

---

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S.  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI i Olgierd RODZIEWICZ

**Nowa metoda otrzymywania krystalicznych fosforanów**

**Новый метод получения кристаллических  
ортофосфатов**

**A new method of obtaining phosphates in cristaline  
form**

Otrzymanie soli występujących, normalnie w formie bezpostaciowej, w dobrze wykształconych kryształach ma duże znaczenie dla pomiarów krystalograficznych oraz dla tych celów analitycznych, w których chce się oznaczyć możliwie dokładnie ich skład a wykluczyć możliwie najbardziej okluzję i adsorpcję ługów macierzystych.

Zasadniczym celem naszej pracy było uzyskanie krystalicznego uwodnionego trójpodstawnego fosforanu ołowiu, potrzebnego nam do udowodnienia pewnych koncepcji dotyczących budowy jonu ortofosforanowego. W podręczniku Mellora (1) jest cytowana praca Fischera, który miał otrzymać przez zadanie roztworem octanu ołowiu, zakwaszonym kwasem octowym, roztworu fosforanu sodu trój- względnie czterowodny trójpodstawny ortofosforan ołowiu. Praca Fischera (2) ze względu na efemeryczny charakter czasopisma, w którym się ukazała, była dla nas nieosiągalna, co uniemożliwia dokładne poznanie warunków, w których autor pracował. Wyniki tej pracy jednak są raczej wątpliwe, o tyle, że badania późniejszych autorów jej nie potwierdzają. Mianowicie Alders, Stähler i Scharfenberg (3, 4), którzy badali warunki istnienia fosforanu ołowiu i zajmowali się jego preparatyką, otrzymali trójpodstawny ortofosforan ołowiu jako bezpostaciową, bezwodną substancję.

$Pb_3(PO_4)_2$  w postaci krystalicznej można uzyskać na drodze „suchej“ metodą podaną przez Zamboniego (5) tj. przez krystalizację ze stopu; na drodze „mokrej“, sól tą w postaci krystalicznej otrzymał Roehl (6). Normalnie z roztworów wodnych strąca się zawsze ten fosforan ołowiu jako bezpostaciowy osad. Roehl zastosował nader prosty sposób a m. n. probówkę napelnioną jednoprocentowym  $Na_2HPO_4$  zamykał szczelnie celofanem przymocowanym do jej kołnierza, a odwracając ją zanurzał jej wlot do słabo zakwaszonego kwasem octowym roztworu 0,2% octanu ołowiu. Po stosunkowo krótkim czasie, po zewnętrznej stronie membrany powstawały kryształki  $Pb_3(PO_4)_2$ , które odrywając się spadały na dno naczynia zawierającego roztwór soli ołowiu. Analiza chemiczna wykazała 17,4%  $P_2O_5$  w otrzymanym preparacie, wobec wyliczonej teoretycznie 17,5%.

Według Weimarna (7), który badał warunki powstawania osadów krystalicznych i bezpostaciowych, każde dowolne ciało można otrzymać w stanie krystalicznym lub koloidalnym przez odpowiednie pokierowanie procesem jego powstawania. Z punktu widzenia jego teorii krystalizacji koloidów, układy koloidalno bezpostaciowe są tworami gąbczastymi złożonymi z bardzo drobnych kryształów. Aby uzyskać osady koloidalno bezpostaciowe proces krystalizacji danej substancji musi odbywać się w możliwie w wielu punktach, tak by powstające kryształki były małe i łatwo mogły przechodzić w większe agregaty, przy czym muszą być zachowane warunki jak najmniejszej rozpuszczalności substancji. Jeżeli rozpuszczalność jest duża, a budowa danej substancji tworzącej fazę rozproszoną nieskomplikowana i wybrany rozpuszczalnik nie asocjuje zbyt silnie, to powstający osad szybko przekształca się. Wiadomym jest od dawna, że szybkość dodawania odczynnika osadotwórczego ma bardzo duży wpływ na postać osadu. Na ogół im szybkość ta jest mniejsza, tym łatwiej jest otrzymać osady krystaliczne.

