

جامعة البعث  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء  
الجمعية  
الكيميائية السورية

# الفسفور

.P.

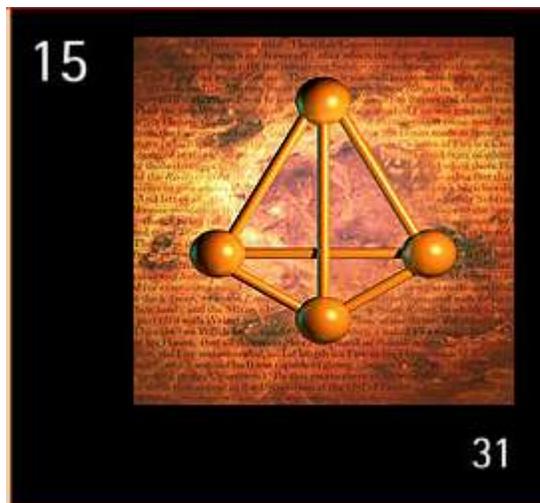
إعداد الكيميائي  
أنس شوك الصباغ  
بإشراف الأستاذ  
طارق إسماعيل كاخيا



## الفسفور P

العدد الذري  $Z=15$

تنتهي الطبقة الالكترونية له بالشكل :  $3S^2 3P^3 3d^0$



يعتبر الفسفور قرينا للآزوت

من حيث عدد الالكترونات التكافئية الخارجية إلا أن الاختلاف بينه وبين الآزوت هو أن الفسفور يحتوي على المدار  $3d$  أي يستطيع أن يوسع من تركيبه الالكتروني ويأخذ الفسفور عدة درجات أكسدة  $-3$  ,  $0$  ,  $+1$  ,  $+3$  ,  $+5$  , وأهم درجات الأكسدة هو  $+5$ .

### لمحة تاريخية :

إن أول من اكتشف الفسفور هم العلماء العرب وذلك بتقطير البول مع تراب الخزف ودعوه بحجر الياقوت الصناعي , ثم توصل العالم الكيميائي هينج براند H.Brand من هامبورغ بألمانيا إلى تحضيره أثناء تبخيره للبول في حيز بعيد عن الهواء وكان هدفه البحث عن حجر الفلاسفة والمعلوم أن البول يحتوي على ميتا فوسفات الصوديوم وهذه ترجع بالكربون إلى الفسفور.

وقد سمي الفسفور بهذا الاسم ومعناه باللاتينية ( حامل النور ) وكان العالم شيل ( Scheel ) أول من حضر الفسفور من فوسفات الكالسيوم الطبيعي .

**وجوده في الطبيعة :** لا يوجد الفسفور حرا في الطبيعة لما يتميز به من نشاط

كيميائي ملحوظ وإنما يوجد على شكل مركبات أهمها :

**أولا :** فوسفات الكالسيوم :  $Ca_3 ( PO_4 )_2$  النقية أو الممزوجة مع كلور أو

فلور الكالسيوم مثل :

1. فلزات الفسفوريت :  $Ca ( OH )_2 . 2Ca_3 ( PO_4 )_2$

2 فلز فلور أباتيت :  $Ca_3 ( PO_4 )_2 . ( CaF )_2$

3 فلز كلور أباتيت :  $Ca_3 ( PO_4 )_2 . ( CaCl )_2$

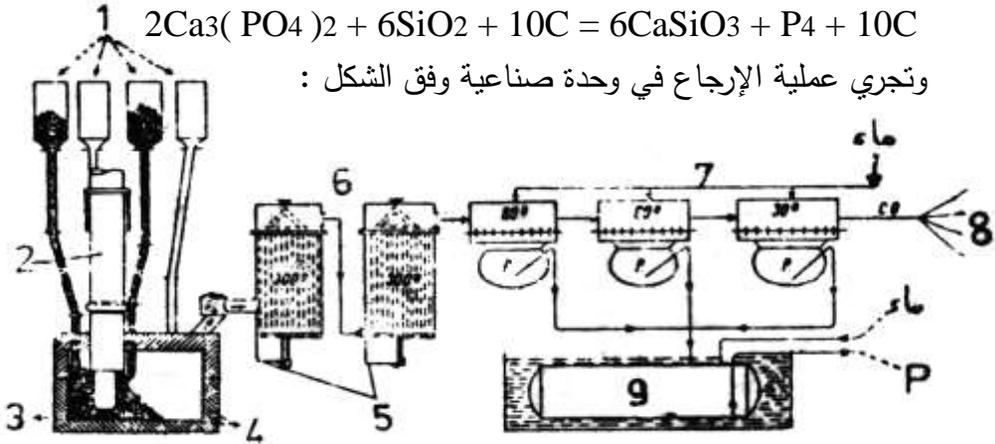
**ثانيا** : يدخل في تكوين البروتينات في المملكتين النباتية والحيوانية وكذلك في تركيب العظام إذ يوجد على صورة هيدروكسي أباتيت  $3Ca_3 ( PO_4 )_2 . CaCO_3 . H_2O$  كما أنه يكون حوالي 40 % من رماد براز وبول الإنسان والحيوان .

**الخواص الفيزيائية** : يوجد الفسفور بعدة أشكال متأصلة تتشابه في الخواص الكيميائية وتختلف في الخواص الفيزيائية وأهم هذه الأشكال :

**1 . الفسفور الأبيض** : يظهر هذا الشكل ككتلة شفافة لينة كالشمع وله رائحة تشبه رائحة الثوم وكثافته 1.82 ودرجة انصهاره  $44.1 ^\circ C$  ودرجة غليانه  $280 ^\circ C$  ودرجة الاشتعال  $30 ^\circ C$  . يذوب بقلّة في الكحول وبكثرة في الايتر والبتترول والترينتين وثاني كبريت الكربون والزيوت النباتية ويوجد بشكل جزيئات رباعية الذرة P4 سواء كان محلولاً أو بخاراً . يستحصل على الفسفور الأبيض بإرجاع فلور أو كلور الأباتيت بالفحم بوجود الرمل المطحون بغية تشكيل سيليكات المعادن عند درجات حرارة  $1400 - 1450 ^\circ C$  وفق المعادلة :



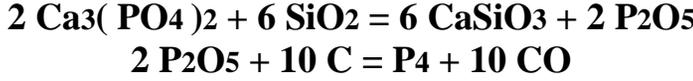
وتجري عملية الإرجاع في وحدة صناعية وفق الشكل :



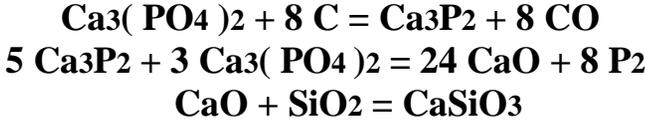
- |                         |                  |                     |
|-------------------------|------------------|---------------------|
| 1 - مزيج المواد الأولية | 4 - حديد فوسفوري | 7 - غواسل           |
| 2 - الأقطاب             | 5 - غبار معزول   | 8 - غاز CO          |
| 3 - فرن الإرجاع         | 6 - سيكلونات     | 9 - مستودع للفوسفور |

وقد اقترحت ثلاث نظريات لتفسير عملية الإرجاع هي كالتالي :

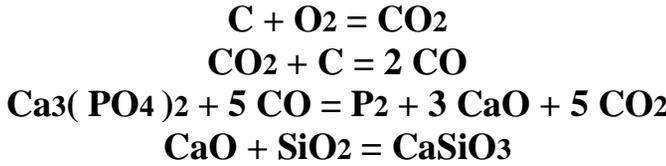
النظرية الأولى :



النظرية الثانية :



النظرية الثالثة :

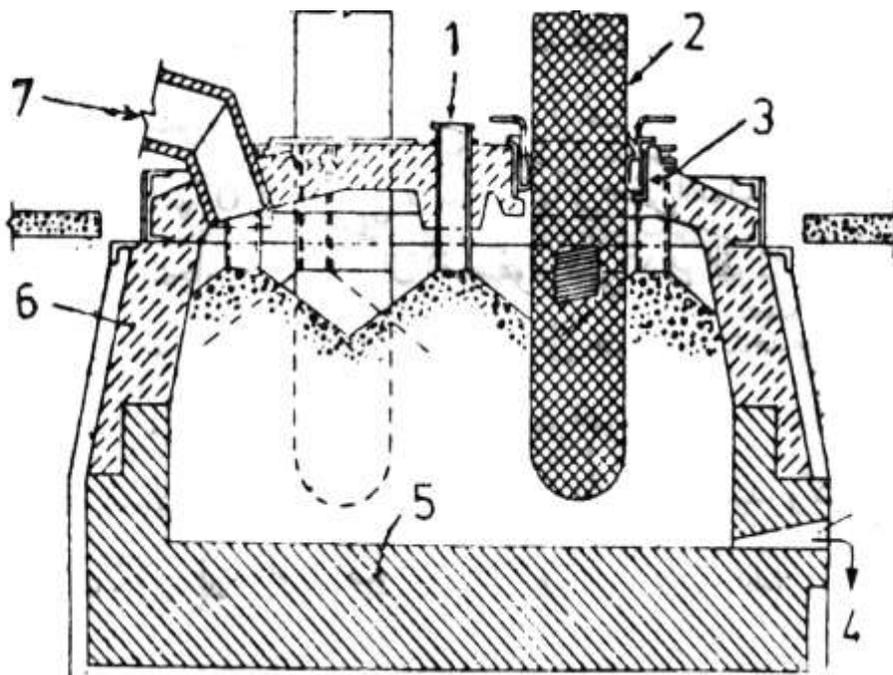


ويتألف الفرن من جدران حديدية أرضه من الفحم أو الشاموت أو البيتون ، نصف قطره يتراوح ما بين 10 - 8 أمتار وارتفاعه يبلغ حوالي ستة أمتار ، تبرد جدرانه بالماء وتوجد الأقطاب الكهربائية في وسط الفرن .

