

LIT.: J. H. Simons, Fluorine chemistry, New York 1950. — W. T. Miller, Preparation, properties, and technology of fluorine compounds, New York 1951. — R. N. Haszledine, A. G. Sharpe, Fluorine and its compounds, New York 1951. — И. Г. Рисс, Химия фтора и его неорганических соединений, Москва 1956. — A. M. Lovelace, W. Postelnik, D. A. Rausch, Aliphatic fluorine compounds, New York 1958. — Fluor (System Nr. 5) u djelu Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Weinheim 1959. — M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, Advances in fluorine chemistry, Washington, D. C., 1961. — A. J. Rudge, Fluorine manufacture and uses, London 1962. — A. E. Pavlath, A. L. Leffler, Aromatic fluorine compounds, New York 1962. — H. R. Neumark, The chemistry and chemical technology of fluorine, New York 1968.

A. Jakir Ž. Viličić

**FOSFOR** (Phosphorus, P), kemijski element s atomskim brojem 15 i relativnom atomskom masom 30,9738, drugi po redu u petoj, dušikovoj skupini periodskog sustava. Postoji sedam izotopa fosfora;  $^{28}\text{P}$ ,  $^{29}\text{P}$ ,  $^{30}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  i  $^{34}\text{P}$ . Od tih se u prirodi nalazi samo jedini postojani  $^{31}\text{P}$ . Vremena poluraspada ostalih izotopa su redom 0,28 s, 4,5 s, 2,5 m, 14,5 d, 28,4 d i 12,4 s. Od nepostojanih izotopa najvažniji je  $^{32}\text{P}$ , jer mu je vrijeme poluraspada povoljno za biološka i analitička određivanja, pa se za te svrhe i proizvodi u USA nuklearnim reakcijama iz sumpora.

Elektronska konfiguracija atoma fosfora u osnovnom stanju je  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ , pa fosfor u svojim spojevima ispoljuje oksidacijska stanja +5, +4, +3, +1 i -3; najčešće je trovalentan i peterovalentan.

Fosfor je vjerovatno poznavao već arapski alkemičar Alhid Behil, ali se njegov otkriće obično pripisuje hamburskom trgovcu kemijskim u alkemičaru Hennigu Brandtu. On ga je dobio 1669, kad je suhi ostatak od uparanja mokraće zagrijavao na visoku temperaturu u odsutnosti zraka. L. Gmelin je 1715 objavio postupak dobivanja fosfora iz ostataka od uparanja mokraće destilacijom s ugljenom i pjeskom.

Gahn je 1769 utvrdio da se mineralna tvar kostiju sastoji od kalcijum-fosfata, a nakon toga je K. W. Scheele izradio postupak za dobivanje fosfora redukcijom fosforne kiseline proizvedene iz tog i drugih fosfata raščinjavanjem sumpornom kiselinom. Sredinom prošlog stoljeća, kada je upoznata mogućnost primjene fosfora za proizvodnju šibica, počela je u Engleskoj industrijska proizvodnja fosfora postupkom koji je izradio N. Pelletier na temelju Scheeleovog postupka; taj se postupak sastojao u destilaciji smjese četiri dijela sirupa fosforne kiseline s jednim dijelom uglijena u retortama od vatrostalne gline. Po tom su se postupku i teorijski iskoristavale samo 2/3 fosfora sadržanog u sirovini.

Mnogo bolji iscrpići u proizvodnji fosfora počeli su se postizati primjenom postupka redukcije fosforita uglijenom u prisutnosti kremene kiseline. Tu reakciju pronašao je F. Wöhler već 1829, ali je ona postala prava osnova velike industrijske proizvodnje fosfora tek kad se počela izvoditi elektrotermički. Taj se postupak počeo razvijati osobito u Engleskoj, Kanadi i Njemačkoj, krajem prošlog stoljeća; nakon drugog svjetskog rata potražnja fosfora naglo je porasla, pa su za izvođenje tog procesa konstruirane vrlo velike proizvodne jedinice.

Svoje je ime fosfor (svjetlonos, od grč. φως fós svjetlo i φέρω fero nosim) dobio zbog svojstva da svjetluca u mraku. Fosforima su se već u XVII st. nazivale, i nazivaju se još i danas, tvari koje svijete u mraku (npr. bononski kamen, v. Barij, TE 1, str. 684); fosfor je to ime ostalo kao takvoj tvari par excellence.

Zbog svog velikog afiniteta prema kisiku, fosfor se ne nalazi u prirodi u slobodnom stanju, ali su njegovi spojevi dosta rasprostranjeni; to su najviše kalcijumske, mnogo rijede aluminijumske, željezne i druge soli fosforne kiseline. Prosječni je sadržaj fosfora Zemljine kore oko 0,13%. Najvažniji minerali fosfora su apatiti, i to prvenstveno *fluorapatit*,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$ ; rjedi su *klor-apatit*,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ , ili *hidrosil-apatit*,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Mikrokristalni apatit poznat je pod nazivom *kolofanit*. Kalcijum u apatitu može biti zamijenjen drugim metalom, najčešće manganim. Mnogo rijede od apatita nalaze se *vivianit*  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  i *vavelit*  $2\text{AlPO}_4 \cdot \text{Al}(\text{OH},\text{F})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Najvažnija ležišta koja daju sirovinu za proizvodnju fosfora i njegovih spojeva sadrže *fosforite*, sedimentne stijene koje su nastale sekundarno iz eruptivnog apatitnog stijena, a sastoje se poglavito od mikrokristalnih apatita, onečišćenih glinom, magnezijum-karbonatom, organskom materijalom i dr.

Osim u mineralima, razmjerno velike količine fosfora nalaze se u organizmima i proizvodima njihove izmijene tvari i razgradnje. Kosti i zubi ljudi i životinja sadrže ~ 70% hidroksil-apatita. Krv, žumanjak, mljeko, pa mišiće, živci, mozak, papci i dlake kralježnjaka sadrže znatne količine fosfora, a isto tako ljuštire rakova i školjaka, također neke biljke. I mnogi su fosforiti organogenog porijekla: *odontolit* tvore fosilni zubi, *osteolit* fosilne kosti, *koprolit* okamenjene izmetine nekadašnjih životinja. Od tehničke je važnosti *gvano* (okamenjene izmetine morskih ptica) koji se nakuplja na otocima sušne zone u Južnoj Americi (v. Dušik, TE 3, str. 494). Fosfor je sastojak mnogih enzima i svih nukleozida.

Kružni tok fosfora u prirodi vezan je s procesima izmijene tvari u biljnim i životinjskim organizmima. Biljke izvlače fosfor iz tla (mineralâ) u obliku topljivih fosfata i ugrađuju ga u bjelančevine, koje s biljnom hranom dolaze u životinjske organizme i

tamo se dalje preraduju. Vezani se fosfor vraća u tlo s ostacima životinja i biljki. U tom kružnom toku sudjeluje i umjetno gnojivo koje proizvodi kemijska industrija iz fosforita i otpada kao nusproizvod u industriji čelika (Thomasova troska, v. Čelik, TE 3, str. 59, 60).

Fosfor je naden i u meteoritima u obliku fosfida željeza, nikla, kobalta.

Za svjetsku proizvodnju fosfora, fosfornih umjetnih gnojiva i drugih fosfornih spojeva najznačajnije su američke zalihe sirovina. Od njih se dobiva nešto manje od polovice ukupne količine fosfora. Gotovo sve američke fosfatne rude dobivaju se u USA. Vrlo velike količine afričkih prirodnih fosfata dobivaju se u Maroku, nešto manje u Tunisu, a mnogo manje u Egiptu i Alžiru. Najznačajniji proizvođač fosfornih ruda u istočnoj hemisferi jest SSSR (poluotok Kola). Stanovite količine prirodnih fosfata dobivaju se i u Oceaniji i u ostalim dijelovima Azije.

#### ELEMENTARNI FOSFOR

Fosfor u elementarnom stanju postoji u tri alotropske (kristalne) modifikacije: bijeli (žuti), crveni (ljubičasti) i crni fosfor. Termodinamički je najpostojaniji crni, a najmanje je postojan bijeli fosfor. Pod običnim uvjetima brzina pretvorbe fosfora iz jednog alotropskog oblika u drugi toliko je mala da tada mogu postojati u metastabilnom stanju i termodinamički nestabilne modifikacije.

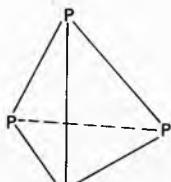
**Fizička svojstva elementarnog fosfora.** **Bijeli fosfor** je na običnoj temperaturi poput voska mekana, bezbojna i prozirna tvar; t.t.  $44,1^\circ\text{C}$ ; t.k.  $280^\circ\text{C}$ . Iznad  $-76,9^\circ\text{C}$  čvrsti bijeli fosfor nalazi se u kubnom  $\alpha$ -obliku, a ispod toga u rompskom  $\beta$ -obliku. (Pobliže o ravnoteži između ta dva oblika fosfora i njegove parne i tekuće faze v. u poglavljiju Fazni dijagram fosfora, str. 384, u članku *Fazne ravnoteže*). Gustoća  $\alpha$ -oblika bijelog fosfora je  $1,828$ , a  $\beta$ -oblika  $1,88 \text{ g/cm}^3$ . Na temperaturama nižim od obične bijeli fosfor postaje krt. Tekući fosfor je bezbojan i jako lomi svjetlo; pare fosfora također su bezbojne. Bijeli fosfor zamjetljivo je hlapljiv i na običnoj temperaturi (tlak para čvrstog fosfora na  $25^\circ\text{C}$  je  $0,04 \text{ mmHg}$ ).

Topljivost bijelog fosfora u vodi vrlo je mala; dobro se otapa u nekim drugim otapalima kao što su njegovi halogenidi i ugljik-disulfid. Otapa se i u nekim organskim otapalima kao što su benzen i etil-eter.

U otopinama i u pari bijelog fosfora nalaze se molekule  $\text{P}_4$ . Zbog toga se pretpostavlja da su i u čvrstom stanju njegovi atomi asocirani u tetraedrijske molekule (sl. 1). Iznad  $800^\circ\text{C}$  molekule  $\text{P}_4$  počinju se raspadati u molekule  $\text{P}_2$ ; pod običnim tlakom na  $1200^\circ\text{C}$  stupanj disocijacije molekula  $\text{P}_4$  u  $\text{P}_2$  iznosi otprilike 50%. Disocijacija molekula  $\text{P}_2$  u atome neznačajna je sve do temperatura  $\sim 2000^\circ\text{C}$ .

**Crveni fosfor** nastaje grijanjem bijelog fosfora; ta je pretvorba egzoterman proces ( $4,4 \text{ kcal/mol}$ ). Ona se odvija postepeno i na običnoj temperaturi, naročito pod katalitičkim djelovanjem sunčanog svjetla (tu reakciju kataliziraju i J, S, Se, Na i amioni), ali tek iznad  $200^\circ\text{C}$  pretvorba je brža, a na  $250^\circ\text{C}$  već je toliko brza da u toku jednog dana glavna količina bijelog fosfora prelazi u crveni. Pri tome najprije nastaje svinjetocrvena, služava masa koja postepeno očvršćava. U tom stanju fosfor je *amorf*; iako još uvijek postoji molekule  $\text{P}_4$ , prostorna mreža postaje nepravilna. Ponovno sredivanje prostorne mreže fosfora polagano nastupa iznad  $450^\circ\text{C}$ . Nastaje drugi oblik crvenog fosfora kojemu su molekule lancaste, a kristalizira u heksagonalnom sustavu. Zagrijavanjem na više temperature nastaju u crvenom fosforu dalje strukturne promjene. Najzad zagrijavanjem iznad  $550^\circ\text{C}$  za vrijeme od 1–2 tjedna nastaju vidljivi monoklinički kristali. Takav crveni fosfor naziva se *Hittorf* po I. W. Hittorfu koji ga je prvi dobio.

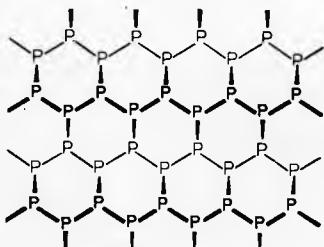
Pretvorbe bijelog u crveni fosfor i pretvorbe pojedinih oblika crvenog fosfora jednoga u drugi popraćene su produbljivanjem



Sl. 1. Tetraedrijska molekula bijelog fosfora  $\text{P}_4$

boje, porastom gustoće i povišenjem tališta. Hittorfov fosfor već je ljubičasto-crven; gustoća amorfognog crvenog fosfora je 2,16, a Hittorfovog 2,31; t.t. Hittorfovog fosfora je 620 °C, a amorfognog ~ 30 °C niža. Taljenjem crvenog fosfora nastaje ista tekućina kao i taljenjem bijelog. Za razliku od bijelog, crveni fosfor nijetopljiv u organskim otapalima.

*Crni fosfor* postoji u amorfnom i rompskom obliku. Gustoća prvoga je 2,25, a drugog 2,69 g/cm<sup>3</sup>. Zbog velike razlike između specifičnih volumena bijelog i crnog fosfora, pretvorbi jednoga u drugi pogoduje visoki tlak. Prvi koji je dobio crni fosfor bio je P. W. Bridgman, izloživši bijeli fosfor tlaku od 12 000 at na 200 °C. Crni fosfor može se dobiti i na običnoj temperaturi izlaganjem bijelog fosfora kratkim udarcima tlaka od 100 000 at. Jedna od metoda dobivanja crnog fosfora jest i zagrijavanje bijelog na 380 °C pod tlakovima od 300–3 000 at uz prisutnost žive. Pri tome dolazi do kvantitativne pretvorbe cijepljenjem kristalima crnog fosfora. Kristalna rešetka crnog fosfora (sl. 2)



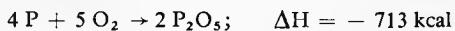
Sl. 2. Shematski prikaz strukture rešetke crnog fosfora Px (P iznad ravnine, P ispod ravnine papira)

sastoji se od valovitih slojeva međusobno povezanih lanaca atoma fosfora od kojih se svaki drugi nalazi u istoj ravnini.

Crni se fosfor tali između 560 i 580 °C, pretvarajući se prije toga u bijeli. I crni je fosfor netopljiv u organskim otapalima. Crni fosfor razlikuje se od ostalih modifikacija još i time što je (makar slabo) električki vodljiv, a ispoljuje i ispravljački učinak.

**Kemijska svojstva elementarnog fosfora.** Fosfor je vrlo reaktivan. Različite modifikacije fosfora različito se ponašaju u kemijskim reakcijama.

Općenito, fosfor izgara s kisikom u fosfor-pentaoksid prema reakcijskoj jednadžbi

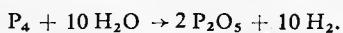


ili, već prema količini kisika u reakciji, u niže okside (v. spojeve fosfora s kisikom u nastavku ovoga članka). U tu reakciju bijeli fosfor stupa sam od sebe s kisikom iz zraka, na običnoj temperaturi kad je fino dispergiran, a u kompaktnom stanju na 50–60 °C. Pri tome on gori žučkastobijelim plamenom. Svojstvo bijelog fosfora da u mraku uz prisutnost kisika svjetluca zelenkastim sjajem također je posljedica reakcije s kisikom. Svjetlucanje fosfora ne predstavlja fosforescenciju u smislu ovoga termina u svremenoj znanosti, već je to kemoluminiscencija, tj. pretvorba kemijske energije u energiju svjetla prilikom kemijske reakcije.

Fosforescencijom se danas naziva specijalni slučaj fotoluminiscencije, i to pojava da neke tvari reemitiraju apsorbirano svjetlo (s frekvencijom manjom od frekvencije upadnog) sa zakašnjenjem, tj. pošto je prestalo obasjavanje svjetlom koje se apsorbira. (Pojava da se svjetlo reemitira bez zakašnjenja, tj. samo dok traje obasjavanje, naziva se fluorescencija.)

Da bi se crveni fosfor zapadio na zraku, potrebna je temperatura od 400 °C, a u mraku svjetluca kad je prisutan ozonizirani zrak. Reaktivnost crnog fosfora prema kisiku otprikljike je isto tolika.

Veliki afinitet bijelog fosfora prema kisiku očituje se i u njegovoj sposobnosti da razlaže vodu. Čvrsti bijeli fosfor, doduše pod običnim uvjetima, ne reagira s vodom, ali se u parovitom stanju oksidira s vodenom parom uz razvijanje ekvivalentne količine vodika:



Zanimljivo je da se i crni fosfor razmijerno brzo oksidira na vlažnom zraku. Pri tome na njegovoj površini nastaje film koji se sastoji od fosfornih kiselina. Taj film štiti crni fosfor od oksidacije, pa ga je teško zapaliti čak i plamenom.

Zbog velikog afiniteta prema kisiku, bijeli fosfor djeluje kao snažno *reduktivno* sredstvo. On reducira sumpornu kiselinu u sumpor-dioksid, dušičnu u okside dušika, a iz otopina soli lako reduktibilnih metala u toplom izlučuje metale ili njihove fosfide. U toplim lužinama alkalijskih metala on disproporcionalno u oksidacijske stupnjeve –3 i +1 prema reakcijskoj jednadžbi



nastaje hidrid fosfora (fosfin) i potfosforasta (hipofosfitna) kiselina. Fosfor oduzima kisik i drugim spojevima, npr. ugljik-dioksidu iznad 650 °C, ali ne i ugljik-monoksidu.

Fosfor se izravno spaja sa halogenim elementima i s mnogim metalima, kao što su Al, Zn, Cd, Fe i Cu (v. spojevi fosfora s metalima u nastavku ovoga članka).

**Fizičko djelovanje.** Bijeli fosfor je jak otrov. Letalna doza za čovjeka je ispod 0,1 g. Posljedice trovanja bijelim fosforom jesu smetnje u izmjeni ugljikohidrata, oštećenje sudova i degeneracija jetre, koja najčešće uzrokuje smrt u roku od nekoliko dana. Zato je maksimalna dozvoljena radna koncentracija fosfora u zraku oko 0,1 mg/m<sup>3</sup>, a osim toga propisuje se da se sve operacije s bijelim fosforom (npr. rezanje) obavljaju pod vodom. Te su mjere potrebne i zbog opasnosti od samozapaljenja bijelog fosfora, jer gorući fosfor stvara na tijelu duroke, teške i opasne rane koje zarašćuju vrlo sporo. Opekline od fosfora najbolje je isprati otopinom bikarbonata i bakar-sulfata (3%).

Crveni i crni fosfor praktički su neutrovni i, zbog daleko manje zapaljivosti, manje opasni za rukovanje.

#### PROIZVODNJA I UPOTREBA ELEMENTARNOG FOSFORA

Sumarna reakcijska jednadžba na kojoj se zasniva u uvodu ovog članka spomenuta metoda dobivanja fosfora po Wöhleru, danas jedina u primjeni za tu svrhu u tehničkom mjerilu, jest:



Mehanizam ove reakcije nije sa sigurnošću poznat. Većina autora smatra da, uz kalcijum-silikat, najprije nastaje fosfor-pentaoksid, koji se zatim reducira ugljenom.

Dobivanje fosfora Wöhlerovom metodom u visokoj peći ima samo povjesno značenje; danas se fosfor industrijski proizvodi samo elektrotermijski, u električnoj peći.

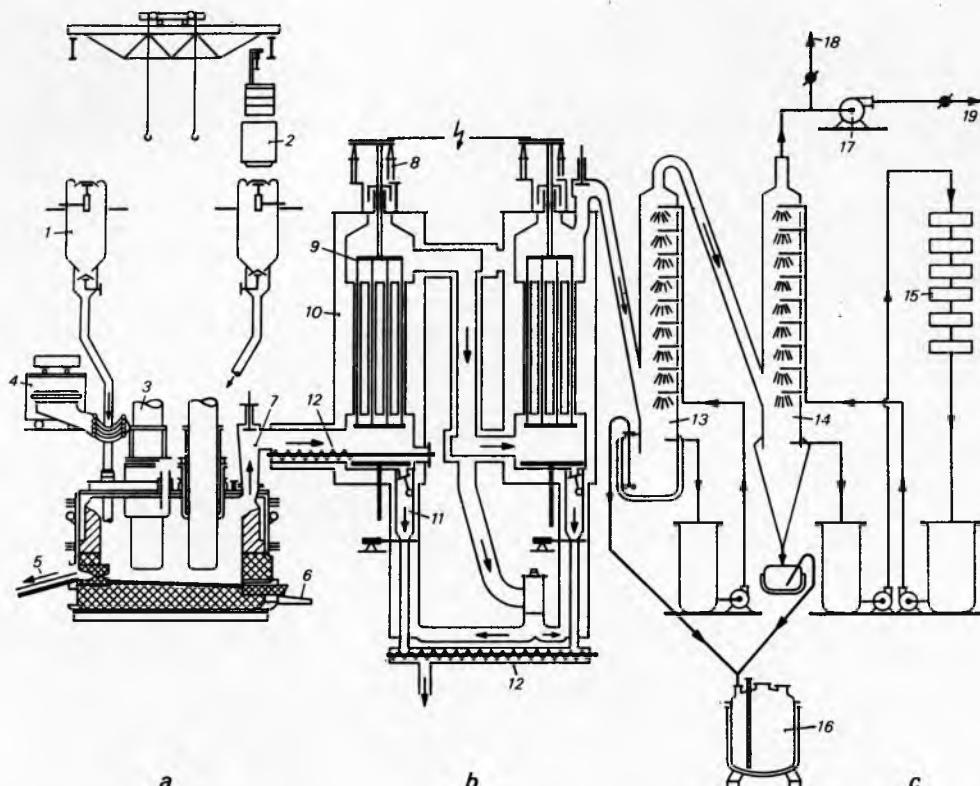
**Elektrotermijski postupak dobivanja bijelog fosfora** sastoji se od četiri glavne faze: pripreme sirovina, procesa u peći, čišćenja plinova i ukapljivanja fosfora. Osim toga proizvodnja fosfora povezana je i s preradom sporednih proizvoda. Shema aparature za izvođenje karakterističnih faza procesa shematski je prikazana na sl. 3. Kako proces u fosfornim pećima ne može biti obustavljen a da se nakon toga ne pristupi potpunom remontu, opasnost od prinudne obustave pogona uslijed kvarova linije u aparaturi iza peći uvelike se smanjuje ako za svaku peć postoje dvije takve linije, od kojih je jedna u rezervi (ili remontu).

**Priprema sirovine.** Budući da se sirovi fosfati obično nalaze u obliku pijeska ili im je veličina zrna još manja, oni se najčešće moraju peletizirati ili briketirati s vezivom ili bez njega. Kao vezivo obično služe: prašina iz elektrofiltara peći, fosfati alkalija, vodeno staklo, sulfitna podlužnica ili glina, najčešće u vodenoj suspenziji. Oblikovane čestice zatim se sinteruju ili kalciniraju u nekom za to prikladnom uredaju (v. *Sinterovanje*).

Ugljik se dodaje peći u obliku normalnog metalurškog koksa male vlažnosti, koji po izgaranju ostavlja malo pepela. Osim toga sadržaj željeza u tom pepelu mora biti mali, jer inače nastaju veće količine troske i ferofosfora. Osim toga koks mora biti dovoljno mehanički čvrst da bi se izbjeglo pretjerano prašenje.