Poza normalnym zwolnionym wkraplaniem roztworu do roztworu zwolnienie tempa dodawania odczynnika strącającego można uzyskać na drodze dyfuzji. Z metod dyfuzyjnych otrzymywania osadów krystalicznych znamy metodę Johnstone'a (8) polegającą na tym, że dwom roztworom, z których po wzajemnym zmieszaniu strąca się osad zezwala się dyfundować poprzez cienkie rurki do naczynia z czystą wodą, obok wymienionej powyżej metody zastosowanej przez Roehla. Jak wspomniano, zasadniczym celem niniejszej pracy było uzyskanie uwodnionego krystalicznego fosforanu ołowiu. W tym celu pierwotnie



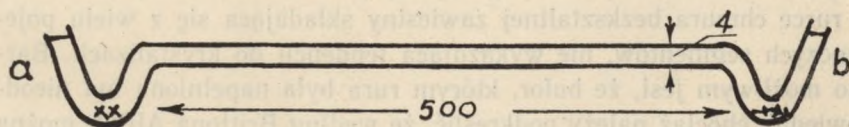
posłużyliśmy się metodą Roehla używając celofanu fabryki Milanówek, o grubości w stanie suchym o 0,025 mm. Chcąc zmniejszyć do minimum wpływy uboczne na szybkość dyfuzji, które mogły wyniknąć z niejednorodnego stężenia jonów towarzyszących po obu stronach membrany, stosowano roztwory, teoretycznie izosmotyczne dzięki dodatkowi odpowiedniej ilości buforu octanowego o  $\text{pH} = 4,75$ . Roehl w swej pracy stosował warunki podane wyżej, myśmy natomiast stosowali roztwory osadotwórcze o różnych stężeniach i w naszych doświadczeniach stężenia soli ołowiu znajdujących się w probówce były zawsze dziesięciokrotnie większe od stężenia jonu fosforanowego. Okazało się, że przy stężeniu 0,0196 po jednej stronie membrany a 0,294 m  $\text{Pb}^{++}$  po drugiej stronie uzyskaliśmy osady bezkształtne. Przy 0,0040 m  $\text{PO}_4^{---}$  i 0,060 m  $\text{Pb}^{++}$  krystaliczność osadu była rozpoznawalna pod mikroskopem. Przy stężeniu 0,0024 m  $\text{PO}_4^{---}$  i 0,036 m  $\text{Pb}^{++}$  kryształki dochodziły do wielkości 1 mm. Ten wpływ zmiany stężenia czynników osadotwórczych na wielkość kryształków jest zatem zgodny z wypowiedziami Weimarna. Niestety analizy tych osadów wykazały, że fosforan ołowiu tworzący się w tych warunkach jest fosforanem nieuwodnionym, a skład jego w przeliczeniu na procent  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{PbO}$  następujący:

81,82 % $\text{PbO}$	17,51 % $\text{P}_2\text{O}_5$
81,70 % $\text{PbO}$	17,46 % $\text{P}_2\text{O}_5$
81,89 % $\text{PbO}$	17,53 % $\text{P}_2\text{O}_5$
81,74 % $\text{PbO}$	17,44 % $\text{P}_2\text{O}_5$

średnio 81,79

średnio 17,48

Dopatrując się negatywnych wyników, a więc nieotrzymania uwodnionego fosforanu ołowiu w samych warunkach tworzenia się tej soli zastosowaliśmy metodę dyfuzyjną naszego pomysłu. Mianowicie: do przeciwnych wlotów rurek o długości 50 cm, średnicy 4 mm, których końce były wygięte w kształcie litery U (rys. 1), napełnionych roztworem buforowym wrzucaliśmy kryształki azotanu ołowiu względnie  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .



Rys. 1.



Na skutek dyfuzji jonów pochodzących od wspomnianych soli po dwóch dniach pojawiło się kilka oddzielonych od siebie skupisk kryształków, których wielkość dochodziła do 4 mm. Analiza wykazała, że mamy do czynienia z  $Pb_3(PO_4)_2$ , ale niestety jak w próbach poprzednich w stanie bezwodnym.

Zauważono przy tym ciekawy fakt, że skupiska tych kryształków stykały się zawsze z mikroskopijnymi bańkami powietrza wyzwalającego się z roztworów w miarę wzrostu jego stężenia wywołanego dyfuzją jonów pochodzących z rozpuszczonych soli. Zdaje się, że bańki te odgrywały rolę ośrodków krystalizacyjnych (?).

