

Włodzimierz HUBICKI — Jan MAZUREK

Mechanizm strącania fosforanu glinu.

On the mechanism of precipitation of aluminium phosphate.

Jedną z pośród wielu metod ilościowego oznaczania glinu jest metoda oznaczania go jako fosforan. Z licznych powodów metodzie tej należy przypisać duże znaczenie: po pierwsze przy zastosowaniu tej metody uzyskuje się osad krystaliczny, co w porównaniu z metodą amoniakalną, czy też azotynową daje wyniki dokładniejsze i sprawia mniej kłopotu z przemywaniem osadu. Po drugie strącanie glinu jako fosforan ma wielkie zalety przy oznaczaniu glinu w stalach i krzemianach, tą metodą bowiem można glin oznaczyć dokładnie bez poprzedniego usunięcia żelaza, a tylko przez redukcję tegoż przy pomocy $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Skład wytrąconego fosforanu jest wybitnie zależny od wartości pH i od ilości odczynnika strącającego. Miller¹⁾ na podstawie swoich badań doszedł do przekonania, że osad fosforanu glinu wtedy odpowiada stechiometrycznemu wzorowi AlPO_4 , kiedy glin będziemy strącać z roztworów których pH nie przekracza wartości 4,5. Przy strącaniu fosforanu z roztworów mniej kwaśnych tworzą się zasadowe fosforany glinu, a przy pH powyżej 7,5 zaczynają się tworzyć gliniany. Przy pH większym od 8,5 osad jest wolny zupełnie od fosforu, natomiast przy pH większym od 10 osad rozpuszcza się. Travers i Perron²⁾ podają, że przy zastosowaniu równoważnej ilości Na_2HPO_4 w stosunku do strącanego glinu tworzy się osad odpowiadający swym składem dokładnie wzorowi AlPO_4 , natomiast przy użyciu dwukrotnie większej ilości fosforanu dwusodowego tworzy się osad odpowiadający swym składem związkowi $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$. Do innych wniosków dochodzą na podstawie dokonanych analiz Wrangel i Koch³⁾ twierdząc, że tak otrzymane fosforany są częściowo zhydrolizowane i wybitnie zasadowe. Glaser⁴⁾ stoi na stanowisku, że fosforan glinu powstanie tylko wówczas, gdy strącanie będzie przeprowadzone wobec octanu sodu. Drown i McKenna⁵⁾ strącając glin

zapomocą fosforanu dwusodowego otrzymali osady, które odpowiadały bardziej wzorowi $7 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{P}_2\text{O}_5$, niż wzorowi AlPO_4 . Lejeune⁶⁾ w swojej pracy doszedł do wniosku, że nawet najmniejszy nadmiar użytego fosforanu dwusodowego czy też amonowego powoduje inną zawartość P_2O_5 w strąconym fosforanie glinu, niż tego wymaga wzór AlPO_4 . Te rozbieżność wyników badań rozmaitych autorów należy przypisać między innymi też przemianowi wytrąconego fosforanu i znajdzie ona łatwo wytłumaczenie, o ile weźmie się pod uwagę prace Camerona i Hurst'a⁷⁾ nad rozpuszczalnością AlPO_4 . Praca ta wykazała, że stosunek $\text{Al}^{+++} : \text{PO}_4^{---}$ w roztworze znajdującym się w zetknięciu z AlPO_4 stałym, w żadnym wypadku nie odpowiada wzorowi AlPO_4 , bo znajduje się w nim o wiele więcej jonów fosforanowych niż glinowych. Zjawisko to da się wytłumaczyć o ile przyjmiemy za Wranglem i Kochem hydrolytyczne działanie wody na fosforan glinu, a nie rzeczywistą rozpuszczalność. Przy zastosowaniu jednak pewnych specjalnych i ściśle określonych warunków podanych przez Lundella i Knowlesa⁸⁾ można otrzymać fosforan glinu odpowiadający ściśle AlPO_4 , a tym samym można glin oznaczyć wagowo jako fosforan.

Glin można również oznaczyć przy pomocy fosforanów na drodze analizy miareczkowej. W literaturze chemicznej znajdujemy między innymi dwie takie metody, a mianowicie: metodę Jellinka i Krestoffa⁹⁾ oraz metodę Jellinka i Kühna¹⁰⁾. Autorzy ci, wykorzystując zasadowy odczyn fosforanu dwusodowego względnie trójsodowego, miareczkowali nim roztwory soli glinu aż do zmiany barwy czerwieni metylowej, dodanej jako wskaźnika. Jellinek i Krestoff z ilości użytego do oznaczeń Na_3PO_4 doszli do przekonania, że punkt przejścia barwy czerwieni metylowej z czerwonej na żółtą odpowiada utworzeniu się związku $6 \text{AlPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$. Natomiast Jellinek i Kühn, stosując od miareczkowania soli glinu roztwór fosforanu dwusodowego, wykazali, że zmiana barwy wskaźnika występowała przy takiej ilości użytego odczynnika strącającego, która odpowiada utworzeniu się jako produktu tej reakcji związku $2 \text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Wyniki względnie przypuszczenia Jellinka i jego współpracowników nie pokrywają się zupełnie z wynikami prac Traversa i Perona względnie Drowna i McKennya. Zmiana barwy czerwieni metylowej powinna bowiem występować przy takiej ilości Na_3PO_4 , która przeprowadzi daną ilość soli glinowej w AlPO_4 , a przy użyciu Na_2HPO_4 jako odczynnika strącającego zmiana barwy wskaźnika powinna występować przy podwójnej jego stechiometrycznej ilości w stosunku do danej ilości glinu, tak bowiem należałoby przypuszczać na podstawie pracy jednego z nas¹¹⁾ nad mechanizmem strącania fosforanu ołowiu.

Celem tej pracy jest stwierdzenie, jak przebiega reakcja, zachodząca pomiędzy roztworami soli glinu a fosforanem dwu- względnie trójso-

dowym, oraz stwierdzenie słuszności wywodów Jellinka i jego współpracowników. Mechanizm czyli przebieg reakcji, jaka zachodzi między roztworem soli glinu, a roztworami fosforanów, można najlepiej zbadać przy pomocy miareczkowania konduktometrycznego oraz potencjometrycznego. Dostaje się wówczas pełny obraz tego przebiegu bez konieczności wyosabniania powstałych związków, a poza tym ma się możliwość nieprzerwanego śledzenia zmiany kwasowości roztworu.

Aparatura.

