

A N N A L E S
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. III, 2.

SECTIO AA

1948

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu M. C. S. w Lublinie
Kierownik: Zast. Prof. Dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI

**Budowa jonu ortofosforanowego w świetle zjawisk
zachodzących przy strącaniu fosforanów.**

**The structure of ortophosphoric ion in the light of phenomena
occurring during precipitation of phosphates.**

W pracach moich¹⁻³⁾ i moich współpracowników J. Mazurka⁴⁾, K. Sykuta⁵⁾ i B. Frankówny^{*)} nad mechanizmem strącaniem fosforanów metali wykazałem szereg anormalności, które należy tłumaczyć zdolnością chemisorpcyjną powstających bezkształtnych osadów. Prawdopodobne reakcje powstawania poszczególnych, fosforanów omówione są w odpowiednich pracach szczegółowych natomiast ta praca ma na celu ujęcie całokształtu zjawisk i wyciągnięcia z nich odpowiednich wniosków. Materiałem doświadczalnym mającym być brany pod uwagę będą potencjogramy poszczególnych reakcji choćby o tyle, że dają one jasno zmianę stężenia jonów wodorowych w roztworze w czasie strącania fosforanów. Konduktogramy w wielu wypadkach nie pozwalały na stwierdzenie tej zmiany i dlatego ich globalna interpretacja będzie tu pominięta.

Aparatura i pomiary.

Pomiary potencjometryczne zmiany stężenia jonów wodorowych za chodzące przy strącaniu fosforanów były wykonywane, w przeciągu trzech lat dotychczasowej pracy nad tym zagadnieniem, przy pomocy trzech rozmaitych potencjometrów, a to: Pehavi firmy Hartmann - Braun, Gamma - Automatic pHmeter firmy Weston oraz PHM 3i firmy duńskiej Radiometer. Przy używaniu potencjometru Pehavi z powodu braku odpowiedniego galwanometru do obsługiwania elektrody szklanej posługiwałem się jako elektrodami pomiarowymi chinhydronową, względnie antymonową. Obie

^{*)} Prace nad mechanizmem strącania fosforanów metali II grupy, jak prace z p. Sykutom i B. Frankówną nad mechanizmem strącania fosforanów Ce^{III} , Ce^{IV} , Co, Ni, Cu, Cr, ZrO, Th, wkrótce się ukażą.

te elektrody były stosowane przy miareczkowaniach roztworów nie działających ani utleniająco ani redukująco. Koloidalne osady nie wpływają na potencjał elektrody chinhydronowej, ani nie posiadają wpływu jak to wykazał Spychalski⁶⁾ na elektrodę antymonową. Używając dwóch pozostałych potencjometrów stosowałem elektrody szklane. Jako elektrody porównawczej używałem we wszystkich wypadkach elektrody kalomeiowej nasyconej.

Do oznaczeń stosowano odczynniki pro analysi względnie o ile takie były nieosiągalne używano chemicznie czystych, te natomiast które były nieznanego pochodzenia ani nieznannej jakości oczyszczano przez krystalizację.

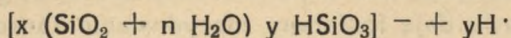
Wszystkie pomiary starano się wykonać w tych samych warunkach tzn. stosować te same stężenia miareczkowanych roztworów. Przy miareczkowaniu roztworów soli metali, brano po 2 cm³ n/10 roztworu danej soli rozcieńczając wodą destylowaną do 22 cm³, miareczkowano n/10 Na₃PO₄ względnie Na₂HPO₄ obliczonymi na P. Przy miareczkowaniach odwrotnych brano 2 cm³ n/10 roztworu Na₃PO₄ względnie Na₂HPO₄ po rozcieńczeniu do 22 cm³ wodą destylowaną miareczkowano n/10 roztworem odpowiedniej soli. Każdy z pomiarów powtarzano kilkakrotnie biorąc pomiar średni w wypadkach rozbieżności wyników. Otrzymane krzywe zmiany kwasowości roztworów czyli pHgramy możemy ze względu na ich podobieństwo graficzne podzielić na pewne typy, zresztą podobieństwo graficzne pokrywa się z podobieństwem przebiegu reakcji. Przy stosowaniu, jako odczynnika strącającego n/10 Na₃PO₄ następujące roztwory dawały pHgramy kształtem mniej więcej podobne :

- 1) Cr₂(SO₄)₃, BeSO₄, BeSO₄ zasadowy.
- 2) AgNO₃, AlCl₃, La(NO₃)₃, Pb(NO₃)₂, FeCl₃, CuSO₄.
- 3) CdSO₄, Th(SO₄)₂, ZrOCl₂.
- 4) Ce(NO₃)₃, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, Hg(ClO₄)₂, ZnSO₄.
- 5) CoSO₄, NiSO₄, MnSO₄, MgSO₄, CaCl₂, Sr(NO₃)₂, BaCl₂,
natomiast przy użyciu Na₂HPO₄
- 6) AgNO₃, FeCl₃, PbNO₃, AlCl₃, La(NO₃)₃, BeSO₄ zasadowy, CuSO₄,
- 7) ZnSO₄, CdSO₄, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆
- 8) ZrOCl₂, Cr₂(SO₄)₃, NiSO₄, BeSO₄,
- 9) CaCl₂, MgSO₄, Sr(NO₃)₂, BaCl₂, CoSO₄, NiSO₄,
- 10) Th(SO₄)₂, Hg(ClO₄)₂, Ce(NO₃)₃.

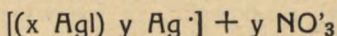
Jakość i własności ortofosforanów.

Zanim zacznę omawiać poszczególne typy i zanim przejdę do ich interpretacji muszę tutaj podkreślić, że we wszystkich wypadkach miareczkowań strącały się osady bezkształtne i tworzenia się zdecydowanie krystalicznych nie zauważono. Bezkształtność powstających fosforanów w myśl ilorazu Weimarna⁷⁾ tłumaczy się zbyt wielkim stężeniem roztworów macierzystych. O ile iloraz Weimarna ($Q - S$) : S gdzie Q oznacza stężenie substancji mającej się krystalizować, S jej rozpuszczalność, posiada wartość, wysoką, powstająca sól trudno rozpuszczalna jest bezkształtna; o ile zaś iloraz ten posiada wartość niską, otrzymujemy osad krystaliczny. Sens tego ilorazu zilustruje przykład strącania siarczanu baru. $BaSO_4$ strącony z 3,5 n rodanku barowego i 3,5 n siarczanu manganu jest galaretowaty, iloraz Weimarna w tym wypadku posiada wartość 175.000, przy wartości ilorazu 25.000 otrzymuje się osad półkrystaliczny — półkoloidalny, przy 1300 krystaliczny, przy 25 dopiero po paru godzinach tworzą się duże kryształy $BaSO_4$. Fosforany trudno-rozpuszczalne w stanie krystalicznym można otrzymać przez długotrwałą krystalizację z ługów macierzystych, lub jak w wypadku fosforanu żelaza (Lehrecke⁸⁾) przez długotrwałe wygrzewanie w temperaturze 700. W bardzo ciekawy sposób udało się E. Roehlowi⁹⁾ otrzymać fosforan ołowiu w stanie krystalicznym. Oddzielał on mianowicie rozcieńczone roztwory fosforanu dwusodowego i octanu ołowiu błoną celofanową. Na skutek bardzo wolnej dyfuzji roztworów, tworzyły się kryształy wspomnianego fosforanu.

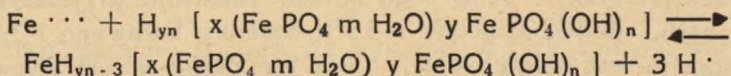
Ze względu na charakter koloidalny strącających się fosforanów należy zjawiska występujące przy tym w pierwszym rzędzie rozpatrywać z punktu widzenia koloidów. Według B. Kamieńskiego¹⁰⁾, na granicy dwóch faz, ciało stałe /roztwór, zachodzi wówczas na ciełe stałym zjawisko adsorpcji jonów i dipoli, o ile posiada ono większą stałą dielektryczną niż roztwór. Założenie to możemy z powodzeniem zastosować do układów koloidalnych. Zol znajdujący się w roztworze na skutek adsorpcji wykazuje pewien ładunek względem otaczającego go roztworu i dzięki temu może się w tym roztworze utrzymać nie ulegając sedymentacji. Fosforany koloidalne w wielu wypadkach są elektrolitami. Pauli¹¹⁾ rozróżnia dwa zasadnicze typy elektrolitów koloidalnych a to izomolekularne i heteromolekularne. Do izomolekularnych zalicza te, w których obojętna część a więc wewnętrzna koloidów ma ten sam skład co jonotwórcza zewnętrzna warstwa dyfuzyjna. Przedstawicielem tego typu koloidalnych elektrolitów będą elektrodializowane zole kwasu krzemowego których budowę i dysocjację oddaje schemat :



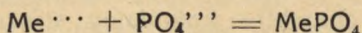
Natomiast heteromolekularne cząstki to będą takie w których część obojętna posiada inne składniki niż część jonotwórcza np.:



Zole ortofosforanów takich jak FePO_4 , AlPO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ należy zaliczyć, moim zdaniem do izomolekularnych, elektrolitów koloidalnych; (w wypadku $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ i $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2$ jest to wątpliwe). Posiadają one charakter acidoidalny tzn. jony wodorowe zewnętrznych warstw dyfuzyjnych mogą być podstawiane metalami co prowadzi do powstania saloidów np.

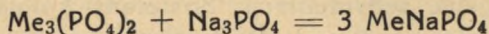


Przy rozpatrywaniu pHgramów strącania fosforanów metali tak za pomocą Na_2HPO_4 jak za pomocą Na_3PO_4 rzuca się w oczy jedno zjawisko. Mianowicie po przejściu punktu równoważnikowego leżącego w wypadku stosowania Na_3PO_4 przy 2 cm^3 a przy zastosowaniu Na_2HPO_4 na ogół przy 4 cm^3 nadmiar dodawanego odczynnika strącającego nie powoduje takiej zmiany stężenia jonów wodorowych jaki powoduje wkraplanie tego odczynnika do czystej wody. Przy zadawaniu roztworów soli Fe^{+++} , Al , Cu , Mn , Cd , Zn , Th , Cr , Be , Zn , Ce^{+++} , Pb , La , Ag , i Hg^{++} , fosforanem trójsodowym strącają się fosforany trójpodstawne tych metali w myśl równania:

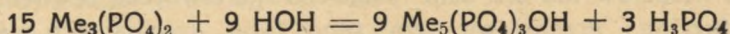


Skok krzywej pH w wielu wypadkach nie pokrywa się z punktem stechiometrycznym co jest spowodowane albo równoczesnym tworzeniem się fosforanów zasadowych albo własnościami sorpcyjnymi wytrąconego fosforanu.

