

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej U.M.C.S. w Lublinie, Wydż. Mat.-Fiz.-Chem.
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI — Jerzy GRYCHOWSKI

Hydroliza niektórych fosforanów trudnorozpuszczalnych

**Гидролиз некоторых труднорастворимых
фосфатов**

**Über die Hydrolyse von einigen schwerlöslichen
Phosphaten**

Cameron i Hurst (1) badając rozpuszczalność AlPO_4 , FePO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wykazali, że gdy na niezmienną ilość któregoś z tych fosforanów działamy wzrastającymi ilościami wody, to stężenie otrzymanych roztworów maleje, natomiast część rozpuszczonego H_3PO_4 przeliczono na masę użytego fosforanu wzrasta. Tą dziwną zależność możemy wytłumaczyć tym, że fosforany trójpodstawne ulegają hydrolizie, a nie normalnemu procesowi rozpuszczania. Hydroliza jako proces endotermiczny zachodzi lepiej w temperaturach wyższych i istotnie, jak udowodniły badania Rindells'a (2) „rozpuszczalność“ fosforanów wzrasta wraz z temperaturą. Trójpodstawne fosforany otrzymane na drodze preparatywnej, często odbiegają od stosunku stechiometrycznego $3 \text{ Me}^{+n} : n (\text{PO}_4)^{-3}$ wykazują bowiem albo domieszki o charakterze apatytowym czy to hydroksyloapatytowym, względnie domieszkę fosforanu drugorzędowego. Stąd też dwa różne preparaty pozornie takiego samego fosforanu będą wykazywać różną rozpuszczalność. Cameron i Seidell (3) udowodnili to na przykładzie rozpuszczalności dwóch fosforanów wapnia, z których jeden miał skład:

- a) 85,07% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 0,14% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 14,69% H_2O , a drugi,
- b) 87,22% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 2,83% H_3PO_4 , 9,98% H_2O .

W tych samych warunkach rozpuszczalność fosforanu a wynosiła 0,068 g PO_4/l wody, fosforanu b — 0,109 g PO_4/l wody.

Jak zdołaliśmy się przekonać na podstawie dostępnej nam literatury chemicznej prace nad roztwarzaniem fosforanów w wodzie były prowadzone w kierunku badania raczej rozpuszczalności a nie hydrolizy (?).

Celem naszej pracy było przekonanie się jak dalece zachodzi hydroliza trójpodstawnych fosforanów metalicznych w warunkach takich, jakie stwarza aparat ekstrakcyjny Soxhleta i czy ona doprowadzi do całkowitego przekształcenia się danego fosforanu w wodorotlenek, czy też do powstania zasadowego fosforanu o progowym, zdefiniowanym ściśle składzie. Wiadomą jest bowiem rzeczą, że usunięcie produktów w reakcji odwracalnej czyni ją pseudo-nieodwracalną. Badania nasze ograniczyliśmy do następujących fosforanów: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, sporządzając je w następujący sposób:

AlPO_4 : preparowany był według przepisu Wrangla i Kocha (4). 15 g siarczanu glinu $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ reinst, Merck, Darmstadt) rozpuszczono w wodzie, dodano octanu sodu p. a. Dave, Gliwice i mieszając wkraplano rozcieńczony roztwór Na_2HPO_4 Merck, Darmstadt p. a. Po 24 godzinnym staniu, bezkształtny fosforan glinu został przemyty przez dekantację. Dekantację powtarzano, aż do zaniku jonów SO_4 ”.

FePO_4 : użyto preparatu Mercka, Darmstadt, purissimum.

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$: otrzymano według przepisu Steinschneider'a (5).

Do roztworu K_2HPO_4 (Merck, Darmstadt, p. a.) dodano w nadmiarze roztworu CuSO_4 (Dave, Gliwice ch. cz.).

Powstaje bezkształtny osad $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$: otrzymano według przepisu podanego w dziele Gmelina (6). Do roztworu CoCl_2 (Merck, Darmstadt, rein) dodano Na_3PO_4 (Dave, Gliwice, ch. cz.).