Do oznaczeń konduktometrycznych użyto mostka pomiarowego na prąd zmienny z sieci, firmy Ruhstrat Getynga, wraz z galwanometrem na prąd zmienny firmy Hartmann-Braun. Dokładny opis tego aparatu podaje Jander i Pfund¹²⁾. Pojemność oporowa naczynka do pomiarów przewodnictwa oznaczona przy pomocy 0,1 n KCl w 18 wynosiła 0,0466 cm¹. Podczas pomiarów naczynko umieszczono w termostacie wodnym. Miareczkowane roztwory mieszano silnie mieszadłem o napędzie elektrycznym. Odczyty robiono co dwie minuty. Wartość mostka przeliczano na przewodnictwo przy pomocy znanego wzoru

$$\lambda = c \cdot \frac{1000 - a}{a} \cdot \frac{1}{R}$$

gdzie c oznacza pojemność oporową naczynka, a odczyt na mostku, R drugie ramię mostka, które przy wszystkich pomiarach wynosiło 100 omów. Do pomiarów potencjometrycznych użyto Pehavi, potencjometru firmy Hartmann i Braun i stosowano następujące pary elektrod: kalomelową nasyconą - chinhydronową, względnie antymonową i nasyconą kalomelową. Przeliczeń z miliwoltów na wartości pH w przypadku pary elektrod chinhydron—nasyca. kalom. dokonywano przy pomocy znanych wzorów, natomiast wartości uzyskane przy pomocy elektrody antymonowej przeliczano na podstawie tablic firmy Hartmann - Braun.

Do oznaczeń użyto następujących roztworów:

- 1) n/10 AlCl₃ $f = 0,9317$ sporządzony z AlCl₃ (reinst f-my Schering-Kahlbaum), pH tego roztworu wynosiło 3,44.
- 2) n/10 N₂PO₄ $f = 1,092$ (sporządzony z Natriumphosphat dreibasisch reinst Schering Kahlbaum).
- 3) n/10 N₂HPO₄ $f = 1,014$ (sporządzony z Natriumphosphat reinst Schering Kahlbaum).

Przy miareczkowaniach tak konduktometrycznych, jak potencjometrycznych brano do oznaczeń takie ilości wymienionych roztworów że odpowiadały one 2 cm³ ściśle n/10 roztworu, ilość tą rozcieńczano wodą destylowaną do 23 cm³. We wszystkich oznaczeniach używano mi-
krobiuret,

Część doświadczalna.

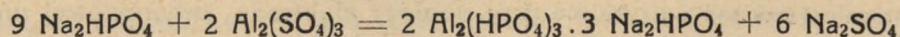
Jellinek i Kresteff, w opracowanej przez siebie metodzie miareczkowego oznaczania glinu, postępowali w sposób następujący: roztwór siarczanu glinu zobojętniali wobec oranżu metylowego n/10 NaOH, a następnie po dodaniu 3 kropli nasyconego roztworu czerwieni metylowej miareczkowali fosforanem trójsodowym, aż do zmiany barwy. Wyniki jakie otrzymali podaje poniższa tabelka:

cm^3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,1 n	cm^3 Na_3PO_4 0,1 n	średni nadmiar
4,82	5,60	16,7%
4,82	5,65	
4,82	5,65	

16,7% nadmiaru zużytego Na_3PO_4 skłoniło wspomnianych autorów do przypisania powstałemu osadowi wzoru $6 \text{AlPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$. Pozatym autorowie ci stwierdzili, że na wyniki miareczkowania ma pewien wpływ rozcieńczenie, ilość miareczkowanego roztworu jak również ilość dodanego wskaźnika Jellinek i Kühn stosowali, jak wyżej wspomniano, do miareczkowego oznaczania glinu roztworu fosforanu dwusodowego, wykorzystując jego alkaliczny odczyn. Również tutaj użyto czerwieni metylowej jako wskaźnika. Otrzymali przytem następujące średnie wyniki:

cm^3 n/10 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	cm^3 n/10 Na_2HPO_4	rozcieńczenie H_2O
3,69	8,36	20 cm^3

Na podstawie tych danych doszli oni do przekonania, że reakcja jaka tu zachodzi, musi mieć przebieg:



By stwierdzić słuszność wywodów Jellinka i jego współpracowników, wykonaliśmy szereg miareczkowych oznaczeń roztworu AlCl_3 za pomocą fosforanu dwu- jak i trójsodowego. Wyniki otrzymane podają tabelki 1 i 2.

TAB. 1.

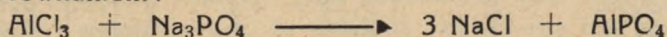
cm^3 AlCl_3	co odpowiada cm^3 n/10 AlCl_3	zużyto cm^3 1,092 n Na_3PO_4	co odpowiada cm^3 n/10 Na_3PO_4
10	9,317	8,70	9,50
10	9,317	8,75	9,56
10	9,317	8,75	9,56
10	9,317	8,70	9,50
10	9,317	8,80	9,62
średnio: 10	9,317	8,74	9,49

TAB. 2.

cm ³ AlCl ₃	co odpowiada cm ³ n/10 AlCl ₃	il. cm ³ zużytego 1,014 n Na ₂ HPO ₄	il. cm ³ n/10 Na ₂ HPO ₄
20	18,63	36,60	37,1
20	18,63	36,70	37,2
20	18,63	36,65	37,16
20	18,63	36,75	37,27
20	18,63	36,60	37,1
średnio: 20	18,63	36,66	37,17

Dane, otrzymane przez nas odbiegają poważnie od wyników otrzymanych przez Jellinka i jego współpracowników. Z chwilą, gdy ci autorowie w wypadku miareczkowania roztworu siarczanu glinu fosforanem trójsodowym otrzymali molarny stosunek miareczkowanego glinu do zużytego Na₃PO₄ taki jak 4,82 : 5,6 a więc zbliżony do stosunku 6 : 7, nasze pomiary wskazują na stosunek 1 : 1,027 a więc zbliżony do stosunku 1 : 1.

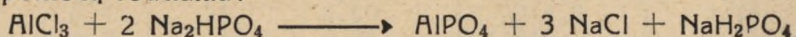
Opierając się na naszych pomiarach reakcję, jaka tu zachodzi, należy oddać równaniem:



W wypadku zastosowania do oznaczenia miareczkowego glinu, roztworu fosforanu dwusodowego, Jellinek i Kühn otrzymali stosunek cm³ n/10 roztworu soli glinowej w odniesieniu do ilości potrzebnych do miareczkowania cm³ n/10 Na₂HPO₄

$$\text{równy } 3,71 \text{ Al} : 8,36 \text{ P} = 1 \text{ Al} : 2,25 \text{ P} = 4 \text{ Al} : 9 \text{ P}.$$

Natomiast nasze pomiary wskazują na stosunek 1 : 1,94, a więc zbliżony do stosunku 1 : 2, który nas skłania, aby reakcję tę przedstawić zapomocą równania:



Rozbieżność między oznaczeniami Jellinka i naszymi trudno by było wytłumaczyć jedynie tym, że myśmy używali roztworu chlorku glinowego, a Jellinek siarczanu, gdyż ostatecznie reakcja jest jonowa, a ewentualna hydroliza, lub adsorpcja na koloidalnym osadzie powodować może tylko pewne zwolnienie ustalenia się równowagi, ale nie wpłynie na wynik końcowy. Chcąc tę sprawę wyjaśnić zupełnie, przystąpiono z kolei do pomiarów elektrometrycznych.