يتكون غاز أحادي أكسيد الكربون في أسفل الفرن عند درجة حرارة ما بين  $1400 - 1450^\circ\text{C}$  وهو يؤمن جوا خاملا لمنع الانفجار و الاشتعال ضمن الفرن و يفضل إرسال غازات خاملة بضغط عال إلى الفرن و بدرجة حرارة  $300 - 400^\circ\text{C}$  و يتجمع الحديد الفسفوري في أسفل الفرن حيث يعزل مرة في الأسبوع ، ويعلو الحديد الفسفوري طبقة من الخبث التي تعزل كل ثلاث ساعات ، وتتؤخذ الغازات المنطلقة الحارة  $300 - 400^\circ\text{C}$  إلى وحدتين من المنظفات الكهربائية توتر كل منها 40000 فولت حيث يعزل في الأولى % 90 من الغبار و الباقي يعزل في الثانية .

وتمرر الغازات الناتجة من المنظفة الثانية في ثلاث مجمعات مجهزة لتكثيف الفسفور المتصعد و تشكيل الفسفور الأبيض . ثم يجمع أخيرا في مستودعات تحت الماء .

يبين الشكل التالي الفرن الكهربائي المستعمل في وحد إنتاج الفسفور :



3 - غطاء مبرد	2 - إلكترود	1 - إضافة المواد المتفاعلة للفرن
	5 - قاعدة كربونية	4 - فتحة استقبال
7 - الغازات المتصاعدة	6 - جدار من الأحجار المقاومة للأحماض	

وهناك نواتج ثانوية تنتج عن عملية الاستحصال السابقة هي :

• الخبث : يمكن للخبث الناتج عن فرن الاستحصال أن يقاد إلى مضجع حيث يجمع بسماكات معينة و يبرد بالتدرج تحت تأثير رذاذ الماء أو يبرد بشكل مفاجئ تحت تأثير تيار من الماء , ففي الحالة الأولى يتشكل الخبث على شكل كتل كبيرة نحتاج إلى تكسيرها و طحنها أما في الحالة الثانية فينج خبث مشابه للزجاج في مظهره الخارجي إذ يحتوي على قطع بطول بضعة ميلليمترات .

• الحديد الفسفوري : له الصيغة (  $Fe_2P$  ) .

نتيجة لكثافته العالية يتجمع الحديد الفسفوري في أسفل الفرن تحت طبقة الخبث , يستخدم الحديد الفسفوري لتحضير أنواع خاصة من الفولاذ و الحديد الصب .

\* الغبار : لدى تنقية الغاز الناتج عن الفرن يتجمع الغبار الذي يحوي على نسبة عالية من الأملاح القلوية بالإضافة إلى خماسي أكسيد الفسفور , ولدى معالجة هذا الغبار بالماء يمكن استخدامه كمادة رابطة لمنتجات فوسفاتية كما يمكن استخدامه بشكل جزئي في تحضير الأسمدة .

## 2 . الفسفور الأحمر :

يتكون هذا الشكل إذا سخن الفسفور الأبيض إلى درجة  $260^{\circ}\text{C}$  في وعاء مغلق بعيدا عن الهواء ويحدث هذا التغير ببطء بتأثير الضوء وكذلك يمكن تحويل الفسفور الأحمر إلى الأبيض وذلك بالتبخير ثم تكثيف البخار ولا يذوب الفسفور الأحمر في ثاني كبريتيد الكربون وتبلغ كثافته 2.2 ودرجة غليانه  $592.5^{\circ}\text{C}$  ودرجة الاشتعال  $240^{\circ}\text{C}$  وهو عديم الرائحة وهو غير سام ويقل كثيرا عن الفسفور الأبيض في النشاط الكيميائي فلا يتحد مع الكبريت أو الهالوجينات إلا في درجات الحرارة المرتفعة كما أنه لا يضيء في الظلام والواقع أن الفسفور الأحمر التجاري ليس مادة واحدة ولكنه يتكون من نوع... وثلاث أنواع متبلورة أهمها : الفسفور البنفسجي , والفسفور القرمزي الذي يحضر بغلي الفسفور الأبيض العادي , وكثافته 1.88 وهو أكثر نشاطا من الفسفور الأحمر فيتفاعل مع القلويات وأملاح المعادن الثقيلة وهو غير سام .

تتم تسريع عملية تحويل الفسفور الأبيض إلى الأحمر صناعيا وفق ما يلي :

يجري هذا التحول بشكل سريع في أوتوكلاف حديدي وسط حمام معدني ( خليطة من الرصاص و القصدير ) وذلك بدرجة حرارة أعلى من  $200^{\circ}\text{C}$  حيث يبدأ التفاعل ثم ترفع درجة الحرارة بشكل تدريجي ( عشرة درجات كل ثلاث ساعات ) حتى الدرجة  $260^{\circ}\text{C}$  الدرجة المثالية لحصول التحول , ويحوي الفسفور المتحول على حوالي % 0.5 – 10 من الفسفور الأبيض الذي يعزل عن الأحمر بمعالجة المزيج بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد و الساخن أو ثنائي كبريتيد الكربون حيث ينحل الفسفور الأبيض غير المتحول و يبقى الأحمر المتحول لعدم انحلاله في هذه المحاليل . ثم

يرشح الفسفور في مصافي ضاغطة و يغسل و يجفف و يعبأ في علب معدنية .  
يستعمل الفسفور الأحمر في صناعة أعواد الثقاب و المصابيح المتوهجة .

### 3 . الفسفور الأسود :

إذا سخن الفسفور الأبيض إلى درجة  $200^{\circ}\text{C}$  تحت ضغط مرتفع تكونت صورة أخرى للفسفور ذات لون رمادي يعرف بالفسفور الأسود وكثافته 2.7 ويتميز ببعض الخواص المعدنية. يتم إنتاج الفسفور الأسود صناعيا بتسخين الفسفور الأبيض إلى الدرجة  $380^{\circ}\text{C}$  وتحت ضغط مرتفع بوجود وسيط الزئبق , يمتاز الفسفور الأسود عن غيره بأنه ناقل للتيار الكهربائي .

### التآصل في الفسفور :

يتميز الفسفور بصفة التآصل المتجه أو أحادي الاتجاه وفي هذا النوع يوجد شكل تآصلي واحد في حالة استقرار تحت الظروف الفيزيائية العادية أما الأشكال الأخرى فإنها مستقرة استقرارا مؤقتا وتميل إلى أن تتحول إلى الصورة المستقرة فالفسفور الأبيض مستقر استقرارا مؤقتا ويتكون دائما عند تكثيف البخار ويميل للتحويل للصورة المستقرة في الفسفور الأحمر بفعل الضوء أو الحرارة .

وقد عرفت هذه الصور المستقرة على أنها الفسفور البنفسجي و الفسفور الأحمر و الفسفور القرمزي وقد تكون هذه الصور الثلاث لمادة واحدة ولكنها تختلف عن بعضها بحجم البلورات فقط , وقد تكون الصورة البنفسجية هي النوع النقي والصورتان الباقيتان هما الشكل البنفسجي غير النقي . ومن الجدير بالذكر أن التآصل في الكبريت قد يكون متجها أو انعكاسيا أو ديناميكيما أما الفسفور فهو تآصل متجه فقط .

أما أهم الخواص التي تتمتع بها الصور المستقرة وغير المستقرة لعنصر ما فهي :

- 1 - يختص الشكل غير المستقر بقدر من الطاقة يفوق الشكل المستقر .
- 2 - في درجة حرارة ما يكون ذوبان الشكل غير المستقر أكبر من ذوبان الشكل المستقر .

3 - في درجة حرارة ما يكون ضغط بخار الشكل غير المستقر أكبر من ضغط بخار الشكل المستقر .

4 - عند تكثيف بخار مادة ما أو عند تبلور مادة صلبة من محلول أو مصهور فان ما يتكون أولاً هو الشكل غير المستقر وهذا يتحول تدريجياً إلى الشكل المستقر .

### الخواص الكيميائية للفسفور الأبيض :

من أهم الخواص التي يتميز بها الفسفور أنه يعد عامل مرجع قوي وأنه شره جدا للأكسجين بحيث يستطيع استخلاصه من مركباته لذلك يحفظ تحت الماء

**أولاً : الخواص الإرجاعية :**

**تأكسد الفسفور :**

يتأكسد الفسفور تلقائياً في الهواء متحولاً إلى  $P_2O_3$  ثم لا يلبث هذا الأكسيد أن يتحول إلى  $P_2O_5$  مع إصدار وميض ( هناك كثير من المواد التي تمنع مثل هذا التآلق الضار بالجسم مثل الايتير والكحول و  $SO_2$  ,  $H_2S$  )

**تفاعله مع الماء :**

يمكن للفسفور الأبيض أن يرجع الماء عند درجات حرارة حوالي 250 وتعد هذه الطريقة إحدى الطرق لاستحصال الهيدروجين ويتشكل لدينا بالنتيجة حمض الفسفور وينطلق الهيدروجين وفق المعادلة التالية:



**تفاعله مع حمض الكبريت وحمض الآزوت :**

يرجع الفسفور كل من حمض الكبريت وحمض الآزوت مشكلاً حمض الفسفور بالإضافة للمركبات الأخرى وفق ما يلي :



**ثانياً : تفاعل الفسفور مع أشباه المعادن :**

يمكن أن يتحد الفسفور مع أغلب أشباه المعادن مثل الفلور والكلور والبروم ويكون التفاعل عنيفاً ومشكلاً لها بما مع اليود فيكون التفاعل نشيط وفعال كما أنه

يتفاعل مع الكبريت بعنف مشكلا عددا من الأملاح (الكبريتيدات)  $P_2S_3$ ,  $P_4S_3$ , أما مع الهالوجينات فيشكل الهالوجين الثلاثي والخماسي وفق