$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: otrzymano według przepisu Rammelsberga (7) przez zmieszanie roztworu NiSO_4 (Dave, Gliwice, ch. cz.), z roztworem Na_2HPO_4 Merck, Darmstadt p. a.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: otrzymano według przepisu Wrangla i Kocha (8) do 17 g chlorku wapnia ($\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Merck, Darmstadt rein) rozpuszczonego w małej ilości wody dodano stężonego roztworu również 17 g Na_2HPO_4 (Merck, Darmstadt p. a.) i amoniaku aż do reakcji

silnie alkalicznej. Roztwór rozcieńczono do podwójnej objętości wodą destylowaną a po 12 godzinach przemyto osad około 20 razy przez dekantację i odsączono.

$Ba_3(PO_4)_2$: otrzymano według przepisu M. Traubego (9). H_3PO_4 (Dave, Gliwice ch. cz.) nasycono węglanem baru (Merck, Darmstadt, rein). Powstały osad fosforanu baru odsączono i przemyto.

$Zn_3(PO_4)_2$: otrzymano według przepisu E. Mitscherlicha (10). Do siarczanu cynku (Schering Kahlbaum, rein) rozpuszczono w małej ilości wody dodano Na_2HPO_4 (Merck, Darmstadt p. a.). Po zdekantowaniu roztworu znad osadu, osad odsączono przemywając wodą destylowaną aż do zaniku jonów SO_4^{2-} .

$Pb_3(PO_4)_2$: otrzymano według metody analitycznej Hubickiego—Rysia (11). Do roztworu stężonego azotanu ołowiu $Pb(NO_3)_2$ (Merck, Darmstadt, reinst) dodano $(NH_4)_2HPO_4$ (Merck, Darmstadt p. a.) i amoniaku.

Suszone przez 4 godziny w temperaturze 130° fosforany sporządzone według wyżej podanych przepisów ucierano w moździerzu porcelanowym na drobny pył i oznaczano w nich metodą molibdenianową % P_2O_5 (tabl. 1 kolumna a). Następnie odważono po 1 g odpowiedniego fosforanu i wytrząsano w temperaturze pokojowej z 150 ml wody destylowanej. Po 3 godzinach wytrząsania fosforany odsączano, a w przesączu oznaczano % P_2O_5 w odniesieniu do zawartości P_2O_5 w 1 g użytego fosforanu. Średnie wyniki otrzymane w tej serii oznaczeń podaje kolumna b tabelicy 1.

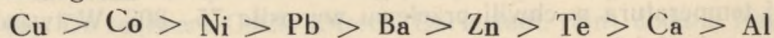
Z kolei przystąpiono do pomiarów zasadniczych będących celem niniejszej pracy, a mianowicie do badania rozkładu hydrolitycznego tych fosforanów na drodze ekstrakcji. Do ekstrakcji użyto aparatu Soxhleta, którego komora ekstrakcyjna posiadała objętość ca 150 cm^3 i w czasie pracy napełniała się po 16 minutach skraplającą się wodą, której temperatura w chwili przelewu wynosiła $75\text{--}80^\circ$. W twardym sączku o kształcie specjalnym stosowanym do aparatów Soxhleta umieszczano 1 g sproszkowanego fosforanu poddając go w 3-godzinnej ekstrakcji. Po upływie tego czasu zawartość kolby zbiorczej oraz przesącz z suspensji znajdującej się w sączku komory ekstrakcyjnej przelewano do kolb miarowych, dopełniając wodą do 500 cm^3 . P_2O_5 oznaczono w kilku równoległych próbkach wagowo metodą molibdenianową. Wyniki oznaczeń przeliczone na % P_2O_5 znajdujący się w wyciągu w odniesieniu do zawartości P_2O_5 w użytym fosforanie podane są w tabeli 1 kolumna c.

Tablica 1.