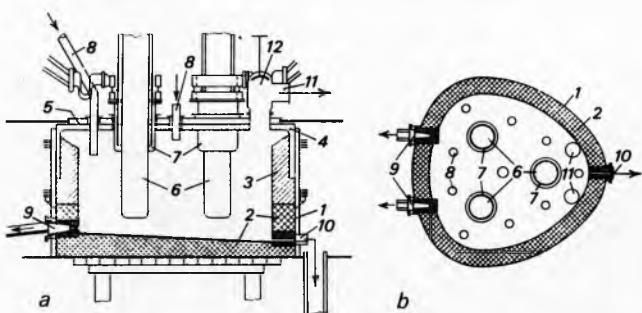
Količina kremena koja se dodaje u peć određuje se prema sastavu fosfata. Kod te sirovine također treba voditi računa o sadržaju željeza.

**Proces u peći.** Fosforna peć za postupak na sl. 3 shematski je prikazana na sl. 4. Ona se sastoji od željezne posude podstavljenje materijalima mehanički, kemijski i termički postojanim pod uvjetima rada. Podstava dna i donjeg dijela plašta blokovi su od tvrdog pečenog ugljena, a gornji dio plašta je od šamota. Plašt peći ojačan je T-nosačima i čeličnim bandažama. U dnu i donjem dijelu plašta peći najčešće su uloženi uredaji za hlađenje



Sl. 3. Shema aparature za elektrotermijsku proizvodnju fosfora. a) Peć, b) aparatura za čišćenje plinova, c) aparatura za ukapljivanje fosfora; 1 bunker-peć, 2 uređaj za šaržiranje, 3 elektrode, 4 transformatori, 5 isput troske, 6 isput ferofosfora, 7 izlaz plinova, 8 dovod struje, 9 elektrofilter, 10 plasti za zagrijavanje, 11 pršna komora, 12 pužnici za odvod prašine, 13 topli toranj, 14 hladni toranj, 15 rasplavljeni uredaj, 16 prihvatska posuda za fosfor, 17 ekshaustor, 18 vod od udušne baklje, 19 plinovod.

vodom, jer se time produžava njihova trajnost. Da bi se za vrijeme rada mogli otakati sporedni proizvodi, dno peći ima takve nagibe da se isput za željezo, kao teže taline, nalazi na njegovoj najnižoj, a isput troske, kao lakše, na njegovoj najvišoj razini. Pokrov peći je dvodijeljan: njegov donji dio je od betona armiranog čelikom otpornim prema koroziji, a gornji je ploča od antimagnetskog čelika kojom se postiže nepropusnost za plinove. Donji dio štiti ploču od naprezaanja koja nastaju uslijed kolebanja temperature izlaznih plinova. Na pokrovu peći nalaze se otvori za



Sl. 4. Shema peći za proizvodnju fosfora. a) Uzdužni presjek, b) vodoravni presjek; 1 željezna posuda, 2 ugljena podstava, 3 šamotni ozid, 4 pokrov od armiranog betona, 5 metalni pokrov, 6 elektrode, 7 držaci elektroda, 8 cijevi za dodavanje sirovina, 9 isput troske, 10 isput ferofosfora, 11 izlaz plinova, 12 kutni ventil

elektrode, za dodavanje sirovina i za isput plina. Elektrode su zavješene u peć na nosaćima složene konstrukcije. Oni imaju plasti za hlađenje vodom donjem dijelu i bakarnih kontaktata preko kojih su spojeni na vodične faze. Nosaći su spojeni sa sekundarnom mrežom transformatora pomoću pomicnih bakarnih traka. Postepeno spuštanje elektrode u peć, potrebno zbog njihovog trošenja, obavlja se pomoću hidrauličkih uređaja na ulje. Potrošak elektroda iznosi  $15\cdots50$  kg/t fosfora, već prema materijalu od kojega su gradene (grafit, ugljen Söderbergove elektrode). Radi se pod naponima od  $200\cdots650$  V i gustoćama struje od  $3\cdots6$  A/cm $^2$ .

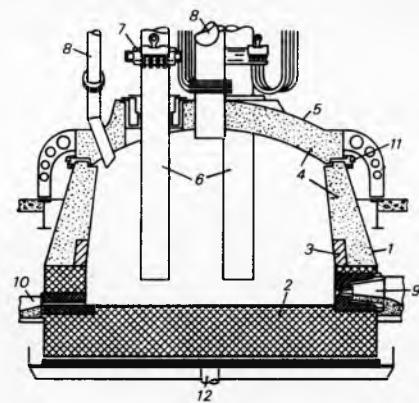
Trajnost ovih peći uglavnom zavisi od ugljene obloge. Poteškoće u vezi s nadzorom stanja tog dijela peći rješavaju se ugradnjom pilula s izotopom kobalta  $^{60}\text{Co}$  s vremenom poliraspada od 5,3 godine na različitim dubinama stijene i to na mjestima najjače izloženim koroziji, pa se promatra opadanje intenziteta radioaktivnog zračenja.

Osim takvih postoje i druge konstrukcije fosfornih peći. Tako se u USA nalaze u eksploataciji fosforne peći sa zaobljenim dnem i elektrodama smještenim u nizu, ili s rotirajućim dnem i plaštem (sl. 5).

Pećima se dovozi sirovina transportnim posudama 2 preko malih tamponskih silosa (1 na sl. 3) kroz cijevi (8 na sl. 4) provučene kroz pokrov. Da bi se sirovina ravnomjerno rasporedila unutar poda, oko svake elektrode nalaze se četiri takve cijevi od kojih su tri središnje cijevi spojene na jednu deblju cijev.

Reakcijama u peći postepeno nastaje troska, ferofosfor i plinovi koji sadrže pare glavnog proizvoda. Troska i ferofosfor su sporedni proizvodi.

Glavni je sastojak plinova koji napuštaju peć, kako je to očito već iz reakcijske jednadžbe, ugljik-monoksid ( $85\cdots90\%$ ); oni sadrže do  $400 \text{ g/Nm}^3$  fosfornih para. Od sastojaka plina, koji su proizvodi spomenutih sporednih reakcija, za dalju preradu važne



Sl. 5. Shema rotacijske peći za proizvodnju fosfora. 1 Rotirajući tiganj, 2 ugljena podstava, 3 šamotni ozid, 4 vatrostalni beton, 5 nepomični pokrov, 6 grafitne elektrode, 7 nosač elektrode, 8 cijevi za dodavanje sirovina, 9 isput troske, 10 isput ferofosfora, 11 zapor nepropustan za zrak, 12 zagonsko vratilo tiganja

su male količine silicijum-tetrafluorida i fluorovodika (v. Fluor, str. 493). Uz to plinovi sadrže i nešto dušika, ugljičnog dioksida i vodene pare. Plinovi sa sobom nose i  $\sim 40 \text{ g/Nm}^3$  suspendirane prašine koja je također sekundarne prirode, tj. proizvod sporednih reakcija; sastoji se od fosfata, silikata, nešto kalcijum-fluorida, manje aluminijuma i željeza te malih količina ugljika. Temperatura tih plinova iznosi  $250\cdots400$  °C. Oni se odvode na dalju preradu u jednu ili drugu aparaturu za čišćenje i kondenzaciju kroz dvije cijevi (11 na sl. 4), odnosno (7 na sl. 3) cijevi s kutnim ventilima, također provučene kroz pokrov.

**Čišćenje plinova.** Najveći dio prašine iz plinova fosforne peći ( $98\cdots99\%$ ) uklanja se u aparaturi kojoj su bitni dijelovi dvije međusobno spojene komore koje imaju elektrofiltrе (9 na sl. 3; pobliže o tome v. u poglavljju Elektrostatički precipitatori, članka Čišćenje plinova, TE 3, str. 121) koji rade pod istosmernim naponom od  $50\cdots70$  kV. Ostatak prašine izlučuje se kasnije kao fosforni mulj. Da bi se spriječilo da se prašina zapeče u dijelovima komora u kojima se ona sakuplja, ili na žicama elektrofiltara, oni se treskaju mehaničkim udaraljkama. Izlučena prašina odvodi se u prašne komore i odatle vraća u postrojenje za sinterovanje nakon miješanja s vodom u kašu koja služi kao vezivo za aglomeriranje sirovog fosfata. Iz vodoravnih putova aparature za čišćenje plinova prašina se uklanja mehaničkim uredajima za iznošenje, kao što su npr. pužnici. Uredaji za uklanjanje prašine iz aparature za čišćenje ne smiju propuštaći plinove; potrebna nepropusnost postiže se primjenom plinskih zatvarača i diskontinuiranog sustava pražnjenja, ili hidrauličkih uredaja. Čitava aparatura za čišćenje plinova ima plašt s dvostrukim stijenkama, koji ujedno služi za grijanje, nužno da se spriječi ukapljivanje fosfora i njegovo izlučivanje zajedno s prašinom.

Plinovi koji napuštaju uredaj za čišćenje sadrže još nešto prašine i  $10\cdots15$  g vodene pare u  $1 \text{ Nm}^3$ . Temperatura im je  $250\cdots300$  °C.

**Ukapljivanje fosfora.** Fosfor se ukapljuje u aparaturi čiji su bitni dijelovi dva međusobno spojena tornja od materijala otpornog prema koroziji (slitina bakra i aluminijuma) ili od čelika, u kojima se plinovi ohlade na  $50\cdots60$  °C poljevanjem vodom izvana i dovodenjem u neposredni dodir s recirkulacijskom vodom (v. sl. 3). Ukapljeni se fosfor sakuplja na dnu tornjeva i odatle cipi, ili sifonira u grijane prihvativne posude i čuva pod vodom. Uz fosfor u tornjevima za ukapljivanje nastaju i znatne količine fosfornog mulja (vodena emulzija fosfora sadrži još i nešto razmulfjene prašine).

Tlok fosfornih para na radnoj temperaturi aparature za ukapljivanje razmjerno je visok. Zbog toga se u plinovima koji napuštaju drugi toranj još uvijek nalaze količine fosfora dovoljne da se s njima zatrue zrak, pa se plinovi redovito hlađe dalje na  $10\cdots20$  °C. Za tu svrhu obično je drugi kondenzacijski toranj spojen s još jednim željeznim tornjem u koji se ubrizgava voda rashladena u nekom ekspanzijskom uredaju s termokompresorom. Tu se izlučuje čvrsti fosfor u obliku pahuljica. On se tali zagrijavnjem sabirne posude, a dalje se s njime postupa kao i s onim iz ostalih kondenzacijskih tornjeva.

Od sastojaka plinova u vodi su topljivi silicijum-tetrafluorid i fluorovodik; to otapanje nastupa za vrijeme dodira plinova s recirkulacijskom vodom; da bi se izbjeglo nagomilavanje tih spojeva u procesu, iz kružnog toka se stalno ispušta određena količina otopine i nadomešta jednakom količinom vode iz mreže. Ispuštena količina recirkulacijske vode takoder sadrži fosfora koji se mora ukloniti prije daljeg postupka, i uz to razmulfjene ostatke prašine koji nisu odstranjeni čišćenjem plinova i u tornjevima za ukapljivanje. To se postiže sedimentacijom u taložnim posudama pri čemu se izlučuje ljepljivoprašasti fosforni mulj. Dalje se otpadna voda (koja je kisela) čisti neutralizacijom; pri tome se izlučuju dalje količine fosfornog mulja, koji uz fosfor sadrži još i fosfate, silikate, fluoride i fluorosilikate. Na to se ponovo dekantira i posljednji tragovi fosfora uklone za separiranje vode kloriranjem. Tako očišćena voda obično se ponovo troši u pogonu.

Prema jednom postupku može se fosforni mulj iz tornjeva za ukapljivanje, gdje ga najviše ima, pomiješati sa žutim fosforom i ta smjesa upotrijebiti za proizvodnju fosforne kiseline. Inače se fosforni mulj kako iz tornjeva za ukapljivanje tako i iz oba sustava za regeneraciju otpadne vode podvrgava destilaciji. Pri tome dobiveni fosfor sjedinjuje se s glavnom količinom, a ostatak vraća u postrojenje za sinterovanje zajedno s prašinom iz komore za čišćenje plinova.

**Iscrpak.** Ovim postupkom postižu se iscrpcii fosfora od  $92\cdots94\%$  s obzirom na fosfor prisutan u sirovini. Ostatak fosfora uglavnom se gubi u troski i ferofosforu. Utrošak je električne energije pri tome  $12,5\cdots13$  kWh po kilogramu glavnog proizvoda kad se sirovina kalcinira; inače znatno više.

Zalihe bijelog fosfora čuvaju se i transportiraju u posudama u kojima se nad fosforom nalazi sloj vode i prostor za ekspanziju od najmanje 2% od njihove zapremine.

**Sporedni proizvodi i njihova eliminacija.** U proizvodnji fosfora nastaju razmjerno velike količine troske i otpadnog plina te nešto ferofosfora.

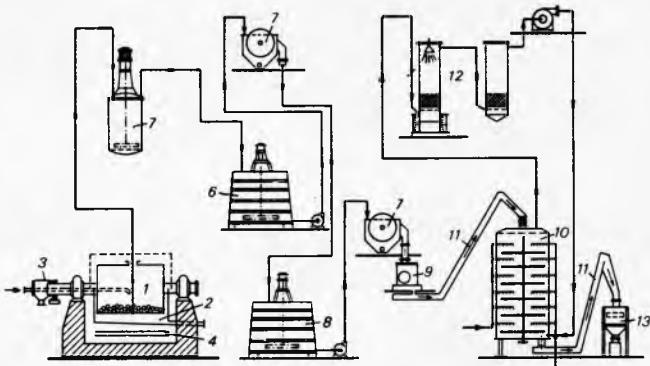
Kako se vidi iz reakcijske jednadžbe, troska fosforne peći sastoji se pretežno od kalcijum-silikata ( $\sim 90\%$ ). Za razliku od troske visoke peći ona nema povoljna hidraulička svojstva. Zbog toga, osim ograničene upotrebe za proizvodnju vapnenog pijeska i tučenca, ona nema druge primjene, pa se operacije rukovanja njome uglavnom svode na njeno uklanjanje. Iz velikih peći ona se istaće kontinualno, a iz malih približno svaki sat. Ispusti troske u malim pećima za vrijeme između dva istakanja začepljeni su glinom namazanim čepom. Za istakanje probija se tanki sloj između čepa i stijenke skrućene troske (npr. s pomoću pneumatskog čekića, ili kisikova probijača). Po skrućivanju troska se obično granulira u neposrednoj blizini peći.

**Ferofosfor** je slitina željeza i fosfora sa sadržajem  $15\cdots28\%$  P i više ili manje silicijuma, tako da je zbroj težinskih postotaka (P+Si)  $25\cdots30\%$  (silicijum potiskuje sadržaj fosfora). Tali se na  $1370$  °C. Kako je već rečeno, željezo iz kojega nastaje ferofosfor, dospijeva u peć u spojevima koji predstavljaju primjese sirovina, a silicijum, kojim je onečišćen, redukcijom kremene kiseline. On je koristan sporedni proizvod fosforne peći, jer se upotrebljava za proizvodnju legura bogatih fosforom. Najviše se cijeni ferofosfor bogat fosforom, a siromašan silicijumom. Kad mu je sadržaj fosfora nizak, ferofosfor se upotrebljava kao dodatak kod lijevanja željeza i čelika iz fosforom siromašnih ruda, ili za povišenje sadržaja fosfor-pentaoksida u Thomasovoj troski. Već prema sastavu sirovog fosfata, ferofosfor sadrži još i više ili manje zanimljive količine skupih metala kao što su krom i vanadijum. U najnovije vrijeme izrađen je u USA jedan postupak propuhavanja ferofosfora kisikom, pri čemu se ti metali koncentriraju u troski koja se onda dalje preraduje.

Već prema sastavu sirovina i veličini peći, ferofosfor se istaće jednom na dan, ili jednom u tri dana. Ispust ferofosfora začepljuje se i probija jednako kao i ispust troske. Ferofosfor koji ističe iz peći prihvata se u pješčane posteljice ili posude, ili se ljeve strojno. Proizvod se skladišti na otvorenom.

Plin koji napušta postrojenje za proizvodnju fosfora ima gornju kaloričnu moć  $\sim 2700$  kcal/Nm<sup>3</sup>. Njegova količina odvija se velika da bi se mogao potpuno potrošiti za kalciniranje i pripremu sirovine i za grijanje aparature za čišćenje, pa se, ako se unutar pogona ili u njegovoj blizini ne nalazi drugi potrošač, mora spašiti u odušnoj baklji.

**Proizvodnja crvenog fosfora.** Shema procesa proizvodnje crvenog fosfora, kako se primjenjuje npr. u SR Njemačkoj prikazana je na slici 6. Bijeli se fosfor šaržira u bubenj kugličnog



Sl. 6. Postrojenje za proizvodnju crvenog fosfora. 1 Kuglični mlin, 2 zračna kupe, 3 predloška za ukapljivanje žutog fosfora, 4 ložiste, 5 prihvativa posuda, 6 posuda za uklanjanje žutog fosfora, 7 vakuumfilter, 8 posuda za stabilizaciju, 9 predsušionik, 10 etažni sušionik, 11 redler, 12 uredaj za recirkulaciju dušika s tornjevima za pranje, 13 sito

milina s jakim željeznim stijenama kroz cijev u njegovoj šupljoj osovini. Najprije se zagrijava na  $100\cdots180$  °C s pomoću zračne kuperli u koju je uložen bubanj, da bi se istjerala voda zaostala

od prethodne šarže. Bijeli fosfor koji se pri tome otparava kroz šuplju osovinu ukapljuje se u predlošku na njenom kraju. Nakon toga zatvori se taj odušak, pa se temperatura podigne na  $270\cdots 275^{\circ}\text{C}$  i održava na toj razini za vrijeme od 24 h. Pri tome oko 70% bijelog fosfora pređe u crveni; pretvorba ostatka bijelog u crveni fosfor obavi se zatim brzo kod više temperature i tlaka. Budući da je ta pretvorba dosta egzoterman proces, ona se mora dobro nadzirati. Inače u bubnju mogu nastati vrlo visoki tlakovi i temperature i uzrokovati teške nesreće.

Nakon završetka pretvorbe pusti se da se mlin ohladi, zatim se doda voda a fosfor samelje do tražene finoće. Dobivena suspenzija crvenog fosfora koji sadrži još svega  $\sim 0,1\%$  bijelog fosfora, zagrije se zatim parom, pa se mijese uz višekratno dodavanje natrijumske lužine. Time se potpuno razori ostatak bijelog fosfora. Crveni se fosfor dalje čisti filtracijom i pranjem.

Iako tako očišćeni crveni fosfor praktički ne sadrži bijelog fosfora, još uvek je sklon oksidaciji pod utjecajem vlage i kisika iz zraka; stabilizira se različitim tvarima od kojih se danas najčešće upotrebljavaju smjese magnezijum-klorida i natrijumske lužine, ili soli aluminijuma. Tako stabilizirani, slabo alkalični fosfor dovoljno je postojan za najveći broj primjena, ali mu se postojanost može još povećati uklanjanjem tragova metala, kao što su željezo i bakar. To se može izvesti npr. obradom s ključalom sumpornom kiselinom.

Stabilizirani crveni fosfor suši se kontinualno na valjcima grijanim parom, ili u etažnim sušionicama pod dušikom, jer kod prekoračenja stanovne koncentracije njegovih para i kisika ( $\sim 3,5\%$ ) dolazi do eksplozivnog paljenja. Iz istog razloga mora se nadzirati i čistoća dušika koji se recirkulira kroz sustav za pranje.

Zalihe crvenog fosfora (ne veće od 50 kg) najbolje je čuvati i transportirati u posudama bez dodira sa zrakom.

**Upotreba elementarnog fosfora.** Najveći dio bijelog fosfora upotrebljava se za proizvodnju fosforne kiseline. Osim toga bijeli fosfor se upotrebljava i za proizvodnju fosfor-halogenida, fosfor-oksihalogenida i fosfor-sulfida. Jedan dio bijelog fosfora upotrebljava se i za dobivanje legura, naročito fosfor-bakra (v. TE I, str. 659, u članku *Bakar*).

Velike količine bijelog fosfora upotrebljavaju se u USA za proizvodnju umjetnih gnojiva, npr. triplesuperfosfata, kalcijum-metafosfata i u najnovije vrijeme tekućih gnojiva, kao što su smjese koncentrirane fosforne kiseline s amonijakom ili karbamidom. U Evropi se fosfor ne upotrebljava za te svrhe, jer je skup.

**Crveni fosfor** najviše se upotrebljava za izradu tarnih površina na kutijama šibica i fosfor-pentasulfida potrebnog za organske sinteze, u pirotehnici i kao geter u proizvodnji žarulja (v. *Električno osvjetljenje*, TE 4, str. 281). U najnovije vrijeme na tržištu se nalazi crveni fosfor krajnje visoke čistoće koji se nudi za upotrebu kao poluvodič.

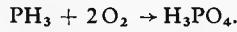
Svjetska proizvodnja bijelog fosfora ubrzano raste, tako da se npr. između 1950 i 1960 utrostručila i dosegla gotovo 500 000 t/god. Od toga se u USA proizvodi više od dvije trećine. Proizvodnja crvenog fosfora, koji je ranije bio glavni proizvod ove industrije, danas je mnogo manja, oko 3000 t/god.

#### SPOJEVI FOSFORA S VODIKOM

Fosfor tvori spojeve s vodikom na oksidacijskim stupnjevima  $-3$ ,  $-2$  i  $-1$ . Niz tih spojeva analogan je do stanovite mjeru nizu spojeva dušika s vodikom. Prvi iz tog niza je fosfin,  $\text{PH}_3$ , koji odgovara amonijaku; drugi je difosfin,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , koji odgovara hidrazinu. Osim toga poznati su i polimeri  $(\text{PH})_x$  i tzv. čvrsti ili miješani polimerizati fosfora i vodika sastava  $(\text{P}_2\text{H})_x$ . Trifosfin nije poznat u slobodnom stanju, ali postoje njegovi organski derivati. Od svih tih spojeva najvažniji je fosfin.

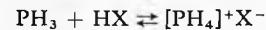
**Fosfin**, fosforovodik,  $\text{PH}_3$ , bezbojan je, vrlo otrovan plin neugodnog vonja, slabo topljiv u vodi; t.t.  $-133,8^{\circ}\text{C}$ ; t.k.  $-87,7^{\circ}\text{C}$ .

Najvažnija svojstva fosfina jesu njegova reduktivna moć i bazni karakter. Fosfin ima reduksijsku moć jaču nego amonijak, što se očituje već u tome da se u dodiru s kisikom iz zraka na  $150^{\circ}\text{C}$  spontano zapali. Pri tome nastaje fosforna kiselina prema reakcijskoj jednadžbi



Zbog toga su smjese fosfina sa zrakom vrlo eksplozivne. Fosfin s primjesama difosfina samozapaljiv je i na običnoj temperaturi.