**ثالثا: تفاعله مع المعادن :**

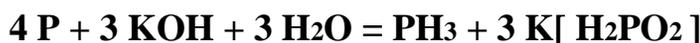
يتحد الفسفور في الفراغ مع المعادن مشكلا الفوسفيتيدات الموافقة للمعدن فمثلا عند تفاعل الكالسيوم و المغنيزيوم مع الفسفور يتشكل فوسفيد الكالسيوم و فوسفيد المغنيزيوم كما أنه يمكن الحصول على الفوسفيدات من إرجاع الفوسفات بالكربون فيتشكل لدينا بنتيجة التفاعل الفوسفيد الموافق للمعدن وينطلق CO وفق



**رابعا : تفاعل الفسفور مع الأسس أو القلويات :**

يؤثر الفسفور الأبيض بالغليان في محاليل القلويات ويشكل بالنتيجة ملح

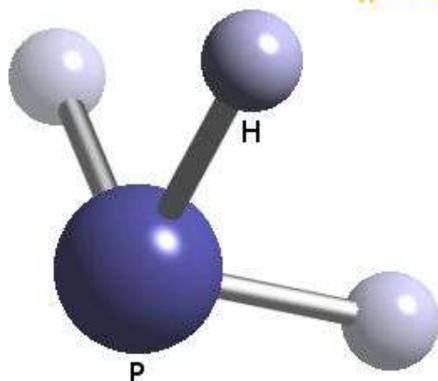
هيبو فوسفيد المعدن القلوي الموافق وينطلق غاز الفوسفين وفق ما يلي:



استخداماته : يستخدم الفسفور الأبيض في صناعة الفسفور الأحمر غير السام .

**المركبات الهيدروجينية للفسفور (هيدريد الفسفور) الفوسفين  $PH_3$**

phosphorus(III) hydride  
(phosphine)



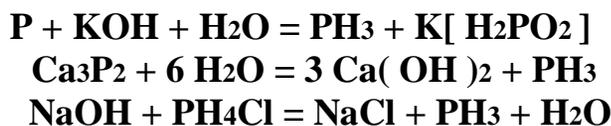
نمط تهجين ذرة الفسفور من الشكل

$SP^3$  وله بنية رباعي وجوه تحتل

ذرة الفسفور أحد رؤوس هذا الهرم

**تحضيره :**

يحضر من تفاعل الفسفور مع محلول ساخن ومركز من هيدروكسيد البوتاسيوم أو من تفاعل حلمهة بعض الفوسفيدات في الماء وليكن فوسفيد الكالسيوم أو من إضافة محلول هيدروكسيد معدن قلوي على أملاح الفوسفونيوم وليكن كلوريد الفوسفونيوم وفق المعادلات التالية :



الخواص الفيزيائية :

هو عبارة عن غاز سام عديم اللون ويتمتع بعدة خواص ارجاعية ينصهر في الدرجة  $133.8-^{\circ}\text{C}$  ويغلي عند الدرجة  $78.8-^{\circ}\text{C}$

الخواص الكيميائية :

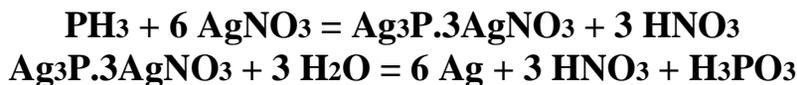
1 - احتراقه :

يحترق غاز الفوسفين في جو من الأوكسجين مشكلا بنتيجة التفاعل  $\text{P}_2\text{O}_5$  والماء وفق ما يلي :



2 - الخواص الإرجاعية للفوسفين :

عند تمرير غاز الفوسفين في محلول مائي لأملاح المعدن الثقيلة يتسبب فوسفيد المعدن القليل الانحلال ويرجع المعدن إلى الحالة الحرة فمثلا عند تفاعل محلول نترات الفضة مع غاز الفوسفين يتشكل فوسفيد المعدن مع ثلاث جزيئات من نترات الفضة وحمض الآزوت، الملح الناتج عند انحلاله في الماء يشكل حمض الفسفوري وحمض الآزوت والفضة الحرة وفق المعادلات التالية :



3- يشكل الفوسفين أملاح الفوسفونيوم الضعيفة الانحلال في الماء فمثلا عند تفاعل الفوسفين مع حمض كلور الماء يتشكل كلوريد الفوسفونيوم وفق المعادلة التالية :



4 - اتحاد الفوسفين مع الهالوجينات :

يتحد الفوسفين مع الهالوجينات ولا سيما الكلور ويكون التفاعل عنيفا ويتشكل لدينا في نهاية التفاعل خماسي أكسيد الفسفور وفق المعادلة التالية :



### أكاسيد الفسفور

أهم أكاسيد الفسفور : ثلاثي أكسيد الفسفور  $\text{P}_2\text{O}_3$  وخماسي أكسيد الفسفور  $\text{P}_2\text{O}_5$

ثلاثي أكسيد الفسفور



تحضيره :

يحضر من حرق الفسفور بكمية غير كافية من أكسجين الهواء فنحصل على مزيج من  $\text{P}_2\text{O}_3$  و  $\text{P}_2\text{O}_5$  يفصل الثلاثي عن الخماسي بالتقطير لأن  $\text{P}_2\text{O}_3$  أكثر تطايرا من  $\text{P}_2\text{O}_5$  وفق ما يلي :



الخواص الفيزيائية :

هو مركب صلب في درجات الحرارة العادية ينصهر في الدرجة  $22.5^\circ\text{C}$  ويغلي عند الدرجة  $175^\circ\text{C}$  وهولا يوجد إلا على شكل جزيء ثنائي  $\text{P}_4\text{O}_6$  وله رائحة كريهة تشبه رائحة الثوم وهو مركب سام

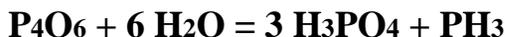
الخواص الكيميائية :

1 تفاعله مع الماء :

يتحد ثلاثي أكسيد الفسفور مع الماء البارد ويشكل حمض الفسفوري :



أما مع الماء الساخن فيشكل حمض الفسفور وغاز الفوسفين :



### خماسي أكسيد الفسفور

## P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### تحضيره :

يحضر عند حرق الفسفور في جو كاف من الأوكسجين و يتكون معه عادة بعض الأوكاسيد الأخرى ولذلك يعاد تمريره مع تيار من الأوكسجين في أنبوبة من الحديد مع التسخين لدرجة 700 °C حيث يتبخر خماسي أكسيد الفسفور ويكثف بعد ذلك .

### الخواص الفيزيائية :

هو مادة صلبة تتصعد عند الدرجة 50 °C ويوجد في ثلاث صور متبلورة ورابعة غير متبلورة ويتوقف ذلك على كل من درجة الحرارة والضغط.

### الخواص الكيميائية :

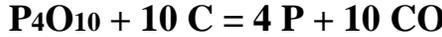
1 - يتأثر P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> بالرطوبة ( أو الماء البارد ) مشكلا بنتيجة التفاعل ميثا حمض الفسفور وفق ما يلي :



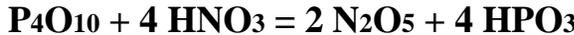
أما مع الماء الساخن يتشكل لدينا حمض الفسفور وفق المعادلة:



2 - يعد P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> جسما مرجعا ولكن بوجود المرجعات الأقوى منه ( مثل الكربون المتوهج المسخن ) فعندها يلعب دور جسم مؤكسد ويتشكل لدينا الفسفور الحر وينطلق CO وفق المعادلة التالية :



3 - يمكن أن ينتزع P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> الماء بقوة حتى من المواد العضوية وغير العضوية فمثلا عند تفاعله مع حمض الآزوت يتشكل ميثا حمض الفسفور وخماسي أكسيد ثنائي الآزوت وفق المعادلة التالية :



## الأحماض الأوكسجينية للفسفور

### حمض تحت الفسفوري $H_3PO_2$

هو عبارة عن حمض أحادي الوظيفة الحمضية لأنه يمكن لذرة هيدروجين واحدة فقط أن تتبادل مع المعدن أما باقي ذرات الهيدروجين ترتبط مع الفسفور ارتباطا قويا لذلك تبقى ثابتة دون تشتت .

#### الخواص الفيزيائية :

هو جسم صلب ينصهر في الدرجة  $27^{\circ}C$  وأملاحه سهلة الانحلال في الماء وأملاحه القلوية تتحلل في الكحول .

#### تحضيره :

يحضر إما على شكل ملح وذلك من تفاعل الفسفور الأبيض مع محلول قلوي وليكن هيدروكسيد الباريوم وبالتسخين يتشكل لدينا تحت فوسفيد الباريوم وغاز الفوسفين وذلك وفق المعادلة :



ولإزالة هذا الحمض من أملاحه يضاف حمض الكبريت الممدد ومن ثم يعزل بالشكل البلوري الصلب وفق ما يلي :



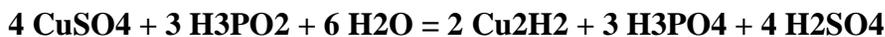
أهم أملاح هذا الحمض هو ملح هبو فوسفيت الصوديوم  $NaH_2PO_2$  والذي يستخدم في الكيمياء التحليلية لخواصه الإرجاعية .

وكذلك يحضر حمض تحت الفسفوري من أكسدة الفوسفين باليود والماء :



#### الخواص الكيميائية :

أهم خاصية هي قدرته الإرجاعية فهو حمض مرجع قوي جدا فهو يستطيع إرجاع أملاح الذهب والفضة إلى المعدن الموافق بالشكل الحر , ويستطيع إرجاع كبريتات النحاس إلى هيدريد النحاس الأحادي :



ويتشكل بنتيجة التفاعلات مع الفضة حمض الفسفوري والفضة وشاردة

الهيدروجين وفق المعادلة :



### حمض الفسفوري $\text{H}_3\text{PO}_3$

حمض ثنائي الوظيفة الحمضية وهو عبارة عن حمض متوسط القوة ويشكل

نوعين من الأملاح الحامضية  $\text{M} (\text{H}_2\text{PO}_3)$  والمعتدلة  $\text{M}_2 (\text{HPO}_3)$  الخواص الفيزيائية :

جسم صلب بلوري قابل للتميع درجة انصهاره  $73.6^\circ \text{C}$  وهو شديد الانحلال في الماء .