Preparat	a % P ₂ O ₅ w preparacie	b % P ₂ O ₅ 1g/15oml H ₂ O	c % P ₂ O ₅ w wyciągu
AlPO ₄	58,20	1,62	2,30
FePO ₄	47,06	1,08	2,96
Cu ₃ (PO ₄) ₂	37,28	4,16	16,84
Co ₃ (PO ₄) ₂	38,70	10,55	16,40
Ni ₃ (PO ₄) ₂	38,76	4,01	14,38
Ca ₃ (PO ₄) ₂	45,76	2,52	2,74
Ba ₃ (PO ₄) ₂	23,58	4,71	5,98
Zn ₃ (PO ₄) ₂	36,78	2,75	4,51
Pb ₃ (PO ₄) ₂	17,49	1,97	8,97

Należy podkreślić, że wyciągi były zupełnie klarowne, a ilości P₂O₅ w nich przekraczały ilości określone iloczynami rozpuszczalności tych fosforanów. Duże różnice pomiędzy wartościami kolumn b i c w tablicy 1 wskazują jednoznacznie, że w wypadku roztwarzania się fosforanów trójpodstawnych mamy do czynienia w pierwszym rzędzie z ich hydrolizą. Najłatwiej z użytych fosforanów hydrolizował Cu₃(PO₄)₂. Najtrudniej natomiast w zastosowanych warunkach AlPO₄, co poniekąd jest dziwnym ze względu na to, że należałoby się spodziewać, że właśnie AlPO₄ jako sól zawierająca trójwartościowy kation łatwo będzie hydrolizować.

Zdolność do hydrolizy użytych fosforanów da się oddać następujący szeregami:



By przekonać się o tym, czy w miarę przedłużania czasu ekstrakcji może dojść do całkowitej hydrolizy fosforanów, czy też hydroliza doprowadzi do powstania zasadowych fosforanów o zdefiniowanym składzie, przeprowadzono z AlPO₄ oraz FePO₄ dalsze próby. Mianowicie 1,6745 g AlPO₄ o zawartości 0,9742 g P₂O₅ poddano w aparacie Soxhleta 96-godzinnej ekstrakcji hydrolitycznej oznaczając co 12 godzin w otrzymanym wyciągu ilość gramów P₂O₅. Wyniki doświadczeń podane w tabelce 2.

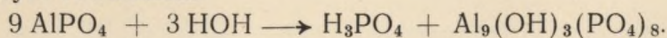
Tabela 2.

Czas w godz.	Zawartość P ₂ O ₅ z wyciągu
12	0,0801
24	0,0127
36	0,0065
48	0,0031
60	0,0011
72	0,0001
84	0,0000
96	0,0000
R a z e m 0,1036	

Tabela 3.

Czas w godz.	Ilość g P ₂ O ₅ w wyciągu
12	0,0591
24	0,0175
36	0,0044
48	0,0020
60	0,0007
72	0,0003
84	0,0000
96	0,0000
R a z e m 0,0840	

0,1036 g P₂O₅ w odniesieniu do ilości 0,9742 g daje 10,63%. Czyli proces hydrolityczny jaki miał miejsce dałby się w przybliżeniu oddać następującym równaniem:

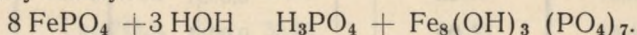


Jednak fakt, że główną porcję P₂O₅ otrzymano w ekstrakcji 12-godzinnej wskazywałyby jednak na to, że mamy tu do czynienia z hy-

drolizą powierzchniową i że nie sięga ona w głąb hydrolizowanego fosforanu.

Podobne wyniki uzyskano przy 96-godzinnej ekstrakcji FePO_4 . Użyto 1,4125 g FePO_4 o zawartości 0,6527 g P_2O_5 . Tabelka 3 podaje wyniki oznaczeń P_2O_5 w wyciągach analizowanych co 12 godzin.

Ze względu, że zhydrolizowana próbka FePO_4 zawierała 0,6527 g P_2O_5 przeszło od wyciągów 12,87% P_2O_5 . Wynik ten odpowiadałby następującej reakcji:



Jednak i tu mamy do czynienia z hydrolizą powierzchniową.

Otrzymane wyniki podkreślają jeszcze bardziej niż wyniki poprzednich badaczy w tej dziedzinie mn. Camerona—Hursta i Seidella (1, 3), Wrangla i Kocha (12), że rozpuszczaniu się fosforanów w wodzie towarzyszy w wybitnym stopniu hydroliza, która raczej nie prowadzi do powstania fosforanów zasadowych.