Naprotiv, bazni karakter fosfina slabiji je nego amonijaka. To se očituje u ravnotežama stvaranja fosfonijum-soli npr. s halogenovodicima u vodenoj otopini prema općoj jednadžbi

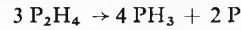


koje su pomaknute znatno ulijevo, dok su analogne ravnoteže s amonijakom pomaknute sasvim udesno. Osim toga fosfonijum-halogenidi raspadaju se na fosfin i halogenovodike i u plinskom stanju.

Na višim temperaturama ( $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ) postoji stanovita ravnoteža u sustavu  $\text{P}, \text{H}, \text{PH}_3$ , pa se fosfin može dobiti sintezom iz elemenata kojih, naravno, pogoduje povećavanje tlaka. Međutim, za tehničko dobivanje fosfina najprikladnija je metoda hidrolizom fosfida metala, posebno aluminijum-fosfida i magnezijum-fosfida (hidrolizom drugih fosfida metala, npr. kalcijum-fosfida dobiva se fosfin s mnogo difosfina). Najčišći fosfin dobije se razlaganjem fosfonijum-solii lužinama.

Fosfin se upotrebljava kao pesticid (u fumigaciji žitarica; za tu svrhu proizvodi se na samome mjestu iz tableta od aluminijum-fosfida i amonijum-karbamat; pobliže o tome v. u članku *Pesticidi*), ali i kao sirovina za proizvodnju drugih pesticida. Tačkoder se upotrebljava i kao sirovina u različitim drugim organskim sintezama.

**Difosfin**,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , bezbojna je tekućina neugodnog vonja; t.t.  $-99^{\circ}\text{C}$ ; t.k.  $51,7^{\circ}\text{C}$ . Jako lomi svjetlo i na njemu se raspada uz disproporcionaliranje u fosfor i fosfin prema jednadžbi



ili u fosfin i čvrsti žuti fosforovodik po jednadžbi



Sklonost difosfina oksidaciji toliko je velika da je samozapaljiv.

Dobiva se ukapljivanjem iz smjese s fosfinom proizvedene hidrolizom kalcijum-fosfida.

#### SPOJEVI FOSFORA S KISIKOM

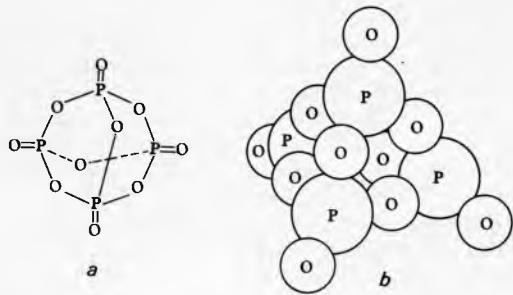
Fosfor tvori s kisikom niz spojeva među kojima samo tri imaju potpuno definirani sastav. To su fosfor-trioksid,  $\text{P}_2\text{O}_3$ , fosfor-tetraoksid,  $\text{P}_2\text{O}_4$ , i fosfor-pentaoksid,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , analogni dušikovim oksidima  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  i  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Oni odgovaraju oksidacijskim stupnjevima  $+3$ ,  $+4$  i  $+5$ . Postojanje drugih spojeva fosfora s kisikom, kao što su subokside  $\text{P}_4\text{O}_4$  i  $\text{P}_2\text{O}_6$ , monoksid PO i peroksid  $\text{P}_2\text{O}_6$  vrlo je dvojbeno. Od svih tih spojeva samo fosfor-pentaoksid ima tehničku važnost. Fosfor-trioksid zanimljiv je samo kao anhidrid fosforaste kiseline, a fosfor-tetraoksid kao miješani anhidrid fosforaste kiseline.

**Fosfor-trioksid**,  $\text{P}_2\text{O}_3$ , jest poput voska meka, bijela, vrlo otrovna tvar, koja kristalizira u monoklinskom sustavu; t.t.  $23,8^{\circ}\text{C}$ ; t.k.  $175,4^{\circ}\text{C}$ . Prema određivanjima gustoće pare postoji u dimernom obliku  $\text{P}_4\text{O}_6$ , tj. struktura mu se temelji na molekuli bijelog fosfora  $\text{P}_4$ , a nastaje kidanjem veza između atoma fosfora u njoj i nastajanjem novih veza s kisikom, tako da se svaki atom fosfora veže s po tri od šest u vrhove oktaedra razmještenih atoma kisika (slično kao u dimeru  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Brzim mučkanjem s viškom hladne vode daje fosforastu kiselinu. Dobiva se nepotpunim spašljivanjem fosfora i odjeljivanjem destilacijom od fosfor-pentaoksid-a koji takoder pri tome nastaje.

**Fosfor-pentaoksid**,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , bijela je, obično praškasta tvar (oblik  $\beta$ ) koja na  $\sim 360^{\circ}\text{C}$  sublimira. Nakon sublimacije može se hlađenjem zgušnuti u heksagonalne kristale. To stanje poznato je kao oblik  $H$  ili  $\alpha$ ; t.t.  $420^{\circ}\text{C}$ . Oblik  $\beta$  fosfor-pentaoksid-a dobiva se naglim hlađenjem plinske faze; on uвijek sadrži i nešto pločastih čestica oblika  $H$ . Zagrijavanjem oblika  $H$  fosfor-pentaoksid-a u zatvorenim cijevima mogu se dobiti i druge njegove modifikacije, kao što su ortoromski stabilni oblik  $O$  i metastabilni oblik  $O'$ ; t.t.  $562^{\circ}\text{C}$ , odnosno  $580^{\circ}\text{C}$ . Poznat je i staklasti oblik fosfor-pentaoksid-a koji se može dobiti zagrijavanjem iznad  $400^{\circ}\text{C}$ . Staklasti fosfor-pentaoksid tali se na  $563^{\circ}\text{C}$  i isparava. Može se opet dobiti naglim hlađenjem taline ili pare. Tekući fosfor-pen-

taoksid također ima dvije modifikacije. Jedna nastaje taljenjem oblika  $H$ ; to je nepostojana, prozirna tekućina s visokim tlakom para. Druga nastaje taljenjem oblikā  $O$  i  $O'$ ; to je viskozna tekućina niskog tlaka para.

Određivanja molekulske težine fosfor-pentaoksida u parnoj fazi na  $670\cdots 1100^{\circ}\text{C}$  pokazuju postojanje dimera  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . To se tumači jednakim prostornim razmještanjem atoma fosfora i šest od deset atoma kisika kao u molekuli dimera fosfor-trioksida i vezivanjem svakoga od četiri preostala na po jedan atom fosfora stvaranjem zajedničkog elektronskog para (sl. 7). Rendgenska



Sl. 7. Struktura molekule fosfor-pentaoksida. a) Pređeđenje s pomoću valencijskih veza, b) pređeđenje s pomoću tetraedrijske strukture

ispitivanja pokazuju postojanje molekula  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  i u obliku  $H$ ; oblici  $O$  i  $O'$  imaju polimernu lističastu gradu.

Najznačajnije kemijsko svojstvo fosfor-pentaoksida je njegova izvanredno velika sklonost spajanju s vodom. Taj proces može se prikazati sumarnom jednadžbom



u kojoj je konačan proizvod fosforna kiselina. Međutim, njegov mehanizam vrlo je složen i još nije potpuno objašnjen. Poznato je da otapanjem oblika  $H$  u ledenoj vodi pretežno nastaje tetra-metafosforna, ali i trifosforna, trimetafosforna, i ortofosforna kiselina. Otapanjem ortorompskih oblika fosfor-pentaoksida nastaje znatna količina kiselina više molekularne težine koje se ne mogu identificirati.

Zbog tog svojstva fosfor-pentaoksid je najjače poznato sredstvo za dehidrataciju, pa oduzima vodu čak i jakim kiselinama poput dušične i sumporne, pri čemu nastaju njihovi anhidridi. Iako mu je otrovnost mala, fosfor-pentaoksid je zbog snažnog dehidratizirajućeg učinka na kožu i posebno sluzokožu vrlo opasan za rukovanje. Mora se isključiti izravni dodir; posebno se moraju zaštijiti oči.

Fosfor-pentaoxid proizvodi se isključivo spaljivanjem fosfora osušenim zrakom. Spaljuje se u raspršenom stanju (rastali se, pa se raspršava strujom komprimiranog zraka) u komorama hladenim vodom, zrakom osušenim smjesom fosfor-pentaoksida i 100% fosforne kiseline ili aktivnom glinom. Plinovi se zatim ohlade zrakom od  $650$  na  $120^{\circ}\text{C}$  u tornjevima za kondenzaciju. Pri tome izlučeni fosfor-pentaoksid iznosi se pužnicom, pa se čisti sublimacijom ili se odmah pakuje u nepropusne bubenjeve.

Fosfor-pentaoksid najviše se upotrebljava za sušenje plinova, i kao sredstvo za polimerizaciju i kondenzaciju u organskim sintezama.

#### OKSOKISELINE FOSFORA

Od brojnih kiselina koje se ubrajaju u ovu skupinu poznate su kao definirani spojevi četiri ortokiseline opće formule  $\text{H}_3\text{PO}_n$  i njihovi meta-oblici  $\text{HPO}_{n-1}$ , gdje je  $n = 2, 3, 4$  i  $5$ , te pet tzv. dikiselina opće formule  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_n$ , gdje je  $n = 4, 5, 6, 7$  i  $8$ . Kiseline s formulom  $\text{H}_3\text{PO}_n$  (ili  $\text{HPO}_{n-1}$ ), redom s rastućim  $n$ , jesu podfosforasta, fosforasta, fosforna i peroksfosforna kiselina, a kiseline s formulom  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_n$ , poddilosforasta, dilosforasta, poddilofosforna, dilofosforna i peroksodilofosforna kiselina. Osim ovih definiranih spojeva poznate su i polifosforne (kondenzirane) kiseline opće formule  $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ .

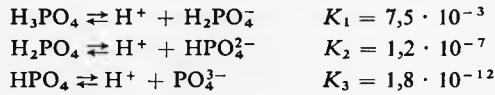
Ortofosforna je kiselina ne samo najvažnija od tih spojeva, već je i najvažniji spoj fosfora uopće. Po tehničkoj važnosti među spojevima fosfora ortofosfornu kiselinu odmah slijede njene soli.

**Ortofosforna kiselina**, fosforna kiselina,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , na običnoj temperaturi je bistra, kristalna čvrsta tvar bez boje i mirisa. Njeni su kristali monoklinski; tale se na  $42,4^{\circ}\text{C}$ . Gustoća joj je  $1,8741 \text{ g/cm}^3$  na  $25^{\circ}\text{C}$ ; t.k. čiste, 100%ne fosforne kiseline je  $261^{\circ}\text{C}$ .

Fosforna kiselina je vrlo hidroskopna tvar. S vodom tvori jedan poluhidrat,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (t.t.  $29,3^{\circ}\text{C}$ ) i mijeha se s njom u svim omjerima. U binarnom sustavu  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  sastav čiste  $\text{H}_3\text{PO}_4$  je 72,44%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 27,56%  $\text{H}_2\text{O}$ . Povećavanjem sadržaja  $\text{P}_2\text{O}_5$  iznad tog omjera naglo raste točka ključanja tog sustava; kiselina sa 91,1…92,1%  $\text{P}_2\text{O}_5$  ključa npr. azeotropski na  $\sim 870^{\circ}\text{C}$ .

Fosforna kiselina je trobrazna kiselina srednje jakosti, pa stvara tri reda soli: primarne, ili dihidrogenfosfate opće formule  $\text{MH}_2\text{PO}_4$ , sekundarne, ili hidrogenfosfate opće formule  $\text{M}_2\text{HPO}_4$  i terciarne fosfatne opće formule  $\text{M}_3\text{PO}_4$  (gdje je M atom jednovalentnog metala).

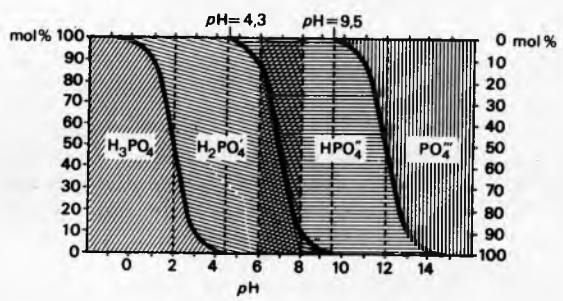
Jednadžbe disocijacije fosforne kiseline u vodenoj otopini i odgovarajuće konstante disocijacije na  $25^{\circ}\text{C}$  jesu



Kako disociacija fosforne kiseline zavisi od koncentracije vodikovih iona može se zaključiti iz podataka na sl. 8. Tri krivulje u toj slici zapravo prikazuju kako se u vodenoj otopini mijenjaju međusobni omjeri količina fosforne kiseline i iona  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$  sa  $p\text{H}$ -vrijednošću otopine. Tako npr. pri  $p\text{H} = 2$  (jako kiselina otopina) oko polovine prisutne količine  $\text{H}_3\text{PO}_4$  disociirano je u  $\text{H}^+$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , a polovina nije. Neutralizira li se otopina dodavanjem alkalijskog alkalijskog sredstva do  $p\text{H} = 4,5$  od fosfatnog iona, u otopini praktički ostaje još samo  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Nastavi li se dodavati alkalijsko sredstvo, disociacija  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  će se nastaviti do  $p\text{H} = 9,5$  (jako lužnata otopina) kada će količina iona  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  biti u međusobnom omjeru 1 : 1.

Odatle se može zaključiti i to da otopine fosforne kiseline u vodi reagiraju vrlo kiselino, dihidrogenfosfata nešto slabije kiselino, hidrogenfosfata slabu bazično ( $p\text{H} = 9,5$ ), a fosfata jako bazično.

Koncentrirana fosforna kiselina otapa većinu metala i njihovih oksida, naročito na višim temperaturama.



Sl. 8. Zavisnost disocijacije fosforne kiseline i fosfat-iona od  $p\text{H}$ -vrijednosti otopine

Zanimljivo je da je fosforna kiselina daleko manje opasna za kožu i sluzokožu od fosfora i njegovih oksida. Na njih djeluje samo jako nadražujuće, pa se ne smiju prekoraci radne koncentracije  $\text{H}_3\text{PO}_4$  od  $1 \text{ mg/m}^3$  u zraku. Još zanimljivije je da ne postoji opasnost od resorptivnih trovanja fosfornom kiselinom; ona se, što više, upotrebljava i kao aditiv za osvježavajuća pića.

**Proizvodnja fosforne kiseline.** Postupci proizvodnje fosforne kiseline mogu se podijeliti u dvije skupine. To su termički (ili suhi) i mokri (ili kiseli) postupci.

**Termički postupci** proizvodnje fosforne kiseline zasnivaju se na spaljivanju elektrotermijskim putem dobivenog fosfora prema već navedenoj reakciji s kisikom iz zraka i hidrataciji pri tome dobivenog fosfor-pentaokside prema reakcijskoj jednadžbi



Spaljivanje fosfora može se izvesti odmah u peći privodenjem potrebne količine zraka plinovima, ili pak nakon izolacije fosfora. Prva od tih modifikacija naziva se jednostopeni, a druga dvostepeni termički postupak. Zbog očitih prednosti dvostepenog termičkog postupka proizvodnje fosforne kiseline, on je praktički potpuno istisnuto jednostopeni i gotovo se isključivo primjenjuje. Provodi se u dvije modifikacije: po postupku I. G. (SR Njemačka) i po postupku TVA. (Tennessee Valley Authority) u USA. Suvremeni postupak I. G. ima stanovite prednosti.

Zbog mogućnosti dobivanja fosfor-pentaoksida uz istovremenu proizvodnju vodika reakcijom s vodom, bilo je već mnogo pokušaja da se termički postupak proizvodnje fosforne kiseline provede oksidacijom fosfora vodenom parom namjesto kisika iz zraka. Iako se na tome radi, naročito u USA, ti pokušaji još nisu doveli do primjene u industriji, uglavnom uslijed poteškoća koje pričinjavaju sporedne reakcije. (To su reakcije kojima nastaju fosforodik i kiseline nižih oksidacijskih stupnjeva.)

Zajedničko svim *mokrim postupcima* dobivanja fosforne kiseline jest to što se zasnivaju na reakcijama između kalcijum-fosfatâ sadržanih u prirodnim sirovinama i sumporne kiseline, tj. na tzv. raščinjanju prirodnih fosfata. (Zato se u nekim specijalnim slučajevima u novije vrijeme upotrebljavaju i druge jake kiseline.) Neizbjegna posljedica tih reakcija jest i istovremeno nastajanje kalcijum-sulfatâ, i to, već prema uvjetima procesa, sastavom različitih smjesa dihidrata,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (gipsa), semihidrata,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , i anhidrita,  $\text{CaSO}_4$ . Dakako, pri raščinjanju prirodnih fosfata u reakcije sa sumpornom kiselinom stupaju i primjese tih sirovina. Sadržaj je tih primjesa u različitim prirodnim fosfatima različit. Sirovine lošije kvalitete za preradu, na koje se suvremena industrijia nužno sve više orientira, sadržavaju više primjesa nego sirovine bolje kvalitete. Među tim primjesama prvo mjesto zauzimaju kalcijum-fluorid i kalcijum-silikati. Reakcijama tih spojeva sa sumpornom kiselinom, uz navedene sulfate kalcijuma, nastaju još i fluorovodik i silicijum-tetrafluorid, a iz njih još i heksafluorsilikovodična kiselina.

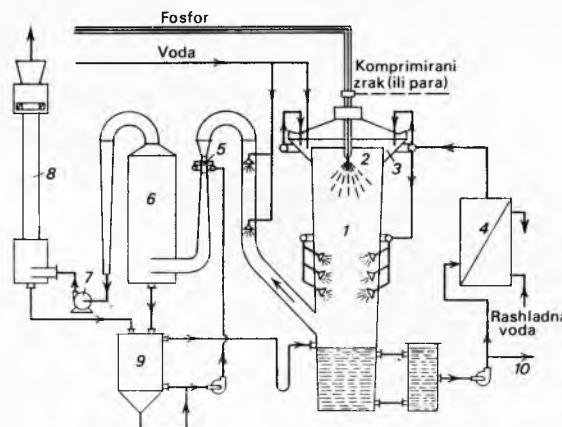
Ti, sa stanovišta dobivanja fosforne kiseline, sporedni proizvodi raščinjanja prirodnih fosfata uzrokuju niz problema u proizvodnom procesu od kojih su najvažniji oni povezani s izolacijom i čišćenjem fosforne kiseline i dispozicijom otpadnih kalcijum-sulfatâ. Oni nastaju prvenstveno zbog toga što su količine tog otpadka vrlo velike. (Po težini su oko 5 puta veće od količina  $\text{P}_2\text{O}_5$  koje se dobivaju istovremeno. Cijeni se da suvremena industrijia fosforne kiseline proizvodi oko 60 000 kt tog otpatka godišnje.) Posljedica toga jest da i razmjerno mali zaostaci fosforne kiseline u tom materijalu uzrokuju velike gubitke (smanjenje iscrpka). S druge strane ti zaostaci fosforne kiseline i zaostaci drugih kemičkih, posebno spojeva fluora topljivih u vodi koji se nalaze u otpadnim sulfatima, mogu opasno zatrovati okoliš, posebno podzemne vode i time rijeke i obale. Te štetne pojave ispoljuju se u to većoj mjeri što se kemički teže ispiru, tj. što su otpadni sulfati manje filtrabilni. Zbog toga je razvoj mokrih postupaka proizvodnje fosforne kiseline među ostalim diktiran i potrebotom da se otpadni sulfati dobiju u što više grubozrnatom, kristalnom stanju.

Mokri postupci proizvodnje fosforne kiseline i dijele se prema načinu izolacije fosforne kiseline (i sporednih proizvoda koji se ispiru zajedno s njome). Najpoznatiji među njima jesu njemački postupci dekantacije i filtracije po Dorru i švedski, tzv. anhidritni postupak po Nordengrenu. Od ostalih mokrih postupaka proizvodnje fosforne kiseline najvažniji je tzv. semihidratni postupak što su ga u novije vrijeme zajednički razradile belgijska tvrtka Prayon i američka tvrtka Davy Powergas.

Mokrim postupcima proizvodi se mnogo manje čista i manje koncentrirana fosforna kiselina nego što je fosforna kiselina koja se dobiva termičkim postupcima (tzv. termička fosforna kiselina). Zbog toga se fosforna kiselina koja se dobiva mokrim postupcima može izravno upotrijebiti uglavnom samo za proizvodnju fosfatnih umjetnih gnojiva. Za primjenu u druge svrhe obično se mora još posebno čistiti i koncentrirati.

**Postupak proizvodnje fosforne kiseline IG.** Današnji usavršeni postupak proizvodnje fosforne kiseline IG provodi se u postrojenju shematski prikazanom na sl. 9. Glavni dio tog po-

strojenja je toranj u koji se pomoću komprimiranog zraka ili vodenih pare, pod tlakovima od 4–8 at, raspršava talina žutog fosfora, pa spaljuje s viškom pri tome dodanog zraka (takvim da otpadni plinovi na kraju sadrže 4–8% kisika) s pomoću posebnih



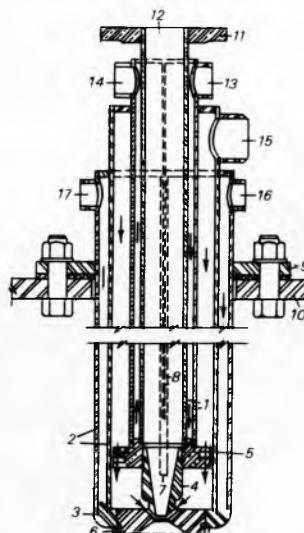
Sl. 9. Shema postrojenja za proizvodnju fosforne kiseline postupkom IG. 1 Toranj za spaljivanje, 2 gorionik, 3 preljevni prsten, 4 izmjenjivač topline, 5 Venturijeva cijev, 6 separator, 7 eks-haustor za otpadni plin, 8 dimnjak, 9 prihvatska posuda za Venturijevu kiselinu, 10 odvod gotove kiseline

gorionika (jedan tip gorionika za fosfor, koji se upotrebljava u USA prikazan je na sl. 10), a nastali fosfor-pentaoksid odmah apsorbira u razrijedenoj fosfornoj kiselinii. Ova razrijedena fosforna kiselina dobiva se u prstenastom preljevnem kanalu na gornjem rubu tornja iz ohlađene gotove kiseline i dijela vode potrebne za hidratizaciju.

Jedan dio kiseline za apsorpciju preljeva se preko ruba kanala i cijedi u niz stijenke tornja, a drugi se ubrizgava u plinove. Na taj se način uz apsorpciju postiže još i hladjenje plinova i stijenki tornja potrebno zbog velikih količina topline koje se razvijaju spaljivanjem, a i hidratacijom. Dalje se količine fosfor-pentaoksidu apsorbiraju u vodi s pomoću jednog skrabera koji je zapravo sastavni dio tornja. U tom uredaju nastala fosforna kiselina slijeva se natrag u toranj i spaja s onom koja je nastala apsorpcijom u razrijedenoj kiselinii.