تحضيره : يحضر بطريقتين :

1- من تفاعل حمضة ثلاثي كلوريد الفسفور في الماء ( يجب أن يجرى التفاعل في ماء ثلجي ) فيشكل حمض الفسفوري وحمض كلور الماء :



2- من تفاعل  $\text{P}_2\text{O}_3$  مع الماء البارد وفق المعادلة التالية :



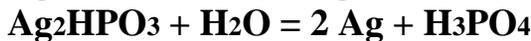
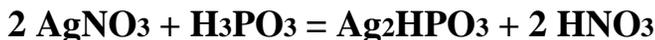
الخواص الكيميائية :

1 - هو عبارة عن مركب غير ثابت يتفكك بالحرارة عند الدرجة  $200^\circ \text{C}$  إلى الفوسفين و حمض أورثو الفسفور وفق المعادلة :



كما يمكن إرجاعه إلى الفوسفين بمعاملته مع التوتياء وحمض الكبريت الممدد .

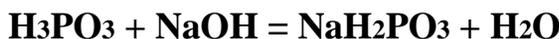
2 - يعد جسم مرجع قوي فيستطيع إرجاع المعادن الثقيلة من أملاحها كما في المثال التالي :

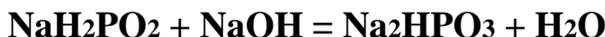


كما يستطيع إرجاع أملاح النحاس الثنائية إلى النحاس الحر فعند تفاعله مع كبريتات النحاس بوجود الماء يتشكل حمض أورثو الفسفور والنحاس الحر وحمض الكبريت



3 - يتفاعل مع القلويات ويشكل نوعين من الأملاح الحمضية والمعتدلة :





### حمض أورثو الفسفور $\text{H}_3\text{PO}_4$

تحضيره :

يحضر إما من حلمهة خماسي اكسيد الفسفور أو من أكسدة الفسفور الأبيض بحمض الأزوت وفق المعادلات التالية :



كما يحضر من تفكك أملاح الفوسفات بحمض الكبريت فمثلا عند تفاعل حمض الكبريت مع فوسفات الكالسيوم نحصل على حمض أورثو الفسفور وكبريتات الكالسيوم وفق المعادلة التالية :



يقوم مبدأ صناعة حمض الفسفور على احتراق الفسفور إلى خماسي أكسيد الفسفور ثم تحويل الأخير بالإماهة إلى حمض فوسفور وذلك وفق المعادلات التالية



ويجري التفاعل مع مراقبة درجات الحرارة حتى لا ترتفع عن المعدل المسموح به مما يسبب تشكل حمض بيرو أو ميتا الفسفور

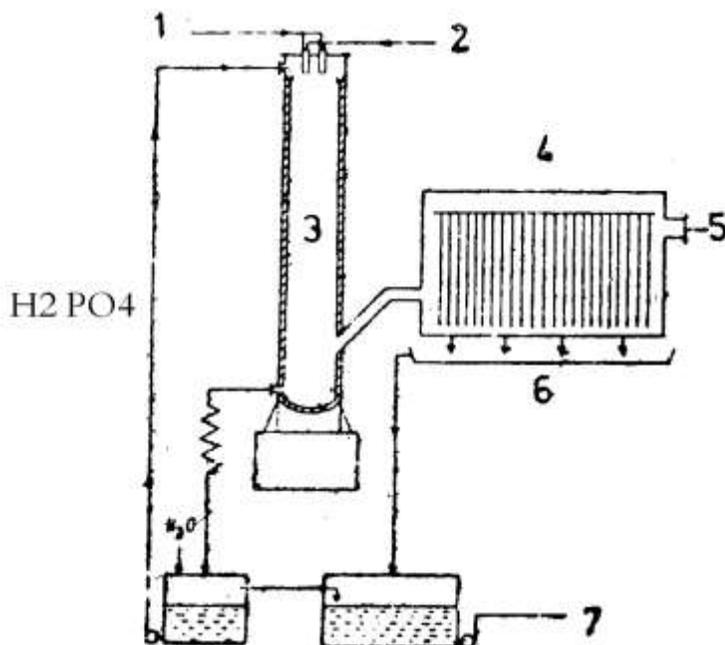
ويحضر حمض الفسفور بطرائق صناعية أهمها :

- من الفوسفات على مرحلتين .
  - من الفوسفات على مرحلة واحدة .
  - بالطريقة الرطبة من الفوسفات و حمض الكبريت .
- ولنستعرض هذه الطرق في صناعة حمض الفسفور .

من الفوسفات على مرحلتين :

يوجد عدة طرق لاستحصال حمض الفسفور على مرحلتين أهمها طريقة بيستر بيترز . إن المرحلتين التين تمر بهما صناعة حمض الفسفور هي أولاً تحضير الفسفور من الفوسفات و ثانياً هي معالجة الفسفور .

ويبين الشكل التالي المجموعة الصناعية لاستحصال حمض الفسفور بهذه الطريقة :



- |                                  |                 |                 |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| 1 - فسفور مصهور                  | 2 - هواء        | 3 - برج الأكسدة |
| 4 - مكثف و منطف كهربائي          | 5 - غازات للطرح |                 |
| 6 - خماسي أكسيد الفسفور المتكاثف | 7 - حمض الفسفور |                 |

تتألف هذه المجموعة من برج وبجانبه منطف كهربائي و مجموعة تبريد لحمض الفسفور المتشكل . و لإنتاج 12 طن يوميا نحتاج إلى برج إرتقاعه 8.5 أمتار و قطره 3.5 متر . ويتألف البرج من غلاف حديدي مبطن بكاوتشوك مقاوم للأحماض و يثبت حارق أو عدة حوارق في أعلى البرج حيث يحرق مزيج الفسفور و الهواء المضغوط , فيسيل من أعلى البرج و على الجدران حمض الفسفور الممدد و

المسخن حتى الدرجة °C 60 و ترتفع درجة الحرارة في قاع الفرن حتى °C 90 لذلك كان لابد من مبرد لخفض درجة الحرارة حتى الستين .

يشبع غاز ( P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ) الناتج عن عملية الحرق بالماء ليشكل حمض الفسفور حيث يتحول حوالي % 75 من الفسفور المحروق في البرج إلى حمض الفسفور ذو التركيز % 85 . و الحمض الناتج بهذه الطريقة هو حمض نقي جاهز للعمليات الصناعية و يمكن أن يخضع لبعض عمليات التنقية الكهركيميائية .

### من الفوسفات على مرحلة واحدة :

لقد طبقت هذه الطريقة أول مرة في الولايات المتحدة الأمريكية , وتتألف المجموعة من فرنين متجاورين الأول لطحن الفوسفات الطبيعية و معالجتها بالفحم حتى درجة الليونة , وقبل إدخالها إلى الفرن الثاني المجهز بثلاث أقطاب يمزج الرمل و خراطة الحديد مع الفوسفات المعالجة ثم ترسل الغازات الناتجة عن الفرن إلى برج يسيل من أعلاه الماء أو حمض الفسفور الممدد لتشكيل حمض الفسفور , و تتم تنقية حمض الفسفور تنقية غير كاملة لاستهلاكه في صناعة الأسمدة .

### بالطريقة الرطبة من الفوسفات و حمض الكبريت :

يستحصل حمض الفسفور صناعيا بالطريقة الرطبة وذلك بمعالجة فوسفات الكالسيوم بحمض الكبريت وفق التفاعل التالي :



تمتاز هذه الطريقة برخص ثمن حمض الكبريت المستعمل و سهولة المعالجة وفصل الكبريتات غير المنحلة . وكذلك فإن شوائب الحديد و الألمنيوم و المغنيزيوم تتحول إلى كبريتات و فوسفات منحلة و يصبح حمض الفسفور مشوبا بها ويتحول قسم من مركبات الفلور وفق طريقة المعالجة إلى حمض فلور الماء أو حمض سداسي فلوريد السيليسيوم . تحتاج هذه العملية إلى ساعتين من الزمن بعدها يرسب الجبس و يغسل بحمض الفسفور , ويكون تركيز الحمض المحضر حوالي % 30

### تنقية حمض الفسفور الناتج بالطريقة الرطبة وتركيزه :

إن أرخص طريقة لتنقية حمض الفسفور هي ترشيح الحمض و تخليصه من الأملاح التي يحويها و يمكن إجراء بعض عمليات التنقية كما يلي :

- الزرنيخ : يفصل الزرنيخ بعد تحويله إلى كبريتيد الزرنيخ عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في المحلول أو حل كبريتيد الصوديوم فيه , ويعزل كبريتيد الزرنيخ بالتعويم , كما يمكن تشكل كبريتيد الكالسيوم الذي يترسب مع الزمن ويتم فصله بالترشيح .

- الكبريتات : تترسب على شكل كبريتات الباريوم بعد إضافة كلوريد الباريوم إلى المحلول و تجري العملية بكميات محددة حتى لا تترسب فوسفات الباريوم .

- الحديد الألمنيوم : ولا يعزل إلا بصعوبة بطرق كهركيميائية .

- حمض فلوريد السيليسيوم و ملحه (  $H_2SiF_6$  ) : ويعزل بإضافة الصودا كما يتم ترسيب  $HF$  على شكل فلوريد السيليسيوم .

- اليورانيوم : يتم حديثا تنقية حمض الفسفور المحضر بالطريقة الرطبة من اليورانيوم و مركباته بغية الحصول على هذا المعدن , تحوي الفوسفات الطبيعية و لاسيما الأمريكية على اليورانيوم بنسبة تقدر ما بين ( 0.01 - 0.02 % ) وهو على شكل (  $U_3O_8$  ) وهذه الكمية تبقى مرافقة لحمض الفسفور المصنع لذلك يتم التخلص منها عن طريق إرجاع مركبات اليورانيوم حتى تستقر بعدد أكسدة 4 ثم تعالج بحمض الكبريت لفصلها .