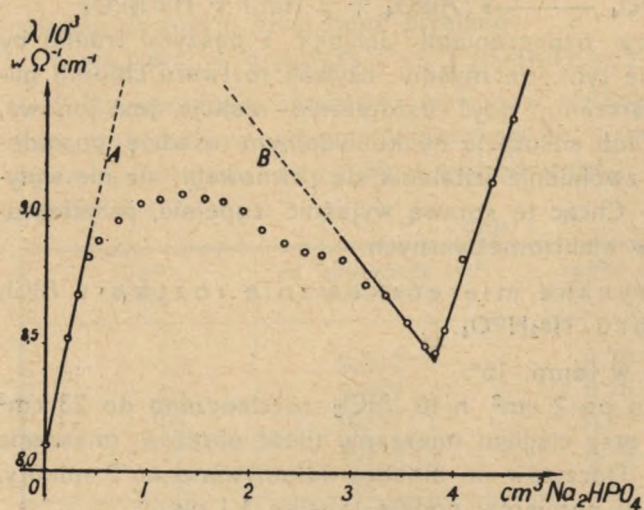
Konduktometryczne miareczkowanie roztworu AlCl₃ za pomocą roztworu Na₂HPO₄.

a) miareczkowanie w temp. 15°.

Do oznaczeń brano po 2 cm³ n/10 AlCl₃, rozcieńczano do 23 cm³ wodą i miareczkowano przy ciągłym mieszaniu (ilość obrotów mieszadła około 120 na minutę). Odczytów na mostku dokonywano co 2 minuty. Wyniki jednej serii takich pomiarów podaje tabelka 3 i rys. 1.

TAB. 3.

cm^3 Na_2HPO_4	cm^3 $n/10 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	a	$\lambda \cdot 10^{-3}$
0,00	0,00	365	0,810
0,20	0,20	353,5	0,852
0,30	0,30	349	0,879
0,40	0,40	345	0,885
0,50	0,50	343,5	0,890
0,70	0,71	341	0,898
0,90	0,91	340	0,904
1,10	1,11	339,5	0,906
1,30	1,31	339	0,908
1,50	1,52	339,4	0,907
1,70	1,72	339,6	0,906
1,90	1,92	340,5	0,902
2,10	2,13	342	0,895
2,30	2,33	343,5	0,890
2,50	2,53	344	0,887
2,70	2,73	344,5	0,886
2,90	2,94	345	0,884
3,10	3,14	347	0,877
3,30	3,34	348,5	0,871
3,50	3,55	351,2	0,861
3,70	3,75	354	0,850
3,80	3,85	354,3	0,849
3,90	3,95	352	0,858
4,10	4,16	345	0,884
4,30	4,36	337	0,914
4,50	4,56	331	0,940



RYS. 1.

Miareczkowanie kondukto-
metryczne $2 \text{ cm}^3 n/10 \text{ AlCl}_3$
za pomocą

$n/10 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ $t = 15^\circ$.

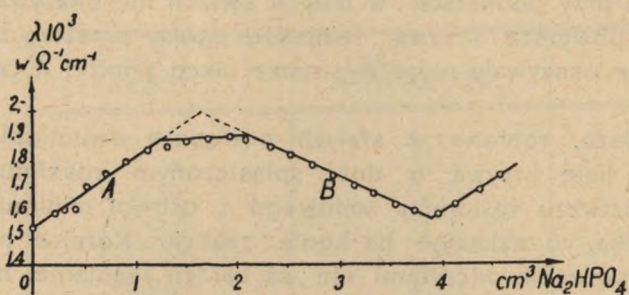
Conductometric titration of
 $2 \text{ cm}^3 n/10 \text{ AlCl}_3$ by means
of $n/10 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ $t = 15^\circ$.

Krzywe otrzymane przy pomiarach w innych seriach nie okazywały zupełnej zgodności z powyższą krzywą, jednakże ogólny przebieg był analogiczny, a wszystkie okazywały ostre załamanie nieco poniżej 4 cm^3 dodanego Na_2HPO_4 .

Oznaczenia powyższe, robione w stałych odstępach dwuminutowych, dały na wykresie linię krzywą o dość spłaszczonym maximum przy ilości $1,30 \text{ cm}^3$ roztworu fosforanu sodowego i ostrem minimum przy $3,90 \text{ cm}^3$ odczynnika, co wskazuje na koniec reakcji. Różnice pomiędzy następującymi po sobie odczytami nie są bardzo regularne, nawet wtedy, gdy dodawano te same objętości odczynnika, co było zapewne spowodowane powolnym ustalaniem się równowagi. By to ustalenie się przyspieszyć wykonaliśmy serię oznaczeń w temp. 50° , a wyniki jednego z takich doświadczeń podaje tabela 4 i rys. II. Na nim widzimy, że przebieg krzywej jest regularniejszy i da się interpretować jako linie proste. Inne serie pomiarów w t. 50° dały wyniki znacznie zgodniejsze między sobą niż serie pomiarów w t. 15° . I w tych pomiarach spotykamy się z ostrem załamaniem w tym samym miejscu świadczącym, że przebieg reakcji jest zasadniczo taki sam, jak w niższej temperaturze i wskazującym, że produkt reakcji ma ten sam skład.

TAB. 4.

cm^3 Na_2HPO_4	cm^3 $n/10 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$	a	$\lambda \cdot 10^{-3}$
0,00	0,00	232	1,54
0,20	0,20	225,5	1,60
0,30	0,30	224	1,61
0,4	0,40	223,5	1,62
0,5	0,50	214,5	1,71
0,7	0,71	210	1,75
0,9	0,91	205	1,80
1,1	1,11	202	1,84
1,3	1,31	200	1,86
1,5	1,52	198	1,88
1,7	1,72	197,5	1,89
1,9	1,92	197	1,90
2,1	2,12	198,5	1,88
2,3	2,33	200,5	1,86
2,5	2,53	203	1,83
2,7	2,74	206	1,80
2,9	2,94	210	1,75
3,1	3,14	213,5	1,72
3,3	3,34	217	1,68
3,5	3,54	221	1,64
3,7	3,75	223,7	1,61
3,9	3,95	225,5	1,60
4,1	4,15	221,5	1,54
4,3	4,36	216	1,69
4,5	4,56	210	1,75



RYS. 2.

Miareczkowanie konduktometryczne

2 cm³ n/10 AlCl₃

za pomocą

n/10 Na₂HPO₄ . t = 50°.

Conductometric titration
of 2 cm³ n/10 AlCl₃

by means

of n/10 Na₂HPO₄ . t = 50°.

Miareczkowanie potencjometryczne roztworu AlCl₃ za pomocą roztworu Na₂HPO₄.

Do pomiarów potencjometrycznych brano po 2 cm³ n/10 AlCl₃, rozcieńczano do 23 cm³ wodą i przy silnym mieszaniu miareczkowano wobec elektrody kalomelowej nasyconej i elektrody chinhydronowej. Pomiarów dokonano w t. 16,8°, przeliczając je na temperaturę 18°.

Wyniki jednego z takich miareczkowań podaje tabela 5 i rys. 3.