Plinovi koji napuštaju tornj sadrže još 25–30% proizvodâ tornja (računato od spaljivanjem proizvedenog fosfor-pentaoksidâ). Taj se ostatak skoro sasvim izdvaja iz otpadnih plinova u uredaju kojem je bitni dio jedna Venturijeva cijev. Za tu svrhu Venturijevoj cijevi privodi se polukoncentrirana fosforna kiselina, tzv. *Venturijeva kiselina*, koja se odvaja u separatoru i zatim recirkulira. Pri ekspanziji u Venturijevoj cijevi uklanja se stanoviti dio vode iz sustava. Time se ne samo koncentrira kiselina nego i toplinom isparavanja odvodi određeni dio topline izgaranja fosfora. Višak Venturijeve kiseline koja nastaje u ovom uredaju također se spaja s glavnom količinom gotove kiseline u tornju.

Toranj za spaljivanje može biti od gumiranog željeza i podstavljen kiselostalnim kamenjem ili ozidan ugljenim opekama



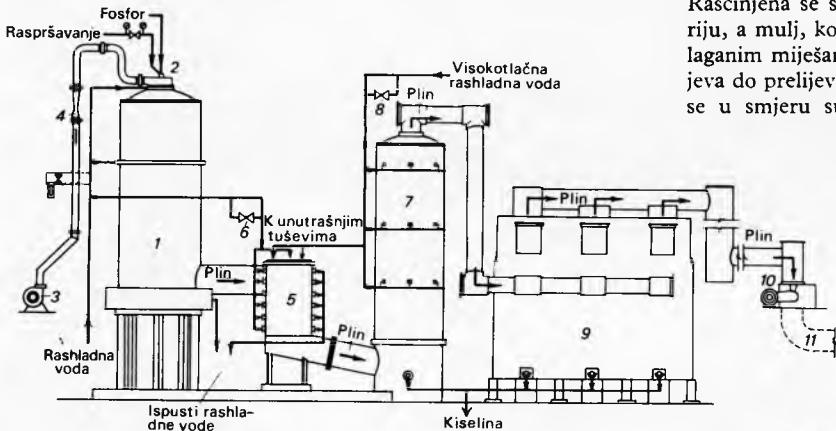
Sl. 10. Gorionik za spaljivanje fosfora. 1 i 2 Cijevi, 3 dno rashladnog plića, 4 sapnica za fosfor, 5 prsten s mlaznicama za zrak, 6 čep komore za komprimirani zrak sa sapnicom za raspršivanje fosfora i ispuštanje smjese sa zrakom, 7 pregrada rashladnog plića, 8 pregrada parnog plića; 9, 10 i 11 montažne prirubnice; priključci za: 12 ulaz fosfora, 13 i 14 ulaz i izlaz par; 15 ulaz komprimiranog zraka, 16 i 17 ulaz i izlaz rashladne vode (1, 5, 13 i 14 dijelovi od mjeđi, ostali od nerđajućeg čelika)

ili, pak, od čelika otpornog prema koroziji. U posljednjem slučaju toranj se hlađi vodom izvana. Sustav za apsorpciju fosfor-pentaokksida pretežno je također od nerđajućeg čelika.

Fosforna kiselina koja se dobije ovim postupkom sadrži 75...85%  $H_3PO_4$ , ali se mogu postići i veće koncentracije; dosta je čista; od primjesa koje smetaju sadrži nešto arsen-trioksida od kojeg se može očistiti taloženjem vodenom otopinom natrijum-sulfida, ili sumporovodikom i uklanjanjem glavnine time nastalog arsen-trisulfida flotacijom, a ostatka apsorpcijom aktivnim ugljenom i nekim pomoćnim sredstvom za filtraciju, npr. silikagelom i zatim filtracijom. Čistiti se također može i katodnom redukcijom arsen-trioksida na platinjskim žicama.

**Postupak proizvodnje fosforne kiseline TVA.** Postrojenje za provedbu ovog postupka shematski je prikazano na sl. 11. Taj se postupak razlikuje od postupka I. G. uglavnom po tome što se u njemu spaljivanje fosfora i apsorpcije fosfor-pentaokksida provode odvojeno u dva posebna tornja. Osim te pojedinosti, spaljivanje se izvodi sasvim slično kao i u postupku I. G. (jedino što se gorianiku dovodi komprimirani zrak samo u količini nužnoj za raspršivanje i posebno za spaljivanje potrebnih, sekundarnih zraka), a i gradevni su materijali aparature jednaki. Apsorbira se vodom ili fosfornom kiselinom koja se raspršava pod visokim tlakom. Za rekuperaciju ostatka proizvoda iz otpadnih plinova i u ovim se postrojenjima upotrebljavaju opisani Venturijevi stvari, ali i cikloni i filtri sa staklenom vunom.

Postoji i postupak TVA s dodatnim postrojenjem za spaljivanje fosfornog mulja. Glavni njegov dio je pretkomora za spaljivanje u kojoj se fosforni mulj djelomično spaljuje sa zrakom, a toplina reakcije iskoristi se za rasplinjavanje ostakta fosfora. Smjesa fosfornih para i fosfor-pentaokksida koja pri tome nastaje dalje se spaljuje kako je opisano.

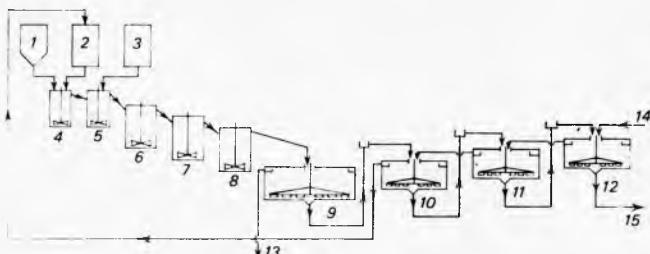


Sl. 11. Shema postrojenja za proizvodnju fosforne kiseline postupkom TVA. 1 Toranj za spaljivanje, 2 gorianik za fosfor, 3 puhaljka za sekundarni zrak s ručnim reguliranjem protoka, 4 mjerac protoka sekundarnog zraka, 5 hladnjak za plinove, 6 teledirigirani regulacijski ventil dovoda rashladne vode u hladnjak, 7 apsorpcijski toranj (hidrator), 8 teledirigirani regulacijski ventil dovoda hidratacijske vode, 9 precipitator (elektrofilter) proizvoda iz otpadnih plinova, 10 ekshaustor otpadnih plinova, 11 odvod u dimnjak.

**Dorrov dekantacijski postupak** najstariji je tehnički postupak proizvodnje fosforne kiseline. Nastao je početkom dvadesetih godina kao posljedica težnje da se izbjegne u to vrijeme teško provedivo odvajanje kiseline dobivene raščinjanjem od netopljivog mulja filtracijom. Zasniva se na protustrujnom luženju (u manje strogoj terminologiji prakse o tome se govorio kao protustrujnoj ekstrakciji; v. definicije u TE 3, str. 537, u članku *Ekstrakcija*; v. *Luženje*) fosforne kiseline iz raščinjanjem dobivene smjesi s kalcijum-sulfatima vodom. Shema ovog procesa, u modificiranoj izvedbi u kakvoj se upotrebljava još i danas prikazana je na slici 12.

U kugličnom mlinu ili u mlinu s klatnom suho ili mokro sa mljeveni fosfat zamiješa se s fosfornom kiselinom iz drugog dekantatora (10) u jednoj miješalici (4) i zatim ta smjesa sa 60...80%-trom sumpornom kiselinom u drugoj (5). Nakon toga se reakcijska smjesa vodi kroz bateriju zatvorenih reakcijskih posuda (6...8) u kojima se njeni sastojci održavaju u intimnom dodiru. To se postiže miješalicama i mamut crpkama, koje pomoću komprimi-

ranog zraka podižu talog s dna i tiskaju ga kroz šuplje osovine mišala i razvodne krakove na površinu. Temperatura reakcije održava se na 80...90 °C. Otpadni plinovi koji sadrže fluorovodik odsisavaju se i preraduju u spojeve fluora (v. *Fluor*, str. 493).



Sl. 12. Shema procesa dobivanja fosforne kiseline Dorrovim dekantacijskim postupkom. 1 Posuda sa samljevenim fosfatom, 2 posuda s razrijeđenom fosfornom kiselinom, 3 posuda sa sumpornom kiselinom, 4 i 5 posude za mišanje s fosfornom odnosno sumpornom kiselinom, 6...8 reakcijske posude, 9...12 Dorrovi ugušivači (dekanatori), 13 odvod gotove kiseline, 14 ulaz vode za luženje, 15 odvod sulfatnog mulja

Raščinjena smjesa koja napušta posljednju reakcijsku posudu (g) uvodi se centralno, s vrha u prvi (9) iz baterije Dorrovi dekanatori. S druge strane, posljednji (12) od tih dekanatora hrani se vodom (kao ekstrahentom). Dorrovi dekanatori velike su posude s oblikom niskog valjka i s velikim sporohodnim miješalima koja se giblju pri dnu, te prstenastim prelijevnim kanalima uz unutrašnju stranu ruba. Svaki od tih kanala spojen je s prehodnim dekanatorom tako da se ispušta spojnjog voda nalazi centralno, pri vrhu aparata. Uz gibanje unutar pojedinih dekanatora ekstrahent se onda još i giblje iz jednoga u drugi dekanator u smjeru od posljednjega (12) prema prvome (9). Raščinjena se smjesa, pak, razmuliće odmah po dolasku u bateriju, a mulj, koji zatim padne na dno, održava se u suspenziji polaganim mišanjem koje pospješuje luženje, ali tako da ne dospijeva do prelijeva ekstrahenta. Transport mulja kroz bateriju odvija se u smjeru suprotnom gibanju ekstrahenta, s pomoću sličnih sredstava i na sličan način kao i transport reakcijske smjese u bateriji reakcijskih posuda.

O tim gibanjima mulja i ekstrahenta u bateriji dekanatora govori se, s obzirom da nisu sasvim kontinualna, ne sasvim opravданo, kao o protustrujama. Ipak, procesi koji se tokom njihovog odvijanja zbivaju imaju posljedice vrlo slične posljedicama sasvim kontinualnog protustrujnog luženja. Naiše, pri tome se »struja« ekstrahenta sve više obogaćuje fosfornom kiselinom (i proizvodima raščinjanja koji se otapaju zajedno s njome), a »struja« mulja postaje sve siromašnija tim sastojcima, tako da se djelujuća sila procesa luženja (razlika koncentracija fosforne kiseline u mulju i u ekstrahentu) odvije ne mijenja tokom njegovog odvijanja.

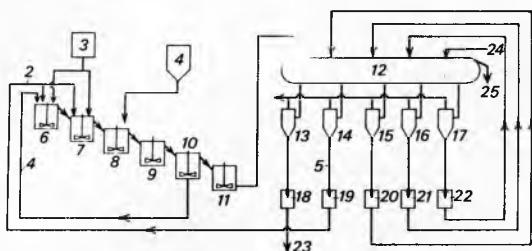
Konačni proizvodi tog procesa jesu fosforna kiselina koncentracije 20...30% (ispušta se iz dekanatora 9) i kalcijum-sulfati sa stanovitim sadržajem fosforne kiseline (0,5...1% računato kao  $P_2O_5$ ) koji se odbacuju (odvode se iz dekanatora 12).

Ispak je u ovom postupku ~90...93%. Nedostaci su tog postupka veliki troškovi za investiranje i velike površine za smještaj opreme.

**Dorrov filtracijski postupak** proizvodnje fosforne kiseline razvio se iz Dorrovog dekantacijskog postupka nakon usavršavanja postrojenja za kontinualnu filtraciju i pronalaska filtracijskih sredstava otpornih prema kiselinama. Shema postrojenja za izvedbu ovog postupka prikazana je na sl. 13.

Za uspjeh u izvođenju Dorrovog filtracijskog postupka bitno je da otpadni mulj bude dobro filtrabilan. Da se to postigne, nastoji se da se u mulju formira što više dihidrata (gipsa), sa što krupnjim kristalima. Za tu se svrhu reakcijska smjesa cijepi kristalima gipsa odmah na početku reakcije. Cijepljenje se izvodi recirkulacijom mulja u kojem su reakcije skoro već dovršene.

Pri tome je slijed operacija takav da se najprije priredi suspenzija cjepiva u miješalicama 6 i 7, i to od mulja iz reakcijske posude 10, fosforne kiseline male koncentracije ( $\sim 20\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) iz prihvratne posude 19 i sumporne kiseline ( $\sim 94\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) potrebne za raščinjanje. Zatim se suspenziji cjepiva dodaje samleveni sirovi fosfat i raščinjanje izvodi u reakcijskim posudama 8...11 slično kao i u Dorrovom dekantacijskom postupku.



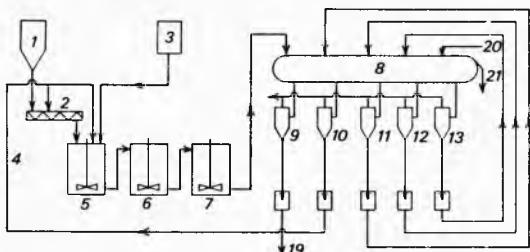
Sl. 13. Shema procesa dobivanja fosforne kiseline Dorroffovim filtracijskim postupkom. 1 Posuda sa samlevenim fosfatom, 2 dovod fosforne kiseline za pripremu reakcijske smjese, 3 posuda sa sumpornom kiselinom, 4 povrat raščinjene smjese, 5 dovod fosforne kiseline male koncentracije, 6 i 7 miješalice za pripremu suspenzije gipsa, 8...11 reakcijske posude, 12 filter, 13...17 odsisne posude, 18...22 prihvratne posude za filtrate, 23 odvod gotove kiseline, 24 ulaz vode, 25 ispust otpadnog mulja

Nakon raščinjanja smjesa proizvoda filtrira se u vakuum-filtrima s trakom ili bubenjem (v. str. 407...410 i u članku *Filtracija*) uz ispiranje vodom. Voda je i ovdje zapravo ekstrahent kojim se izlužuje  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Taj proces je također protustrujan i kontinualan s obzirom na ulazne i izlazne struje materijala. (Na jednoj strani u aparatu kontinualno ulazi smjesa produkata raščinjanja i izlazi gotova fosforna kiselina, a na drugoj također kontinualno izlazi otpadni mulj i ulazi ekstrahent.) Unutar filtra to se postiže višekratnim ispuštanjem i recirkulacijom filtrata posredstvom odsisnih i prihvavnih posuda (13...17, odnosno 13...22) sustava za proizvodnju podtlaka. Gotova kiselina koja konačno napušta filter sadrži  $30\cdots 53\% \text{ P}_2\text{O}_5$ .

Iscrpk je u ovom postupku veći nego u dekantacijskom i iznosi  $94\cdots 96\% \text{ P}_2\text{O}_5$  u sirovini. Pokušaji da se ovim postupkom proizvede fosforna kiselina veće koncentracije izlučivanjem kalcijum-sulfata u obliku semihidrata nisu uspjeli zbog poteškoća pri filtraciji.

**Anhidritni postupak** proizvodnje fosforne kiseline po Nordengrenu, razrađen krajem dvadesetih godina u švedskoj tvrtki S. G. Nordengren, rezultat je nastojanja da se mokrim postupkom proizvede fosforna kiselina veće koncentracije nego što je to bilo moguće Dorroffovim postupcima. To je uspjelo izvođenjem raščinjanja pod uvjetima pod kojima je tlak para reakcijske smjese niži od napona para kristalne vode kalcijum-sulfat-hidrata (održavanjem temperature od  $135^\circ\text{C}$  uz primjerenu koncentraciju kiseline u reakcijskoj smjesi), tako da se reakcijom nastali kalcijum-sulfat izlučuje u obliku anhidrita, kristali kojega stvaraju aglomerate filtrabilne dovoljno lako da se poboljša izluživanje fosforne kiseline.

Shema postrojenja za provedbu ovog postupka u njegovoj suvremenoj modifikaciji prikazana je na sl. 14. Sve bitne razlike između ovog i Dorroffovog filtracijskog postupka sadržane su u provođenju postupka raščinjanja. I u ovom se postupku sa-



Sl. 14. Shema procesa dobivanja fosforne kiseline Nordengrenovim anhidritnim postupkom. 1 Posuda sa samlevenim fosfatom, 2 pužna miješalica, 3 posuda sa sumpornom kiselinom, 4 dovod fosforne kiseline, 5...7 reakcijske posude, 8 filter, 9...13 odsisne posude, 14...18 prihvratne posude za filtrate, 19 odvod gotove kiseline, 20 ulaz vode, 21 ispust otpadnog mulja

mljeveni sirovi fosfat prethodno zamjesi s fosfornom kiselinom iz druge zone filtracije u dva odvojena aparata. Prvi od tih je pužna miješalica, a drugi miješalica kao i u Dorrovom postupku. Kako je fosforna kiselina kojom se priređuje reakcijska smjesa ovdje znatno jača ( $\sim 39\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) i predraščinjanje je intenzivnije. U prvu miješalicu istovremeno dodaje se i sumporna kiselina sa  $\sim 80\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  zagrijana parom na  $135^\circ\text{C}$ . Ta se temperatura reakcijske smjese održava grijanjem samo na početku rada. Kasnije je za to dovoljna reakcijska topilina. Ostale dvije miješalice služe za dovršenje reakcije i hlađenje na  $80^\circ\text{C}$  ubrizgavanjem komprimiranog zraka. Plinovi koji napuštaju reakcijske posude dalje se preraduju.

Razvodni sustav postrojenja za filtraciju koja se primjenjuje u ovom postupku ne razlikuje se od opisanog u Dorrovom. Navode se razmjerno velike brzine filtracije ( $\sim 4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ). Gotova kiselina koja napušta prvi stupanj filtracije sadrži  $42\cdots 45\% \text{ P}_2\text{O}_5$ .

Iscrpk kod ovog postupka iznosi  $96\cdots 97\% \text{ P}_2\text{O}_5$  u sirovini. Glavna je prednost fosforne kiseline proizvedene ovim postupkom da se može upotrijebiti za proizvodnju fosfornih gnojiva s visokim sadržajem fosfora bez prethodnog koncentriranja, a osim toga sadrži nešto manje štetnih primjesa nego proizvodi drugih postupaka mokrim putem.

**Noviji mokri postupci proizvodnje fosforne kiseline i dispozicija otpadnog mulja.** Najnoviji mokri postupci proizvodnje fosforne kiseline rezultati su nastojanja da se operacije što više racionaliziraju, da se prošire mogućnosti primjene jeftinih sirovina i iskorištenja otpadaka. To se postiže primjenom suvremene, djelotvornije opreme za miješanje, hlađenje i cirkulaciju, i primjenom jeftinog mokrog, grubog mljevenja fosfata, povećavanjem mogućnosti korištenja svih prirodnih fosfata, pa i onih s velikim sadržajem štetnih primjesa, kao što su natrijum-karbonat i organske tvari.

Najnovija dostignuća na području iskorištenja otpadaka od proizvodnje fosforne kiseline mokrim postupkom jesu proizvodnja cementnog klinkera i sumporne kiseline iz gipsanog mulja. Pri tome se ne samo na samome mjestu troši proizvod te prerađe (sumporna kiselina), nego se i topilina koja pri tome otpada (od spaljivanja sumpora) iskorištava za koncentriranje fosforne kiseline. Osim toga time se rješava i već spomenuti, vrlo važni problem dispozicije otpadnog mulja i njegovog štetnog utjecaja na okoliš.

**Čišćenje i koncentriranje fosforne kiseline dobivene mokrim postupkom.** Za proizvodnju fosfornih gnojiva, kao glavnu namjenu fosforne kiseline proizvedene mokrim postupkom, potreban je sadržaj  $\text{P}_2\text{O}_5$  od  $35\cdots 55\%$ . Međutim, za tu svrhu ne postavljaju se veliki zahtjevi za njenu čistoću, jer je većina ostalih njenih sastojaka potrebna poljoprivrednom tlu. Zbog toga se dalja prerađa mokrim postupkom dobivene fosforne kiseline uglavnom ograničava na koncentriranje.

Danas se to obavlja ubrizgavanjem vrućih plinova od izgaranja ulja u kiselinu, uronjenim zagrevnim tijelima, ili u protustrui s vrućim plinovima u tornjevima ispunjenim tijelima za povećanje površine (npr. prstenovima). Katkada se to čini i pod snažnim tlakom. Pare koje se pri tom razvijaju sadrže još i fluor i nešto  $\text{P}_2\text{O}_5$  koji se moraju ukloniti u posebnoj aparaturi.

Najveći dio kalcijuma i sumporne kiseline prisutne u fosfornoj kiselinici izlučuje se već stajanjem kao gips; ostaci sumporne kiseline mogu se ukloniti barijum-karbonatom. Heksafuor-silikovodična kiselina može se ukloniti dodatkom karbonata alkalija, a fluorovodik u obliku fluorida zemnih alkalija. Kationi se iz fosforne kiseline mogu ukloniti kationskim izmjenjivačima uz prethodnu redukciju, a arsen kao i kod termičke kiseline.

**Upotreba i potrošnja fosforne kiseline.** Kao i na području većine proizvoda industrije fosfora i njegovih spojeva, i proizvodnja i potrošnja fosforne kiseline u USA čine najveći dio njene svjetske proizvodnje i potrošnje. Već 1959 proizvelo se u USA vjerojatno 1 040 kt  $\text{P}_2\text{O}_5$  u obliku fosforne kiseline mokrim postupkom, a 672 kt  $\text{P}_2\text{O}_5$  u obliku termičke fosforne kiseline. Količine fosforne kiseline proizvedene mokrim postupkom koje se troše za proizvodnju fosfatnih gnojiva najvjerojatnije su  $\sim 80\%$  (u USA više od 82%) od proizvodnje. U području kapljivitih gnojiva sve više raste značenje visokokoncentrirane tzv. poli-

## FOSFOR

ili super-fosforne kiseline dobivene kako toplinskim tako i mokrim putem.

Pričične količine trgovacke fosforne kiseline sa sadržajem od 75 do 85%  $H_3PO_4$  troše se za obradu metalnih površina, a nešto i u rafinaciji nafta i za stabilizaciju peroksospojeva. Kemijski čista fosforna kiselina upotrebljava se za zakiseljavanje bezalkoholnih pića.

**Difosforna, pirofosforna kiselina**,  $H_4P_2O_7$ , kristalna je i vrlo higroskopna tvar, t.t. 61 °C; postoji već u talini bezvodne fosforne kiseline, a njene čiste otopine dobiju se prevodenjem otopine natrijum-pirofosfata preko ionskih izmjenjivača. Pirofosforna kiselina slabo je postojana i već na temperaturi taljenja raspada se u smjesu koja uz nju sadrži još i fosfornu kiselinu i kiseline većeg stupnja kondenzacije.

**Polifosforne kiseline** formule  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  mogu se dobiti termičkom dehidratacijom fosforne kiseline. Pri tome nastaju najprije lančasti proizvodi sa stupnjem kondenzacije do 15, a potom nastupa dvodimenzionalni i konačno trodimenzionalni grananje, kad već nastaje staklasta metafosforna kiselina.