بعد عمليات التنقية السابقة نعمل على زيادة تركيز حمض الفسفور المنتج , ويركز حمض فسفور الطريقة الرطبة بتسخينه بشكل مباشر بغازات الاحتراق حيث تتطاير مركبات الفلور و تترسب كبريتات الكالسيوم جزئيا و تبقى بقية الشوائب منحلة في الحمض .

### الخواص الفيزيائية :

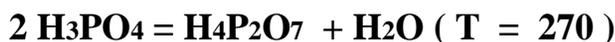
حمض الفسفور النقي عبارة عن مادة صلبة ينصهر في الدرجة  $42\text{ }^\circ\text{C}$  ولا يتصف بخواص مؤكسدة تحت الدرجة  $400\text{ }^\circ\text{C}$  أما عند درجات الحرارة المرتفعة فيتفاعل باعتدال مع المعادن حيث يتم إرجاع هذا الحمض وهو يذيب المعادن حتى الذهب والبلاتين ويمتزج مع الماء بأية نسبة ويباع تجاريا كمحلول شرابي القوام 83-98 % ويعرف بحمض الفسفور المركز وهو حمض متوسط القوة حيث تبلغ

درجة التشرّد في المحلول العشر عياري 12 % وبما أنه ثلاثي الأسس ( ثلاثي الوظيفة الحمضية ) فإنه يشكل ثلاثة أنواع من الأملاح هي الفوسفات الأولية والثانوية والثالثية وذلك عندما تستبدل ذرة أو ذرتين أو ثلاث من ذرات الهيدروجين بمعدن ما ويتشرّد الحمض على ثلاث مراحل .

وبما أن النسبة بين  $K_1, K_2$  تزيد على 100000 فإنه يمكن معايرة الحمض على مرحلتين فإذا أضيف له مثلاً محلول الصود الكاوي واستخدم مشعر برتقالي الميثل فإن تغير اللون يحدث عندما يتكون الملح الأولي (  $H_2PO_4$  )  $Na$  أما إذا استخدم مشعر الفينول فتالئين فإن التغير في اللون يحدث عند تكوين الملح الثانوي  $Na_2HPO_4$  .

### الخواص الكيميائية :

عند تسخين حمض الفسفور إلى الدرجة  $270^\circ C$  فإنه يتشكل لدينا حمض بيرو الفسفور  $H_2P_4O_7$  وبخار الماء وعند رفع درجة الحرارة إلى  $350^\circ C$  فإنه يتفكك من بيرو حمض الفسفور إلى ميتا حمض الفسفور وذلك وفق ما يلي :



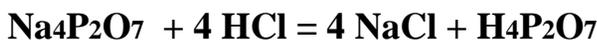
### حمض بيرو الفسفور $H_4P_2O_7$

البنية : رباعي وجوه متصل مع رباعي وجوه آخر عند الأكسجين السابع حيث نمط التهجين في كل ذرة فوسفور هو  $SP^3$

تحضيره : يحضر إما من تسخين حمض أورثو الفسفور إلى الدرجة  $270^\circ C$  :



أو من نزع الماء من فوسفات الصوديوم الثنائية  $Na_2HPO_4$  حيث يتشكل بيرو فوسفات الصوديوم والماء وعند معالجة الناتج بحمض مثل  $HCl$  يتشكل حمض بيرو الفسفور وملح كلوريد الصوديوم :



### خواصه الفيزيائية :

يعرف بشكله الصلب غير الملون ينصهر عند الدرجة  $60+^{\circ}\text{C}$  ويتشكل لدينا كتلة زجاجية بالتبريد , في الحالة المنصهرة تكون جزيئات حمض بيرو الفسفور قابلة للارتباط بروابط هيدروجينية التي تعد مسؤولة عن لزوجة حمض بيرو الفسفور السائل

### استخداماته :

يستخدم في صناعة الأسمدة كما يستخدم في إكساء طبقات الحديد والفولاذ لمنع الأكسدة وأيضا يستخدم في صناعة البلاستيك ولمكافحة الحشرات .

### حمض ميتا الفسفور $\text{HPO}_3$

هو عبارة عن حمض بوليمير  $(\text{HPO}_3)_n$  فعندما تكون  $n = 3 - 4$  فإنه يتشكل لدينا حمض ثلاثي ميتا الفسفور وحمض رباعي ميتا الفسفور .

**تحضيره :** يحضر إما من خماسي أكسيد الفسفور عند تركه معرضا للهواء الرطب لفترة من الزمن أو من تسخين فوسفات الأمونيوم أو من تسخين حمض الفسفور حتى الدرجة الحمراء.

### الأملاح الفوسفاتية : ( الفوسفات الصناعية ) :

أملاح حمض الفسفور :

• أورثو الفوسفات :

- فوسفات أحادية الصوديوم  $(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$  :

تنتج فوسفات الصوديوم الأحادية من تعديل حمض الفسفور بالصودا (كربونات الصوديوم) عند درجة حموضة  $\text{PH} = 4.5$  ويجري تعديل حمض الفسفور في وعاء يحوي خلاط بحيث يضاف محلول الصودا وهو في حالة الغليان . وعند استخدام حمض الفسفور الناتج بالطريقة الرطبة يترسب أحادي فوسفات الكالسيوم وفوسفات الحديد و الألمنيوم و ثنائيتها وتبقى فوسفات المغنيزيوم منحلة في المحلول . وبعد ترشيح الشوائب من المحلول يركز المحلول ليصل تركيزه ما

بين % 50 - 40 وزنا ثم يبرد المحلول حيث تتفصل بلورات فوسفات الصوديوم الأحادية و تجفف في مجففات عند اللزوم . يرافق تبلور فوسفات أحادية الصوديوم جزيء واحد أو جزيئين من الماء وهي ذات لون أبيض . تستخدم فوسفات أحادية الصوديوم في تحضير فوسفات ثنائية الصوديوم و ميتا فوسفات الصوديوم و الفوسفات المتكاثفة .

- فوسفات ثنائية الصوديوم (  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ) :

يرافق تبلور فوسفات الصوديوم الثنائية جزيئان أو اثنا عشر جزيئا من الماء :

. (  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  )

تحضر فوسفات الصوديوم الثنائية من تفاعل حمض الفسفور أو فوسفات الصوديوم الأحادية حيث تعدل بالصودا عند درجة حموضة  $\text{PH} = 8.5$  عند تغير لون الفينول فتالين ويسخن المحلول ثم يرشح للتخلص من الشوائب , ويختر المحلول ثم يبرد حيث تتبلور فوسفات الصوديوم الثنائية على شكل بلورات شفافة وحيدة الميل . وإذا سخنت فوسفات الصوديوم الثنائية تحولت إلى أملاح ميتا الفوسفات . تستخدم فوسفات الصوديوم الثنائية في عدة مجالات منها : تحضير بولي الفوسفات و فوسفات الصوديوم الثلاثية و تستخدم أيضا لإزالة عسرة الماء كما تستخدم في تحضير المنظفات و صناعة الطبقة الزجاجية للسيراميك .

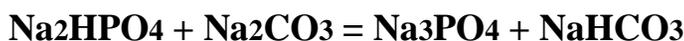
- فوسفات ثلاثية الصوديوم (  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ) :

يرافق تبلور فوسفات ثلاثية الصوديوم الإبرية اثنا عشر جزيئا من الماء

(  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ) ويمكن أن يكون الملح اللامائي بشكل مسحوق أو قشور

تحضر فوسفات ثلاثية الصوديوم من معالجة حمض الفسفور بهيدروكسيد الصوديوم أو من معالجة فوسفات الأحادية أو الثنائية للصوديوم بهيدروكسيد الصوديوم , وعند الانتقال من الملح الثنائي إلى الثلاثي تترسب فوسفات المغنيزيوم الثلاثية ترسبا كاملا و ذلك عند درجة حموضة  $\text{PH} = 7.5$  ويرشح المحلول ثم يبخر و يبرد حيث يتبلور في أسطوانة مبردة على شكل قشور . كما يمكن استحصال فوسفات ثلاثية الصوديوم من الفوسفات ثنائية الصوديوم مع الصودا

وهي في الحالة الصلبة وذلك عند رفع درجة الحرارة حتى  $800^{\circ}\text{C}$  أو من معالجة الملح الثنائي بهيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  وفق المعادلتين التاليتين :



- فوسفات الأمونيوم :

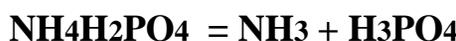
لدى مفاعلة حمض أورثو الفسفور مع النشادر نحصل على ثلاثة أنواع من أملاح فوسفات الأمونيوم هي :

فوسفات أحادية الأمونيوم ذات الصيغة (  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  )

فوسفات ثنائية الأمونيوم ذات الصيغة [ (  $\text{NH}_4$  )  $2\text{HPO}_4$  ]

فوسفات ثلاثية الأمونيوم ذات الصيغة [ (  $\text{NH}_4$  )  $3\text{PO}_4$  ]

وتهتم الصناعة بملحين فقط هما الأول و الثاني لاستخدامهما كسماد , بينما لا يوجد استخدام للملح الثالث بسبب ضغط بخار النشادر الذي يحول دون حفظه مدة طويلة . إن ملح فوسفات أحادية الأمونيوم ملح ثابت حتى عند تسخينه إلى درجة حرارة  $100^{\circ}\text{C}$  فلا يفقد شيئاً من نشادره , إلا أنه يتفكك لدى حفظه في درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  ليعطي جزءاً من نشادره وفق المعادلة :



بينما نجد أن ملح فوسفات ثنائية الأمونيوم أقل ثباتاً من فوسفات أحادية الامونيوم لأنه يتفكك عند الدرجة  $70^{\circ}\text{C}$  متحولاً إلى فوسفات الأمونيوم الأحادية وفق المعادلة :



وبسبب قلة ثبات الفوسفات الثنائية بالمقارنة بالفوسفات الأحادية فإنها لا تستخدم كسماد بشكلها المنفرد و إنما تمزج مع فوسفات أحادية الأمونيوم .