TAB. 5.

cm ³ Na ₂ HPO ₄	cm ³ n/10 Na ₂ HPO ₄	mV	pH
0,00	0,00	208	4,27
0,20	0,20	233	3,84
0,50	0,50	239	3,73
1,00	0,01	247	3,60
1,20	1,21	254	3,47
1,50	1,52	254	3,47
2,00	2,03	255	3,46
2,20	2,23	254	3,47
2,50	2,53	247	3,58
3,00	3,04	240	3,72
3,50	3,55	230	3,89
3,60	3,65	222	4,03
3,70	3,75	214	4,15
3,85	3,90	196	4,42
3,90	3,95	172	4,90
4,00	4,06	150	5,30
4,10	4,15	134	5,53
4,30	4,36	117	5,83

Wspólną cechą wszystkich konduktogramów był gwałtowny wzrost przewodnictwa przy dodaniu około 3,9 cm³ odczynnika strącającego i wytworzone w tym punkcie załamanie, co wskazuje na koniec reakcji.

RYS. 3.

Miareczkowanie potencjo-
metryczne

2 cm³ n/10 AlCl₃

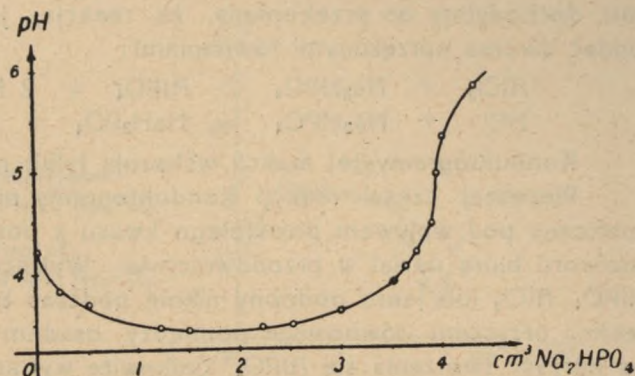
zapomocą

n/10 Na₂HPO₄.

Potentiometric titration
of 2 cm³ n/10 AlCl₃

by means

of n/10 Na₂HPO₄.



O ile by w tej reakcji wszystkie jony fosforanowe były związane z jonami glinu w nierozpuszczalny związek, wówczas na potencjogramie należałoby się spodziewać tylko skoku potencjału przy końcu reakcji. Natomiast potencjogram wskazuje przed wspomnianym skokiem stopniowe obniżanie się a następnie wzrastanie wartości pH miareczkowanego roztworu.

Minimum pH występuje tutaj między 1,5 a 2,5 cm³ dodanego fosforanu. Z tego możemy wysnuć tylko jeden wniosek: w czasie tej reakcji powstaje wolny kwas, który znika w dalszym jej ciągu.

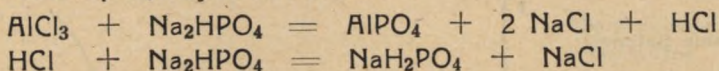
Skok potencjału przy 3,9 cm³ Na₂HPO₄ odpowiada co do swej wartości skokowi, jaki byśmy uzyskali przy zadaniu odpowiedniego roztworu H₂HPO₄ paru kroplami Na₂HPO₄ *).

Przecięcia ekstrapolowanych prostych A i B na konduktogramach 1 i 2 odpowiadają utworzeniu się innych związków niż AlPO₄. Biorąc pod uwagę, że AlCl₃, jak to wykazali Biltz i Meyer¹³⁾, jest w roztworze wodnym dimeryczne, można przypuścić, że strąca się tu pierwotnie fosforan typu AlPO₄·AlCl₃ lub jemu podobny. Fosforan ten pod wpływem kwaśnego ośrodka częściowo się rozpuszcza a przy dalszym dodawaniu jonów HPO₄²⁻ przechodzi w AlPO₄. Na podstawie konduktogramu 1 i potencjogramu 3 możemy wykazać, że wytrącony pierwotny osad zaczyna się rozpuszczać przy około 0,4 cm³ dodanego Na₂HPO₄, a przy około 3,4 cm³ zaczyna się wytrącać AlPO₄. Przy tych ilościach zużytego odczynnika strącającego miareczkowany roztwór posiada pH 3,7. Mniejsze zużycie fosforanu, niż tego wymaga stosunek stechiometryczny, jest wywołane prawdopodobnie okluzją AlCl₃ w wytrąconym fosforanie glinu.

Na podstawie potencjogramu tej reakcji, częściowo i konduktogra-

*) Por. tabelę Sörensena układu buforowego KH₂PO₄ i Na₂HPO₄ w Küster Logar. Rechentafeln 1941, tabl. 22 str. 162.

mu, dochodzimy do przekonania, że reakcja, jaka tu zachodzi, da się oddać dwoma sprzężonymi równaniami:



Konduktogramy tej reakcji wskazują tylko na jej koniec.

Pierwszej części reakcji konduktogramy nie oddają, bo wytrącone fosforany pod wpływem powstałego kwasu z powrotem przechodząc do roztworu biorą udział w przewodnictwie. Wytrącony pierwotnie fosforan $\text{AlPO}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ lub jemu podobny niknie podczas trwania pierwszej części reakcji przyczem równowaga pomiędzy osadem a jonami przesuwają się na korzyść tworzenia się AlPO_4 . Całkowite wytrącenie następuje dopiero pod koniec drugiej części reakcji. Formulowanie równań, w których przedstawiony byłby udział pośrednio powstających fosforanów glinu, nie miałoby praktycznego znaczenia, bo i tak równania takie nie tłumaczyłyby konduktogramów.

Należałoby się spodziewać, że pomiar konduktometryczny, wykonany w 100° wykazałby przy miareczkowaniu roztworu AlCl_3 za pomocą Na_2HPO_4 załamanie, odpowiadające tworzeniu się AlPO_4 .

Pomiaru takiego z powodu braku odpowiedniego naczynka nie wykonano,

Miareczkowanie konduktometryczne roztworu AlCl_3 za pomocą Na_3PO_4 .

Do oznaczeń brano po 2 cm^3 n/10 AlCl_3 , rozcieńczano wodą do 23 cm^3 i miareczkowano przy ciągłym mieszaniu. Odczyty robiono co dwie minuty. Wyniki jednego z takich pomiarów podaje tabelka 6 i wykres 4. (temp. $13,8^\circ$).

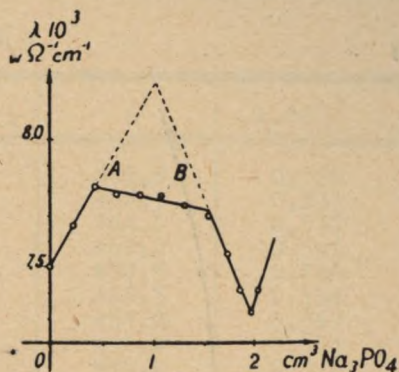
TAB. 6.

cm^3 Na_3PO_4	cm^3 n/10 Na_3PO_4	a	$\lambda \cdot 10^{-3}$
0,00	0,00	383	0,751
0,20	0,22	377,5	0,768
0,40	0,44	373,3	0,782
0,60	0,66	374,7	0,779
0,80	0,87	374,7	0,779
1,00	1,09	374,7	0,779
1,20	1,31	376	0,773
1,40	1,53	377	0,770
1,60	1,75	381,5	0,756
1,70	1,86	386	0,754
1,80	1,97	389	0,732
1,85	2,02	386	0,741
2,20	2,40	359	0,832

RYS. 4.