Jedna vrsta polifosfornih kiselina su tzv. superfosforne kiseline koje se nalaze na tržištu u USA. To su viskozni lančasti proizvodi sa sadržajem  $P_2O_5$  od 72–88% (najčešće 76–83%).

Polifosforne kiseline upotrebljavaju se kao katalizatori u sintezama koje obuhvataju dehydrataciju i ciklizaciju, ali njihovo najvažnije područje primjene je proizvodnja visoko koncentriranih fosfornih gnojiva (triple-superfosfata sa 54–55%  $P_2O_5$ , kombinacije s amonijakom ili karbamidom i s fosforom kiselićom iz mokrog postupka).

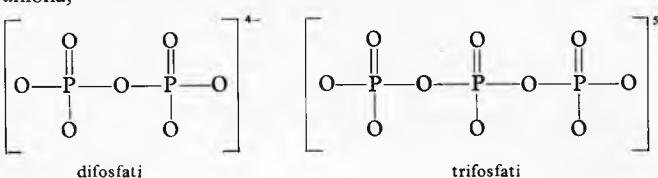
**Fosforasta kiselina**,  $H_3PO_3$ , u bezvodnom stanju je bezbojna, vrlo higroskopna, kristalna tvar; t.t. 70,1 °C; na 200 °C disproporcioniра u fosforovodik i, pretežno, fosfornu kiselinu. Nasuprot očekivanjima koja bi se mogla temeljiti na njenoj formuli, fosforasta kiselina je dvobazna i tvori samo dva niza soli; primarne i sekundarne fosfite. Najvažnije njeni svojstvo jest jaka reduktivna moć.

Fosforasta kiselina može se dobiti otapanjem fosfor-trioksida u hladnoj vodi, djelovanjem sumporne kiseline na kalcijum-fosfat i hidrolizom fosfor-triklorida. U novije vrijeme poznat je i kontinualni postupak proizvodnje fosforaste kiseline hidrolizom fosfor-triklorida vodom i parom na 140–160 °C. Para i, kasnije, klorovodik koji se pri tome razvijaju intenzivno miješaju reakcijsku smjesu. Nakon reakcije, voda i klorovodik mogu se potpuno istjerati parom, tako da se dobije praktički čista, bezvodna fosforasta kiselina.

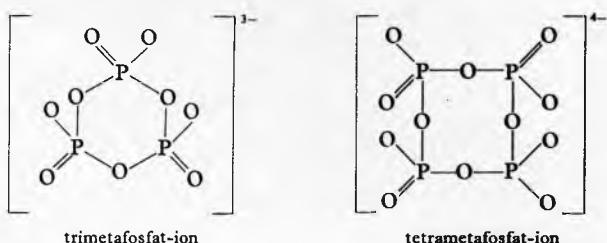
Fosforasta kiselina najčešće se upotrebljava u obliku ~70%-tne vodene otopine za spore redukcije. Za istu svrhu upotrebljavaju se i njene soli, koje se pretežno dobivaju neutralizacijom kiseline. Bazni olovno-fosfit  $2 PbO \cdot PbHPO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  upotrebljava se kao stabilizator polivinil-klorida prema svjetlu i toplini.

### SOLI OKSIKISELINA FOSFORA

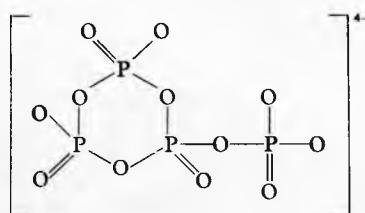
Ova skupina spojeva obuhvaća veliki broj tvari s karakterom soli čiji su anioni sastavljeni od oktaedra  $PO_4$  kao osnovnog elementa strukture; njihova grada objašnjena je tek u posljednje vrijeme i na osnovi toga izradena je nomenklatura. Najvažniji takvi spojevi su *ortofosfati*. Slijedeća važna skupina ovih spojeva jesu soli kondenziranih fosfornih kiselina, difosfati (pirofosfati), trifosfati, itd., ili općenito *polifosfati* s lančastom strukturu aniona,



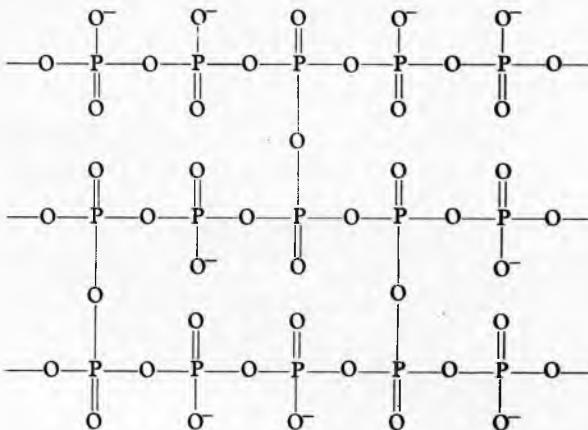
gdje je  $n$  broj kondenzacije (broj atoma fosfora). Slično se prstenastim metafosfatima nazivaju spojevi dalje skupine, soli kondenziranih meta-fosfornih kiselina (trimeta-, odnosno tetra-metaphosphate) s prstenastom strukturu aniona.



Četvrta skupina ovih spojeva su soli kondenziranih fosfornih kiselina s anionom koji se sastoji od jednog prstena i jednog ili više lanaca, npr.



Oni se kratko nazivaju *izometafosfati*. *Izopolifosfata* nazivaju se, pak, soli kondenziranih fosfornih kiselina s razgranatim lancima, npr.



Konačno, u šestu skupinu spojeva ubrajaju se tzv. *ultra-fosfati* čiji se anioni sastoje od više prstenova povezanih lancima. Za izopolifosphate i ultrafosfate upotrebljava se i zajednički izraz mrežasti fosfati. Pod nazivom kondenzirani fosfati razumijevaju se svi ovi spojevi osim ortofosfata. Osim ovih naziva upotrebljava se još i izraz *oligofosfati*, pod kojim se razumijevaju polifosfati s brojem kondenzacije  $n$  nižim od 10; pri tome se di i tri-fosfati nazivaju oligofosfati s kratkim, a ostali oligofosfati sa srednjim lancem.

Za razliku od odgovarajućih kiselina, svi lančasti polifosfati i prstenasti metafosfati mogu se izolirati kao definirani spojevi. Ostali se mogu dobiti samo u smjesama, pa je postojanje nekih od njih i dvojbeno.

Ako im kationi nisu biološki aktivni, fosfati su praktički potpuno neutrovnne tvari.

Medu ovim spojevima najvažnija je skupina onih koji se upotrebljavaju kao umjetna gnojiva. O tim fosfatima (fosfati kalcijuma, kalijuma i amonijuma) v. *Gnojiva, umjetna*. O amonijum-fosfatima v. i članak *Dušik*, TE 3, str. 501. Druge tehnički važne soli oksikiselina fosfora jesu ortofosfati i kondenzirani fosfati natrijuma. Stanovitu tehničku važnost imaju i fosfati aluminijuma

(v. *Aluminijevi spojevi*, TE 1, str. 223), magnezijuma, kobalta, cinka, mangana, stroncijuma i barijuma.

**Ortofosfati natrijuma** dobivaju se neutralizacijom fosforne kiseline natrijum-karbonatom ili natrijum-hidroksidom. Pri tome se upotrebljava kako termička kiselina, tako i fosforna kiselina dobivena mokrim postupkom, već prema zahtjevima u pogledu čistoće proizvoda, troškovima čišćenja i koncentriranja proizvoda i drugim tehničkim i ekonomskim uvjetima. U nekim rijetkim slučajevima ortofosfati natrijuma proizvode se i iz superfosfata i natrijum-sulfata dvostrukom zamjenom.

**Mononatrijum-dihidrogenfosfat**,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , kristalna je tvar koja se lako topi u vodi i tvori s njom dva, takoder kristalna hidrata  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Uglavnom se upotrebljava za proizvodnju kondenziranih fosfata, i osim toga za omekšavanje pojne vode parnih kotlova često zajedno s dinatrijum-hidrogenfosfatom, kad je poželjan samo umjereni alkalitet, a isto tako i za podešavanje njenog alkaliteta nakon omekšavanja izmjenom iona.

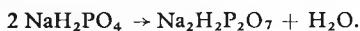
**Dinatrijum-hidrogenfosfat**,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , takoder je kristalna tvar topljiva u vodi, koja s njome stvara kristalne hidrate. To su  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Takoder se upotrebljava za omekšavanje pojne vode parnih kotlova, kad se traži umjereni alkalitet. Dinatrijum-hidrogenfosfat upotrebljava se i u preradi mlijeka kao stabilizator kod ugušćivanja (u nekim zemljama to nije dozvoljeno).

**Trinatrijum-fosfat**,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , takoder kristalan, najvažniji je ortofosfat natrijuma, nešto manje topljiv u vodi od prethodna dva; s vodom takoder stvara hidrate:  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

Unatoč sve široj primjeni izmjenjivača iona trinatrijum-fosfat još uvijek je jedno od najvažnijih sredstava za omekšavanje pojne vode parnih kotlova. Trinatrijum-fosfat još je uvijek i važno sredstvo za čišćenje predmeta osjetljivih prema jakim alkalijsama, kao što su površine strojeva, radna odjela, staklena ambalaža, itd., posebno kao sastojak naročitih preparata za tu svrhu.

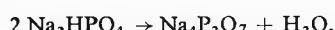
**Kondenzirani fosfati natrijuma** nastaju toplinskom obradom kiselih ortofosfata natrijuma. Od mnoštva spojeva i smjesa koje se mogu pri tome dobiti tehnički su najvažniji dinatrijum-dihidrogen-firofosfat, tetranatrijum-firofosfat i pentanatrijum-trifosfat, te viši proizvodi kondenzacije.

**Dinatrijum-dihidrogen-firofosfat**,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , kristalna je tvar topljiva u vodi; kristalizira i u obliku heksahidrata. Dobiva se iz natrijum-dihidrogenfosfata na  $\sim 250^\circ\text{C}$  prema reakcijskoj jednadžbi



Proces se izvodi diskontinualno prženjem u tanjurastim posudama, a i kontinualno u rotacijskoj peći, ili postupkom raspršavanja u tornjevima uz pažljivu kontrolu temperature i trajanja procesa, da bi, s jedne strane, kondenzacija bila potpuna, a s druge da ne bi odveć napredovala. Najviše se upotrebljava kao sredstvo za zakiseljavanje sredstava za pekarstvo (u nekim zemljama to nije dozvoljeno).

**Tetranatrijum-firofosfat**, **tetranatrijum-difosfat**,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , fini je prah koji se topi u vodi i s njom tvori dekahidrat, ali nije higroskopan. Vodene otopine tetranatrijum-firofosfata nešto su slabije alkalne od otopine trinatrijum-fosfata. Dobiva se kondenzacijom iz dinatrijum-hidrogenfosfata na  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  prema reakcijskoj jednadžbi

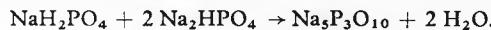


Proces se izvodi kalciniranjem u rotacijskoj peći ili u tornjevima u kojima se raspršavaju taline dinatrijum-hidrogenfosfata u struji vrućih plinova. To se obično provodi dvostepeno; najprije se raspršava talina temperature  $\sim 80^\circ\text{C}$  u istosmjernu struju vrućeg plina u jednom, a zatim pri tome dobiveni kondenzat u protustruju plina zagrijanog na  $350\text{--}450^\circ\text{C}$  u drugom tornju. Plin se u drugom tornju ohladi na  $\sim 310^\circ\text{C}$ , pa se upotrebljava za grijanje prvoga. Tu se ohladi na  $\sim 120^\circ\text{C}$ , pa se ispušta preko ciklona. Nitrati, naročito karbamid-nitrat, kataliziraju reakciju, tako da se ona može ovim postupkom provesti gotovo kvantitativno.

Tetranatrijum-firofosfat upotrebljava se za slične svrhe kao i trinatrijum-fosfat u slučajevima kada se traži slabiji alkalitet.

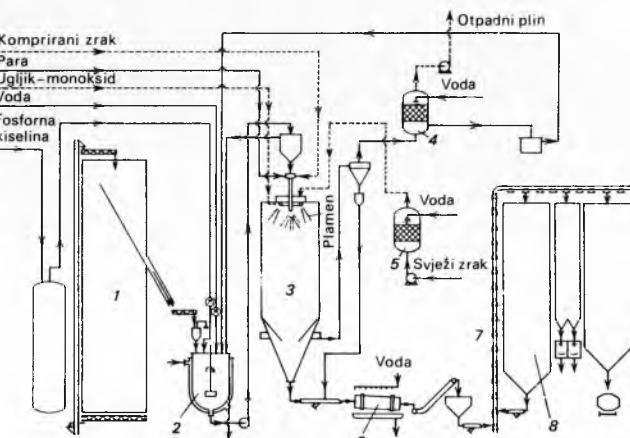
**Pantanatrijum-trifosfat**, **natrijum-tripolifosfat**,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , takoder je topljav u vodi i s njom stvara hidrate (heksahidrat i monohidrat). Njegove vodene otopine još su slabije alkalne od otopine tetranatrijum-firofosfata. Poznate su dvije enantiotropske modifikacije pentanatrijum-trifosfata, tzv. faza I i faza II. Prva je postojana iznad temperature pretvorbe od  $417 \pm 8^\circ\text{C}$ , a druga ispod toga. Druga prelazi u prvu lako, ali je proces u suprotnom smjeru spor i odvija se uz poteškoće koje zavise od predobrade faze I. Za tehničku primjenu povoljnija je faza II.

Faza I može se dobiti zagrijavanjem smjese natrijum-dihidrogenfirofata i dinatrijum-hidrogenfirofata na temperature  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Pri tome nastupa reakcija



Na to se smjesa naglo ohladi na  $\sim 600^\circ\text{C}$ , obično na rashladnim valjcima, i neko vrijeme održava između 600 i  $500^\circ\text{C}$ .

Faza II može se dobiti raspršavanjem zasićene otopine ortofosfata u plamen gorućeg plina na  $550\text{--}625^\circ\text{C}$  u rotacijskoj peći u kojoj se već nalazi nešto pentanatrijum-trifosfata. Pri tome voda odmah otpari, a izlučena sol pomiješa se s trifosfatom na temperaturi od  $300\text{--}325^\circ\text{C}$  na kojoj se odvija reakcija. Nedostaci su ovog postupka što je skup i što je teško njime dobiti definiran proizvod. Bolji postupak proizvodnje pentanatrijum-trifosfata je raspršavanjem u tornjevima sličan onome kod proizvodnje tetranatrijum-firofata, s time da se u drugom tornju namjesto vrućeg plina upotrijebi para na  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  i isti katalizator (već gotovi trifosfat ima navodno isto djelovanje). Zapažanje da je iscrpk to veći što je tlak pare veći omogućilo je razvoj postupka proizvodnje pentanatrijum-trifosfata samo jednim raspršavanjem (prikazano na sl. 15). Reakcijska smjesa ortofosfata dobiva se



Sl. 15. Shema postupka proizvodnje pentanatrijum-trifosfata. 1 Spremiste sode, 2 mješalica, 3 toranj za raspršavanje, 4 i 5 praonici (za otpadne plinove i za zrak), 6 bubanj za hlađenje, 7 transporter, 8 spremiste proizvoda

pri tome iz sode i fosforne kiseline. Podešavanjem sadržaja vode plinske faze i temperature mogu se dobiti i tetranatrijum-firofost i smjese pirofosfata i trifosfata.

Pantanatrijum-trifosfat danas je najvažniji od svih fosfata natrijuma. Dok mu je npr. proizvodnja u USA pred drugi svjetski rat bila neznatna u usporedbi s proizvodnjom ostalih fosfata natrijuma, danas je nekoliko puta veća. Kao i tetranatrijum-firofost i natrijum-fosfati, tako se i pentanatrijum-trifosfat upotrebljava za omekšavanje pojne vode parnih kotlova taloženjem soli. Osim toga, kako pentanatrijum-trifosfat već ispoljava svojstvo viših polimera fosforne kiseline da u malim koncentracijama (manjim od  $10 \text{ g/m}^3$ ) ne samo ne izazivaju taloženje soli koje čine vodu tvrdom, već, što više, stabiliziraju njihovu otopinu, a na povišenoj temperaturi čak i otapaju već izlučeni kamenac i stvaraju zaštitne kožice fosfata na stijenkama aparatura građenih od željeza, bakra, cinka i aluminijuma, on se upotrebljava i za kondicijoniranje vode za hlađenje i slične svrhe. Kao sredstvo za pranje i čišćenje pentanatrijum-trifosfat zanimljiv je zbog toga što su

mu osobine između slabo alkalnog trinatrijum-pirofosfata i slabo kiselih polifosfata sa srednjim i dugim lancima. Pentanatrijum-trifosfat se, kao i drugi polifosfati, upotrebljava u prehrambenoj industriji zbog svog svojstva da inaktivira ione kalcijuma, što je važno npr. u preradi mlijeka i krvi (u nekim zemljama to je zabranjeno).

**Viši polimerni fosfati.** Ovi spojevi takođe se dobivaju iz mononatrijum-dihidrogenfosfata, i to kondenzacijom na temperaturama iznad 250 °C. Reakcije koje pri tome nastupaju prikazuju se jednadžbom



Stupanj kondenzacije i zbog toga karakter proizvoda zavise od temperature na kojoj se taj proces izvodi. Na temperaturama do 450 °C nastaje tzv. Maddrellova sol. Poznate su dvije modifikacije Maddrellove soli; jedna od njih, tzv. niskotemperaturna ima stupanj kondenzacije 16–33, a druga, tzv. visokotemperaturna, 36–80. Tim kondenzatima pripisuje se spiralna struktura lanca.

**Trimetafosfat** sa šesteričlanim prstenastim anionima nastaje kad se ova kondenzacija izvodi na ~500 °C.

Tzv. *Grahamova sol* nastaje kad se ove modifikacije rastale (iznad 620 °C), pa se talina naglo ohladi. To je amorfna tvar sa stupnjem kondenzacije ~25, još uvijek topljiva u vodi; nalazi se u trgovini i u obliku praha s grubljim ili finijim česticama i pod pogrešnim nazivom heksameta-fosfat. Grahamova sol ranije se upotrebljavala više od ostalih polifosfata, ali danas sve manje, jer je dosta higroskopna.

Ako se talina Maddrellove soli polagano ohladi na 550 °C i uz to cijepi, dobiva se tzv. *Kurrolova sol* vlaknaste strukture, u čije lance je ugradeno i do 1000 jedinica NaPO<sub>3</sub>. Ona se teško otapa; pri tome vlakna najprije bubre, a otopine su vrlo viskozne.

Za tehničko dobivanje ovih soli postoji niz postupaka. Svima im je zajedničko nastojanje da se izbjegne nastajanje trimetafosfata. U nekim od njih primjenjuju se temperature daleko iznad tališta (700–900 °C), u nekim sasvim blizu njega (640 °C), a u nekim i daleko ispod njega (300 °C). Prednost procesa na niskim temperaturama jest manja korozija aparature, pa se mogu provesti u šamnotnim i glinenim pećima uz prikladno miješanje. Kontinualni procesi kondenzacije na višim temperaturama provode se u rotacijskim pećima.

Ove soli upotrebljavaju se za omekšavanje i kondicioniranje vode mnogo više nego trinatrijum-fosfat. Naročito se za tu svrhu upotrebljavaju preparati na bazi natrijum-kalcijum-fosfata sastava ~13,5% Na<sub>2</sub>O, 18,5% CaO i 68% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Kao sredstva za pranje i čišćenje, polifosfati manje su važni od ostalih natrijumskih soli fosfornih kiselina. Na tom području oni imaju prednost kad je potrebna veća moć stvaranja kompleksnih spojeva. U preradi mlijeka kondenzirani fosfati upotrebljavaju se za stabilizaciju emulzija kazeina i masti kod proizvodnje sira, a u hladionicama za sprečavanje koagulacije krvi, slično kao i ostali fosfati koji služe za te svrhe.

**Fosfati magnezijuma.** Od ovih spojeva stvoritvu tehničku važnost, kao dodatak sredstvima za čišćenje, ima magnezijum-fosfat Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, najčešće u obliku pentahidrata.

**Fosfati kobalta.** Kobalt-difosfat, CoHPO<sub>4</sub> · x H<sub>2</sub>O i kobalt-trifosfat Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O upotrebljavaju se kao bojila za pigmente, glazure i staklo. Vrlo poštano bojilo poznato pod nazivom kobalt-violet koje se upotrebljava kao pigment za uljne naliče i tiskarsko bojenje pamučnih tkanina i tapeta, dobiva se taloženjem otopina Co(II)-soli natrijum-fosfatom i žarenjem taloga.

**Fosfati mangana.** Primarni, sekundarni i tercijni ortofosfati mangana nalaze se u obliku dihidrata Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, trihydrata MnHPO<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O i heptahidrata Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 7 H<sub>2</sub>O. Upotrebljavaju se za obradu metalnih površina kao sredstva za防腐 (koroziju).

**Fosfati cinka,** a specijalno primarni cink-fosfat-dihidrat Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, takođe se, kao i fosfati mangana, upotrebljavaju za fosfatiranje metalnih površina. Osim toga oni se upotrebljavaju kao zubni cement u zubarstvu.

**Ostali fosfati.** Za dobivanje luminescentnih tvari upotrebljavaju se ortofosfati barijuma i stroncijuma.

### SPOJEVI FOSFORA S HALOGENIMA

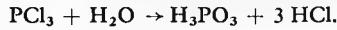
S halogenima fosfor tvori sve binarne spojeve njegovih najčešćih stupnjeva oksidacije, tj. spojeve tipa PX<sub>3</sub> i PX<sub>5</sub> (gdje X predstavlja atom halogenskog elementa) i niz njima odgovarajućih ternarnih i kvartarnih spojeva (miješanih halogenida). Osim toga poznati su i binarni spojevi tipa P<sub>2</sub>X<sub>4</sub> i tzv. polihalogenidi tipa PX<sub>7</sub> koji se smatraju adicijskim spojevima halogena sa spojevima tipa PX<sub>3</sub> i PX<sub>5</sub>. Molekule trihalogenida trostrane su piramide s atomima fosfora na vrhu i atomima halogena u uglovima osnovice. Molekule su pentahalogenida PX<sub>5</sub>, pak, dvostrukе takve piramide s atomima fosfora u središtu. U čvrstom stanju pentahalogenidi fosfora imaju ionsku rešetku (PCl<sub>4</sub>)<sup>+</sup>(PCl<sub>6</sub>)<sup>-</sup>.

Svi fosfor-halogenidi vrlo su reaktivne tvari i manje ili više osjetljivi prema djelovanju zraka i vlage. Reaktivnost im raste u nizu od fluorida prema jodidima. Njihove su reakcije s vodom žestoke. Pri tome nastaju fosforasta, fosforna i halogenovodične kiseline. Reakcijom halogenida fosfora s amonijakom nastaju amidi, imidi i nitridi fosfora i amonijum-halogenidi. Trihalogenidi skloni su podjeli slobodnog elektronskog para u njihovim molekulama s kisikom, pa s oksidativnim tvarima daju oksihalogenide. Pentahalogenidi pokazuju sličnu sklonost, jer je veza dvaju atoma halogena na jednom elektronskom paru fosfora vrlo slaba.