- تحضير فوسفات أحادية الأمونيوم (  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ) :

تحضر فوسفات أحادية الأمونيوم من حمض الفسفور تركيزه 75% حيث يمرر غاز النشادر فيه و يتبخر قسم من الماء المرافق بسبب انتشار حرارة التعادل , وعند تبريد المحلول تتبلور فوسفات أحادية الأمونيوم على شكل بلورات ابرية و تفصل في مثقلات بدرجة حرارة منخفضة ثم تجفف بالهواء الساخن في مجفف دوار . وتستخدم فوسفات أحادية الأمونيوم بمزجها مع كبريتات الأمونيوم لتحضير مزيج الفوسفات بغية تحضير الأسمدة كما تمزج مع فوسفات ثنائية الأمونيوم .

- تحضير فوسفات ثنائية الأمونيوم [  $(NH_4)_2HPO_4$  ] :

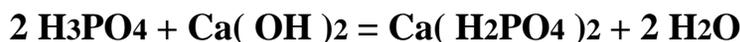
يتم تحضير فوسفات ثنائية الأمونيوم وذلك بتعديل حمض الفسفور الممدد و المنتج بالطريقة الرطبة بالنشادر على مرحلتين لتلافي ارتفاع درجات الحرارة و ضياع كمية من النشادر , ويتم التعديل بأن تضبط درجة الحموضة في المعدل الأول بحدود  $PH = 3$  ولا يسمح بانخفاض درجة الحموضة أكثر من ذلك لاحتمال تشكل مركبات غير ذوابة و بالتالي لا تمتص من النبات . ثم تضبط معدل الحموضة في المعدل الثاني بحدود  $PH = 5.5$  كما تضبط درجة الحرارة للتعديل بحيث لا تزيد عن  $104\text{ }^\circ\text{C}$  و زمن التفاعل بأن لا يزيد عن 9 دقائق . تستخدم فوسفات ثنائية الأمونيوم كواحدة من مكونات السماد الازوتي ( نتروفوسكا ) وفي تصميغ الخشب و الأنسجة , كما تستخدم فوسفات الأمونيوم الثنائية في تغذية البكتيريا أثناء تحضير الخمائر .

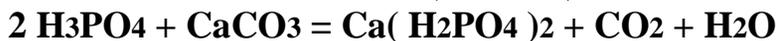
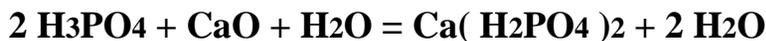
- فوسفات أحادية الكالسيوم [  $Ca(H_2PO_4)_2$  ] :

توجد مائية [  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ] ولا مائية [  $Ca(H_2PO_4)_2$  ] وتنحل فوسفات أحادية الكالسيوم انحلالا سهلا في الماء بالرغم من صعوبة انحلال الثنائية و الثلاثية لذلك يحضر منها سوبر فوسفات أحادية و سوبر فوسفات مضاعفة أو ثلاثية .

تحضر فوسفات أحادية الكالسيوم النقية من تفاعل حمض الفسفور النقي

بمركبات الكلس ( أكسيد أو هيدروكسيد أو كربونات الكالسيوم ) :



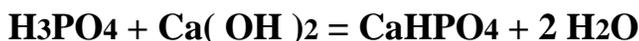


ويفضل في الصناعة استعمال أكسيد الكالسيوم وذلك لأن حرارة التفاعل و الإماهة الناتجتين تبخران جميع ما يحتويه حمض الفسفور من ماء مرافق .

- فوسفات ثنائية الكالسيوم (  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ) :

تتحل فوسفات ثنائية الكالسيوم بصعوبة في الماء , تحضر صناعيا من

حمض الفسفور و كربونات الكالسيوم أو هيدروكسيد الكالسيوم :



يوضع حمض الفسفور في وعاء مجهز بخلاط تضاف إليه مركبات

الكالسيوم شيئا فشيئا حتى يتمكن من التحكم بدرجة الحموضة التي يجب أن تكون

PH = 6.7 حتى لا تترسب فوسفات ثلاثية الكالسيوم وعند التحكم بالتركيز و

درجة الحرارة بشكل جيد تترسب فقط فوسفات ثنائية الكالسيوم من المحلول حيث

تفصل هذه البلورات بالفارزة و تجفف بالمجففات , ويجب مراعاة عدم رفع درجة

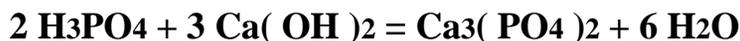
الحرارة إلى درجة أعلى من  $60^\circ\text{C}$  حتى لا تتشكل فوسفات ثلاثية الكالسيوم .

- فوسفات ثلاثية الكالسيوم [  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ] :

تستخدم عادة في مستحضرات التجميل و مصانع السيراميك و معاجين

تنظيف الأسنان لإعطاء الأسنان البياض الناصع . وتحضر فوسفات ثلاثية

الكالسيوم من حمض الفسفور الممدد و هيدروكسيد الكالسيوم الممدد وفق المعادلة



\* الفوسفات المتكاثفة ( فوسفات بيرو و ميتا حمض الفسفور ) :

- بيرو فوسفات ثنائية الصوديوم (  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ) :

تحضر بيرو فوسفات ثنائية الصوديوم من تسخين أورثو فوسفات أحادية

الصوديوم النقية إلى درجة واقعة بين  $200 - 220^\circ\text{C}$  وذلك وفق المعادلة :



ونظرا لاستعمال بيرو فوسفات ثنائية الصوديوم في حفظ الأغذية لا بد من فصل الزرنيخ و الرصاص منها دون أن تتجاوز نسبة كل منها % 0.0005 وأهم استعمال لها يكون في معمل الخميرة و الجبنة .

- بيرو فوسفات رباعية الصوديوم (  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ) :

تحضر بيرو فوسفات رباعية الصوديوم من بلورات أورثو فوسفات ثنائية الصوديوم أو من محلولها عند تسخينها إلى الدرجة  $300^\circ\text{C}$  وذلك وفق المعادلة:



وتباع بيرو فوسفات الصوديوم تجاريا دون ماء التبلور وهي تتبلور مع عشر جزيئات من الماء (  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ) و تستخدم بيرو فوسفات رباعية الصوديوم في المنظفات و لاسيما منظفات الألبسة و في صباغة الألبسة و في حفر آبار البترول ( تكون مع الغضار مادة هشة سهلة الحفر ) كما تستخدم في صناعة الجبنة وكما مادة مخثرة للدم .

- ثلاثي بولي فوسفات خماسية الصوديوم (  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ) :

تحضر مادة ثلاثي بولي فوسفات خماسية الصوديوم من مزيج من جزيئتين من محلول فوسفات ثنائية الصوديوم مع جزيئة من محلول فوسفات أحادية الصوديوم كما في المعادلة :



و لتحضير الملح مباشرة يجب فصل الماء المتشكل مباشرة عن المواد المتفاعلة . وتستعمل ثلاثي بولي فوسفات خماسية الصوديوم في المنظفات و مصانع البترول و الأغذية .

- ملح جراهام ( ميتا فوسفات الصوديوم السداسية ) :

لتحضير ملح جراهام [  $6 (\text{NaPO}_3)$  ] لا بد من استعمال درجة حرارة تفوق  $650^\circ\text{C}$  وبعد الانتهاء من الانصهار يجب التبريد سريعا لأن التبريد البطيء

يشكل إضافة إلى ملح جراهام أملاح ميتا الفوسفات الثلاثية و الرباعية , ويوجد عدة طرق لتحضيره :

يمكن تحضيره بتسخين فوسفات الصوديوم الأحادية و الثنائية :



وهذه الطريقة هي الطريقة المستعملة في الصناعة , كما يمكن أن تنتج من تفاعل حمض ميتا الفسفور مع أملاح الصوديوم أو من تفاعل فوسفات ثلاثية الصوديوم مع خماسي أكسيد الفسفور :



### الأسمدة الفوسفاتية

#### سوبر الفوسفات :

يعد سوبر الفوسفات من الأسمدة الكيميائية الهامة وتحتل صناعتها المقام الأول بين الصناعات الكيميائية كما أن إنتاجها يفوق إنتاج أي نوع من أنواع المنتجات الكيميائية . وتعتمد صناعة السوبر فوسفات بأنواعها المختلفة على الخامات الفوسفاتية مثل الفسفوريت و الأباتيت وحمض الكبريت ولذلك يفضل بناء وحدة لتحضير حمض الكبريت إضافة إلى وحدات صناعة السوبر فوسفات .

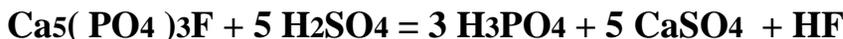
#### - سوبر الفوسفات الأحادية :

تتألف سوبر الفوسفات الأحادية من فوسفات الكالسيوم الأحادية و كبريتات الكالسيوم و تعد من الأسمدة الصناعية القديمة حيث يحول حوالي % 80 من الفوسفات الطبيعية إلى سوبر فوسفات , ويعود سبب الانتشار الواسع للسوبر فوسفات إلى رخص ثمنها و لصفاتها الغذائية الهامة للنبات .