L I T E R A T U R A

1. Cameron—Hurst — J. Am. Soc. 26, 885, 1904.
 2. Rindells — Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate. Helsingfors, 1899.
 3. Cameron—Seidell — J. Am. Soc. 26, 1450, 1904.
 4. Wrangel—Koch — Landw. Jahr. 63, 682, 1926.
 5. Steinscheider I. — Über die Phosphate des Kupfers. Halle, 1890.
 6. Gmelin—Kraut — Hand. der anorg. Chemie V, 1, 270.
 7. Rommelsberg — Pogg. Annalen 68, 383, 1846.
 8. Wrangel—Koch — Landw. Jahrbuch 63, 682, 1926.
 9. Traube — Ber. 24, 1765, 1891.
 10. Mitscherlich E. — Am. Chim. Phys. (2) 19, 350. 1821.
 11. Hubicki—Ryś — Annales UMCS. Sec. AA. II, 55, 1947.
-

РЕЗЮМЕ

Для доказательства влияния гидролиза при растворении труднорастворимых фосфатов сделано следующие определения:

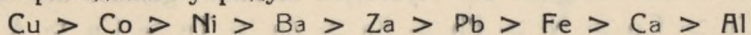
а) Навески в 1 г трехзамещенных ортофосфатов Ca, Ba, Zn, Ni, Co, Cu, Al, Fe, Pb в 150 мл воды вставивались через три часа (темп. 20°C).

Полученный % P_2O_5 в промывных водах относительно содержанию P_2O_5 в 1 г данного фосфата представляет табл. 1, б.

б) Навески в 1 г с тех же фосфатов подвергались экстракции в течение трех часов в аппарате Soxhleta. Определен из экстракта % P_2O_5 по отношению к содержанию P_2O_5 в 1 г данного фосфата (табл. 1, с)

Сравнивая полученные результаты серии определений а и б авторы доказали, что растворимость трехзамещенных ортофосфатов неправильна—вызвана гидролизом.

Из полученных результатов видно что способность трехзамещенных фосфатов металлов к гидролизу изменяется согласно ниже приведенному ряду:



Проведенная экстракция $AlPO_4$ и $FePO_4$ через девять часов в аппарате Soxhleta выказала, что гидролитический распад фосфатов происходит преимущественно на поверхности данного фосфата и ведет к образованию основных фосфатов неопределенного состава.

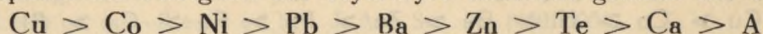
ZUSAMMENFASSUNG

Um in dieser Arbeit zu zeigen wie gross der Einfluss der Hydrolyse auf die Löslichkeit ist wurden folgende Bestimmungen durchgeführt.

a) Je 1 g der tertiären Orthophosphate von Ca, Co, Cu, Ba, Pb, Zn, Fe, Ni, Al, wurde 3 Stunden lang mit 150 ml Wasser (Temp. etwa 20°) geschüttelt und im Filtrat der Prozentsatz von P_2O_5 im Verhältnis zum gesamteten in einem Gramm des betreffenden Phosphates enthaltenen P_2O_5 bestimmt (Tab. 1 b).

b) Je ein Gramm dieser Phosphate wurde einer dreistündigen Extraktion in dem Soxhletschen Apparat unterworfen und im Auszug der Prozentsatz von P_2O_5 im Verhältnis zum gesamteten in 1 g des betreffenden Phosphat enthaltenen P_2O_5 bestimmt (Tab. 1 c).

Durch Vergleich der in der Serie a und der Serie b erhaltenen Ergebnisse zeigen die Verfasser, dass die Löslichkeit der tertiären Orthophosphate infolge weitgehender Hydrolyse anormal ist. Auf Grund der erhaltenen Resultate ergibt sich, dass bei den tertiären Phosphate die Fähigkeit zur Hydrolyse abnimmt gemäss der Reihe:



Eine 96-stündige Extraktion von $AlPO_4$ und $FePO_4$ in dem Soxhletschen Apparat ergab, dass der hydrolytische Zerfall der Phosphate wohl in der Hauptsache an der Oberfläche des Phosphats stattfindet und vermutlich nicht zur Entstehung basischer Phosphate von definierter Zusammensetzung führt.