Zadając roztwory soli Ca , Mg , Sr , Ba , za pomocą Na_3PO_4 otrzymuje się fosforany trójpodstawne wykazujące tendencję do przechodzenia w fosforany sodowometaliczne.

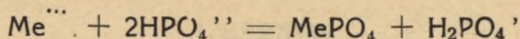


równocześnie zachodzi tu reakcja prowadząca do powstawania hydroksypatytów:

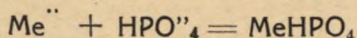


Roztwory soli Ni , Co , Ce^{+4} zadawane Na_3PO_4 dają wyłącznie fosforany sodowometaliczne, natomiast roztwory zasadowego siarczanu berylu i chlorku cyrkonylu dają fosforany zdecydowanie zasadowe.

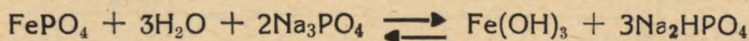
Przy użyciu jako odczynnika strącającego Na_2HPO_4 z roztworów soli Zn, Cd, Mn, Cu, La, Al, Fe^{+++} , Pb, Ag, Th, Be, Ce^{+++} , Hg^{++} , strącają się trójpodstawne fosforany w myśl następującego równania:



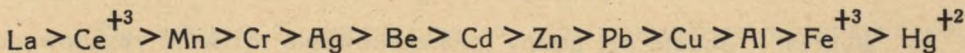
Natomiast z roztworów soli Ca, Mg, Ba, Sr, Co, Ni, strącają się fosforany dwupodstawne wykazujące tendencję do przechodzenia w trójpodstawne; mamy tu do czynienia z reakcją:



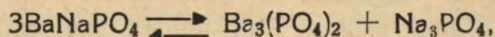
Przy użyciu Na_2HPO_4 jako odczynnika strącającego otrzymuje się przy zadawaniu nim roztworów zasadowego siarczanu berylu, siarczanu chromu lub chlorku cyrkonylu osady o niezdefiniowanym składzie. Na wykresie 1. linja *a* jest pHgramem wkraplania $n/10$ Na_3PO_4 do 22 cm^3 wody, analogiczna krzywa *b*. na wykresie 7 oddaje zmianę $[\text{H}^+]$ 22 cm^3 wody w miarę dodawania $n/10$ Na_2HPO_4 . Przy użyciu jako odczynnika strącającego Na_3PO_4 wartości pH krzywej *a*. osiąga tylko pHgram miareczkowania ZrOCl_2 , mniej La $(\text{NO}_3)_3$, i $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, a w pozostałych wypadkach otrzymujemy wartości dużo niższe a co za tym idzie fosforany te wykazują własności buforujące. Przyczyny buforowania należy szukać w podstawności strącających się fosforanów w ich rozpuszczalności, zdolnościach hydrolitycznych oraz własnościach chemisorpcyjnych. Należy pamiętać że świeżo strącone fosforany posiadają bardzo rozwiniętą powierzchnię, a Na_3PO_4 odczyn silnie alkaliczny. Te fosforany które strącają się jako trójpodstawne wobec Na_3PO_4 ulegają hydrolizie prowadzącej do powstawania odpowiedniego wodorotlenku np.



Pojawiający się Na_2HPO_4 obniża pH roztworu. Układając trójzasadowe fosforany według zdolności hydrolitycznych (porównaj tablicę II) otrzymujemy szereg:

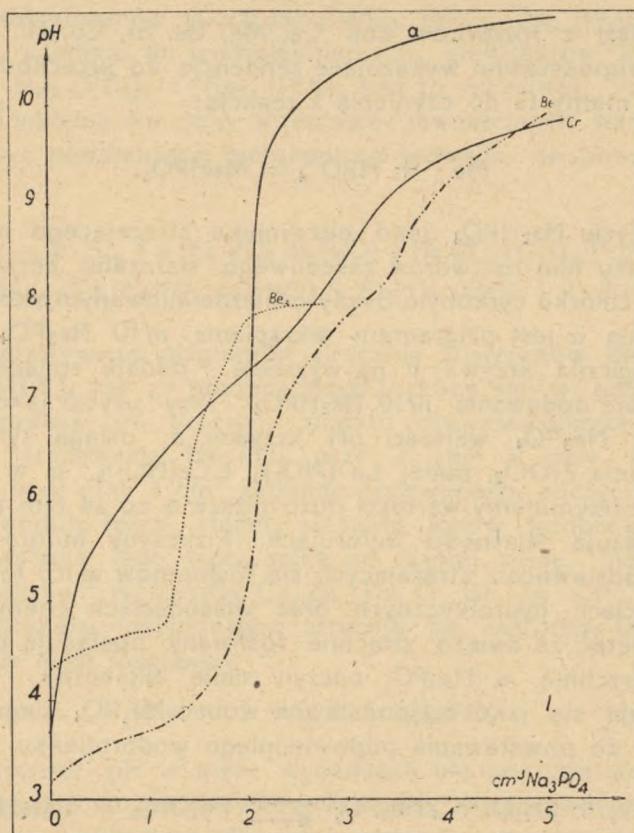


Te fosforany, które strącają się jako dwupodstawne względnie sodowo dwupodstawne wykazują dużą rozpuszczalność, biorą udział w odczynie roztworu a poza tym ulegają one rozkładowi w myśl reakcji:



co powoduje osiągnięcie wysokich wartości pH. (wykres 5.).

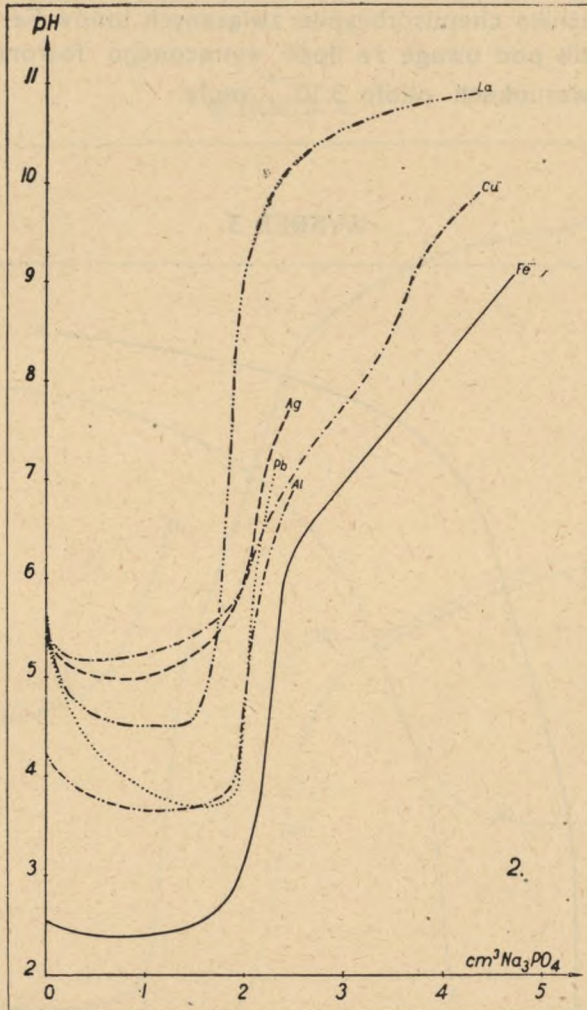
WYKRES 1.



Omówienie pHgramów.

Wykres 1. podaje pH gramy miareczkowania roztworu zasadowego oraz normalnego siarczanu berylu, przy pomocy Na_3PO_4 . Różnią się one między sobą; nic dziwnego bo w razie użycia zasadowego BeSO_4 strąca się zasadowy fosforan berylu który ulega łatwiej hydrolizie niż tworzący się w drugim wypadku fosforan normalny. Należałoby się spodziewać, że strącaniu fosforanu chromu będzie odpowiadał taki sam pHgram jak glinu albo żelaza. Tak jednak nie jest a przyczyna tego leży w kompleksowych jonach chromu (siarczan chromu w roztworze zawiera przypuszczalnie jony siarczano-hydroksychromowe).

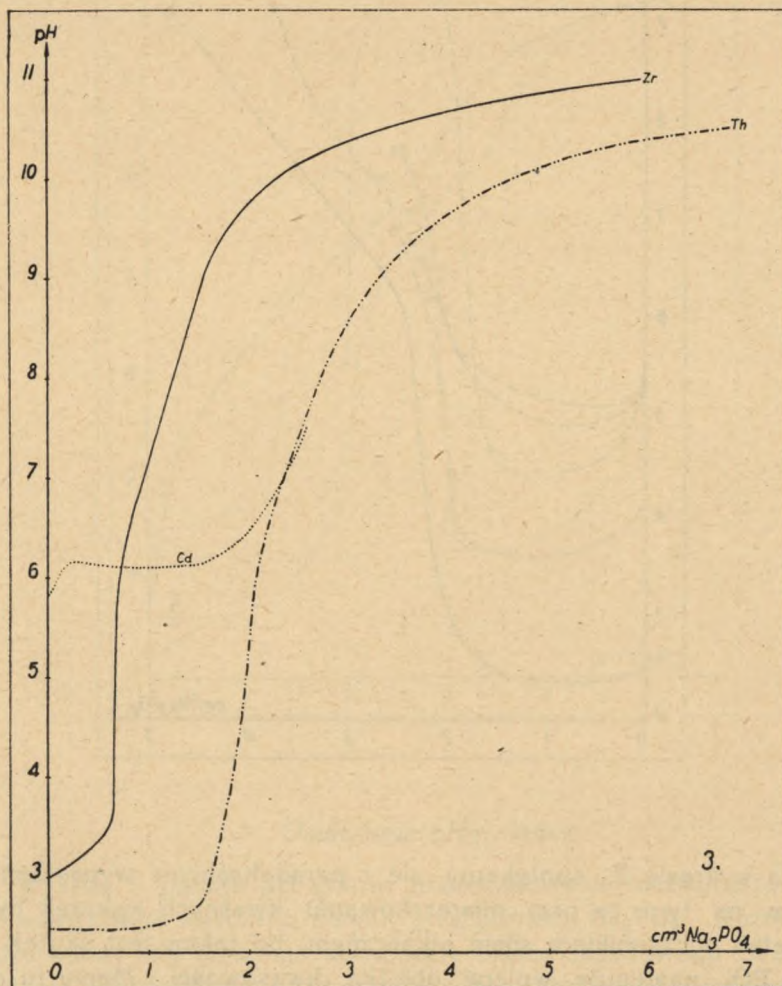
WYKRES 2.