Miareczkowanie konduktometryczne
2 cm³ n/10 AlCl₃ za pomocą n/10 Na₃PO₄.

Conductometric titration of
2 cm³ n/10 AlCl₃ by means of n/10 Na₃PO₄.



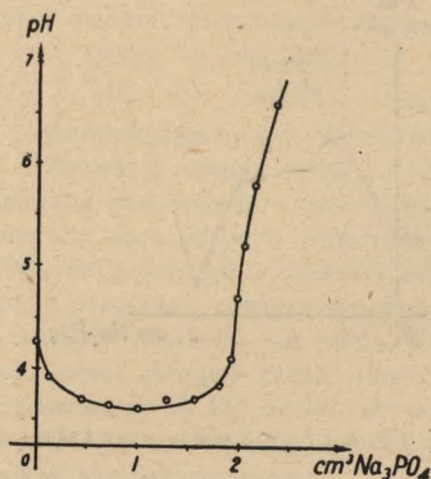
Miareczkowanie potencjometryczne roztworu
AlCl₃ za pomocą Na₃PO₄

Do oznaczeń brano po 2 cm³ n/10 AlCl₃, rozcieńczano wodą do 23 cm³ i miareczkowano przy ciągłym mieszaniu wobec elektrody chinhydronowej i kalomelowej nasyconej. Pomiarów dokonano w 16,4° i wartości ich przeliczono na 18° — wyniki podaje tabela 7 i rys 5.

TAB. 7.

cm ³ Na ₃ PO ₄	cm ³ n/10 Na ₃ PO ₄	mV	pH
0,00	0,00	209	4,25
0,22	0,24	229	3,90
0,42	0,46	235	3,80
0,67	0,73	238	3,70
0,92	1,00	245	3,62
1,17	1,28	240	3,70
1,42	1,55	240	3,70
1,67	1,82	241	3,85
1,77	1,93	215	4,11
1,82	1,98	182	4,70
1,87	2,04	154	5,20
1,97	2,15	116	5,81
2,17	2,37	71	6,63

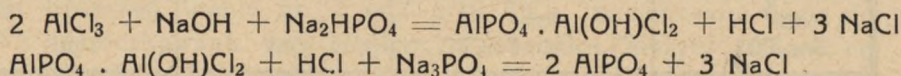
Pomiary potencjometryczne reakcji, jaka zachodzi przy wkraplaniu Na₃PO₄ do roztworu AlCl₃, stawiają nas przed zagadkowym zjawiskiem. Miareczkując bowiem roztwór słabo kwaśny odczynnikiem silnie alkalicznym (n/10 Na₃PO₄ ma prawie to samo pH co n/30 NaOH), otrzymujemy z początku stopniowy wzrost kwasowości do pH = 3,6. Równanie:



RYS. 5.

Miareczkowanie potencjometryczne
 2 cm^3 n/10 AlCl_3 za pomocą n/10 Na_3PO_4 .
 Potentiometric titration of
 2 cm^3 n/10 AlCl_3 by means of n/10 Na_3PO_4 .

$\text{AlCl}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{AlPO}_4 + 3 \text{NaCl}$ zjawiska tego nam nie tłumaczy. Możemy to natomiast łatwo wytłumaczyć, o ile założymy, że tworzy się w tej reakcji przejściowo zasadowa sól glinu o wzorze np. $\text{AlPO}_4 \cdot \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$. Strącanie się tutaj tej zasadowej soli jest zrozumiałe ze względu na to, że Na_3PO_4 jest silnie zhydrolizowany. Przy założeniu powstawania soli zasadowej reakcja zadawania AlCl_3 roztworem Na_3PO_4 przebiegałaby w dwóch stadiach:



Pierwsze stadium tej reakcji nie dobiega do końca, bo gdyby dobiegało to by konduktogram tej reakcji powinien posiadać dwa załamania: jedno w przecięciu się prostych A i B, drugie przy 2 cm^3 zużytego Na_3PO_4 . Powstały w pierwszym stadium reakcji osad rozpuszcza się częściowo, a po przekroczeniu przez roztwór znajdujący się nad nim wartości $\text{pH} = 3,7$ zaczyna przy dalszym dodawaniu jonów fosforanowych przechodzić w AlPO_4 . Gdy roztwór po osiągnięciu minimum $\text{pH} = 3,6$ ponownie osiągnie przy dalszym dodawaniu Na_3PO_4 $\text{pH} = 3,7$, przewodnictwo jego zaczyna maleć wskutek ubywania jonów wodorowych. W punkcie, odpowiadającym utworzeniu się AlPO_4 , mamy ostre załamanie na konduktogramie i gwałtowny skok wartości pH na potencjogramie.

Miareczkowanie konduktometryczne roztworu Na_2HPO_4 za pomocą AlCl_3 .

Do pomiarów wzięto 2 cm^3 n/10 Na_2HPO_4 rozcieńczano wodą destylowaną do 23 cm^3 , miareczkując przy ciągłym mieszaniu. Wyniki jednego z takich pomiarów, wykonanego w temperaturze 20° podaje tabela 8 i wykres 6.

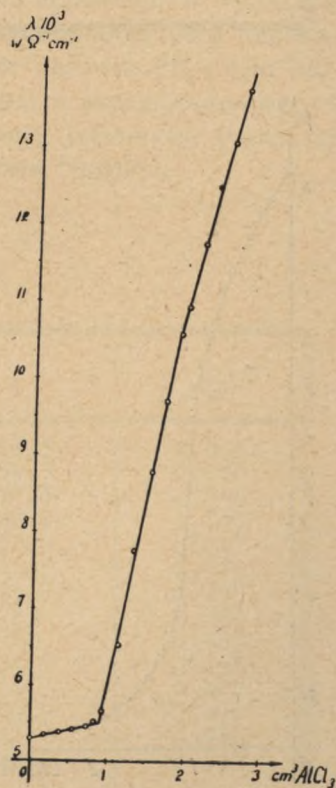
TAB. 8.

$\text{cm}^3 \text{AlCl}_3$	$\text{cm}^3 \text{ n/10 AlCl}_3$	α	$\lambda \cdot 10^{-3}$
0,00	0,00	467,5	0,530
0,20	0,19	466,5	0,533
0,40	0,37	464,5	0,537
0,60	0,56	462,5	0,542
0,80	0,74	459,3	0,548
0,90	0,84	456,5	0,554
1,00	0,93	451,0	0,567
1,20	1,12	416,0	0,654
1,40	1,30	378,0	0,776
1,65	1,54	346,3	0,880
1,85	1,72	324,5	0,970
2,05	1,91	306,0	1,057
2,15	2,00	299,0	1,092
2,35	2,18	284,0	1,175
2,55	2,37	271,0	1,250
2,75	2,56	262,5	1,309
2,95	2,75	252,5	1,397

RYS. 6.

Miareczkowanie konduktometryczne
 $2 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Na}_2\text{HPO}_4$ przy pomocy n/10 AlCl_3 .

