiduje na sloučeniny P<sup>V</sup>.

Oxid fosforečný neboli P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> je bílá, tuhá látka a zároveň méně těkavá než oxid fosforitý. Krystalizuje v několika modifikacích. Připravuje se spalováním fosforu při nadbytku kyslíku. S vodou poskytuje kyselinu fosforečnou (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Jeho afinita k vodě je mimořádně velká, proto se používá jako účinné sušící a dehydratační činidlo. Může být redukován pouze silnými redukčními činidly.

Existuje i oxid fosforičitý, který se připravuje termickým rozkladem oxidu fosforitého.

### Sloučeniny fosforu s kovy

Fosfidy jsou sloučeniny fosforu s elektropozitivnějšími prvky. Připravují se zahříváním kovů s červeným fosforem na vysokou teplotu v inertní atmosféře. Složení fosfidů je obdobně jako složení boridů a karbidů velmi rozmanité a pohybuje se v rozmezí M<sub>4</sub>P až MP<sub>15</sub> (M= atom příslušného kovu). Jako příklad bych uvedla fosfid vápenatý, fosfid hlinitý, které se používají k přípravě fosfanu.

### Sloučeniny fosforu s halogeny

Fosfor tvoří s halogeny binární sloučeniny. Těchto sloučenin jsou tři typy: halogenidy fosforité, fosforečné a tetrahalogendifosfany. Trihalogenidy PX<sub>3</sub> (kde X znamená atom halogenu) se připravují přímou syntézou z prvků ve vhodném stechiometrickém poměru. Jsou stabilnější než halogenidy dusité, s vodou se rozkládají za tvorby kyseliny fosforité a kyseliny halogenvodíkové. Nejvýznamnější pro laboratoře je kapalný chlorid fosforitý, který snadno podléhá substitučním, redukčním, oxidačním i adičním reakcím.

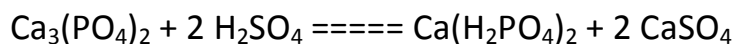
Další sloučeniny fosfor tvoří se sírou ve formě sulfidů. Dále pak ještě vytváří sloučeniny s dusíkem (nitrid fosforečný).

Mezi ternární kyslíkaté sloučeniny fosforu můžeme zařadit všechny kyslíkaté kyseliny fosforu a jejich soli. Kde můžeme zařadit kyselinu fosforitou, kyselinu fosforitou tetrahydrogendifosforičitou, kyselinu fosforečnou a všechny jejich soli. Pro nás je zřejmě nejdůležitější kyselina fosforečná

## Kyselina fosforečná

Kyselina fosforečná (trihydrogenfosforečná) je bezbarvá krystalická látka. Je to středně silná kyselina a je velmi stálá. Snadno tvoří soli a estery. Tato kyselina je trojsytná a vytváří tři řady solí. (fosforečnany, hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany).

Fosforečnany jsou velmi důležitá průmyslová hnojiva. Příprava některých těchto hnojiv spočívá v převedení nerozpustných fosforečanů na fosforečnany rozpustnější. Fosforečná hnojiva se vyrábějí působením kyseliny sírové na apatit. Stejného efektu lze také dosáhnout, když apatit reaguje s technickou kyselinou fosforečnou, kyselinou dusičnou, chlorovodíkovou nebo i vodným roztokem oxidu siřičitého.



Kde  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  je apatit a  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  je superfosfát.

Kyselina fosforečná se uplatňuje v anorganických technologiích, je součástí odrezovacích směsí, leptadel. Dále její uplatnění můžeme najít v potravinářství, zemědělství, pro výrobu hnojiv, v textilním, farmaceutickém a sklářském průmyslu.

Polymerní fosforečnany se používají při úpravě vody (změkčování), k rozpouštění kotelního kamene, korozních úsad,...

Tuto kyselinu lze připravit v zásadě dvojím způsobem.



Takzvaná „termická“ kyselina fosforečná se získává pomocí spalování bílého fosforu v grafitové komoře a vzniklý oxid fosforečný se hydratuje vodou. Tato kyselina se vyznačuje poměrně velkou čistotou.

Oproti tomu tzv. „extrakční“ kyselina fosforečná se získává přímo z přírodních fosforečnanů jejich rozkladem kyselinami (nejčastěji kyselinou sírovou, chlorovodíkovou nebo dusičnou).

## Kyselina fosforitá

Kyselina fosforitá je dvojsytná kyselina. Tvoří dvě řady solí, což jsou fosforitany a hydrogenfosforitany. Tato kyselina se řadí mezi středně silné kyseliny. Připravuje se reakcí oxidu fosforitého s vodou, popřípadě hydrolýzou halogenidů fosforitých.

## Využití

Sloučeniny fosforu se ve velkém množství používají jako průmyslová hnojiva (například superfosfát) a jedná se o jejich nejvýznamnější použití. Jako další použití fosforu a jeho sloučenin lze jmenovat:

- Výroba pracích prostředků
- Výroba speciálních skel pro sodíkové lampy
- Fosforečnan vápenatý (výroba porcelánu, složka prášku do pečiva)
- Využití v hutnictví
- Jako změkčovač vody a inhibitory koroze
- Vojenské využití (zápalné či kouřové pumy a další)
- Výroba zápalek, signalizačních raket a pyrotechniky

## Zdroje

KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. Obecná a anorganická chemie [Klikorka, 1989]. 2. nezměn. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989. 592 s.

[online]. [cit. 2016-11-28]. Dostupné z:

<https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola0705.html>

[online]. [cit. 2016-11-28]. Dostupné z:

<https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola0705.html>