يتم تحضير سوبر الفوسفات من الفوسفات الطبيعية بوجود حمض الكبريت :



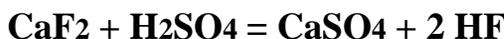
ويتم التفاعل وفق مرحلتين ففي المرحلة الأولى يتشكل حمض الفسفور و  
كبريتات الكالسيوم و غاز فلور الهيدروجين وفق المعادلة التالية :



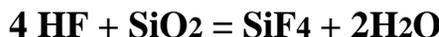
ثم يتفاعل حمض الفسفور الناتج مع الفوسفات الخام في المرحلة الثانية :



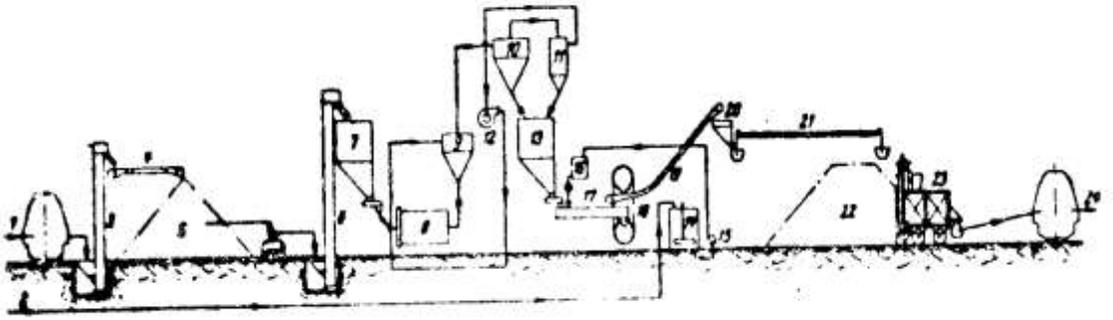
وتعد الفسفوريت المادة الأساسية في صناعة السوبر فوسفات لأنها تحوي ما  
بين 60 – 85 % من فوسفات الكالسيوم الثلاثية . ولصناعة سوبر الفوسفات يستعمل  
حمض كبريت تركيزه يتراوح ما بين 62-70% ( يستخدم غالبا حمض كبريت لا  
يستفاد منه في صناعات أخرى ) و نتخلص من الشوائب التي تتراوح نسبتها ما  
بين 3-7% من كربونات الكالسيوم و فلوريد الكالسيوم بتحويلها إلى كبريتات كالسيوم  
و فلوريد الهيدروجين وفق ما يلي :



والتي تعالج وفق :



و لا يستحسن وجود مركبات الحديد و الألمنيوم (  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  )  
بنسبة تزيد عن 3 % لأنهما يتفاعلان مع حمض الفسفور و فوسفات الكالسيوم  
الأحادية المتشكلة مما يؤدي إلى تحوله إلى فوسفات الحديد و الألمنيوم .  
والشكل التالي يبين مجموعة حديثة لاستحصال سوبر الفوسفات :



- |                                 |                                       |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| 1- عربة نقل الفوسفات الخام      | 13- جهاز تحديد كمية الفوسفات المطلوبة |
| 2- أنبوب لنقل حمض الكبريت       | 14- مستودع لحمض الكبريت               |
| 3- مصعد كهربائي                 | 15- مضخة حمض الكبريت                  |
| 4- سلم للنقل                    | 16- جهاز يحدد كمية حمض الكبريت        |
| 5- مستودع الفوسفات الخام        | 17- قدر مزج الفوسفات و الحمض          |
| 6- مصعد كهربائي                 | 18- مستودع دوار                       |
| 7- خزان                         | 19- سلم لنقل الفوسفات الخضراء         |
| 8- جهاز طحن الفوسفات            | 20- قمع                               |
| 9- جهاز فصل هوائي               | 21- جسر نقل                           |
| 10- مستودع للفوسفات الخام       | 22- مستودع سوبر الفوسفات الخضراء      |
| 11- مستودع للفوسفات الخام       | 23- نقل سوبر الفوسفات النهائية        |
| 12- لولب لتأمين هواء جهاز الفصل | 24- نقل سوبر الفوسفات النهائية        |

- سوبر الفوسفات المضاعف :

لقد وجدنا من معادلتنا تحضير سوبر الفوسفات الأحادية أن كبريتات الكالسيوم تشكل جزءا كبيرا من سوبر الفوسفات مع أن هذه المادة لا تعتبر سمادا أبدا , لذلك إذا قمنا بمفاعلة الحجر الفوسفاتي مع حمض الفسفور بدلا من حمض الكبريت فإن جميع نواتج هذا التفاعل تفيد السماد و التربة حيث أن النواتج هي :



إن محتوى هذا السماد من (  $\text{P}_2\text{O}_5$  ) يساوي % 40 - 48 وهذه القيمة هي ضعف ما يحتويه سوپر الفوسفات العادي % 18 - 20 . تسمى هذه المادة نتيجة غناها بالفوسفات بالسوبر فوسفات الثلاثي .

تعتمد طريقة تحضير سوپر الفوسفات الثلاثي على تركيز حمض الفسفور المستعمل , ويكون تركيز الحمض إذا كان الحمض من الطريقة الرطبة من % 40 - 45 .

يتميز الحجر الفوسفاتي المسحوق و الجاف مع حمض الفسفور % 39 ليعطي مزيجا مائعا يمرر في ثلاثة خزانات حيث يتم تحريكه بمحركات مروحية , ويمكن التحكم بدرجة الحرارة للتفاعل و مقدار سيولة المزيج بواسطة الهواء أو بخار الماء الداخل إلى الجهاز . يضخ السائل العجيني باستمرار من آخر خزان تحريك إلى مخطط أو معجنة حيث يخلط فيها مع كمية من الناتج الجاف و ذلك لتقليل الرطوبة في الكتلة الكلية قبل إمرارها على مجفف بالهواء الساخن .

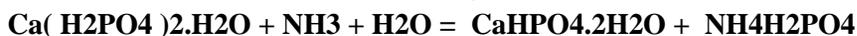
يستعمل سوپر الفوسفات المضاعف لما يلي :

- لزيادة جودة سوپر الفوسفات العادي .
- للحصول على مزيج من السماد عالي الجودة .

- سوپر الفوسفات النشادري :

يؤدي بقاء أي أثر من حمض الكبريت الحر في سوپر الفوسفات إلى تخرب الأوعية التي يشحن فيها السماد و يمكن تجنب ذلك بتعديل هذا الحمض و ذلك بإضافة النشادر إلى سوپر الفوسفات .

يحصل إلى جانب تفاعل النشادر مع حمض الكبريت تفاعل آخر هو :



إن فوسفات الكالسيوم الثنائية الناتجة مفيدة للنبات , ولكن يجب الحذر من زيادة كمية النشادر الموضوعة حتى لا يتشكل فوسفات ثلاثية الكالسيوم غير المفيدة للنبات

## الأسمدة الحرارية :

لدى معالجة الفوسفات الخام بالحرارة العالية و بوجود مواد مثل حمض السيليسيوم و القلويات و القلويات الترابية تتشكل أسمدة تحوي (  $P_2O_5$  ) و قابلة للذوبان و الامتصاص بنسبة % 100 من قبل النبات .

### - الفوسفات الملينة :

هي فوسفات عولجت بالحرارة حتى درجة الليونة و توجد طريقتان لتحضير هذا النوع من الأسمدة :

**طريقة رينانيا :** تعتمد طريقة رينانيا على معالجة أردأ أنواع الفوسفات الخام التي تحوي على % 12 فقط من أكسيد الفسفور مع الرمل و كربونات الصوديوم بدرجة حرارة تتراوح ما بين  $1200 - 1300^{\circ}C$  في فرن دوار حيث تضاف كربونات الصوديوم وفق المعادلة التالية :



**طريقة كورونيت :** تعتمد طريقة كورونيت على الصهر المتقطع للفوسفات و ذلك بإضافة كميات زائدة من أكسيد السيليكون المشوب على ألا تقل نقاوته عن % 35 بوجود بخار الماء عند درجة حرارة واقعة ما بين  $1480 - 1600^{\circ}C$  وتتم العملية وفق المعادلة



وتستعمل لهذه الغاية أفران دوارة طولها 40 مترا و نصف قطرها مترين و تسخن بالزيت المعدني , وتبقى المواد في منطقة اللهب بالفرن حوالي 30 - 20 دقيقة و ينقل المزيج إلى نهاية الفرن بالإنزلاق بسبب ميلان الفرن . و قبل نقل محتويات الفرن تجري عملية التبريد المفاجئ بالماء ثم يطحن الناتج و يعبأ بأكياس ورقية .

### - الفوسفات المصهورة :

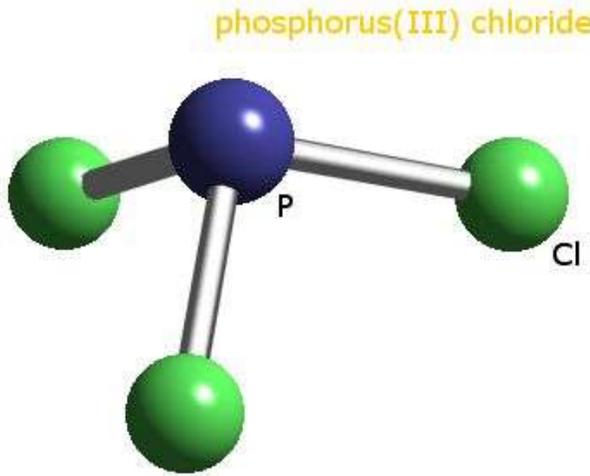
لتحضير الفوسفات المصهورة تستخدم أفران كهربائية في البلدان ذات الطاقة الكهربائية الرخيصة و توجد طريقتان لتحضيرها تتلخص الأولى بصهر الفوسفات الخام مع السيربنتين (  $3 MgO \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$  ) في فرن كهربائي حيث يعزل

المصهور دوريا و يجفف و يطحن . أما الطريقة الثانية فتتلخص بصهر جزيئين من الفوسفات مع جزيء من الأوليفين [  $(\text{MgO.FeO})_2\text{SiO}_4$  ] في درجة حرارة واقعة ما بين  $1500 - 1600^\circ\text{C}$  في فرن ذي قوس كهربائية .