Na wykresie 2. spotykamy się z paradoksalnym wypadkiem polegającym na tym, że przy miareczkowaniu kwaśnych wskutek hydrolizy soli metali odczynnikiem silnie alkalicznym, bo takim jest skutek hydrolizy Na_3PO_4 następuje wpierw obniżka kwasowości. Mamy tu do czynienia ze zjawiskiem chemisorpcji, acidoidalne zole fosforanów wymieniają jony wodorowe na jony metaliczne. Z minimum obniżenia kwasowości miareczkowanych roztworów możemy obliczyć ilość schemisorbowanych jonów, zakładając tylko, że jest ona równa ilości jonów wodorowych pojawiających się w roztworze. W wypadku miareczkowania fosforanu

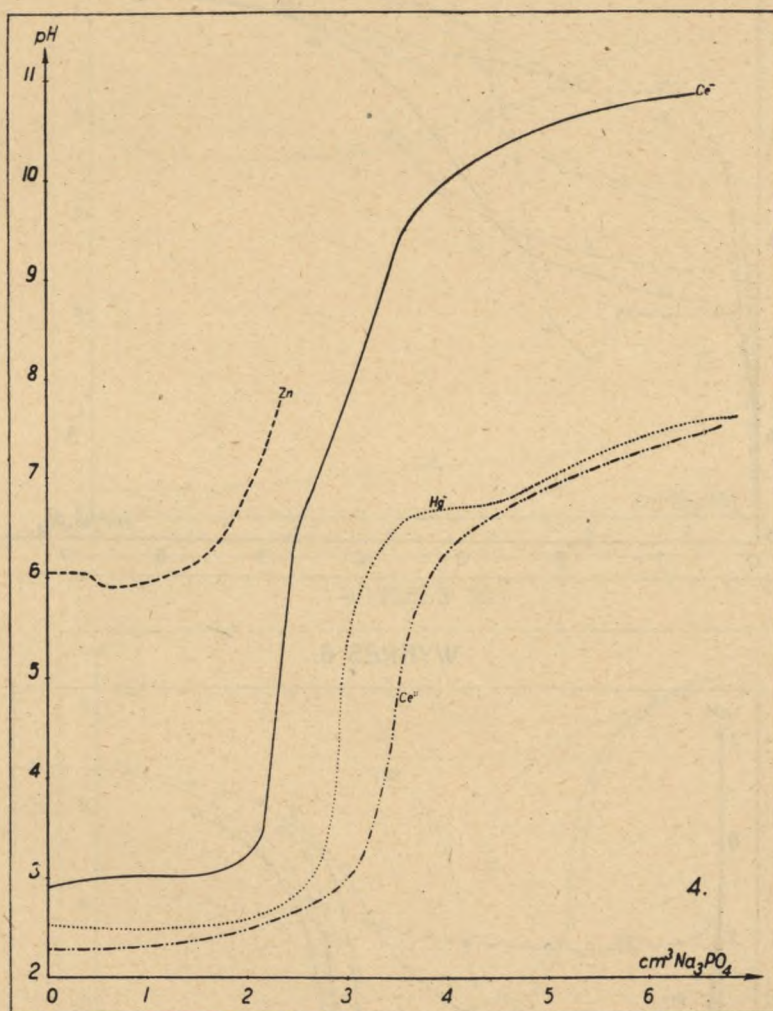
żelaza ilość zjawiających się jonów wodorowych odpowiada $2,5 \cdot 10^{-6}$ gramorównoważnika chemisorbcyjnie związanych jonów Fe^{+++} co jest wiele o ile weźmie się pod uwagę że ilość wytrąconego fosforanu żelaza wynosi w tych warunkach około $3 \cdot 10^{-4}$ mola.

WYKRES 3.



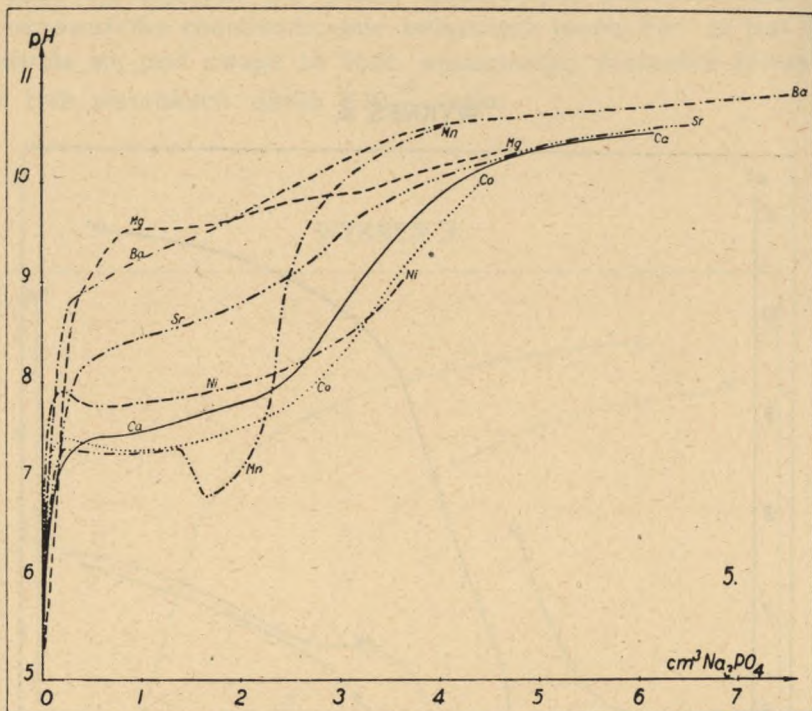
Wykres 3 przedstawia pHgramy miareczkowania siarczynu kadmu, toru oraz chlorku cyrkonu. Tor i kadm tworzą fosforany trójpodstawne natomiast cyrkon fosforan zasadowy. Godnym jest uwagi, że pHgram miareczkowania soli kadmu ma inny przebieg niż pokrewnego mu cynku.

WYKRES 4.

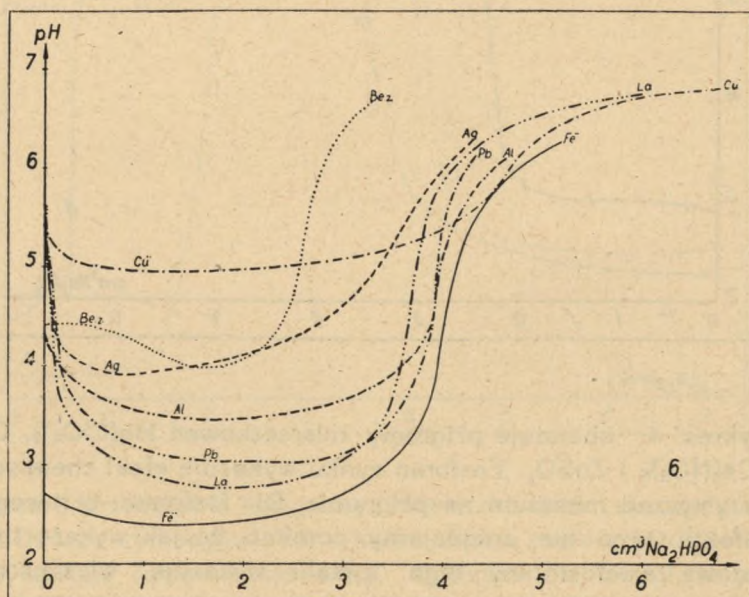


Wykres 4. obejmuje pHgramy miareczkowań $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ i ZnSO_4 . Fosforan cynku wykazuje efekt chemisorpcyjny, charakterystyczne minimum na pHgramie. Dla fosforanu cerowego i cerytu efektu tego nie znajdujemy pomimo, że jak wykaże to później trójjasadowe ortofosforany tego metalu wykazują własności chemisorpcyjne.

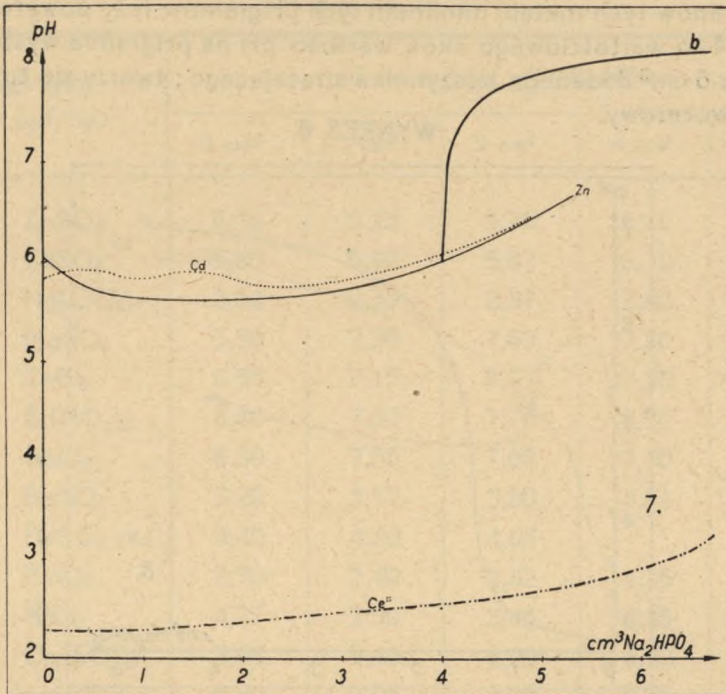
WYKRES 5.