Zachęteni wielkością otrzymanych tą drogą kryształków spróbaliśmy otrzymać krystaliczny fosforan glinu oraz niklu. Według W. Skey'a fosforany niklu należą od soli, które trudno jest otrzymać w stanie krystalicznym. Chcąc uzyskać fosforan niklu naszym sposobem, do wylotów rurek napełnionych buforem octanowym o  $pH = 6$  wrzucaliśmy po parę kryształków  $Na_2HPO_4$  względnie  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ . Pierwsze skupisko zielonych kryształków pojawiło się po dwóch dniach, przy czym w odległości około 3,5 cm zaczęła się tworzyć zielona chmura bezpostaciowej zawiesiny, z której po kilku godzinach powstawały zielone kryształy. W tym wypadku miało miejsce zjawisko pożerania kryształów drobniejszych przez większe lepiej wykształcone — zjawisko zaobserwowane przez Weimarna.

Analiza chemiczna otrzymanych kryształów wykazała, że w tych warunkach powstał fosforan niklu o wzorze  $NiNaPO_4 \cdot 7H_2O$  (23,15%  $P_2O_5$ ; 24,36% NiO).

Pomimo, że krystaliczny fosforan glinu występuje w przyrodzie (minerwit) na drodze preparatywnej nie udało się go otrzymać inną metodą, jak podaną przez Schulten'a polegającą na kilkugodzinnym ogrzewaniu w  $250^\circ C$  glinianu alkalicznego z kwasem fosforowym w zatopionych rurach. Do przeciwległych wlotów rurek napełnionych buforem octanowym o  $pH=4,1$  wrzucono kryształki azotanu glinu względnie fosforanu amonowego. Po upływie czterech dni pojawiła się w rurce chmura bezkształtnej zawiesiny składająca się z wielu pojedynczych segmentów, nie wykazująca tendencji do krystalizacji. Bardzo możliwym jest, że bufor, którym rura była napełniona był nieodpowiedni, chociaż należy podkreślić, że według Brittona  $AlPO_4$  można wytrącać w zakresie  $pH$  2—5.

Przy preparatyce fosforanów krystalicznych w wspomnianych rurkach we wszystkich wypadkach występowało zjawisko rytmicznego wytrącania osadu tak jak to ma miejsce w tzw. pierścieniach Liesegang'a. Ta „rurkowa“ metoda otrzymywania kryształów substancji trudnokrystalizujących jest bardzo prostą i da się napewno zastosować do wielu celów preparatywnych, mających za zadanie otrzymanie kryształów, większych niż można otrzymać metodą Roehla, nad metodą Johnston'a, posiada ona tę przewagę, że do minimum sprowadza rolę prądów konwekcyjnych utrudniających powstawanie pojedynczych ośrodków krystalizacji.

---

#### L I T E R A T U R A

1. Mellor — A compr. Treatise on Inorganic Chemistry vol. VIII, str. 872.
2. Fischer — Pharm. Viertelj. 15, 179, (1866).
3. Alders—Stähler — Ber. 42, 2263, (1909).
4. Stähler—Scharfenberg — Ber. 38, 3869, (1905).
5. Zambonini — Rev. Min. Crist. Ital. 45, 1, (1915).
6. Rochl — J. Am. Soc. 61, 2, 2249.
7. Weimarn — Zur Lehre von den Zuständen der Materie, Leipzig, 1914.
8. Johnston — J. Am. Soc. 36, 16—19, (1914).
9. Skey — Chem. News, 22, 61, (1890).



## РЕЗЮМЕ

Авторы при получении кристаллических фосфатов (трудно кристаллизирующих) приняли следующий метод:

Трубки длиной 50 см и  $\varnothing$  4 мм концы которых изогнуто в фпорму буквы выполняли буферными растворами, бросая до одного отверстия каждой трубки несколько кристаллов соли данного металла, а в другое кристаллы щелочуого фосфата.

Вследствие диффузии ионов соли, в трубках возникли ритмические сгущения кристаллов (кольса Лизеганза).

Кристаллы никеля и свинца полученные этим методом имели величину 4 мм. Авторы пытались получить  $Pb_3(PO_4)_2 \cdot n H_2O$  но это не удалось.

## SUMMARY

In order to obtain in crystalline form some phosphates which do not readily crystalize the authors applied the following method:

A tube 50 cm long and 4 mm wide was filled with buffer solutions, one arm containing a few crystals of a salt of a given metal and the other those of alcaliphosphate, fig. 1.

Owing to the diffusion of ions of the metal regularly spaced crystal concentrations (Liesegang' rings) were formed. The crystals of nickel phosphate and lead phosphate had the length up to 4 mm.

It was not possible to obtain  $Pb_3(PO_4)_2 \cdot n H_2O$  by the same method.