### بعض مركبات الفسفور اللاعضوية :

- هاليدات الفسفور :

من أهم هاليدات الفسفور : ثلاثي كلوريد الفسفور (  $\text{PCl}_3$  ) , خماسي كلوريد الفسفور (  $\text{PCl}_5$  ) , ثلاثي أكسي كلوريد الفسفور (  $\text{POCl}_3$  ) , ثلاثي كلوريد سولفيد الفسفور (  $\text{PSCl}_3$  ) .



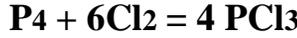
يعتبر ثلاثي كلوريد الفسفور المادة الأساسية للانتقال إلى مركبات كلوريدية أخرى كما يستخدم ثلاثي كلوريد الفسفور بشكل خاص لتحضير ثلاثي أو ثنائي استر حمض الفسفوري .

هذه المواد تعتبر موادا أساسية لتحضير مضادات الجراثيم و الحشرات و لتثبيت مادة بولي فينيل كلوريد **P.V.C** .

يستخدم خماسي كلوريد الفسفور كمادة مكلورة قوية في الحموض العضوية و يستخدم ثلاثي أكسي كلوريد الفسفور لتحضير أسترات أورثو حمض الفسفور التي تستخدم كمادة مطرية , مستخلصة , ومادة إضافية للشحوم .

### طرق استحصال هذه الهاليدات :

يستحصل ثلاثي كلوريد الفسفور بالتفاعل المباشر بين الفسفور الأبيض و الكلور وفق المعادلة التالية :



ولتخفيض فعالية التفاعل بسبب انتشار كمية عالية من الحرارة , يضاف الكلور و الفسفور بكميات متتالية لأن الحرارة الناتجة تؤدي إلى تبخر ثلاثي كلوريد الفسفور المنتج . لذلك يبرد في مبردات رصاصية أو مبطنة من الداخل بالرصاص و حتى نمنع تشكل خماسي كلوريد الفسفور ينصح أن تكون كمية الكلور محدودة وفقا للمعادلة أو أن يتم التفاعل بكميات فائضة من الفسفور .

يستحصل خماسي كلوريد الفسفور من معالجة ثلاثي كلوريد الفسفور بالكلور وفق المعادلة التالية :



يتم الإنتاج بطريقة غير مستمرة وذلك في وعاء مغلق يتوسطه خلاط بحيث يوضع ثلاثي كلوريد الفسفور في الوعاء ثم يتم تمرير الكلور فيه , و بسبب انتشار الحرارة التي تؤدي إلى تبخر ثلاثي كلوريد الفسفور لذلك نلجأ لعمليات التبريد مما يؤدي إلى تكاثف ثلاثي كلوريد الفسفور و إعادته إلى وسط التفاعل .

يستحصل ثلاثي كلوريد أكسي الفسفور لدى معالجة ثلاثي كلوريد الفسفور بالأكسجين و وفق المعادلة :



يتم التفاعل تحت تأثير ضغط الأكسجين الذي يمرر في سائل ثلاثي كلوريد الفسفور , ولدى إضافة كمية قليلة من حمض الفسفور نلاحظ أن ذلك يؤدي إلى تسريع التفاعل .

بعض الاستخدامات التطبيقية المتنوعة لمركبات الفسفور

### 1 . مسحوق الخبز Baking Powder :

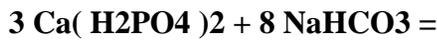
تستهلك كميات كبيرة من مركبات الفوسفات الكيميائية في صناعة الخمائر , وتعرف الخمائر بأنها عامل يحضر من مزيج من مادة حمضية التفاعل و كربونات

الصوديوم و قد يضاف النشاء و الدقيق إلى هذا المزيج . تعطي الخميرة كمية من ثاني أكسيد الكربون لا تقل عن 12% , أما المواد الحامضية المستعملة في الخميرة فهي :

- حمض الطرطير أو أحد أملاحه .
- الأملاح الحامضية لحمض الفسفور .
- مركبات الألمنيوم , كما يستعمل مزيج من هذه المواد .

يضاف ملح أحادي فوسفات الكالسيوم ممزوجا مع النشاء و كبريتات الكالسيوم إلى الخميرة لإعطاء قيمة تعديل محددة .

أما التفاعل الذي يمكن أن يحدث أثناء عملية الخبز هو :



كما يستعمل (  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ) في صناعة الخمائر أيضا .

## 2 . معالجة المياه :

إن أهم استعمال لمركبات الفوسفات هو في حقل معالجة المياه . فقد استعمل فوسفات ثلاثي الصوديوم في معالجة مياه المراجل منذ عام 1925 . كما تقوم أملاح فوسفات الصوديوم ( ميتا فوسفات , ثري بولي فوسفات , بيرو فوسفات ) بعملية عزل حيث تقوم هذه الأملاح بربط شوارد الكالسيوم و المغنيزيوم و الحديد و بعض شوارد المعادن الثقيلة مشكلة مع هذه الشوارد أملاحا معقدة منحلة , فيستطيع ميتا فوسفات الصوديوم عزل شوارد الكالسيوم و ربطه بحيث لا تستطيع أوكزالات الصوديوم أو الصابون ترسيب شوارد الكالسيوم من المحلول وهكذا يتحول الماء القاسي إلى ماء لين وذلك بإضافة أملاح الفوسفات إليه . وأكثر أملاح الفوسفات قابلية لتشكيل معقدات هي متماثرات الميتا فوسفات ثم البيرو فوسفات . يؤدي إضافة هذه الأملاح إلى ماء المرجل إلى إبقاء شوارد المعادن الثقيلة في المحلول خلال أنابيب التغذية , ولكن في المرجل نفسه تتحلل أملاح الأورتو فوسفات و تترسب المعادن الثقيلة على شكل أملاح الفوسفات كما تنخفض القلوية في المرجل نتيجة تشكل الأملاح الحامضية :



عندما يكون الماء حاويا على ثاني كربونات الكالسيوم يترسب منه بعد أن ينطلق غاز ثاني أكسيد الكربون ملح كربونات الكالسيوم على شكل فيلم دقيق , يمكن منع هذا الترسيب بإضافة ملح ميتا الفوسفات إلى الماء بنسبة تتراوح ما بين 0.5 – 5 Ppm . كما يمنع وجود أملاح الفوسفات من تخريب سطوح الأنابيب الحديدية نتيجة امتزاز الفوسفات أو ملحه المعقد على سطح المعدن و أكسيده . تستعمل أملاح الفوسفات بكثرة مع المواد المنظفة لتعطي غسيلا أفضل بسعر أقل , فكثير من المواد المنظفة المنزلية تحوي كمية كبيرة من ملح فوسفات ثلاثي الصوديوم . إن PH الملح الثلاثي مرتفع و يمكن تخفيضه بإضافة الملح الثنائي كما يستعمل ملح بيرو فوسفات رباعي الصوديوم لأن PH هذا الملح أقل كما أن له القدرة على عزل الشوارد المعدنية الثقيلة .

#### استخدامات بعض أملاح الفوسفات الأخرى :

توجد أملاح فوسفات عديدة منها أملاح فوسفات الأمونيوم و المغنيزيوم و الألمنيوم و كثير من المعادن الأخرى . تستعمل أملاح فوسفات أحادية الأمونيوم و ثنائية الأمونيوم بصورة واسعة كعوامل معيقة للنار . وتستعمل بعض أملاح فوسفات النحاس كمبيدات للفطريات وتستعمل أملاح فوسفات المعادن الأخرى كمكونات في صناعة الزجاج و الخزف و الطلاء .

يمكن من ميتا فوسفات الألمنيوم الحصول على زجاج يمرر كمية من الأشعة فوق البنفسجية أكثر مما يمرره زجاج السيليكا العادي كما أن زجاج الفوسفات أكثر مقاومة للتخريش من الزجاج العادي . يبين الجدول التالي أهم المركبات الفسفورية و أهم استعمالاتها :

الاستعمال	اسم المادة	الرمز
مركبات الفسفور – مواد خامدة للحريق	فسفور أبيض أو أصفر	<b>P</b>
أعواد ثقاب - مصابيح الإضاءة المتوهجة	فسفور أحمر	<b>P</b>
مركبات الفسفور العضوية و اللاعضوية	خماسي أكسيد الفسفور	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
مركبات الفسفور الكلورية العضوية	ثلاثي كلوريد الفسفور	<b>PCl<sub>3</sub></b>
مركبات الفسفور العضوية	خماسي كلوريد الفسفور	<b>PCl<sub>5</sub></b>
أستيرات حمض الفسفور	أكسي كلوريد الفسفور	<b>POCl<sub>3</sub></b>
أعواد الثقاب	رباعي كبريت الفسفور	<b>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub></b>
خميرة العجين – مصانع الأغذية	فوسفات أحادية الصوديوم	<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>
الأغذية – الأدوية - السيراميك	فوسفات ثنائية الصوديوم	<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>
معالجة المياه – مادة منظفة	فوسفات ثلاثية الصوديوم	<b>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>
مادة مصمغة – مصانع الخمائر - الأسمدة	فوسفات أحادية الأمونيوم	<b>NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>

الاستعمال	اسم المادة	الرمز
مادة مصمغة - مصانع الخمائر- الأسمدة	فوسفات ثنائية الأمونيوم	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
مصانع الأغذية - الأسمدة	فوسفات أحادية الكالسيوم	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
الأسمدة - الأدوية - معجون الأسنان	فوسفات الكالسيوم الثنائية	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
مصانع الأدوية - مستحضرات التجميل	فوسفات الكالسيوم الثلاثية	$\text{Ca}_3\text{PO}_4$
المنظفات	بيرو فوسفات الصوديوم	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
معالجة المياه - الأغذية - الدباغة	ميثا فوسفات الصوديوم - ملح جراهام	$(\text{NaPO}_3)_n$
معالجة المياه - مادة منظفة	ميثا فوسفات البوتاسيوم ملح كورول	$(\text{KPO}_3)_z$