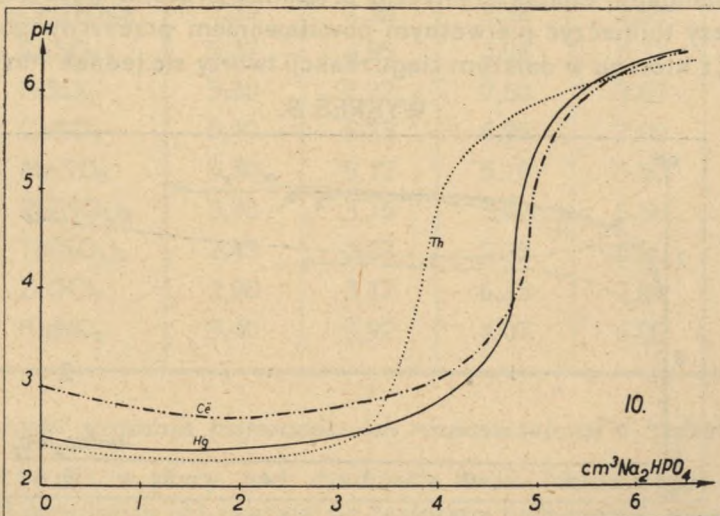
WYKRES 6.



WYKRES 7.



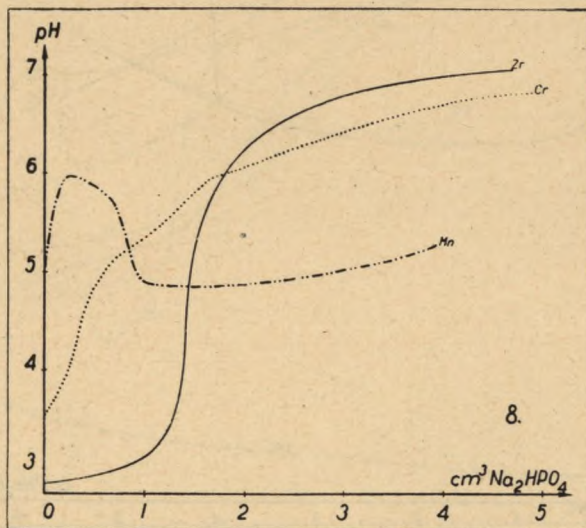
WYKRES 10.



Wykresy 6 do 10. obejmują pHgramy miareczkowań $2 \text{ cm}^3 \text{ n/10}$ roztworów soli metali za pomocą $\text{n/10 Na}_2\text{HPO}_4$. Na wykresie 6, 7, 10 mamy podane pHgramy reakcji strącania tych metali, które z odczynnikiem strącającym dają fosforany trójpodstawne. Płaski przebieg tych

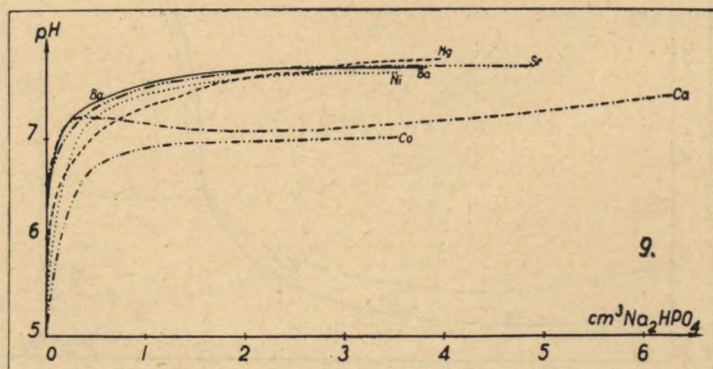
pHgramów dla Cu, Zn i Cd świadczy o dużej rozpuszczalności przy danym pH fosforanów tych metali, minimum tych pHgramów leży powyżej $\text{pH} = 5$. Dla ceru 4-ro wartościowego skok wartości pH na pHgramie występuje dopiero przy 6 cm^3 dodanego odczynnika strącającego; tworzy się tutaj fosforan sodowocerowy.

WYKRES 8.



Na wykresie 8, znajdujemy pHgramy miareczkowania soli chromu, cyrkonilu, manganu. Charakterystyczny pHgram wytrącania się fosforanu manganu należy tłumaczyć pierwotnym powstawaniem przesyconego roztworu MnHPO_4 , z którego w dalszym ciągu reakcji tworzy się jednak $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$.

WYKRES 9.



Wykres 9. obejmuje pHgramy miareczkowań soli Ca, Co, Ni, Ba, Mg, Sr. Wszystkie krzywe mają charakter podobny tworzą się tu fosforany dwupodstawne, w wypadku kobaltu i niklu z dużą tendencją przechodzenia w trójpodstawne. Niektóre dane liczbowe, dotyczące, wykresów są zebrane w tablicy I i II.

TABLICA I.

2 cm ³ n/10 + 20 cm ³ H ₂ O	pH po dodaniu n/10 Na ₂ HPO ₄				
	0 cm ³	1 cm ³	2 cm ³	4 cm ³	5 cm ³
ZnSO ₄	6,10	5,75	5,75	6,10	6,50
CdSO ₄	5,85	5,92	5,82	6,10	6,50
Hg(ClO ₄) ₂	2,52	2,35	2,37	2,60	5,45
MgSO ₄	5,30	7,30	7,60	7,80	7,85
CaCl ₂	6,55	7,15	7,07	7,20	7,25
Sr(NO ₃) ₂	6,40	7,50	7,70	7,72	7,72
BaCl ₂	6,30	7,55	7,68	7,70	7,70
BeSO ₄	3,20	3,57	3,80	4,91	6,44
BeSO ₄ zas.	4,40	4,20	4,05		
FeCl ₃	2,70	2,40	2,42	4,25	6,30
AlCl ₃	4,27	3,50	3,45	4,45	6,37
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3,68	5,45	6,05	6,70	6,85
La(NO ₃) ₃	5,60	2,95	2,78	5,75	6,55
Ce(NO ₃) ₃	3,00	2,75	2,70	3,07	5,20
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	2,35	2,30	2,38	2,55	2,70
CuSO ₄	5,37	4,95	4,98	5,37	6,50
NiSO ₄	5,30	7,22	7,60	7,67	
CoSO ₄	5,10	6,73	6,95	7,00	
MnSO ₄	5,30	5,12	5,10	5,50	
Pb(NO ₃) ₂	5,38	3,15	3,02	5,50	
Th(SO ₄) ₂	2,45	2,27	2,25	4,90	5,87
ZrOCl ₂	2,90	3,12	6,25	7,00	7,10
AgNO ₃	5,40	3,92	4,07	6,00	

Warunki strącania fosforanów ich rozpuszczalność i hydroliza.

Britton¹² w pracy nad dysocjacją kwasu fosforowego, chcąc się przekonać przy jakim pH strącają się fosforany tych metali, miareczkował potencjometrycznie roztwory soli magnezu, wapnia, chromu, glinu, manganu, toru, cyrkonu, n/10 roztworem fosforanu trójsodowego.

Moment flokulacji tracących się fosforanów w większości wypadków jest dość nieuchwytny a interwał między zmętnieniem a powstaniem wyraźnego osadu duży.

TABLICA II.

2 cm ³ n/10 + 20 cm ³ H ₂ O	pH po dodaniu n/10 Na ₃ PO ₄		
	0 cm ³	1 cm ³	3 cm ³
ZnSO ₄	6,10	5,95	—
CdSO ₄	5,90	6,10	—
Hg(ClO ₄) ₂	2,52	2,50	5,37
MgSO ₄	5,30	9,50	9,62
CaCl ₂	6,55	7,50	8,75
Sr(NO ₃) ₂	6,40	8,45	9,25
BaCl ₂	6,30	9,25	10,20
BeSO ₄	3,20	3,70	8,12
BeSO ₄ zas.	4,40	4,80	8,12
FeCl ₃	2,55	2,40	7,00
AlCl ₃	4,27	3,62	8,00
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3,68	6,30	8,48
La(NO ₃) ₃	5,6	3,00	—
Ce(NO ₃) ₃	3,00	3,00	8,50
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	2,30	2,35	—
CuSO ₄	5,37	5,25	7,50
NiSO ₄	5,85	7,75	8,35
CoSO ₄	5,70	7,30	8,00
MnSO ₄	5,30	7,27	8,48
Pb(NO ₃) ₂	5,38	3,88	8,00
Th(SO ₄) ₂	2,50	2,55	8,95
ZrOCl ₂	2,90	7,12	10,00
AgNO ₃	5,40	5,00	8,50

Pozatem wytrącanie się jakiegś trudnorozpuszczalnej soli z roztworu jest zależne oprócz pH również od stężenia wspólnych jonów soli i roztworu macierzystego. Dlatego też uważam za bardziej racjonalne przyjęcie za wartość pH przy której się dany fosforan wytrąca to pH, które się osiąga w chwili dodania takiej ilości odczynnika strącającego, by stosunek ilościowy kationu związanego w wytrąconym fosforanie, i pozostającego w roztworze równy był jedności. W naszych wa-

runkach doświadczalnych będzie to wartość pH którą osiągnie roztwór 2 cm³ n/10 soli + 20 cm³ H₂O po dodaniu jednego cm³ odczynnika strącającego. Dla fosforanów tych metali które strącają się jako trójpodstawne pod wpływem Na₂HPO₄ przyjmujemy ten odczynnik jako strącający; dla pozostałych Na₃PO₄. W ten sposób uzyskamy dane zawarte w tabeli III.

TABELA III.

Fosforan trójjasadowy Tribasic phosphate of	pH strącania fosforanów pH of precipitation of phosphate	
	Britton	Hubicki
Mg	9,76	9,50
Ba	—	9,25
Sr	—	8,45
Ca	7,00	7,50
Cr	5,65	6,30
Cd	—	5,92
Ni	—	5,75
Zn	5,66	5,75
Co	—	5,70
Mn	5,76	5,12
Cu ⁺⁺	—	4,95
Ag	—	3,92
Be	3,41	3,82
Al	3,79	3,50
Pb ⁺⁺	—	3,15
ZrO	—	3,12
La	—	2,95
Ce ⁺⁺⁺	—	2,75
Fe ⁺⁺⁺	—	2,40
Hg ⁺⁺	—	2,35
Ce ⁺⁴	—	2,30
Th	2,72	2,27
Zr	1,57	—

Dane zawarte w tablicy III, odnoszą się tylko do warunków strącania fosforanów i nie można stosować ich odwrotnie wysnuwając wnioski co do ich rozpuszczalności w kwasach. Naogół fosforany są trudno rozpuszczalne w kwasach, fosforany cyrkonu, toru, lantanu, ceru występujące w piasku monocyтовym, rozpuszczają się dopiero w miernie stężonym kwasie siarkowym. Mechanizm rozpuszczania fosforanów jest bardzo skompli-

kowany; bo większość ich, jakto wskazują poniższe przykłady ulega hydrolizie.