Conductometric titration of
 $2 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Na}_2\text{HPO}_4$ by means of n/10 AlCl_3 .

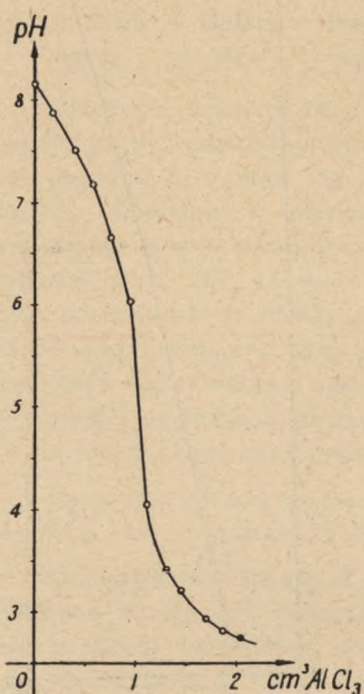


Miareczkowanie potencjometryczne roztworu Na_2HPO_4 za pomocą AlCl_3 .

Do pomiarów brano po 2 cm^3 n/10 Na_2HPO_4 , rozcieńczano wodą do 23 cm^3 , miareczkując przy ciągłym mieszaniu wobec elektrody antymonowej i nasyconej kalomelowej. Jeden z takich pomiarów w przeliczeniu na 18° podaje tabelka 9 i rys. 7.

TAB. 9.

$\text{cm}^3 \text{ AlCl}_3$	$\text{cm}^3 \text{ n/10 AlCl}_3$	mV	pH
0,00	0,00	418	8,18
0,20	0,18	405	7,90
0,40	0,37	386	7,53
0,60	0,56	364	7,18
0,80	0,74	342	6,64
1,00	0,93	310	6,02
1,20	1,12	209	4,08
1,40	1,30	175	3,40
1,60	1,49	164	3,20
1,80	1,67	150	2,92
2,00	1,86	146	2,83
2,20	2,04	140	2,75

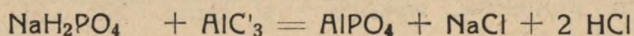
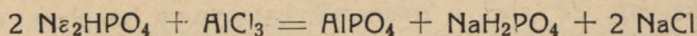


Reakcja, jaka zachodzi przy miareczkowaniu 2 cm^3 n/10 roztworu Na_2HPO_4 za pomocą n/10 AlCl_3 , jest stosunkowo prosta. Konduktogram tej reakcji posiada dwa załamania. Pierwsze załamanie występuje przy 1 cm^3 zużytego AlCl_3 , drugie załamanie — przy 2 cm^3 . Potencjogram wykazuje gwałtowny spadek wartości pH przy 1 cm^3 dodanego chlorku glinu, a po do-

RYS. 7.

Miareczkowanie potencjometryczne
 2 cm^3 n/10 Na_2HPO_4 przy pomocy n/10 AlCl_3 .
 Potentiometric titration of
 2 cm^3 n/10 Na_2HPO_4 by means of n/10 AlCl_3 .

daniu 2 cm³ roztwór miareczkowany posiada pH mniejsze niż odczynnik strącający. Reakcja, jaka tu zachodzi, da się przedstawić dwoma równaniami:



Pierwszy odcinek konduktogramu odpowiada pierwszemu równaniu. Przewodnictwo wzrasta tu powoli wskutek przemiany jonów HPO₄' w H₂PO₄' i pojawiania się jonów Cl'. Drugi odcinek konduktogramu (rys. 6) jest bardzo stromy, przewodnictwo gwałtownie wzrasta wskutek pojawienia się w drugiej części reakcji bardzo ruchliwych jonów wodorowych.

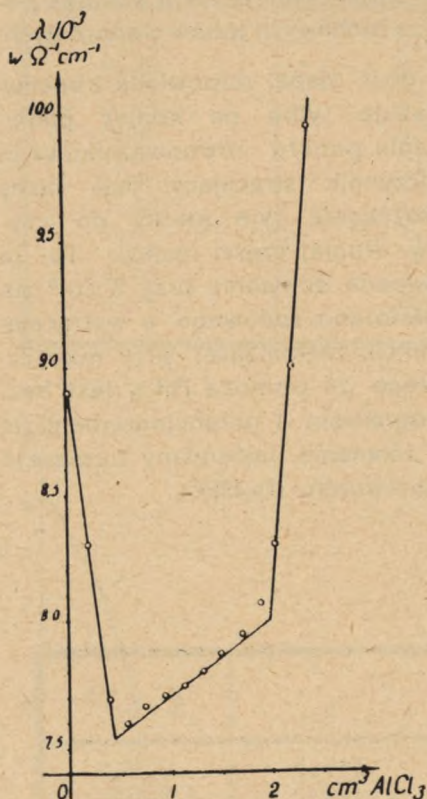
Drugie załamanie konduktogramu, dość słabe, odpowiada końcowi reakcji. Potencjogram tej reakcji wskazuje tylko na koniec pierwszego równania. Fakt, że po przekroczeniu punktu równoważnikowego roztwór posiada mniejsze pH niż odczynnik strącający, jest jasny o ile weźmie się pod uwagę, iż w roztworze tym mamy do czynienia z wolnym kwasem powstałym w drugiej części reakcji. To, że załamanie drugie konduktogramu nie wypada dokładnie przy 2 cm³ zużytego AlCl₃ należy przypisać okluzji fosforanu sodowego w wytrącającym się AlPO₄. Takie wytłumaczenie reakcji, zachodzącej przy miareczkowaniu roztworu fosforanu dwusodowego za pomocą AlCl₃ jest bezsporne, jako zgodne zupełnie z konduktogramem i potencjogramem tej reakcji i uzasadnia w dużym stopniu równanie, jakimśmy tłumaczyli miareczkowanie roztworu chlorku glinu roztworem Na₂HPO₄.

TAB. 10.

cm ³ AlCl ₃	cm ³ n/10 AlCl ₃	a	λ · 10 ⁻³
0,00	0,00	343,5	0,890
0,20	0,18	359,5	0,830
0,40	0,37	377,5	0,768
0,60	0,56	380,0	0,760
0,80	0,74	378,0	0,767
1,00	0,93	376,5	0,771
1,20	1,12	375,5	0,775
1,40	1,30	374	0,780
1,60	1,49	372	0,787
1,80	1,67	369,5	0,795
2,00	1,86	366	0,807
2,20	2,05	359,5	0,830
2,40	2,23	341	0,900
2,60	2,42	319	0,995

Miareczkowanie konduktometryczne roztworu Na_3PO_4 za pomocą AlCl_3 .

Do oznaczeń brano po 2 cm^3 $n/10 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ rozcieńczano wodą destylowaną do 23 cm^3 i miareczkowano przy ciągłym mieszaniu. Jeden z takich pomiarów, wykonany w temp. 20° , oddaje tabelka 10 i rys. 8.



RYS. 8.

Miareczkowanie konduktometryczne
 2 cm^3 $n/10 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ za pomocą $n/10 \text{ AlCl}_3$.
 Conductometric titration of
 2 cm^3 $n/10 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ by means of $n/10 \text{ AlCl}_3$.