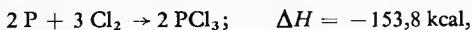
Resorbirani halogenidi fosfora razmjerne su slabo toksični, ali djelovanje halogenida na kožu, a posebno sluzokožu vrlo je opasno, jer oni stvaraju duboka i teška oštećenja tkiva.

Među halogenidima fosfora najvažniji su fosfor-triklorid i fosfor-pentaklorid. Stanovitu tehničku važnost imaju i fosfor-tribromid, fosfor-trifluorid i fosfor-pentafluorid.

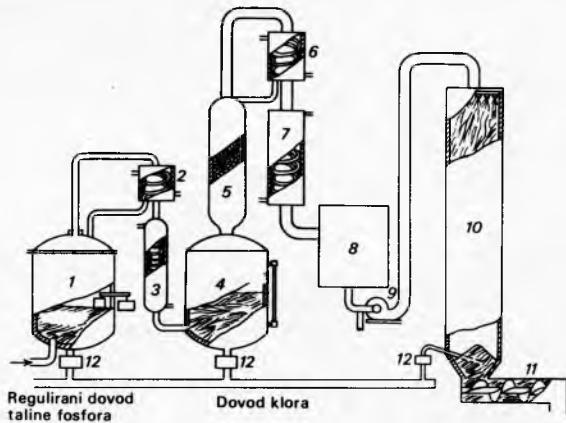
**Fosfor-triklorid**, PC<sub>3</sub>, bezbojna je tekućina bockavog vonja, sličnog vonju solne kiseline; na zraku se dimi i nadražuje sluzokožu; t.t. 111,8 °C; t.k. 75,3 °C. Miješa se s benzenom i ugljik-disulfidom. S vodom reagira žestoko prema reakcijskoj jednadžbi



Fosfor-triklorid dobiva se izravnom sintezom iz elemenata. To je vrlo egzotermna reakcija



žestoka toliko da može uzrokovati eksploziju. Zbog toga se u procesu proizvodnje fosfor-triklorida usporava reakcija, a toplina se reakcije mora odvoditi djelotvornim hlađenjem. Najprikladniji postupak za to je kloriranje fosfora u otopini PC<sub>3</sub>, u postrojenju shematski prikazanom na sl. 16. Pri tome se u reak-



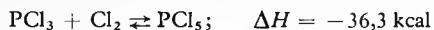
Sl. 16. Shema postrojenja za proizvodnju fosfor-triklorida i fosfor-pentaklorida. 1 Reaktor za dobivanje PC<sub>3</sub>, 2 i 6 refleksni kondenzatori, 3 i 7 kondenzatori, 4 kotao za destilaciju PC<sub>3</sub>, 5 kolona za rektifikaciju PC<sub>3</sub>, 8 spremište PC<sub>3</sub>, 9 crpka za PC<sub>3</sub>, 10 reaktor za dobivanje PC<sub>5</sub>, 11 pužni transporter za odvod PC<sub>5</sub>, 12 uređaji za doziranje klor-a, 13 pokazivač razine

cijsku posudu, u kojoj ključa otopina bijelog fosfora u fosfor-trikloridu stalnog sastava i zbog toga stalnog vrelista, proporcionalno klor i talina fosfora, tako da je fosfor uvek prisutan u suvišku potrebnom za sprečavanje istovremenog nastajanja fosfor-pentaklorida. Temperatura reakcije je zbog toga

samo malo iznad vrelja fosfor-triklorida; obično je  $79\cdots80^{\circ}\text{C}$ . Fosfor-triklorid koji se pri tome isparava kondenzira se izvan reakcijske posude uz istovremenu rektifikaciju. Od rektificiranog fosfor-triklorida uzima se kao gotov proizvod samo količina koja odgovara količinama privedenih reaktanata, a ostatak se vraća u reakcijsku posudu. Vrijeme trajanja jednog proizvodnog ciklusa ograničeno je pri tome čistom sirovina, naročito fosfora. Nečistoće fosfora postepeno se nagomilavaju u reakcijskoj posudi, pa se s vremenom na vrijeme moraju ukloniti. Tada se oddestilira fosfor-triklorid, ispusti ostatak i očisti aparatura. Važno je da klor ne sadrži kisik, jer, u prisutnosti kisika, uz fosfor-triklorid nastaje i fosfor-oksiklorid. Ako su sirovine dovoljno čiste, dobije se proizvod koji sadrži najmanje 99,7%  $\text{PCl}_3$  i koji ne treba čistiti.

Fosfor-triklorid najviše se upotrebljava kao sirovina za dobivanje drugih fosfornih spojeva (fosfor-pentaklorida, fosfor-oksiklorida i fosfor-sulfoklorida). Osim toga fosfor-triklorid služi i za dobivanje alkalijskih fosfitâ. U organskim sintezama fosfor-triklorid služi za dobivanje esterâ fosforatne kiseline iz alkohola i fenola, polimera s vinil-spojevima koji se mogu upotrijebiti kao kationski izmjenjivači, fosfinskih i fosfonskih kiselina iz ugljikovodika, naročito olefina, te služi i kao sredstvo za kloriranje i katalizator.

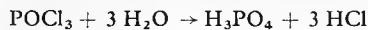
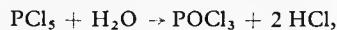
**Fosfor-pentaklorid**,  $\text{PCl}_5$ , u čistom stanju je čvrsta bijela tvar bockavog vonja koja se na zraku jako dimi i već na  $100^{\circ}\text{C}$  sublimira. Kod daljeg povišenja temperature disocira u fosfor-triklorid i klor, jer se, kako je nastajanje tih tvari iz fosfor-pentaklorida prema reakcijskoj jednadžbi



endoternan proces, ravnoteža pomiče nalijevo. Disocijaciju je potpuna na  $\sim 300^{\circ}\text{C}$ . Pod vlastitim disociacijskim tlakom talište mu je  $148^{\circ}\text{C}$ . Zbog djelomične disocijacije i na običnoj temperaturi čvrsti bijeli fosfor-pentaoksid s vremenom postaje zelenkast.

S malim količinama vode, kao npr. apsorpcijom vlage iz zraka, fosfor-pentaklorid najprije daje fosfor-oksiklorid i klorovodičnu kiselinu. Zbog te reakcije on se dimi na vlažnom zraku. Veće količine razlažu ga u fosforu i klorovodičnu kiselinu.

Te reakcije odvijaju se prema jednadžbama



ili sumarno



Fosfor-pentaklorid proizvodi se tehnički iz fosfor-triklorida i klorâ; baza procesa je gornja jednadžba. Za njeno provođenje primjenjuju se također šaržni i kontinualni postupci. Osnovni aparat kontinualnog postupka je olovom podstavljeni tornj (v. sl. 16). Fosfor-triklorid ulazi u proces na vrhu tornja i teče prema njegovom dnu. Na tom putu dolazi u dodir sa protustrujom klorâ koji se ubrizgava na dno tornja. Fosfor-pentaklorid sakuplja se na dnu tornja. Odатle se odvodi jednim pužnim transporterom.

Primjena fosfor-pentaklorida uglavnom se zasniva na njegovom svojstvu da lako otcjepljuje dva atoma klorâ iz molekule, zbog čega je jače sredstvo za kloriranje nego fosfor-triklorid. Upotrebljava se za proizvodnju kloridâ kiselinâ kloriranjem alkil- i aril-karbonskih kiselina, sulfonskih kiselinâ i laktonâ. Važna je sirovina za priređivanje organskih fosfornih kiselina iz olefina u proizvodnji bojila, niza drugih spojeva, lijekova i insekticida i katalizator za druge organske reakcije (premiještanja, ciklizacije).

**Fosfor-tribromid**,  $\text{PBr}_3$ , u čvrstom je stanju bezbojna tekućina koja se na zraku poput triklorida jako dimi. Kad je nečist, boja mu je smeđasta; t.t.  $-40,5^{\circ}\text{C}$ ; t.k.  $173,2^{\circ}\text{C}$ .

Proizvodi se, slično kao i fosfor-triklorid, sintezom iz elemenata. Ako se za to upotrijebi bijeli fosfor, reakcija je žestoka, pa se ublažava upotrebom otopina reaktanata u ugljik-disulfidu ili benzenu, ili se upotrebljava crveni fosfor.

Fosfor-tribromid najviše se upotrebljava za bromiranja kod proizvodnje alkil- i aril-bromidâ. Osim toga upotrebljava se i za proizvodnju sredstava za zaštitu od požara i kao katalizator.

**Fosfor-trifluorid**,  $\text{PF}_3$ , bezbojan je plin koji se, za razliku od drugih halogenida fosfora, ne dimi na zraku; t.t.  $151,5^{\circ}\text{C}$ ;

t.k.  $101^{\circ}\text{C}$ . Najviše se dobiva postepenim dodavanjem arsen-trifluorida fosfor-trikloridu. Pri tome se odvija reakcija



Predložen je kao katalizator za neke reakcije ugljikovodika; s ugljikom daje fluorougljike.

**Fosfor-pentafluorid**,  $\text{PF}_5$ , također je bezbojan plin neugodnog vonja; dimi se na zraku; t.t.  $-83^{\circ}\text{C}$ ; t.k.  $-75^{\circ}\text{C}$ . Najpostojaniji je od svih halogenida fosfora. Analogno dobivanju fosfor-trifluorida i fosfor-pentafluorid najčešće se dobiva dvostrukom izmjenom:



Upotrebljava se kao blago sredstvo za fluoriranje ugljikovodika i kao katalizator za organske sinteze (polimerizaciju ugljikovodika, alkiliranje itd.).

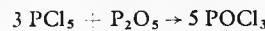
### OKSIHALOGENIDI FOSFORA

Poznata su tri oksihalogenida fosfora opće formule  $\text{POX}_3$ . To su fosfor-oksibromid, fosfor-oksiklorid i fosfor-oksifluorid. Osim toga postoje i tzv. kondenzirani oksihalogenidi fosfora općih formula  $\text{P}_2\text{O}_3\text{X}_4$  i  $\text{P}_4\text{O}_4\text{X}_{10}$  koji sadrže veze  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ . Također su poznati i miješani oksihalogenidi (npr.  $\text{POF}_2\text{Cl}$ ). Od svih tih spojeva tehnički je najvažniji fosfor-oksiklorid.

**Fosfor-oksiklorid**,  $\text{POCl}_3$ , bezbojna je tekućina bockavog mirisa koja se na zraku dimi; t.t.  $1,2^{\circ}\text{C}$ ; t.k.  $105,1^{\circ}\text{C}$ . Njegovo biološko djelovanje slično je kao i fosfor-halogenidâ.

Fosfor-oksiklorid može se dobiti iz fosfor-triklorida i fosfor-pentaklorida nizom reakcija s vodom i oksidativnim sredstvima. Tehnički se to najjednostavnije izvodi oksidacijom fosfor-triklorida zrakom, kisikom, kalijum-kloratom ili sulfuril-kloridom. Najčešće se primjenjuje diskontinualni postupak uvođenjem kisika u fosfor-triklorid u velikim reakcijskim posudama s mješalom i hladenim vodom, tako da se temperatura održava na  $50\cdots60^{\circ}\text{C}$ . Reakciju kataliziraju male količine ortofosforne kiseline, ali nju nije potrebno dodavati, jer nastaje sama pod utjecajem vlage kisika.

Kontinualni postupak dobivanja fosfor-oksiklorida oksidacijom fosfor-triklorida kisikom i postupak oksidacijom fosfor-pentaklorida-pentaoksidom prema reakcijskoj jednadžbi



rijetko se primjenjuju, jer se u prvom postupku pojavljuju problemi hlađenja, koji ograničavaju kapacitet, a drugi je postupak skup.

Fosfor-oksiklorid mnogo se upotrebljava za esterifikaciju s alkoholima i fenolima u proizvodnji plastifikatora, aditiva za motorna goriva i maziva, insekticida, otapala za ekstrakciju, hidrauličkih tekućina i izmjenjivača iona. Osim toga fosfor-oksiklorid upotrebljava se i za dobivanje fosforil-amida i fosforil-imida, također za ionsku izmjenu, i kao sastojak impregnacijskih sredstava za zaštitu od požara.

### SULFIDI I TIOHALOGENIDI FOSFORA

Poznata su četiri definirana spoja fosfora sa sumporom: tetrafosfor-trisulfid,  $\text{P}_4\text{S}_3$ , tetrafosfor-pentasulfid,  $\text{P}_4\text{S}_5$ , tetrafosfor-heptasulfid,  $\text{P}_4\text{S}_7$  i tetrafosfor-dekasulfid,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ . Analogno sklonosti fosfor-halogenida vezanju kisika preko slobodnog elektronskog para na atomu fosfora u njihovim molekulama, ili zamjene na njima labilno vezana dva atoma halogena, oni i sa sumporom lako stvaraju i tiohalogenide opće formule  $\text{PSX}_3$ , a i miješane tiohalogenide (npr.  $\text{PSFCI}_2$ ,  $\text{PSFCIBr}$ , itd.). Od svih sulfida i tiohalogenida fosfora za tehniku su važni samo tetrafosfor-trisulfid, -dekasulfid i fosfor-sulfoklorid  $\text{PSCl}_3$ .

**Tetrafosfor-trisulfid**, fosfor-seskvisulfid,  $\text{P}_4\text{S}_3$ , žuta je kristalna, slabo toksična tvar, t.t.  $172,5^{\circ}\text{C}$ ; t.k.  $408^{\circ}\text{C}$ .

Tetrafosfor-trisulfid najpostojaniji je spoj fosfora sa sumporom, što se očituje i u ponašanju prema vodi, kiselinama i alkalijskim. Dok se drugi sulfidi fosfora u dodiru s tim tvarima razlažu uz nastajanje sumporovodika, fosforovodika, tiofosforne i fosfornih kiselina, ili njihovih soli, on je pri tome razmjerno poštojan.

Tetrafosfor-trisulfid pali se na zraku na 100 °C. Njegovo zapaljenje može se izazvati i trenjem na običnoj temperaturi. U raspršenom stanju zapaljenje može biti i eksplozivno. Tetrafosfor-trisulfid najjednostavnije se proizvodi taljenjem smjese crvenog fosfora i sumpora u suvišku fosforu od 25% iznad 100 °C. Proizvod se čisti destilacijom i prekristalizacijom. Upotrebljava se gotovo isključivo za proizvodnju šibica.

**Tetrafosfor-dekasulfid**, fosfor-pentasulfid,  $P_4S_{10}$ , slabo je žučasta, kristalna, također slabo toksična tvar; t.t. 290 °C; t.k. 514 °C.

Tetrafosfor-dekasulfid obično se proizvodi iz bijelog fosfora i sumpora. Pri tome se stehiometrijska smjesa fosfora i sumpora grije na temperaturi crvenog žara. Najčešće se primjenjuje šaržni postupak u kojem se najprije istali sumpor i zagrije na ~160 °C, pa mu se postepeno dodaje istaljeni bijeli fosfor uz stalno miješanje i takvom brzinom da se temperatura, koja se brzo popne na 350–380 °C, održava do kraja u tom području. Smjesa se održava na toj temperaturi još jedan sat nakon što je dodan sav fosfor. Zatim se temperatura podigne do t.k. fosfor-pentasulfida i oddestilira.

Tetrafosfor-dekasulfid upotrebljava se u proizvodnji insekticida i sredstava za flotaciju, a najviše za proizvodnju aditiva za maziva otporna prema visokim temperaturama. Važan je i kao pomoćni materijal u vulkanizaciji kaučuka.

**Fosfor-sulfoklorid**, tiofosforil-klorid,  $PSCl_3$ , bezbojna je tekućina neugodnog vonja; t.t. –35 °C; t.k. 125 °C. Voda ga razlaže u sumporovodik, klorovodik i ortofosfornu kiselinu. Dobiva se izravnim vezanjem sumpora na fosfor-triklorid, najčešće šaržnim postupcima kako pod tlakom u autoklavima, tako i u reakcijskim posudama s oduškom koji ima povratni kondenzator.

Fosfor-sulfoklorid upotrebljava se za priređivanje estera tiofosforne kiseline iz alkohola, alkoholata, fenola i tioalkil-fosfata u proizvodnji insekticida i aditiva za maziva.

#### SPOJEVI FOSFORA S METALIMA

Fosfor tvori spojeve skoro sa svim metalima. Oni se nazivaju *fosfidima*. Među njima nalaze se neki koji potpuno odgovaraju klasičnim predodžbama o valenciji (npr.  $Na_3P$ ,  $Ca_3P_2$ ,  $AlP$ ), ali sastav najvećeg broja tih spojeva nije u skladu s tim pravilima (npr.  $Na_2P_5$ ,  $K_2P_5$ ).

Fosfidi alkalija i zemnih alkalija razmjerno su lagani i meki, nisu vodiči i vrlo su reaktivni. Voda ih razlaže uz razvijanje fosfina.

Fosfidi teških metala krte su tvari s izgledom i osobinama metala, kemijski su inertni i čak srazmjerne postojani i prema jako oksidativnim kiselinama. Posebno su zanimljivi fosfidi nekih prijelaznih metala (npr. Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, itd.) koji se zajedno s njihovim karbidima, salicidima, boridima (v. *Bor*, TE 2, str. 118) i nitridima (v. *Dušik*, TE 3, str. 512) ubrajaju među tvari poznate pod nazivom tvrdi metali (v. *Tvrđi metali*). Oni su kemijski vrlo postojani i imaju visoku t.t., tvrdoću i električnu i toplinsku vodljivost. O njima se katkada govori kao o legurama metala i fosfora.

Svojstva fosfida metala treće, četvrte i pete glavne skupine periodskog sustava nalaze se u sredini između svojstava fosfida iz prethodne dvije skupine. Njihove kemijske veze pretežno su homeopolarne. Oni sporo reagiraju s vodom, a s kiselinama manje-više snažno uz razvijanje fosfina. Oni su poluvodiči.

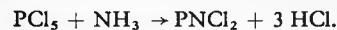
Svojstva mnogih slitina ovise o njihovom sadržaju fosfida (ili fosfora). Zbog toga su neki fosfidi, naročito fosfidi teških metala (npr. fosfidi bakra — v. *Bakar*, TE 1, str. 659 i ferofosfor) važne pomoćne tvari u metalurgiji.

Najjednostavnije se fosfidi dobivaju izravnim spajanjem elemenata. To se izvodi ili grijanjem smjese crvenog fosfora i metalnog praha, ili provodenjem fosfornih para preko metala, ili uvođenjem u talinu metala. Viši fosfidi proizvode se grijanjem pod tlakom u zatvorenim cijevima. Neki se fosfidi mogu dobiti i djelovanjem fosfina na metale, ili uvođenjem fosfina u otopine soli metala, a neki opet redukcijom soli oksikiselina fosfora uglenom, vodikom i drugim sredstvima za redukciju, ili elektrolizom taline oksida metala u natrijum-fosfatu.

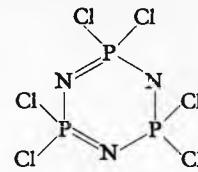
#### SPOJEVI FOSFORA S DUŠIKOM

Iz smjese dušika i fosforih para može se u električnom luku dobiti niz fosfor-nitrida. Među njima jasno je definiran  $P_3N_5$ , a objavljeno je i postojanje  $P_2N_3$  i  $PN$ . Značenje je ovih nitrida za tehniku neznatno. Međutim, u novije vrijeme došlo je do snažnog razvoja kemije kako anorganskih tako i organskih spojeva koji se mogu smatrati derivatima fosfor-nitrida. Neki od važnijih među njima jesu npr. ciklički fosfornitrid-halogenidi, posebno fosfornitrid-dikloridi, tzv. metafosfim-kiseline i njihove soli, ciklički alkilosko- i arilosko-, odnosno alkiltio- i arilto-fosfazi (ovi spojevi imaju estersku strukturu; zbog toga se o njima, ne sasvim korektno, govori kao i cikličkim esterima, odnosno tioestерima fosfornitrida), te ciklički amidofosfazi.

**Ciklički fosfornitrid-dikloridi** nastaju ciklizacijom niskomolekularnih lančanih polimerizata fosfornitrid-diklorida ( $PNCl_2$ ). Mogu se dobiti iz fosfor-pentaklorida i amonijaka, pri čemu se najprije odvija reakcija



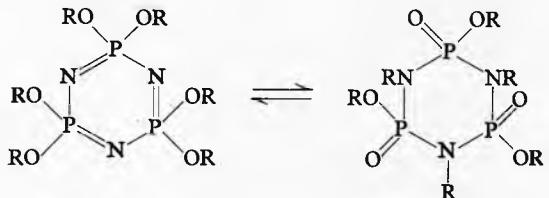
Obično se amonijak pri tome dobiva iz amonijum-klorida, a postupak se sastoji u tome da se fosfor-pentaklorid i amonijum-klorid griju zajedno u autoklavu ili u otopini u trikloretanu na temperaturama od 125–135 °C. Već prema uvjetima procesa, pri tome se dobivaju veće ili manje količine trimera, tetramera itd. i uljevitih oligomernih proizvoda. Pojedini sastojci smjese mogu se odijeliti destilacijom s vodenom parom, jer su medusobne razlike vrelišta trimera i tetramera, tetramera i oligomera dosta velike. S gledišta kemije fosfazenskih spojeva, najvažniji od tih proizvoda je *trimerni fosfornitrid-diklorid*



jer mu struktura prstena, umnogome slična strukturi aromatskog prstena, daje benzenu slična, i za to područje, vrlo važna svojstva.

Najviše se ciklički fosfornitrid-dikloridi upotrebljavaju za dobivanje nezapaljivih smola i termoplasta. Također mogu poslužiti i kao dodaci gorivima za benzinske motore i maziva ulja, kao polimerizacijski katalizatori u proizvodnji nekih umjetnih smola i stabilizatori tih proizvoda, za očvršćivanje želatinskih slojeva fotografiskih filmova i za poboljšanje primenljivosti poliefinskih vlakana za bojila.

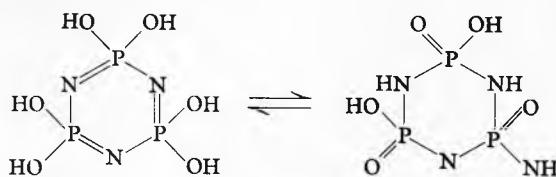
**Metafosfim-kiseline**. U dodiru s vodom polimerni fosfornitrid-dikloridi hidroliziraju. Proizvodi te hidrolize jesu klorovodik i tzv. metafosfim-kiseline. Tako hidrolizom trimernog fosfornitrid-diklorida nastaje trimetafosfim-kiselina, koja postoji u dva tautomerna oblika



a stvara još i jedan dihidrat. Ona je razmjerno stabilna. Još je stabilnija tetrametafosfim-kiselina. Međutim, stabilitet drugih metafosfim-kiselina opet je mnogo manji (to manji, što su im molekule veće). Daljom hidrolizom, pod težim uvjetima, metafosfim-kiseline prelaze u polifosforne kiseline i konačno u fosfornu kiselinu.