Hydrolityczny rozkład AlPO_4 pod wpływem działania wody podaje tabelka oparta na pomiarach F. Camerona i L. Hursta¹³ przeprowadzonych w przeciągu 48 dni w temperaturze 25°.

ml $\text{H}_2\text{O}/1\text{g } \text{AlPO}_4$	g PO_4/l	g Al/l
50	0,3886	0,0359
100	0,2110	0,0157
250	0,0968	0,0079
600	0,0516	0,0065
4000	0,0113	0,0033
8000	0,0049	— — —

Czyste fosforany wapnia magnezu, glinu żelaza wytrąsane z 2n/100 roztworem kwasu octowego według Wrangell'a i Kocha¹⁴ także nie rozpuszczają się normalnie.

	P_2O_5 mg/l	% P_2O_5 całkow. total.
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	365	72,8
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	510	100,00
AlPO_4	18,1	3,6
FePO_4	16,1	3,2

Również w środowisku alkalicznym fosforany rozpuszczają się nie-normalnie; fosforan żelaza⁵⁾ już przy pH 7 przechodzi w wodorotlenek a fosforan glinu przy pH 10 w glinian.⁴⁾

Z pracy Osugi¹⁵ da się wywnioskować że każdy z fosforanów posiada pewien zakres pH w którym jego rozpuszczalność i zdolność do hydrolizy jest najmniejsza. Dla fosforanu glinu ma ona wynosić 4,07—6,93.

Bezszałtne trójasadowe fosforany metali są związkami niestechiometrycznymi. Stosunek atomów fosforu do atomów metalu tworzącego fosforan nie jest liczbą całkowitą. Jeżeli ilość fosforu jest za niska to przyczyna tego leży w hydrolizie fosforanu, spowodowanej przemysaniem lub w chemisorpcji wspólnego jonu z roztworu. Zbyt wysoka ilość fosforu w fosforanach spowodowana jest okluzją względnie sorpcją powierzchniową użytego do strącania alkalicznego fosforanu.

Chcąc uzyskać przy oznaczeniach wagowych metali (Zr^{16} , In^{17} , Al^{18} , Bi^{19} , Pb^{20}) ortofosforanów, ilości osadu odpowiadające teoretycznym współczynnikiem przeliczeniowym, należy stosować przy strącaniu kwasowość odpowiadającą minimum rozpuszczalności i hydrolizy danego fosforanu, powolne wkraplanie odczynnika strącającego oraz stosować do przemycania roztwów azotanu amonowego. To zastrzeżenie ma na celu wymianę chemisorbowanych kationów na jony amonowe.

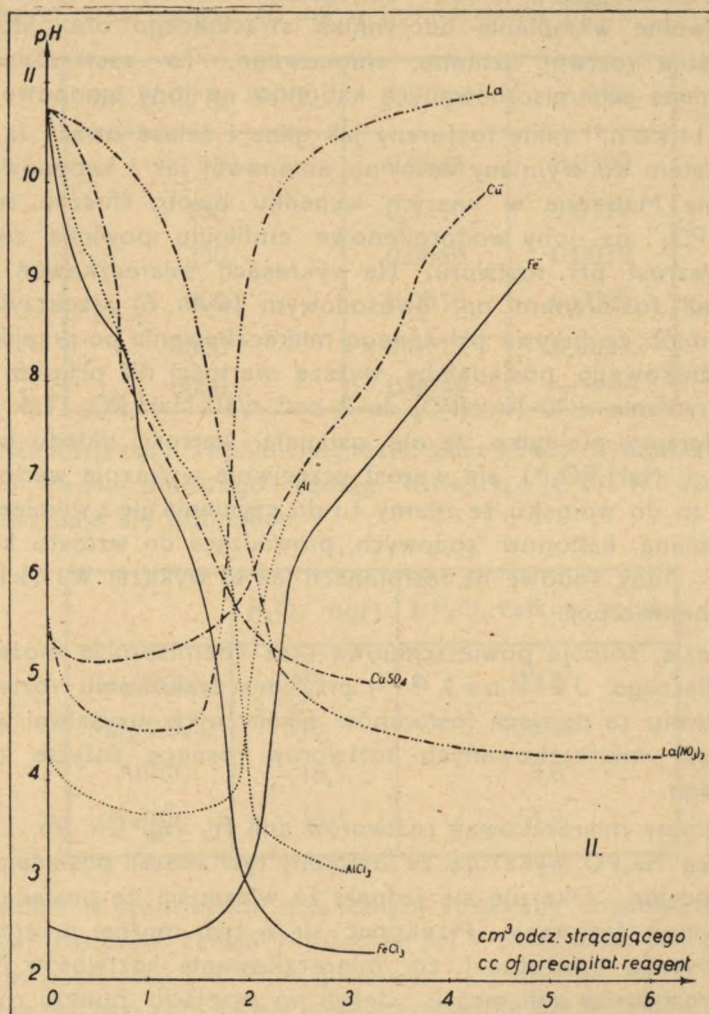
Mattson²¹ takie fosforany jak glinu i żelaza uważa za amfiloidy, zdolne zatem do wymiany zarówno anionowej jak i kationowej. Jeżeli twierdzenie Mattsona w naszym wypadku byłoby słuszne, to wymiana jonów HPO_4^{2-} na jony wodorotlenowe amfiloidu powinna za sobą pociągnąć wzrost pH roztworu. Na wykresach miareczkowań roztworów soli metali fosforanem np. dwusodowym (wykr. 6) zaznaczyłoby się to w ten sposób, że krzywa pH danego miareczkowania po przejściu punktu równoważnikowego posiadałaby wyższe wartości niż pHgram uzyskany przez wkraplanie $n/10 Na_2HPO_4$ do $2 cm^3 n/10 NaH_2PO_4$. Tak jednak nie jest: pHgramy nie tylko, że nie osiągają wartości układu buforowego $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4^*$, ale wprost przeciwnie wykazują wartości niższe. Prowadzi to do wniosku, że mamy tu do czynienia nie z wymianą anionów ale z wymianą kationów sodowych, prowadząca do wzrostu kwasowości roztworu. Jony sodowe na fosforanach jak to wykazał Winklander²² ulegają chemisorpcji.

Okluzją, sorpcją powierzchniową oraz chemisorpcją możemy wytłumaczyć dlaczego Jellinek^{23, 24} przy miareczkowaniu roztworów soli glinu i ołowiu za pomocą fosforanów alkalicznych uzyskiwał wraz z rozcieńczaniem miareczkowanych roztworów rosnące zużycie odczynnika strącającego.

pHgramy miareczkowań roztworów soli Al , Ag , Cu , Pb , La , Fe^{+++} , Zn za pomocą Na_3PO_4 wykazują, że fosforany tych metali posiadają własności chemisorpcyjne. Okazuje się jednak, że własności te posiadają również niektóre inne fosforany. Przekonać się o tym można, przeprowadzając miareczkowania odwrotne t. zn. miareczkowania roztworów Na_3PO_4 za pomocą roztworów soli metali. Jeżeli po przejściu punktu równoważnikowego odpowiadającego tworzeniu się fosforanu trójasadowego pH miareczkowanego roztworu jest niższe niż pH roztworu soli metalu ($2 cm^3 n/10 + 20 cm^3 H_2O$), to mamy wówczas do czynienia z chemisorpcją. Nie podaję tu wszystkich pHgramów tego rodzaju miareczkowań, ponieważ z małymi wyjątkami są one do siebie bardzo podobne. Na wykresie 11 mamy przedstawione obok pHgramów miareczkowania $2 cm^3 n/10 CuSO_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $La(NO_3)_3 + 20 cm^3 H_2O$ za pomocą Na_3PO_4 , pHgramy miareczkowań odwrotnych.

*) por. Küster - Thiel Logar. Rechentaf. 51 - 55 wyd. Berlin 1941, str. 162.

WYKRES 11.



Tablica IV podaje niektóre dane dotyczące tych miareczkowań. Roztworem miareczkowanym był tu we wszystkich wypadkach roztwór $2 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 + 20 \text{ cm}^3$. W tablicy tej w pierwszej kolumnie podane jest pH roztworu soli ($2 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 + 20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$), w kolumnie drugiej pH miareczkowanego roztworu po dodaniu dwóch cm^3 odczynnika strącającego, w trzeciej kolumnie po dodaniu trzech.

TABELA IV.

n/10	pH 2cm^3 n/10 + 20cm^3 H_2O	2cm^3	3cm^3	efekt chemisorp- cyjny
ZnSO_4	6,10	5,90	5,65	+
CdSO_4	5,90	6,05	5,85	?
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	2,52	6,80	5,75	
MgSO_4	5,30	9,88	9,60	—
CaCl_2	6,52	8,30	7,63	—
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	6,40	9,25	8,50	—
BaCl_2	6,30	9,65	9,15	—
BeSO_4	3,20	4,60	3,55	—
BeSO_4 (basic)	4,30	6,92	5,50	—
FeCl_3	2,55	2,00	2,27	+
AlCl_3	4,27	3,90	3,05	+
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3,68	6,90	6,32	—
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	5,60	6,25	3,50	+
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	3,00	3,25	2,85	+
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	2,35	2,45	2,15	+
CuSO_4	5,37	5,50	5,00	+
NiSO_4	5,85	7,75	7,52	—
CoSO_4	5,70	7,30	8,00	—
MnSO_4	5,30	7,27	8,48	—
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5,38	7,55	3,40	+
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	2,50	6,40	3,35	—
ZrOCl_2	2,95	8,75	7,20	—
AgNO_3	5,40	6,00	5,07	+

Z danych tablicy IV widać oprócz wymienionych uprzednio fosforanów własności chemisorpcyjne wykazują również fosforan cerowy i cerawy, oraz ewentualnie kadmowy.

Poza tym fosforan rtęciowy wykazuje pewną zdolność sorpcyjną, badania w tym kierunku są w toku. Okazuje się, że fosforany nie tylko w stanie koloidalnym posiadają własności chemisorpcyjne, ale również w stanie krystalicznym względnie kryptokrystalicznym. Wskazują na to pomiary Mattsona²¹⁾, który mianowicie badał adsorpcję wymienną jonów wapnia na fosforanie żelazowym strąconym izoelektrycznie przed 10 laty. Preparat fosforanu żelaza pierwotnie bezkształtny musiał w przeciągu tak długiego czasu ulec jako koloid zestarzeniu i krystalizacji, tracąc tym samym swój pierwotny charakter. Jednak, jak z pomiarów Mattsona widać, fosforan ten wykazał wybitne własności chemisorpcyjne; 1 gram

jego wiązał średnio 2,8 milirównoważnika Ca^{++} , przyczem przez przemycanie tak nasyconego chemisorpcyjnie fosforanu żelazowego roztworem NH_4Cl otrzymywało się z powrotem w przesączu całą ilość jonów Ca^{++} pierwotnie związanych. Miejsce ich zajmowały z kolei jony amonowe. W czasie procesu chemisorpcji adsorbent zmieniał swoją pierwotną barwę jasno żółtą na ciemno brązową, barwa pierwotna wracała po wytrąsnięciu adsorbenta w kwasie solnym o stężeniu odpowiadającym ilości zaadsorbowanego jonu.