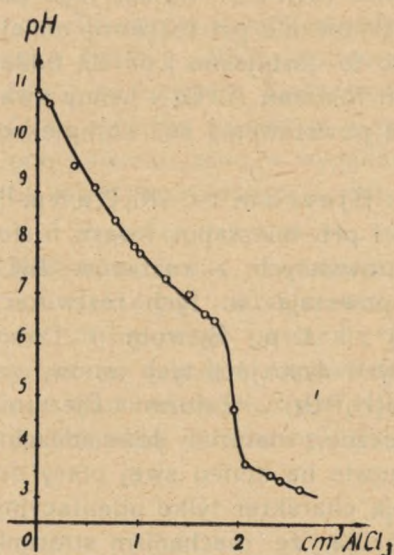
Miareczkowanie potencjometryczne roztworu Na_3PO_4 za pomocą AlCl_3 .

Do oznaczeń brano po 2 cm^3 $n/10 \text{ Na}_3\text{PO}_4$, rozcieńczano wodą destylowaną do 23 cm^3 i miareczkowano przy ciągłym mieszaniu, stosując

elektrodę antymonową i nasyc. kalomelową. Jeden z takich pomiarów wykonany w t. 19^o, a przeliczony przy pomocy tablic Hartmanna-Brauna na wartości pH w 18^o podaje tabelka 11 i rys. 9.

TAB. 11.

cm^3 AlCl_3	cm^3 $n/10 \text{ AlCl}_3$	mV	pH
0,00	0,00	575	10,90
0,10	0,09	560	10,60
0,35	0,32	500	9,4
0,55	0,51	470	9,1
0,75	0,70	436	8,4
1,10	1,02	400	7,8
1,35	1,24	373	7,3
1,60	1,49	360	7,0
1,80	1,67	338	6,6
1,90	1,77	335	6,5
2,10	1,95	240	4,6
2,20	2,05	198	3,6
2,40	2,24	174	3,4
2,60	2,42	167	3,3
2,80	2,60	160	3,2

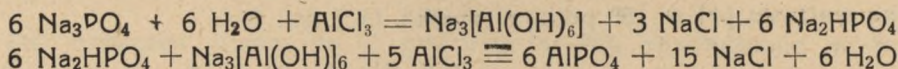


RYS. 9.

Miareczkowanie potencjometryczne
2 cm^3 $n/10 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ za pomocą $n/10 \text{ AlCl}_3$.
Potentiometric titration of
2 cm^3 $n/10 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ by means of $n/10 \text{ AlCl}_3$.

Przy miareczkowaniu 2 cm^3 $n/10 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ roztworem AlCl_3 osad począł się dopiero wytrącać po dodaniu około 0,4 cm^3 odczynnika strącającego. Zjawisko to jest zrozumiałe, o ile weźmie się pod uwagę, że roztwór miareczkowany posiada $\text{pH} = 10,8$; stąd wniosek: aż do dodania 0,4 cm^3 roztworu AlCl_3 mamy do czynienia z tworzeniem się gli-

nianu. Glinian ten pod wpływem dalszej ilości AlCl_3 przechodzi w AlPO_4 . Reakcję, jaka tu zachodzi możemy oddać dwoma równaniami:



Równaniu pierwszemu odpowiada pierwszy odcinek konduktogramu, równaniu drugiemu — drugi odcinek. W pierwszej części reakcji przewodnictwo spada wskutek znikania jonów OH' . W drugiej części reakcji wzrasta wskutek pojawiania się jonów chlorkowych w miejsce mniej ruchliwych jonów HPO_4'' . Po ukończeniu drugiej części reakcji, przy dalszym dodawaniu AlCl_3 przewodnictwo gwałtownie wzrasta (trzeci odcinek konduktogramu) wskutek pojawienia się jonów wodorowych. Potencjogram tej reakcji wskazuje wyraźnie tylko na koniec reakcji drugiej. Koniec reakcji pierwszej zaznacza się słabo. Stosunkowo niskie pH roztworu przemiareczkowanego, niższe, niż użytego roztworu AlCl_3 , możemy tłumaczyć reakcją chlorku glinu z AlPO_4 , przy której powstają fosforany zasadowe, względnie adsorpcją jonów glinowych na wytrąconym fosforanie glinu.

Dla uzupełnienia poniekąd tej pracy należy również wspomnieć o pracy O. Svanberga¹⁴⁾. Svanberg miareczkował potencjometrycznie roztwór chlorku glinu za pomocą roztworu KH_2PO_4 . Wyniki jego pomiarów wykazały, że w czasie tego miareczkowania pH roztworu maleje z 3,5 do $\text{pH} = 1,8$. Pomimo, że zjawisko to jest jasne i da się oddać równaniem prostym, tworzy się tu bowiem fosforan AlPO_4 i wolny kwas solny, Svanberg tłumaczył to możliwością powstawania soli kompleksowych.

Opierając się na pracy Svanberga N. Bjerrum i C. R. Dahm¹⁵⁾ wykonali szereg pomiarów przewodnictwa i pH mieszanin kwasu fosforowego i AlCl_3 , względnie mieszanin powstałych z roztworów AlCl_3 i Na_2HPO_4 dochodząc do wniosku, że powstają w tych roztworach jony: $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2'$, $\text{Al}(\text{HPO}_4)_3'''$, $\text{Al}(\text{HPO}_4)_2''$ i t. p. Bjerrum i Dahm obliczyli przytem przybliżone wartości stałych dysocjacji tych jonów, zakładając przewagę jonu kompleksowego $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2'$. Założenia Bjerruma i Dahma jak i ich wnioski, są bardzo sztuczne, materiał doświadczalny jest brany statystycznie, a jak sami autorowie na końcu swej pracy dodają, otrzymane przez nich wyliczenia mają charakter tylko orientacyjny.

Wyniki otrzymane przez nas wskazują, że mechanizm strącania fosforanu glinu jest dość skomplikowany. Produktem końcowym reakcji strącania glinu za pomocą Na_3PO_4 jak i za pomocą Na_2HPO_4 jest AlPO_4 , a nie fosforan o wzorze $2 \text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{HPO}_4$ jak przypuszczali Jellinek i Kühn, i nie fosforan $6 \text{AlPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$ jak przypuszczali Jellinek i Kresteff. Podczas zadawania roztworu soli glinowej fosforanem dwusodowym pH tego roztworu maleje, co da się wytłumaczyć prostym

równaniem, choć reakcja ta, jak na to wskazują konduktogramy, przebiega w dwóch stadiach.

Niezrozumiały na pozór i niedający się wytłumaczyć równaniem prostym jest fakt zmniejszania się pH roztworu $AlCl_3$ przy zadawaniu go roztworem Na_3PO_4 . Założenia Bjerruma zjawiska tego nie tłumaczą, trudno jest bowiem przypuścić, by jon sodowy, posiadając dużą objętość, mógł wejść jako składnik w kompleksowy jon glinu. Można natomiast i to z dużym prawdopodobieństwem zjawisko to wytłumaczyć, zakładając przejściowe tworzenie się zasadowego fosforanu glinu,

Reakcja zadawania roztworu dwu- względnie trójsodowego roztworami chlorku glinu prowadzi również do powstania $AlPO_4$, mechanizm tych reakcji jest jednak odmienny od mechanizmu reakcji strącania roztworu chlorku glinu fosforanami.