Soli trimetafosfim-kiseline s o-toluidinom mogu se upotrijebiti kao inhibitori korozije, gnojiva, katalizatori za polimerizaciju, antioksidansi itd.

**Ciklički esteri i tioesteri fosfornitrida.** I kod ovih spojeva pojavljuje se tautomerija, koja je analogna malo prije opisanoj, npr.



Ciklički alkiloko- i ariloko-fosfazeni mogu se dobiti iz cikličkih fosfornitrid-diklorida reakcijama s alkoholima, odnosno fenolima uz prisutnost baza, ili s natrijum-alkoholatima, odnosno natrijum-fenolatima u organskim otapalima. Ciklički alkiltio-fosfazeni dobivaju se analognim reakcijama fosfornitrid-diklorida s merkaptanima, odnosno natrijum-merkaptidima, a ariltio-fosfazeni reakcijama s tiofenolima, odnosno natrijum-tiofenolatima.

Zbog toga što su im tališta niska, a vrelišta visoka, perfluoralkiloko- i perfluorariloko-fosfazeni, i uljeviti alkiltio- i ariltio-fosfazeni mogu se upotrijebiti kao aditivi za maziva, negorive hidrauličke tekućine, transformatorska ulja i sredstva za prijenos topline. Kao aditivi za negoriva maziva i smole prikladni su i esteri trimernih i tetramernih fosfornitrid-diklorida s alifatskim alkoholima i polietilenglikolima. Neki ciklički esteri i tioesteri fosfornitrida mogu se upotrijebiti kao regulatori rasta biljaka, fungicidi i pesticidi. Drugi polimeri koji se dobivaju s difenolima i halogeniranim alkoholima, služe za impregnaciju azbestnih, staklenih i pamučnih tkiva te za priredivanje obloga i naličja otpornih prema djelovanju topline. Oni su djelomično topljivi u organskim otapalima i termoplastični, ili se, pak, dadu otvrdnjavati toplinskom obradom. Plastična svojstva smole od cikličkih estera i tioestera fosfornitrida mogu se modificirati variranjem količina mono- i di-fenolâ koje se upotrebljavaju za njihovo dobivanje i kopolimerizacijom. Neki od tih kopolimera upotrebljavaju se kao sredstva za impregnaciju tekstila, kao ljepila i izolacijski materijali.

**Ciklički amidofosfazeni.** Parcijalno amidizirani ciklički polimeri fosfornitrid-dikloridâ mogu se dobiti tretiranjem otopine fosfornitrid-dikloridâ u eteru, benzenu ili triklormetanu s otopinama odgovarajućih slobodnih baza ili hidrokloridâ amina. Otopine slobodnih baza koje se upotrebljavaju za te svrhe mogu biti vodene, ili otopine u drugim otapalima. Također su i navedene otopine hidrokloridâ aminâ vodene, samo što sadrže još i kalijum-hidroksid; za istu svrhu mogu se upotrijebiti i otopine hidroklorida amina u etanolnoj otopini kalijum-hidroksida. Osim toga parcijalno amidizirani ciklički polimeri fosfornitrid-diklorida mogu se dobiti i uvedenjem aminskih para u otopine fosfornitrid-diklorida.

Uvjeti za odvijanje reakcija kojima se dobivaju potpuno amidizirani derivati cikličkih fosfornitrid-diklorida zavise od nukleofilije i baziciteta za to potrebnih amina, kao i steričkih faktora involviranim strukturalom molekula reaktanata.

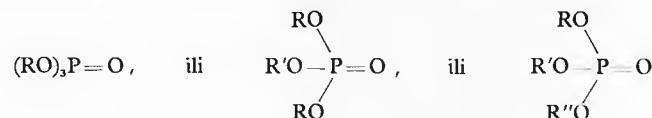
Ciklički amidofosfazeni upotrebljavaju se za impregnaciju pamuka radi povećanja otpornosti prema gužvanju i zapaljivosti i povećanja prijeljivosti za bojila. Osim toga oni se upotrebljavaju i kao sredstva za očvršćivanje polimera i fotografiskih slojeva, kao dodaci kaučeku u proizvodnji gume, kao ljepila i kao sirovine za proizvodnju nezapaljivih smola. Neki ciklički amidofosfazeni važni su fungicidi i pesticidi (posebno oni sa sterilizirajućim djelovanjem).

#### ORGANSKI SPOJEVI FOSFORA

Najvažniji organski spojevi fosfora svakako su esteri njegovih kiselina koji se upotrebljavaju kao plastifikatori i sredstva za borbu protiv štetočina. U prvu skupinu ubrajaju se i spojevi koji se upotrebljavaju kao emulgatori, sredstva za flotaciju, zaštitu od požara i aditivi u proizvodnji maziva. Osim estera, među ove spojeve ubrajaju se i neki tio-spojevi fosfora. O esterima fosforih kiselina koji se upotrebljavaju kao sredstva za borbu protiv štetočina v. *Insekticidi*.

Drugi organski spojevi fosfora, kao što su organski derivati fosfina, fosfor-halogenida, fosfor-oksihalogenida, organske oksi- i tio-kiseline fosfora i alkil- i aril-fosfonijum soli i fosfin-metileni, također su manje ili više tehnički važni.

**Trialkil-fosfati** su derivati fosforne kiseline s općim formulama



gdje su P, R' i R'' neki alifatski radikalni. Dobivaju se esterifikacijom alkohola fosfor-oksikloridom najčešće na običnim temperaturama. Reaktanti se održavaju u dodiru više sati, pa se pH reakcijske smjese dotjera na 8,5 pomoću natrijumske lužine ili sode i odijeli organski od vodenog sloja. Za odjeljivanje se, već prema prirodi proizvoda, primjenjuju različite metode koje se sastoje od operacija isolovanja, destilacije, destilacije s vodenom parom, vakuum-destilacije, tankoslojne vakuum-destilacije itd.

**Trietil-fosfat**,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_3\text{PO}$ , tekućina je s mirisom voća koja se miješa s vodom u svim omjerima; t.k.  $215^\circ\text{C}$  (uz raspad).

Upotrebljava se za dobivanje estera kondenziranih fosforih kiselina i kao katalizator (npr. za polimerizaciju stirola s drvnim uljem).

**Tri-n-butil-fosfat**,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_3\text{PO}$  je tekućina koja se samo malo otapa u vodi. Raspada se pod utjecajem topline mnogo prije nego što se zagrije do vrelišta. Pod apsolutnim tlakom od  $10 \text{ mmHg}$  ključa na  $150^\circ\text{C}$ . Upotrebljava se kao plastifikator, dodatak lakovima, sredstvo za sprečavanje pjenjenja, otapalo i dodatak sredstvima za ekstrakciju kod odjeljivanja iona urana i drugih metala iz vodenih otopina.

**Tri-(2-etylheksil)-fosfat**,  $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{O}]_3\text{PO}$ , je tekućina koja se ne miješa s vodom. Pod tlakom od  $5 \text{ mmHg}$  t.k. mu je  $205^\circ\text{C}$ . Upotrebljava se kao plastifikator za polivinilklorid i nitrocelulozu, otporan prema hladnoći.

**Tri-(β-kloretil)-fosfat**,  $(\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_3\text{PO}$ , tekućina je koja se ne miješa s vodom. Dobiva se iz etilen-oksida i fosfor-oksiklorida najčešće uz prisutnost aluminijum-triklorida kao katalizatora. Upotrebljava se kao sredstvo za postizanje nezapaljivosti tekstilija, filmova i umjetnih masa.

Di- i mono-alkil-fosfati i njihove smjese dobivaju se esterifikacijom alkohola fosfor-oksikloridom u nekom organskom otapalu uz hladjenje. Neki od njih služe za ekstrakciju iona uranijuma, torijuma i rutenijuma.

**Triaril-fosfati** su kao plastifikatori i aditivi motorskim gorivima i mazivima najvažnija skupina estera fosforne kiseline. Njihova primjena kao plastifikatora ograničena je njihovim visokim toksicitetom; oni djeluju kao jaki otrov, kada dospiju u organizam peroralno, izazivajući već i u vrlo malim količinama irreverzibilne paralize, pa i smrt. Zbog toga se ne smiju upotrebljavati za plastifikaciju materijala za izradu predmeta koji dolaze u dodir s hrana i kožom.

Triaril-fosfati proizvode se iz odgovarajućih fenola i fosfor-oksiklorida uz zagrijavanje; za ubrzavanje reakcije preporuča se magnezijum-klorid. Po završetku reakcije oddestilira se višak fenola; proizvod se predestilira u vakuumu i, ako je to potrebno, obraduje s lužinom, da bi se uklonili sporedni proizvodi.

Od ovih spojeva najvažniji su trifenil-fosfati i trikrezil-fosfati. **Trifenil-fosfat**,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ , na običnoj je temperaturi čvrsta tvar, obično se nalazi u obliku bezbojnih listića; t.t.  $49^\circ\text{C}$ ; t.k. mu se ne da odrediti na običnom tlaku. Postojan je prema kiselinama, ali ga lužine osapunjaju razmjerno lako. Upotrebljava se kao plastifikator za nitro- i acetil-celulozu.

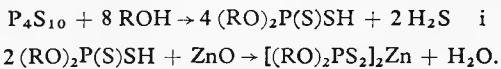
**Trikrezil-fosfat**,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$ , bezbojna je, vrlo viskozna tekućina postojana prema djelovanju topline, netopljiva u vodi; dobro se otapa u organskim otapalima. Postojan je prema djelovanju kiselina.

Trikrezil-fosfat upotrebljava se kao plastifikator u teško zapaljivim fleksibilnim proizvodima od polivinilklorida i u lakovima. Osim toga upotrebljava se i kao dodatak mazivima i gori-

vima s antidentalatorima na bazi olova radi poboljšavanja paljenja.

**Alkil-aryl-fosfati** imaju slična svojstva i upotrebljavaju se za slične svrhe kao i aril-fosfati. Tako se npr. fenil-dimetil-fosfat upotrebljava, jednakao kao i trikrezil-fosfat za poboljšavanje svojstava goriva za motore.

**Esteri ditio-fosforane kiseline**, koji su inače na prvom mjestu intermedijari u proizvodnji sredstava za borbu protiv štećina u poljoprivredi, upotrebljavaju se, u obliku soli, još i kao aditivi za ulja. Proizvodnja tih soli zasniva se na slijedećim reakcijama



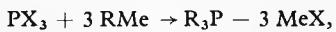
Pri tome se, već prema potrebama, namjesto cinkovog oksida, upotrebljavaju i druge baze, npr. CaO i BaO.

U ovu skupinu spojeva ubrajaju se još i esterima ditio-fosforane kiseline slični, ali kemijski nedefinirani proizvodi koji se dobivaju reakcijama fosfor-pentasulfida s nezasićenim spojevima poput terpena i polibutena. Takvi proizvodi na bazi terpena neutralni su pa se upotrebljavaju izravno, ali se oni na bazi polibutena neutraliziraju bazama, jer su kiseli.

**Esteri fosforaste kiseline** također se pretežno upotrebljavaju kao sredstva za borbu protiv štećina, ali neki od njih služe i za druge svrhe. Tako se npr. *tributil-fosfit*,  $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_3\text{P}$ , upotrebljava kao sredstvo za zaštitu maziva od oksidacije. Za to se upotrebljava još i *trifenil-fosfit*; on služi i za zaštitu umjetnih masa od djelovanja svjetla.

**Organski fosfini** su formalno organski derivati fosfina,  $\text{PH}_3$  i izvedeni supstitucijom atoma vodika organskim radikalima, pa postoje primarni, sekundarni i tercijni organski fosfini. Sve su to otrovne tvari koje imaju neugodan vonj, ako su hlapljive. Vrlo su reaktivni. S kiselinama i sredstvima za alkiliranje stvaraju fosfonijum-soli; lako reagiraju s kisikom i drugim sredstvima za oksidaciju, sumporom i halogenskim elementima; stvaraju kompleks s mnogim halogenidima metala i spontano se adiraju na polarizirane i polarizabilne dvostrukе vezove, te stvaraju mnoge adicijske spojeve. Organski fosfini su katalitički otrovi kod hidrogenacije. Među njima tehnički su zanimljivi tercijni fosfini, posebno alifatski, kao sredstva za selektivnu redukciju i stvaranje kompleksa u katalitičkim reakcijama.

Za dobivanje organskih fosfina stoji na raspolaganju veliki broj metoda. Među tima najjednostavnija je dvostruka izmjena između halogenida fosfora i alkilmetalnih spojeva prema općoj jednadžbi

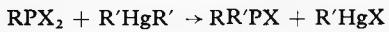


gdje je X atom halogena, Me atom jednovalentnog metala, a R neki organski radikal.

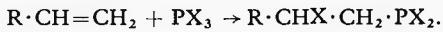
**Organski derivati fosfor-halogenida i fosfor-oksihalogenida.** U ovu skupinu organskih spojeva fosfora ubrajaju se derivati fosfor-trihalogenida s općim formulama  $\text{RPX}_2$  (fosfin-dihalogenidi) i  $\text{R}_2\text{PX}$  (fosfin-halogenidi), derivati fosfor-oksihalogenida s općim formulama  $\text{RPOX}_2$  (fosfinil-dihalogenidi) i  $\text{R}_3\text{POX}$  (fosfinil-halogenidi) i derivati fosfor-pentahalogenida s općim formulama  $\text{R}_3\text{PX}_2$  (dihalogen-fosforani),  $\text{R}_2\text{PX}_3$  (trihalogen-fosforani) i  $\text{R}\text{PX}_4$  (tetrahalogen-fosforani).

Pod običnim uvjetima fosfin- i fosfinil-halogenidi su tekućine, a fosforan-halogenidi čvrste tvari. Hlapljivi spojevi iz ove skupine nadražuju dišne organe; u kemijskom pogledu ponašaju se kao pravi halogenidi kiseline. Oni koji su derivati trihalogenida adiraju, kao i njihova izvorna tvar, halogene, kisik i sumpor i stvaraju komplekse na bazi donator-akceptor elektrona.

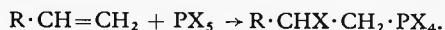
Najvažnije metode dobivanja *fosfin-halogenida* zasnivaju se na reakcijama fosfor-trihalogenida s organskim spojevima žive prema općoj jednadžbi:



i adicijom fosfor-trihalogenida na dvostrukе vezove, npr.



Reakcija slična posljednjoj može poslužiti i za dobivanje *halogen-fosforana*, npr.



Inače se halogen-fosforani mogu dobiti i adicijom halogena na fosfin-halogenide. Adicijom kisika na fosfin-halogenide mogu se pak dobiti *fosfonil-halogenidi*.

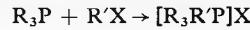
*Aromatski fosfin-halogenidi* dobivaju se iz aromatskih spojeva i fosfor-trihalogenida katalitičkim djelovanjem aluminijum-triklorida, prema općoj reakcijskoj jednadžbi



Organski derivati *fosfor-halogenida* služe kao izvorne tvari za priređivanje mnoštva drugih organskih spojeva fosfora. Najjednostavniji takav slučaj je dobivanje derivata fosfor-tiohalogenida adicijom sumpora na fosfin-halogenide.

**Organski fosfonijum-spojevi** derivati su fosfonijum-spojevi, opće formule  $\text{RPH}_3\text{A}$ , gdje je A neki anion. Oni se dijele na primarne, sekundarne, tercijske i kvartarne fosfonijum-spojeve općih formula  $\text{RPH}_3\text{A}$ ,  $\text{R}_2\text{PH}_2\text{A}$ ,  $\text{R}_3\text{PHA}$  i  $\text{R}_4\text{PA}$ , gdje je R neki organski radikal. Sekundarni fosfonijum-spojevi mogu imati i dva, tercijski tri, a kvartarni četiri medusobno različita radikala.

Svi fosfonijum-spojevi, izuzevši hidrokside i alkoksиде, kris-talne su tvari. Među njima stanovitu tehničku važnost imaju kvartarne fosfonijum-spojevi. Oni se mogu dobiti nizom organskih sinteza od kojih su najjednostavnije adicije alkilhalogenida na tercijske fosfine, prema općoj jednadžbi



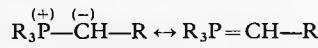
u slučaju alifatskih i



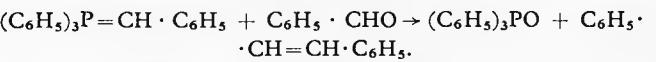
uz prisutnost aluminijum-triklorida kao katalizatora, u slučaju aromatskih spojeva.

Neke kvartarne fosfonijum-soli upotrebljavaju se kao laboratorijske reagencije, sredstva za dezinfekciju, površinski aktivne tvari i sredstva za borbu protiv štećina.

Fosfin-metileni, poznati i kao fosfonijum-ilidi kojima se pripisuje struktura



postali su u novije vrijeme zanimljivi kao sredstva za alkileniranje (olefiniranje) reakcijama s aldehidima, npr.

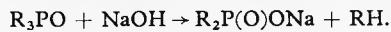


**Organske oksi- i tio-kiseline fosfora.** Organske oksikiseline fosfora spojevi su s općim formulama  $\text{RPO(OH)}_2$  (fosfonke kiseline),  $\text{RP(OH)}_2$  (fosfonaste kiseline),  $\text{R}_2\text{PO(OH)}$  (fosfinke kiseline) i  $\text{RPOH}$  (fosfinaste kiseline).

*Fosfinaste kiseline* sasvim su nepostojane zbog spontane pregradnje njihove skupine  $>\text{P}-\text{OH}$  u skupinu  $>\text{P}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{H}}}$ , pri čemu nastaju izomerni im fosfin-oksidi. Nešto postojaniji su njihovi derivati, npr. esteri, ali i oni su skloni sličnoj pregradnji.

*Fosfonaste kiseline* mogu se dobiti oksidacijom primarnih fosfina zrakom, ili hidrolizom dihalogenida fosfina. Alifatske fosfonaste kiseline obično su uljevitne tekućine, a aromatske kristalne tvari. Njihovi esteri dobivaju se iz dihalogenida fosfina i alkohola.

*Fosfinske kiseline* su pod običnim uvjetima kristalne tvari. Najjednostavnije se dobivaju cijepanjem tercijskih fosfin-oksida hidroksidima alkalija prema općoj jednadžbi



Esteri fosfinskih kiselina dobivaju se iz fosfinil-klorida i alkohola. Fosfinske su kiseline i njihovi esteri postojani.

*Fosfonske kiseline* izrazito su kristalne. Također se, kao i fosfonaste kiseline, mogu dobiti oksidacijom primarnih fosfina, a i fosfonastih kiselina jakim sredstvima za oksidaciju (npr.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , itd.). Esteri fosfonskih kiselina mogu se dobiti djelovanjem alkil-halogenida na trialkil-, ili na dialkil-fosfite. Fosfonske kiseline i njihovi esteri također su vrlo postojani spojevi.

Fosfinske i fosfonske kiseline i njihovi esteri ujedno su i tehnički najvažniji iz ove skupine spojeva. Upotrebljavaju se kao plastifikatori. Soli fosfonskih i fosfinskih kiselina i njihovih tio-derivata, posebno onih koje imaju duge lance, s teškim metalima, površinski su aktivne tvari za sustave koji ne sadrže vodu. Površinski su aktivne i soli fosfonskih i fosfinskih kiselina s organskim bazama; osim toga one su topljive u uljima. Ta dva njihova svojstva i njihova postojanost, te okolnost da ne stvaraju pepeo čine ove soli vrlo vrijednim dodacima mazivima. Dodavanje slobodnih fosfinskih i fosfonskih kiselina i njihovih estera i alifatskih amida mazivima također smanjuje trošenje pokretnih dijelova motora. Mnogi polimerni spojevi na bazi fosfonskih i fosfinskih kiselina također se upotrebljavaju kao plastifikatori i osim toga kao izmjenični iona, stabilizatori i sredstva za zaštitu od korozije.

*Organske tio-kiseline fosfora* jesu tiono-kiseline i tionolo-kiseline. *Tiono-kiseline* imaju formule analogne formulama organskih oksikiselina fosfora koje imaju kisik vezan dvostrukom vezom ne fosfor, samo što one u tom položaju namjesto kisikovog imaju atom sumpora, npr.  $R_2P(S)(OH)$ . *Tionilo-kiseline* također imaju formule analogne formulama organskih oksikiselina fosfora, samo što je u njima sumpor vezan na mjestu kisika koji je u oksikiselinama vezan jednostrukom vezom, npr.  $R_2P(O)(SH)$ .

Ž. Viličić

#### PROIZVODNJA I POTROŠNJA FOSFORA I NJEGOVIH SPOJEVA

**Svjetske rezerve sirovina za proizvodnju fosfora i njegovih spojeva.** Kao sirovine za proizvodnju fosfora i njegovih spojeva danas isključivo dolaze u obzir apatiti i fosforiti. Apatiti se u malim količinama nalaze u mnogim rudama magmatskog porijekla, ali se industrijski važna ležišta apatita rijetko sreću. Najveće takvo ležište na svijetu nalazi se u SSSR u Hibinskoj tundri, na poluotoku Kola, gdje se on nalazi u ogromnim količinama. Sloj rude tu je debeo i do 180 m. Fosforiti se nalaze u obliku kompaktnih slojeva (slojeviti fosforiti) i u obliku gruda (grudasti fosforiti). Slojeviti fosforiti su bogatiji. Sadrže vezanog fosfora, računatog kao  $P_2O_5$  (dalje sadržaj  $P_2O_5$ ), 26...36% i vezanih alkalnih metala, računatih kao  $R_2O$ , gdje je R simbol koji znači K ili Na, 2...3%. Grudasti fosforiti slabijeg su kvaliteta. Sadrže 12...29%  $P_2O_5$  i 5...15%  $R_2O$ . Podjela ruda fosfora na osnovi njihovog sadržaja  $P_2O_5$  prikazana je u tabl. 1.