Własności sorpcyjne według moich pomiarów poza FePO_4 wykazują również trójpodstawne ortofosforany Ag , Hg^{+2} , Pb , Al , La , Ce^{+3} , Ce^{+4} , Cu , Cd , Zn . Nasuwają się teraz dwa pytania; pierwsze: Czy zjawiska chemisorpcji na wymienionych fosforanach należy tłumaczyć tak samo dla wszystkich, czy też indywidualnie? Oraz drugie pytanie: Co jest przyczyną zdolności chemisorpcyjnej fosforanów?

Odpowiadając na pytania, zwróć uwagę na fakt poniżej szerzej omówiony, że niektóre z wymienionych fosforanów strącają się i krystalizują w postaci bezwodnej, inne natomiast w uwodnionej. Inaczej należy podejść do zjawisk chemisorpcji u pierwszych, inaczej u drugich.

Trójpodstawne fosforany srebrowy i rtęciowy strącają się i krystalizują w postaci bezwodnej. Zjawiska adsorpcji na nich nie należy tłumaczyć stanem acidoidalnym ich zoli (są heteromolekularne) ale tak, jak w wypadku układu AgCl/Ag^+ , tendencją dalszej rozbudowy sieci krystalicznej strąconego fosforanu. Na granicy faz: roztwór/fosforan nieuwodniony następuje skutek działania sił elektrostatycznych wciąganie kationów z roztworu w miejsca aktywne sieci krystalicznej.

W wypadku strącania fosforanu srebra z roztworu AgNO_3 zapomocą fosforanu sodowego, w chwili gdy jony Ag^+ znajdują się jeszcze w roztworze, następuje adsorpcja tych jonów na wytrąconym osadzie i równoczesne wiązanie przez nie jonów wodorotlenowych wody. Powstający na powierzchni fosforanu srebra AgOH jest mniej rozpuszczalny, niż możliwy również w tych warunkach AgNO_3 .

Pozostałe, z wymienionych, trójpodstawne ortofosforany strącają się i krystalizują w postaci uwodnionej, przy czym na każdy atom fosforu przypadają w nich dwie cząsteczki wody. Zole tych fosforanów wykazują własności acidoidalne, a przyczyna tego może leżeć w budowie jonu ortofosforanowego.

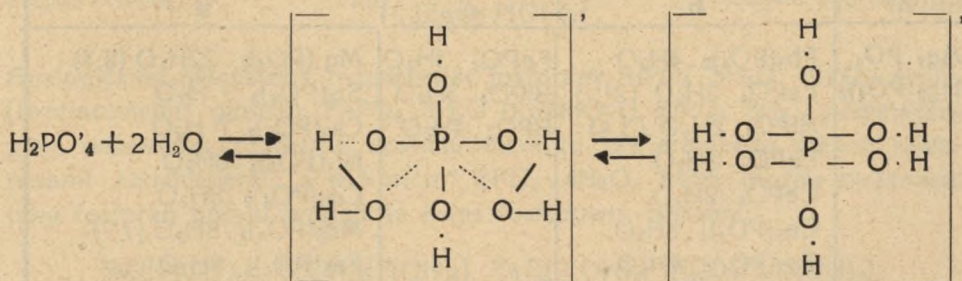
Jon $[\text{P}(\text{OH})]^-$ jako przyczyna zdolności chemisorpcyjnych niektórych trójpodstawnych fosforanów.

Od czasów teorii Wernera przypisuje się fosforowi liczbę koordynacyjną 4. Tą samą liczbę na podstawie rozważań opartych na mechanice kwantowej i promieniach jonowych podaje Pauling.²⁵

Badania widm ramanowskich kwasu ortofosforowego, przeprowadzone przez Venkatesvarana²⁶, Simona i Schulze'a²⁷, Mathieu i Jacques'a²⁸ poparły wzór empiryczny kwasu fosforowego. Simon i Schulze doszli do wniosku, że kwas fosforowy ma budowę tetraedryczną, jeden z wodorów jest związany jonowo, a dwa pozostałe łączą się wiązią wodorową z tlenami.

Mnie się jednak wydaje, że w niektórych fosforanach krystalicznych jak i w roztworach rozcieńczonych kwaśnych jon kwasu fosforowego nie występuje w postaci przypisanej wzorem empirycznym, ale w postaci $[P(OH)_6]'$. Fosfor w tym jonie wykazywałby liczbę koordynacyjną 6. Liczbę koordynacyjną 6 dla fosforu jako liczbę maksymalną przyjmują Hüttig²⁹ i Miłobędzki³⁰, co można zresztą stwierdzić na otrzymanym przez Lange'go³¹ kwasie fluorofosforowym oraz w $(PCl_4)^+ \cdot (PCl_6)'$. Fosfor posiada 5 elektronów chemicznych. Elektrony te znajdują się w poziomie M, w którym mamy do czynienia z orbitami s,p,. Fosfor w wielu połączeniach tworzy elektronami sp^3 cztery wiązania a tworzy taki uzyskuje układ czworościanu umiarowego. W PCl_5 wchodzi w grę orbita 3d a w jonie kwasu fluorofosforowego mamy do czynienia z hybrydyzacją sp^3d^2 *) odpowiadającą komórce elementarnej ośmiościanu umiarowego. To samo dotyczyłoby jonu $[P(OH)_6]'$.

Moim zdaniem w roztworach kwaśnych rozcieńczonych jon ortofosforanowy przyłącza dwa dipole wody, uzyskując tem samym postać $[P(OH)_6]'$. W jonie tym fosfor jako atom centralny wiąże się koordynacyjnie z sześcioma grupami „wodorotlenowymi” zdolnymi do dysocjacji protonowej i umieszczonymi w narożach ośmiościanu umiarowego. W roztworze zawierającym jon H_2PO_4' mielibyśmy za tem do czynienia z równowagą:



Wyniki badań ramanowskich wskazują, jak wspominają Mathieu i Jacques, szereg anormalności. W pracy Simona i Schulze'a spotykamy się z tym, że zamiast spodziewanych 18 częstości dla drobiny ośmioatomowej H_3PO_4 mamy tylko 4, a widmo fosforanu dwupotasowego wykazuje ich 7.

*) A. F. Wells: Structural inorganic chemistry, Oxford 1947, 410.

Badania te nie są sprzeczne z moją koncepcją, tylko wyniki ich należało by może inaczej interpretować tym bardziej, że grup „wodorotlenowych“, w których wodór jest związany więzią wodorową (hydrogen bond) względnie ogólnie zdolnych do dysocjacji protonowej, widma ramanowskie nie wykażą i grup tych nie należy identyfikować z grupami, którym w widmie ramanowskim odpowiada częstość 3500 cm^{-1} . Zwiększenie się ilości częstości dla fosforanu dwupotasowego przemawia za moją koncepcją, bo to wskazywałoby na deformację elementarnej komórki $[\text{P}(\text{OH})_6]'$.

Przeprowadzając analizę ramanowską jonu fosforanowego, należałoby porównawczo wsiąść pod uwagę jon antymonianowy i SF_6 o których to wiadomo, że posiadają budowę oktaedryczną.

Występowanie jonu ortofosforanowego w postaci „sześćhydrokso“ w piątej grupie układu okresowego nie jest bez precedensu, bowiem jon antymonianowy, jak to wykazali Jander³², Hammet³³, Beintema³⁴ występuje wyłącznie w tej postaci. Praca Brintzingera³⁵ wskazuje, że również jon arsenianowy w roztworach o pH mniejszych od 6 występuje w tej postaci, a pozatym znamy wodnik kwasu arsenowego $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Brintzinger³⁶ badając hydratację jonów fosforanów w zależności od pH wykazał na drodze dializy, że w roztworach o pH 2—5 jon $\text{H}_2\text{PO}_4'$ jest czterowodniony, czyli według mojej koncepcji byłby to dwuwodniony jon $[\text{P}(\text{OH})_6]'$.

Również za tym przemawiałyby ruchliwości jonów fosforanowego, arsenianowego i antymonianowego, które są bardzo do siebie zbliżone, wynoszą one w 25°: $\text{H}_2\text{PO}_4' - 36, \text{H}_2\text{AsO}_4' - 34, \text{H}_2\text{SbO}_4' - 31^*$.

TABLICA V.

a	b	c	d
Ag_3PO_4 $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (2\frac{1}{2})$ $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (3,4)$ $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (5?)$ $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (3?)$ $\text{TiPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{BiPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{BPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O} (8,4)$ $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 ? \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 ? \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} (7 ?)$ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (2)$ $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (?) (4)$
			e
			$\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O} (4\text{H}_2\text{O})$ $5\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} ?$

*) J. D'Ans - E. Lux: Taschenbuch f. Chemiker 1943, 1237.

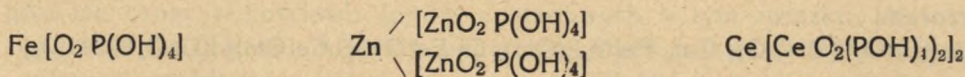
Wspomniałem powyżej o uwodnieniu fosforanów w stanie krystalicznym. Oddaje je tablica V, w której rozdzieliłem fosforany według ich stanu uwodnienia.

Ze względu na to, że w przeważającej ilości trójpodstawnych uwodnionych ortofosforanów przypadają na jeden atom fosforu co najmniej dwie drobinny H_2O , należy twierdzić, że dzieje się to za przyczyną jonu fosforanowego, który w postaci $[\text{P}(\text{OH})_6]^-$ z roztworu wprowadza ze sobą dwie drobinny H_2O w sieć krystaliczną.