Podczas zadawania roztworu Na_3PO_4 roztworem $AlCl_3$, tworzy się najpierw glinian sodowy, który przy dalszym dodawaniu $AlCl_3$ przechodzi w normalny fosforan glinu.

Zadając roztwór Na_2HPO_4 roztworem $AlCl_3$, otrzymujemy już od pierwszych kropli odczynnika strącającego $AlPO_4$ bez żadnych reakcji ubocznych. Po przekroczeniu stosunku stechiometrycznego $2 Na_2HPO_4 : AlCl_3$ dalszy dodatek $AlCl_3$ powoduje powstawanie wolnego kwasu i częściowe rozpuszczanie się osadu.

Po przekroczeniu stosunku stechiometrycznego tak $Na_2HPO_4 : AlCl_3$, jak i $Na_3PO_4 : AlCl_3$ roztwory miareczkowane przy dalszym dodawaniu $AlCl_3$ wykazywały kwasowość większą niż sam odczynnik strącający. O ile zjawisko to jest w wypadku Na_2HPO_4 zupełnie zrozumiałe, nie jest ono całkiem jasne w wypadku Na_3PO_4 i należy przypuścić, że następuje tu selektywna adsorpcja jonowa na bezkształtnym osadzie $AlPO_4$.

Praca ta, jak i praca jednego z nas nad mechanizmem strącania fosforanu ołowiu, pozwala przypuścić, że anormalne reakcje roztworów soli niektórych metali z roztworami fosforanu dwusodowego a szczególnie trójsodowego posiadają przyczyny głębsze i dadzą się wspólnie wyjaśnić po zebraniu odpowiedniego materiału dowodowego. Dalsze badania nad mechanizmem strącania fosforanów całego szeregu innych metali będą wkrótce opublikowane.

Uważamy za swój miły obowiązek podziękować p. Prof. Dr. T. Estreicherowi, Dyrektorowi I. Zakł. Chem. U. J., za patronat nad tą pracą.

PIŚMIENNICTWO.

- 1) L. B. Miller: Soil Science 26 II 435—439, (1928).
 - 2) Travers-Perron: A. Ch. ser. 10, 1, str. 338, (1924).
 - 3) M. Wrangeli E. Koch: Landw. Jahrbuch 63, 633, (1926).
 - 4) C. Glaser: Z. für anal. Chemie 31, 383, (1892).
 - 5) F. M. Drown - Mc. Kenna: Chem. News, 64, 196, (1891)
 - 6) A. Lejeune: Bl. Soc. chim. Belg. 37, 110—113.
 - 7) F. C. Cameron i Hurst: Journ. Amer. Ch. Soc. 26, 898, (1904).
 - 8) Lundell-Knowles: Ind. and Eng. Chem. 14, 1136, (1922).
 - 9) Jellinek i Kresteff: Z. anorg. allg. Chemie 137, 344, (1924).
 - 10) Jellinek i Kühn: Z. anorg. allg. Chemie 138, 126, (1924).
 - 11) Hubicki: Annales U. M. C. S. Sec. AA. II. 6.
 - 12) Jander-Pfundt: Die Leitfähigkeitstitation 1929.
 - 13) Biltz i J. Meyer: Ber. 38, 3618, (1905).
 - 14) O. Svanberg: Z. Anorg. u. allg. Chemie 108, 70, (1919).
 - 15) N. Bjerrum - C. R. Dahm: Z. für phys. Chemie:
Bodenstein Festband 1931, atr. 617.
-

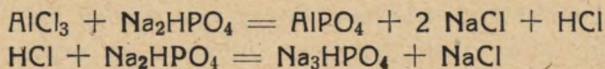
S U M M A R Y

On the basis of conductometric and potentiometric measurements the authors have investigated the mechanism of reaction which occurs with di- or trisodiumphosphate solution and solution of $AlCl_3$. The course of this reaction as well as its product so far had been differently interpreted. As it follows from the investigations of various authors, the composition of obtained precipitate is very strongly dependent on acidity of solution from which phosphate is precipitated, on the washing of precipitate, etc.

Jellinek and his collaborators on the basis of hydrolitic titration came to the conclusion that the product of the addition of disodium phosphate to the solution of aluminium salt is $2 Al_2(HPO_4)_3 \cdot 3 Na_2HPO_4$ and the product of addition of trisodium phosphate is $6 AlPO_4 \cdot Na_3PO_4$.

Upon the repetition of Jellinek's and his coworkers' determinations we have obtained different results. It came out that change of the colour of indicator takes place during the hydrolitic titration of $AlCl_3$ solution by means of trisodium phosphate with the stoichiometric relation corresponding to the formation of $AlPO_4$. In hydrolitic titration of solution $AlCl_3$ by means of Na_2HPO_4 , stoichiometrically twice as big amount of disodium phosphate has been used as that required by the formation of aluminium orthophosphate.

The conductometric and potentiometric measurements of the reaction which occurs by adding Na_2HPO_4 to the solution aluminium chloride, have shown (Rys. 1, 2, 3, 4, tabl. 3, 4, 5) that the reaction which takes place can be expressed by the following equations:



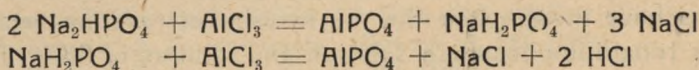
At first the phosphate of type $AlPO_4 \cdot AlCl_3$ is formed which under the influence of the acid medium dissolves partially and passes into a solution from which it is precipitated later as $AlPO_4$ when additional quantities of Na_2HPO_4 are introduced.

The conductometric as well as potentiometric measurements of the reaction which takes place during the introduction of trisodium pho-

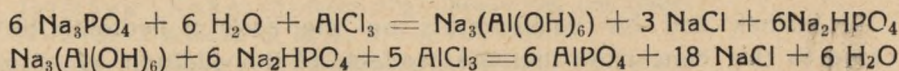
sphate to the solution of $AlCl_3$ (Rys. 4, 5, tabl. 6,7) have shown that we have here also the decreasing of pH, in spite of the fact that Na_3PO_4 is strongly alcalic.

The reaction which occurs there can be explained by the transitory formation of salt of type $AlPO_4 \cdot Al(OH)Cl_2$ which under the influence of the formed acid dissolves partially and with the additional quantities of trisodiumphosphate passes into $AlPO_4$. This reaction can be expressed by the following equations.

When the solution of $AlCl_3$ is added to the solution of disodium phosphate (Rys. 6, 7, tabl. 8, 9) the reaction has following course :



When the solution of $AlCl_3$ is added to the solution of trisodiumphosphate at first the sodium aluminate is formed which in the course of reaction turns into aluminium orthophosphate. (Rys. 8, 9, tabl. 10, 11). This can be expressed by the following equations.



Very low pH shown by the solution after the reaction is ended is explained by the adsorption of ions on the amorphous precipitate of $AlPO_4$