Tablica 1  
PODJELA RUDA FOSFORA NA OSNOVI SADRŽAJA  $P_2O_5$

Ruda	Sadržaj $P_2O_5$ %
Bogati fosfati	> 28
Polubogate rude	25...26
Obične rude	23...24
Siromašne rude	21...22
Fosforiti	18...20
Silikatni fosfati	10...12
Fosfatizirani silikati	2...6

Sve rude fosfora sadrže manje ili veće količine štetnih primjesa, koje mogu biti uzrok različitim teškoćama u procesima proizvodnje spojeva fosfora. Tako, djelovanjem jakih kiselina na rude fosfora koje sadrže mnogo karbonata, pri raščinjanju, oslobada se mnogo  $CO_2$ , što stvara pjenu na površini reakcijske smjese. Taj problem postaje teži, ako su u rudi prisutne još i organske materije, jer one smanjuju napon površine i stabiliziraju pjenu. Osim toga njihovim raspadanjem nastaje koloidalni ugljik, koji proizvodi daje tamnu boju. Kloridi, ako su prisutni u većoj količini (npr. više od 0,1%), uzrok su ozbiljne korozije metalnih dijelova aparature koji dolaze u dodir s reakcijskom smjesom. Od fluorida nastaju otrovne i korozivne pare. Osim toga oni ponekad dospievaju i u otpadni gips čineći ga neupotrebljivim za dalju preradu (primjeru u gradevinarstvu, kao dodatak cementu itd.). Kationske štetne primjese fosfatnih ruda najčešće su Na, K, Al, Fe i Mg. Ti elementi stvaraju broj-

ne kompleksne spojeve, a ti mogu utjecati na nastajanje i uzrokovati formiranje vrlo sitnih kristala kalcijum-sulfata koji se vrlo teško talože, te povećanje viskoziteta luga. Svaka od tih pojava stvara brojne teškoće u proizvodnom procesu, naročito pri filtriranju i bistrenju fosforne kiseline. Pri amoniziranju fosforne kiseline postoji tendencija nastajanja netopljivih kompleksnih soli tih elemenata. Naročito su to soli aluminijuma i željeza. Sa gledišta efekta u primjeni sadržaj dušika i fosfora tih soli predstavlja zbog toga čisti gubitak.

Iz tih razloga, u industrijskoj praksi, za proizvodnju fosforne kiseline mokrim postupkom izravno se skoro isključivo upotrebljavaju samo fosfatne rude s ne manje od 27...28%  $P_2O_5$ . Međutim, kako je većina fosfatnih ruda lošijeg kvaliteta, a osim toga one obično sadrže i mnogo štetnih primjesa, obično se moraju pretvodno obogaćivati. To se čini na samom nalazištu, ako za to postoje potrebni uvjeti (npr. raspoloživo gorivo, voda); obuhvaća različite operacije, npr. drobljenje, pranje, kalciniranje, različite operacije separacije, naročito flotaciju. Rezultati dvaju tipičnih procesa obogaćivanja ruda fosfora prikazani su u tabl. 2.

Tablica 2  
SASTAVI FOSFORITA I APATITA U POSTOCIMA PRIJE I  
NAKON OBOGAĆIVANJA

Sastojak	Fosforit		Apatit	
	prije obogaćivanja	nakon obogaćivanja	prije obogaćivanja	nakon obogaćivanja
Voda	3,6	0,5	—	—
$P_2O_5$	24,6	34,6	18,0	39,5
$SO_4$	3,0	1,6		
$CO_2$	10,1	1,2		
$SiO_4$	3,8	2,2	23,1	2,04
$Fe_2O_3$	0,6	0,4	4,8	0,45
$Al_2O_3$	0,8	0,5	13,3	0,71
$CaO$	46,1	54,2	25,6	50,0
$MgO$	2,7	0,8	0,7	0,1
$Na_2O$	1,3	0,6	0,5	0,13
$K_2O$	0,2	trag	3,0	0,11
$TiO_2$	—	—	1,6	0,42
Cl	0,1	trag		
F	1,7	4,0	1,12	3,0
Org. mat.	1,3	—		
Ukupno*	99,9	100,6	91,72	96,46

\* Razlike od 100%: neodređeno, gubici i razlike nastale računajući sa spojevima halogena kao da se radi o spojevima kisika

Zbog velikog značenja fosfora za opstanak života na zemlji (više od 4/5 svjetske potrošnje fosfora koristi se za proizvodnju umjetnih gnojiva, koja predstavljaju jedan od bitnih faktora proizvodnje hrane) i zbog dostignutog visokog nivoa njegove potrošnje, vrlo je važno pitanje kolike su rezerve njegovih ruda. Raspoloživi podaci o svjetskim rezervama sirovih fosfata prilično se razlikuju. Prema procjenama iz 1970. U. S. Bureau of Mines, jedne od najkompetentnijih rudarskih ustanova u svijetu, svjetske rezerve fosfora bile bi  $\sim 45,4$  Gt  $P_2O_5$  (v. Fluor, str. 523). Neke druge procjene znatno odstupaju od toga. Do tih razlika dolazi iz nekoliko razloga. Veliki dijelovi površine Zemlje još nisu potpuno istraženi. Osim toga, kao poznate i potencijalne rezerve u navedenoj procjeni ocijenjena su vjerojatno samo nalazišta rude s više od 17, 18%  $P_2O_5$ , jer se to u uvjetima cijena do 1973 smatrao minimumom koji još omogućava rentabilnu eksploataciju. Međutim, današnje cijene sirovih fosfata omogućuju rentabilnu eksploataciju ruda i s daleko nižim sadržajem  $P_2O_5$ , a to mnogostruko povećava potencijalne rezerve.

Prema nekim novijim procjenama rezerve fosfora samo u USA iznose više od 350 Gt ( $\sim 105$  Gt  $P_2O_5$ ), što bi uz sadašnju potrošnju bilo dovoljno za blizu 3000 godina za cijeli svijet, a ukupne svjetske zalihe  $\sim 1100$  Gt komercijalne rude s ukupnim sadržajem  $P_2O_5$   $\sim 325$  Gt.

Podaci o proizvodnji i izvozu ruda fosfora najvećih svjetskih zemalja proizvodača tih sirovina (zemalja s dostignutom godiš-

njom proizvodnjom  $\sim 1$  Mt rude) navedeni su u tabl. 3. Izuzevši Kinu ove zemlje ujedno su i najveći izvoznici sirovih fosfata. Udjel zemalja navedenih u tabl. 3 u svjetskoj je proizvodnji sirovih fosfata skoro 0,9, a prve 3 od njih (USA, SSSR i Maroko) skoro 0,75. Međutim, dok prve dvije od tih zemalja prerađuju najveći dio rude u vlastitim tvornicama (USA 69%, SSSR 71%), ni jedna od ostalih ne posjeduje znatnije vlastite kapacitete za preradu, nego skoro sve izvoze cijelokupnu svoju proizvodnju. U posljednje vrijeme neke od ovih zemalja (Maroko, Tunis) s uspjehom ostvaruju program izgradnje vlastitih kapacita za proizvodnju visokokoncentriranih poluproizvoda (fosforne i sumporne kiseline, amonijum-fosfata) transport kojih do mjesta krajnje prerade je jeftiniji nego transport sirovih fosfata.

Tablica 3  
PROIZVODNJA I IZVOZ FOSFORNIH RUDA NAJVEĆIH  
NIJHOVIH PROIZVODAČA U kt

Zemlja	1970		1972		1974	
	Proizvodnja	Izvoz	Proizvodnja	Izvoz	Proizvodnja	Izvoz
USA	34 100	10 600	37 050	12 600	41 500	12 900
SSSR	18 000	5 940	19 750	6 330	22 500	6 520
Maroko	11 400	11 300	14 500	13 500	19 300	18 700
Biv. Šp. Sah.	—	—	75	75	2 390	2 200
Tunis	3 000	2 100	3 390	2 300	3 900	2 400
Senegal	1 100	1 050	1 420	1 550	1 700	1 800
Togo	1 500	1 500	1 930	1 850	2 550	2 600
Jordan	900	660	700	950	1 600	1 450
Kina	1 700	—	2 600	—	3 000	—
Sjев. Vijet.	450	250	300	130	1 200	900
Ukupno	72 150	33 400	81 715	39 345	99 640	49 470
Ostali	7 850	7 515			12 900	
Sveukupno	80 000		89 230		112 540	

U Jugoslaviji fosfati se pojavljuju na više mjesta. Prema dosadašnjim istraživanjima od nekog značenja može biti jedino nalazište u Lismu (blizu Bosiljgrada) otvoreno 1959. Ukupne jugoslavenske rezerve utvrđene do 1966 iznose  $\sim 38,2$  Mt rude s prosječnim sadržajem  $\sim 11,8\%$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Svježije prospekcije pokazale su da se u Jugoslaviji mogu očekivati još veće rezerve fosfora sličnog kvaliteta. Ispitivanja su pokazala da je moguće ekonomično proizvesti koncentrate s približno 30...35 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Svjetska proizvodnja i potrošnja fosfora i njegovih spojeva.** Fosfor i njegovi spojevi imaju veliko značenje za industriju i poljoprivredu. U industriji služe za dobivanje niza važnih proizvoda (v. dalje). Poljoprivreda je najveći potrošač soli fosforne kiseline. One se tu troše kao umjetna gnojiva i kao dodatak stočnoj hrani (dikalcijski-fosfat). Od ukupne svjetske proizvodnje fosfora za ove svrhe troši se približno 85...90 %. Slični odnosi u potrošnji fosfora i njegovih spojeva vladaju i u Jugoslaviji. Podaci o ukupnoj svjetskoj potrošnji fosfora i svjetskoj potrošnji fosfora za umjetna gnojiva, iskazani kao toj potrošnji ekvivalentne količine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, prikazani su u tabl. 4.

Tablica 4

UKUPNA POTROŠNJA FOSFORA I POTROŠNJA FOSFORA  
ZA UMJETNA GNOJIVA U SVIJETU (kt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) U RAZDOBLJU  
1945—1975

Godina	Umjetna gnojiva	Ukupno
1945/46	3 370	3 700
1950/51	6 200	6 950
1955/56	7 980	9 100
1960/61	9 970	11 450
1965/66	14 900	17 100
1970/71	22 000	25 300
1971/72	23 500	26 700
1972/73	24 200	27 800
1973/74	25 570	29 500
1974/75	24 300	27 300

Do 1974 potrošnja fosfora konstantno je rasla. Te godine porast potrošnje fosfora usporen se, a 1975 ona je opala. Razlozi tome bili su ogromno povećanje cijena sirovih fosfata (od polovine 1973 do kraja 1974 cijene sirovih fosfata upotrebljene su) i istovremeni porast cijena brodskog prijevoza, energije itd., što je neminovno moralo utjecati na porast cijena i smanjenje potrošnje fosfora, naročito u poljoprivredi.

Fosfor i njegovi spojevi proizvode se u blizu 50 zemalja. Međutim, više od 20 % ukupne svjetske proizvodnje fosfora i njegovih spojeva koncentrirano je u svega nekoliko, uglavnom industrijski razvijenih zemalja. One ujedno troše blizu 90 % te proizvodnje. Proizvodnja i potrošnja fosfora i njegovih spojeva u zemljama (proizvodačima i potrošačima) iskazane u kt ekvivalentnih im količina P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prikazane su u tabl. 5.

Tablica 5  
PROIZVODNJA I POTROŠNJA FOSFORA I NJEGOVIH SPOJEVA  
ZEMALJA PROIZVODAČA (kt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 1974/75

Zemlja	Proizvodnja	Potrošnja
Zapadna Evropa	Belgija i Luxemburg	990
	Francuska	1 850
	S. R. Njemačka	1 100
	Italija	530
	Španija	600
	Vel. Britanija	500
	Ostali	1 810
Ukupno		7 380
Istočna Evropa	DR Njemačka	460
	Poljska	970
	SSSR	5 400
	Ostali	1 520
	Ukupno	8 350
Sjeverna Amerika	USA	6 990
	Kanada	860
	Ukupno	7 850
Centralna i Južna Amerika		1 100
Afrika		1 050
Azija	NR Kina	1 300
	Japan	900
	Ostali	900
	Ukupno	3 100
Oceanija	Australija	800
	Novi Zeland	430
	Ukupno	1 230
Svijet, ukupno		30 060
		26 710

**Proizvodnja i potrošnja spojeva fosfora u Jugoslaviji.** Industrija spojeva fosfora ima u Jugoslaviji dugu tradiciju. Postoji nekoliko tvornica za proizvodnju spojeva fosfora, uglavnom umjetnih gnojiva (superfosfata, trostrukog superfosfata, kompleksnih gnojiva, fosforne kiseline, polifosfata, dikalcijski-fosfata itd.).

Jedna od tih tvornica, Tovarna kemičnih izdelkov u Hrasniku osnovana je već 1876. Tovarna Zorka u Subotici izgrađena je 1906. Iste godine izgradilo

Tablica 6  
PROIZVODNJA I POTROŠNJA SPOJEVA FOSFORA U  
JUGOSLAVIJI (kt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 1939—1974

Godina	Proizvodnja	Potrošnja u industriji i poljoprivredi
1939	4,7	4,9
1946	8,9	8,9
1950	6,6	6,6
1955	28,0	36,2
1960	42,0	71,3
1965	140,0	158,6
1971	175,0	193,0
1972	257,0	223,0
1973	247,0	212,0
1974	257,0	184,0

je d. d. Danica iz Zagreba tvornicu sumporne kiseline i superfosfata u Koprivnici. Kemija industrija Zorka u Šapcu izgrađena je 1938 i kasnije je proširena. Nakon drugoga svjetskog rata izgrađene su još tvornice superfosfata u Prahou (1961) i u Kosovskoj Mitrovici (1961) i tvornica petrokemijskih proizvoda u Kutini (1968; v. Dušik, TE 3, str. 490).

Temeljni proizvod jugoslavenskih tvornica spojeva fosfora, izuzevši tvornicu u Kutini, jest fosforna kiselina dobivena mokrim postupkom s pomoću sumporne kiseline. U tvornici u Kutini fosforna kiselina dobiva se također mokrim postupkom, samo što se tu fosfati raščinjavaju dušičnom kiselinom. Proizvodnja i potrošnja spojeva fosfora u Jugoslaviji od 1939 do 1974 iskazane u kategorijama im količina  $P_2O_5$  prikazane su u tabl. 6.

Do 1965 jugoslavenska proizvodnja spojeva fosfora nije mogla podmiriti potrošnju. Međutim, izgradnjom novih i proširenjem tvornica koje se bave proizvodnjom spojeva fosfora u novije vrijeme ne samo što je omogućena proizvodnja koja zadovoljava domaću potrošnju spojeva fosfora nego i izvoz znatnih količina tih proizvoda (uglavnom umjetnih gnojiva). Zasad se uvoze svi sirovi fosfati potrebni ovoj industriji.

H. Hadžović

LIT.: J. R. van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, New York 1961. — Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, *Phosphor*, Weinheim/Bergstr. 1964. — S. Panet, M. Becke-Goehring, *Sixths- und achtgliediger Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff Chemie*, Berlin, Heidelberg, New York 1969.

H. Hadžović Ž. Viličić

**FOTOELASTICIMETRIJA**, eksperimentalna metoda za određivanje naprezanja i deformacija u tehničkim konstrukcijama, osnovana na činjenici da mnogi prozirni materijali u napregnutom stanju postaju optički dvolomni. Ispitivanje se vrše na prozirnom modelu od prikladnog materijala, pri čemu se model promatra u polariziranom svjetlu. Fotoelasticimetrija ima prema ostalim metodama eksperimentalne analize naprezanja prednost što daje na pregledan način sliku o stanju naprezanja u promatranom modelu. Prvobitno se metoda odnosila samo na ispitivanje u elastičnom području (odakle joj potječe i ime), a u novije vrijeme proširena je upotreba metode na plastična, viskoelastična i tekuća stanja, pa su stvoreni nazivi *fotoplastometrija* i *fotoviskoelasticimetrija*. Često se uz riječ fotoelasticimetrija vezuje i primjena holografije i interferometrije na analizu naprezanja i deformacija. Danas se uvodi sve više za spomenute metode zajednički naziv *optička tenzometrija* ili *fototenzometrija*.

Optički efekt na kojem se zasniva fotoelasticimetrija prvi je opazio Brewster (1816) promatrajući staklo. Sredinom prošlog stoljeća postavljen je optički zakon ovog efekta (Maxwell, Wertheim), a početkom ovog stoljeća ukazao je Mesmager na mogućnost primjene efekta na rješavanje tehničkih problema. Prvo značajno djelo o fotoelasticimetriji objavili su 1931 Coker i Filon pod nazivom: *A treatise on photoelasticity* na 720 stranica, a slijede ih svojim radovima Föppl, Messmer, Frocht i dr. Primjena fotoelasticimetrije naglo se širi, a naročito je poslijepodne drugoga svjetskog rata dobita jak poticaj kad su se pojavili novi prozirni materijali (epoksiidne smole, poliesteri) pogodni za fotoelasticimetrijska ispitivanja. Danas se fotoelasticimetrija široko primjenjuje u eksperimentalnoj analizi naprezanja i deformacija, te se uredaji za provedbu fotoelasticimetrijskih ispitivanja nalaze u svakom bolje opremljenom mehaničkom laboratoriju.

**Polarizacija i dvolomnost.** Pojave u fotoelasticimetriji mogu se objasniti valnom teorijom svjetla. Prema toj teoriji vidljivo svjetlo predstavlja zračenje sastavljeno od transverzalnih elektromagnetskih valova duljine vala od 390 do 770 nm. Dnevno (tzv. bijelo) svjetlo sadrži valove različitih valnih duljina, a monokromatsko svjetlo valove samo jedne odredene valne duljine. Radi

objašnjavanja pojava u fotoelasticimetriji prikladno je svjetlo prikazati pomoću vektora svjetla. Taj vektor prikazuje, za određeno mjesto na zraci svjetla i za određeni trenutak, elongaciju elektromagnetskog vala i smjer titranja zrake u ravnini okomitoj na smjer njezinog raspršivanja. Ako je vektor svjetla orijentiran na nepredvidljiv, slučajan način, kako je prikazano na sl. 1a, svjetlo je nepolarizirano; ako je orijentiran na određen, predvidljiv način, svjetlo je polarizirano. Ako su vektori svjetla u svim točkama zrake orijentirani jednak, tj. ako leže u jednoj ravnini koja sadrži i smjer raspršivanja zrake (sl. 1b), svjetlo je *linearno ili ravninski polarizirano*; ako su vrhovi vektori koji prikazuju amplitudu vala uzduž zrake orijentirani tako da leže na kružnoj zavojnici oko smjera raspršivanja vala (tj. ako projekcije tih vrhova na ravninu okomitu na smjer raspršivanja leže na kružnici), svjetlo je *kružno polarizirano* (sl. 1c); ako projekcija amplitude vektora opisuje umjesto kružnice elipsu, svjetlo je *eliptički polarizirano*. Vektor svjetla može se smatrati identičnim s električnim vektorom elektromagnetskog vala svjetla. Električni vektor (vektor svjetla) i magnetski vektor elektromagnetskog vala jedan su na drugome okomiti i leže u dvije među sobom okomite ravnine. Ravnina koja sadrži električni vektor linearно polariziranog svjetla (vektor svjetla) naziva se *ravninom polarizacije* (ravninom titranja).

U staroj literaturi, a ponekad i u novijoj, ravninom polarizacije naziva se ravnina koja sadrži magnetski vektor linearno polariziranog svjetla, dakle ravnina okomita na ravninu titranja.

Neki materijali imaju svojstvo da se u njima vektor svjetla rastavlja u dvije među sobom okomite komponente. Drugim riječima, zraka polariziranog ili nepolariziranog svjetla koja prodre u takav materijal raspada se na dvije linearne polarizirane zrake kojima su ravnine titranja okomite jedna na drugoj. Brzine raspršivanja valova tako dobivenih dviju zraka svjetla različite su, te se one, općenito, lome pod različitim kutovima (odatle toj pojavu naziv *dvolom*) i među njima nastaje u toku udaljavanja od točke upada zrake sve veća razlika u fazi. Smjer u kojem titra zraka manje brzine naziva se *sporom osi*, a smjer u kojemu titra zraka veće brzine *brzom osi*. (Jedan od tih smjerova identičan je sa smjerom optičke osi dvolomnog materijala.) Ploča od dvolomnog materijala koja ima takvu debljinu da se dvije komponente zrake na izlazu iz nje u fazi razlikuju za četvrtinku valne duljine, tzv. *četvrtvalna ploča*, ima svojstvo da linearne polarizirane svjetle pretvara u kružno polarizirano. Svaka četvrtvalna ploča konstruirana je za svjetlo određene valne duljine, te se ne može upotrijebiti za svjetlo druge valne duljine.

Izotropni materijali pogodni za izradu modela u fotoelasticimetriji (*fotoelastični materijali*) postaju dvolomni kad se podvrgnu opterećenju, i to tako da jedan od smjerova glavnih naprezanja  $\sigma_1$  i  $\sigma_2$  ravninski napregnuto modela postaje brza, a drugi spora os. Relativno zaostajanje (fazna razlika) jedne komponente svjetla za drugom nakon prolaza kroz napregnuto fotoelastičnu ploču proporcionalno je razlici glavnih naprezanja i debljini ploče:

$$R = C(\sigma_1 - \sigma_2) h,$$

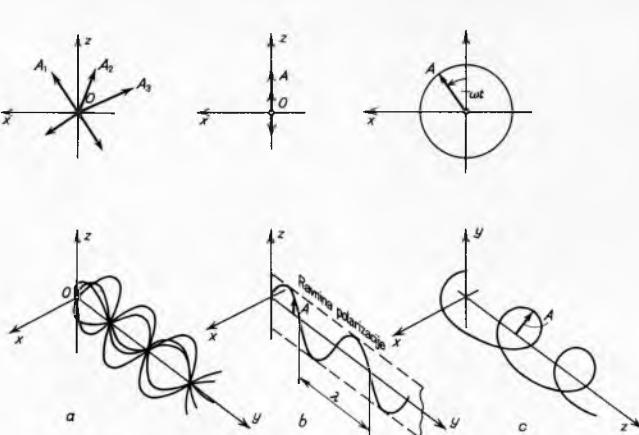
gdje je  $C$  tzv. *optička konstanta naprezanja* a  $h$  debljina ploče.

Fotoelasticimetrija se u početku razvijala kao metoda analize naprezanja ravninskih modela u kojima je pretpostavljeno ravninsko napregnuto stanje (dva glavna naprezanja leže u ravnini modela, a treće, okomito na njih, isčezava). Kasnije su razvadene metode ispitivanja prostornih modela. Te se metode svode na ispitivanje pojedinih slojeva prostornog modela, koji se mogu analizirati na sličan način kao i ravninski modeli. Prema tome uobičajilo se fotoelasticimetriju dijeliti na *ravninsku* i *prostornu*.

#### RAVNINSKA FOTOELASTICIMETRIJA

##### Dobivanje polariziranog svjetla i vrste polariskopâ.

Ravninski polarizirano svjetlo može se dobiti na više načina: pomoću refleksije na staklenim pločama, pomoću specijalnih prizmi izrađenih od kalcita (Nicolove prizme, Ahrensove prizme, itd.) i pomoću polaroidnih filtera. Refleksija na staklenim pločama u fotoelasticimetriji se praktički više ne upotrebljava. Prizme od kalcita daju vrlo kvalitetno polarizirano svjetlo, ali se mogu izraditi samo s malim dimenzijama, pa daju male snopove polariziranog svjetla. Ako se žele ispitivati modeli većih dimenzija, uz ove prizme treba primijeniti komplikirani sistem leća. Polariskop s ovakvim sistemom leća prikazan je na slici 2. Takvi polariskopi su skupi pa se danas rjeđe upotrebljavaju. Većina polariskopâ koristi se za proizvodnju polariziranog svjetla polaroidnim filterima.



Sl. 1. Polarizacija svjetla. a) Nepolarizirano svjetlo, b) linearno polarizirano svjetlo, c) kružno polarizirano svjetlo