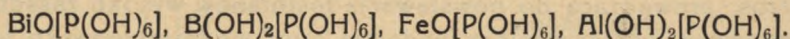
Fosforany kolumny a i b (fosforanu talu i itru nie badałem) stracają się w środowisku kwaśnym i wszystkie wykazują efekt chemisorpcyjny. Natomiast fosforany grupy d, stracają się z roztworów prawie obojętnych, lub alkalicznych i efektu chemisorpcyjnego na nich nie zauważono. U fosforanów grupy d, choć stracają się one w środowisku kwaśnym, również efektu chemisorpcyjnego przy ich strącaniu nie zauważyłem.

We wszystkich fosforanach grup b, c, d, e, na każdy atom fosforu występują przynajmniej dwie drobinny wody. Wyjątek tu stanowią trójpodstawne ortofosforany wapnia, strontu, baru, których prawdopodobnie na drodze mokrej wogóle nie da się otrzymać w postaci innej jak hydroksyapatytów $\text{Me}^{II}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ oraz fosforan cyrkonu, którego zresztą tu podany wzór nie jest całkowicie pewny. W fosforanach grupy b mamy do czynienia w każdym wypadku z dwoma drobinami wody na jeden atom fosforu. Poza tym, jak to powyżej podałem, fosforany te wykazują efekt chemisorpcyjny.

Stojąc na stanowisku istnienia jonu $[\text{P}(\text{OH})_6]^-$, fosforanom tym należałoby przypisać następujące struktury:

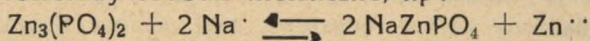


Analogicznie należałoby rozpatrywać fosforany $\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (zeppharovichit, gibbsit), $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (koninckit), $\text{BiPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ powstający przy zadawaniu roztworu azotanu bizmutu zawierającego mannit fosforanami alkalicznymi, a w końcu i $\text{BPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, który można traktować jako fosforan borylu względnie kwas fosforowo - borowy:



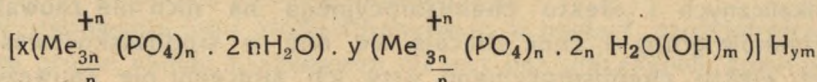
W przytoczonych wyżej trójpodstawnych ortofosforanach metali 2 i 4 wartościowych, jak i w dwupodstawnych ortofosforanach, część jonów metalicznych związana jest w kompleksie fosforanowym. Część natomiast znajduje się po za kompleksem. Dowodem na to byłyby następujące fakty. a) W procesie dyfuzji fosforanów potasu dyfundują według Jandera³⁷ jony $\text{K}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $\text{KHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. b) Wiadomo że kwas fosforowy obniża potencjał utleniający układu $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$.

c) Trójpodstawne fosforany gotowane z roztworami soli sodowych przechodzą w fosforany sodowo metaliczne, np:

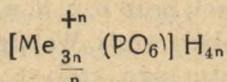


d) Kompleksowym wiązaniem należy tłumaczyć fakt nietrwałości fosforanów dwupodstawnych, które łatwo przechodzą w fosforany trójpodstawne oraz jednopodstawne, względnie wolny kwas fosforowy.

Charakteru acidoidalnego trójpodstawnych ortofosforanów grupy b, nie należy moim zdaniem tłumaczyć w myśl równań podanych na stronie 19 i 20, ani też poniższym ogólnym wzorem uwzględniającym, w trójpodstawnych uwodnionych fosforanach współistnienie każdego, jonu ortofosforanowego z dwoma drobinami H_2O :

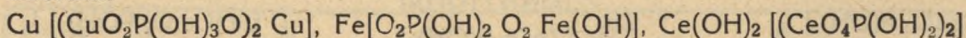


ale poprostu wzorem



To znaczy, że w wymianie jonów metalicznych na wodorowe odgrywałyby rolę jony wodorowe pozostałych grup „OH” jonu $[\text{P}(\text{OH})_6]^-$. Dowodem na to byłoby powstawanie zasadowych fosforanów cynku, ołowiu, miedzi, żelaza i t.d znanych w przyrodzie lub otrzymanych na drodze laboratoryjnej.

Budowę tych zasadowych fosforanów możnaby było oddać w wypadku tagilitu $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dufrenitu $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ lub zasadowego fosforanu cerowego $3 \text{CeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ następującymi wzorami

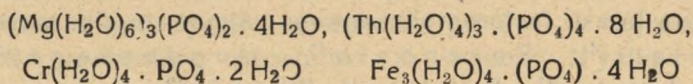


Powstawanie zasadowych fosforanów tego typu należy uważać za granicę pojemności chemisorpcyjnej odpowiednich trójpodstawnych fosforanów.

Trójzasadowe ortofosforany żelaza, glinu i innych ulegają, jak podałem powyżej, hydrolizie, oddając kwas fosforowy i przechodząc w odpowiednie wodorotlenki. Możemy mieć tu do czynienia z chemisorpcją wewnętrzną, prowadzącą do powstawania fosforanów wysoko zasadowych a spowodowaną podstawianiem wodorów grup wodorotlenowych jonami metalicznymi przy równoczesnym oddawaniu nadmiaru kwasu fosforowego. Badania w tym kierunku są w toku. Fosforany grupy b oddają bardzo trudno drobinę wody, w wielu wypadkach zupełne odwodnienie następuje dopiero w temperaturze czerwonego żaru. To przemawia za tym, że drobinę H_2O związane w fosforanach nie są zwyczajnymi drobinami uzależniającymi strukturę krystaliczną, ale że mamy raczej tutaj do czynienia z wodami konstytucyjnymi.

Fosforany należące do grupy d nie wykazywały podczas strącania efektu chemisorpcyjnego a strącały się z roztworów prawie obojętnych lub zasadowych. W tych fosforanach mamy do czynienia z dwoma rodzajami drobin H_2O ; jedno z nich oddawane są w temperaturze 100° , drugie natomiast w temperaturach powyżej 180° .

Wody pierwsze będą prawdopodobnie związane z kationami, drugie z jonem fosforanowym. Np. sześciowodnik fosforanu chromu traci w temperaturze 100° cztery drobin wody a w temperaturach wysokich dwie pozostałe. Uwodnienie tych fosforanów można oddać następującymi wzorami:



Fosfor związany w kwasie fosforowym można oznaczyć przy pomocy metody molibdenianowej. Posiadamy dużo recept laboratoryjnych oznaczania wagowego, miareczkowego względnie kolorymetrycznego kwasu ortofosforowego jako fosforomolibdenianu amonowego. Dość tutaj wymienić przepisy podane przez W o y ' a ³⁸, E g g e r t z a ³⁹, F i n k e n e r a ⁴⁰.

We wszystkich tych przepisach kwas fosforowy strąca się w roztworze silnie zakwaszonym kwasem azotowym w obecności dużych ilości azotanu amonu.

Mechanizm powstawania fosforomolibdenianu amonu jest dotąd niejasny. H u n d e s h a g e n ⁴¹ przypisywał temu związkowi, wysuszonemu do 100° , wzór $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$, który bardzo często spotyka się po rozmaitych podręcznikach chemii analitycznej (Treadwell, Kolthoff *). Jednak, jak wynika z pracy, Hundeshagen wogóle nie oznaczał ilościowo jonów azotanowych w tym związku; do ich zawartości doszedł na podstawie jakościowego stwierdzenia ich obecności i miareczkowania tego związku przy pomocy NaOH wobec fenoloftaleiny. Fosforomolibdenian amonu zawsze zawiera wskutek okluzji kwas azotowy.

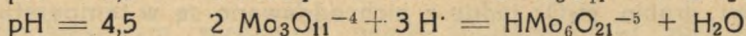
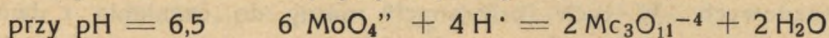
Wiadomo z prac J a n d e r a ⁴² i jego szkoły nad szybkością dyfuzji jonu kwasu molibdenowego w zależności od pH środowiska i z prac B r i n t z i n g e r a ⁴³ nad dializą tych jonów, że kwas molibdenowy w zależności od stężenia jonów wodorowych występuje w rozmaitych poliformach:

pH	rodzaj jonu
14 — 6,5	MoO_4^{-2}
6,3 — 4,5	$Mo_3O_{11}^{-4}$
4,5 — 1,5	$Mo_6O_{41}^{-4}$
1,25	$Mo_{12}O_{41}^{-10}$
1	$Mo_{24}O_{78}^{-12}$

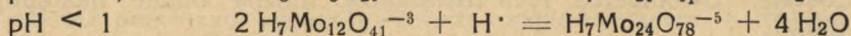
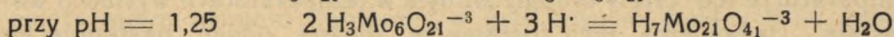
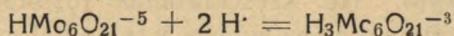
*) Treadwell L.: Anal. Chem. XI. Aufl. B. II., 391.

Kolthoff - Sandell: Textbook of. quant. analysis 1948 s. 391.

Reakcje dehydratacji jonów MoO_4^{2-} w roztworach zakwaszonych dadzą się przedstawić następującymi prostymi równaniami:



następnie przy $\text{pH} = 2,9 - 1,5$ następuje wewnętrzne przekształcenie kwasu sześciomolibdenowego



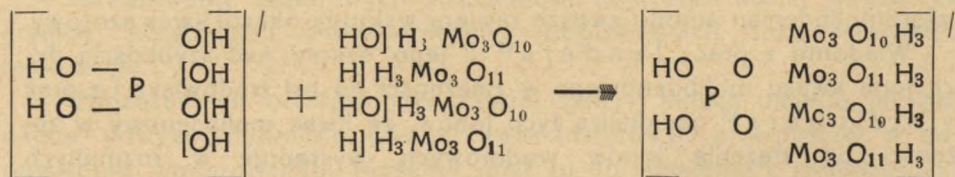
Strukturą kwasu fosfomolibdenowego zajmowało się szereg badaczy: Miolatti⁴⁴, Rosenheim⁴⁵, Hundeshagen⁴¹, Endredy⁴⁶, Jander⁴⁷, Pauling⁴³, Keggina⁴⁹.

Rosenheim doszedł do przekonania, że mamy tu do czynienia z kwasem siedmiozasadowym $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$, przyczem ta siemiozasadowość pochodzi od kwasu fosforowego.

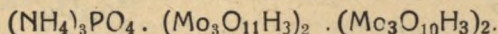
Hundeshagen przypisywał mu powyżej podany wzór. Endredy soli amonowej tego kwasu przepisał wzór $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$, gdy natomiast Jander — $\text{H}_7[\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot (\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Pauling twierdzi, że tetraedryczny jon kwasu fosforowego jest wbudowany w oktaedrycznie zbudowaną grupę $\text{Mo}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}$, co pociąga za sobą wniosek, że każda drobina fosfomolibdenianu przy ogrzewaniu powinna oddawać osiemnaście drobin wody. Gdy natomiast z badań Clark'a i Scrogie'go⁵⁰ wynika, że z heteropolikwasów można usunąć bez zniszczenia ich struktury krystalograficznej tylko 6 wód.

Zakładając istnienie jonu sześciohydroksyfosforanowego łatwo możemy wytłumaczyć, że jon fosfomolibdenianowy powstaje wskutek wspólnej dehydratacji kwasu trójmolibdenowego i jonu $[\text{P}(\text{OH})_6]^-$.



Przy tej dehydratacji fosfor w jonie fosforanowym uzyskuje znowu tetraedryczne rozmieszczenie swoich wiązań. Dla fosfomolibdenianu amonowego mielibyśmy zatem do czynienia ze wzorem pokrywającym się sumarycznie z wodnikiem Endredy'ego mianowicie:



Fosfomolibdenian amonu powinien przeto posiadać 12 jonów wodorowych, które możnaby było zastąpić jonami metalicznymi naturalnie z równoczesnym rozkładem tego związku. I tak w rzeczywistości jest.

Praca E. Nikityny⁵¹ nad wielopodstawnością fosforomolibdenianu amonu dowodzi, że przez działanie NaOH na fosforomolibdenian amonu można otrzymać 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 i 11 podstawne sole sodowe, dobrze rozpuszczalne w wodzie, z odczynem kwaśnym w niektórych wypadkach. Przy próbie podstawienia dwunastego sodu związek rozpada się na molibdenian i fosforan amonu.

Fakt, że fosforomolibdenian amonu strąca się przy wartościach pH bardzo niskich 1—2, nie wyklucza zupełnie tego, że w jego tworzeniu biorą udział wyłącznie jony kwasu trójmolibdenowego, którego zakres istnienia przez Jandera jest określony granicami pH 6,3 — 4,5. Fosforomolibdenian amonu posiada w zakresie pH 2 — 1 najmniejsze rozpuszczalność, uzależnioną zresztą jak to wykazały Nydahl⁵² od stężenia jonów amonowych.

Zmienną ilość drobin H_2O wiązaną przez drobinę fosforomolibdenianu amonowego, należy tłumaczyć tym, że poza wodami konstytucyjnie związanymi mamy w tym związku również do czynienia z wodami stanowiącymi o postaci kryształów, jak i wodami związanymi zeolitycznie. Sorpcją należy tłumaczyć w pewnych małych granicach i zależną od warunków strącania ilość molibdenu, HNO_3 i jonów amonowych. Obszerne badania w tym kierunku wykonał wspomniany N. Nydahl.

Uwagi końcowe

Moje tłumaczenie zdolności chemisorpcyjnych fosforanów, strącających się z roztworów kwaśnych, istnieniem jonu $[P(OH)_6]^-$ zdolnego do dalszej dysocjacji protonowej znajduje swoje oparcie na szeregu danych doświadczalnych. Należy tu wymienić takie zjawiska jak tworzenie się fosforanów zasadowych, odporne oddawanie drobin wody, hydroliza fosforanów oraz niektóre ich reakcje z jonami sodowymi, lub też z jonami kwasu trójmolibdenowego.

Zebrany materiał wykazuje, że u fosforanów uwodnionych mamy do czynienia z ciekawą regularną hydratacją w stanie krystalicznym, w wysokim stopniu zależną od pH roztworu z którego dany fosforan się strąca. Np. $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ względnie $Be_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ krystalizują ze stężonego kwasu octowego jako $CrPO_4 \cdot 2H_2O$ i $Be_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ a więc tak jak fosforany, które zaliczyłem do grupy b. O hydratacji jonów w roztworach jeszcze wogóle bardzo mało wiemy a pomiary jej zależnie od stosowanej metody dają dla tego samego jonu wartości rozbieżne. Zagadnienie to dzięki analizie rentgenograficznej przedstawia się trochę jaśniej o ile idzie o hydratację jonów w kryształach.

Możliwe jest, że drobiny H_2O , znajdujące się w fosforanach krystalicznych, należy rozpatrywać z tego samego punktu widzenia co wody związane w gipsie, choć bezwątpienia zostały wprowadzone w sieć krystaliczną przez jony fosforanowe. Przemawiałaby za tem izomorfia

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oraz fakt, że uwodnione trójpodstawne fosforany przeważnie krystalizują w układzie jednoskośnym. W tym wypadku jon fosforanowy wiązałby mostkami wodorowymi dwie drobinę wody i wtedy założenie istnienia jonu sześciohydroksyfosforanowego w fosforanach krystalicznych byłoby mylne. O ile tak jest, to sądzę jednak, że zjawiska chemisorpcji występujące u fosforanów, wytrącających się z roztworów kwaśnych w postaci uwodnionej, należy tłumaczyć deformacją drobin H_2O związanych przez fosforan, deformacją prowadzącą do powstania na powierzchni fosforanu jonów $[\text{P}(\text{OH})_6]'$, będących przyczyną zdolności acidoidalnych, a nie deformacją dipoli wody z roztworu na granicy faz roztwór / fosforan uwodniony. Sprawę tę mogłaby definitywnie rozstrzygnąć metoda oparta na dyfrakcji elektronów, która szczególnie nadaje się do badania struktury powierzchni.

Zagadnienie przeze mnie poruszone nasuwa sporo problemów, jak analiza termoponderyczna uwodnionych fosforanów, jak określenie granic ich hydrolizy, jak wykonanie porównawczej analizy ramanowskiej jonu fosforanowego i antymonianowego, a w końcu najważniejsze wykonanie systematycznej analizy rentgenograficznej fosforanów.

Zrozumiałe jest, że ostatnie słowo w tym zagadnieniu należy do analizy rentgenograficznej i analizy opartej na dyfrakcji elektronów, które ostatecznie zadecydują, czy jon $[\text{P}(\text{OH})_6]'$ w uwodnionych fosforanach krystalicznych względnie na ich powierzchni istnieje, czy też nie.

PIŚMIENNICTWO

1. W. Hubicki: Ann. U. M. C. S. Sec. AA, II, (7), 103, 1947.
2. W. Hubicki: Ann. U. M. C. S. Sec. AA, II, (9), 153, 1947.
3. W. Hubicki: Ann. U. M. C. S. Sec. AA, II, (11), 185, 1947.
4. W. Hubicki — J. Mazurek: Ann. J. M. C. S. Sec. AA, II, (5), 69, 1947.
5. W. Hubicki — K. Sykut: Ann. U. M. C. S. Sec. AA, II, (10), 167, 1947.
6. J. Spychalski: Roczniki Chemii 19, 441, 1939.
7. P. Weimarn: Kolloid Z. 2, 199, 230, 275, 301, 326, 1908.
8. H. Lehrecke: The Chem. Age 57, 648, 672, 1947.
9. E. Roehl: Chem. Zentralblatt II, 3798, 1939.
10. B. Kamieński: Roczniki Chemii 17, 497, 1937.
11. W. Pauli — E. Valkó: Elektrochemie der Kolloide, Wien 1920.
12. H. T. Britton: Journal of the chem. soc. 614, 1937.
13. F. Cameron — L. Hurst: Journal Amer. Chem. Soc. 26, 898, 1904.
14. M. Wrangell — E. Koch: Landw. Jahrbuch 63, 683, 1920.
15. Osuga — Yoshie — Nishigaki: Bl. agric. Chem. Soc. Japan 7, 84, 1931.
16. Chemiker Fachauschuss: Analyse der Metalle. Berlin 1942, 486.
17. F. Ensslin: Met. Erz. 38, 305, 1941.
18. G. Lundell — H. Knowles Ind. Eng. Chem; 14, 1136, 1932.
19. H. Biltz — W. Biltz. Ausf. quant. Anal. 1942, 485.
20. W. Hubicki — R. Ryś: Ann. U. M. C. S. Sec. AA, II, 4, 56, 1947.
21. S. Mattson — N. Karlsson: Lantbrukshögskolans Annaler 6, 109, 1938.
22. L. Winklander: Lantbrukshögskolans Annaler 14, 1, 1947.
23. K. Jellinek — Kühn: Z. anorg. allg. Chemie 138, 126, 1924.
24. K. Jellinek — Kressteff: — Z. anorg. allg. Chem. 137, 344, 1924.
25. W. Hubicki: Ann. U. M. C. S. Sec. AA II, (3), 45, 1947.
26. L. Pauling: The nature of chemical bond 1940.
27. C. S. Venkatesvarana: Proc. Indian. Acad. Sci. Sect. A. 31, 25, 1936.
28. A. Simon — G. Schulze: Z. anorg. allg. Chem. 242, 313, 1939.
29. J. P. Mathieu — J. Jacques: C. r. 215, 346, 1942.
30. G. F. Hüttig: Z. anorg. allg. Chem. 147, 135, 1925.
31. T. Miłobędzki: Roczniki Chemii 17, 239, 1937.
32. W. Lange: Ber. 63, 1059, 1930.
33. G. Jander — H. Brüll: Z. anorg. allg. Chem. 147, 5, 1925.
34. L. P. Hammett: Solutions of electrolytes. New York 1929, 108.
35. J. Beintema: Recu. Trav. Chim. Pays Bas 56, 931, 15/10, 1937.
36. H. Brintzinger — Ch. Ratanarat: Z. anorg. allg. Chem. 230, 28, 1926.
37. H. Brintzinger — Ch. Ratanarat: Z. anorg. allg. Chem. 228, 61, 1936.
38. G. Jander — W. Heukeshoven: Z. anorg. allg. Chem. 201, 364, 1931.
39. Woy: Ch. Ztg. 21, 442, 469, 1897.
40. Egertz: Jb. J. Liebigs 620, 1860.
41. Finkener: Z. anal. Chem. 21, 566, 1882.

41. F. Hundeshagen: Z. anal. Chem. 28, 141, 1889.
 42. G. Jander: Kolloid Beihefte 41, 1, 297, 1934.
 43. H. Brintzinger: Z. anorg. allg. Chem. 224, 97, 1935.
 44. A. Miolati: Journ. prakt. Chem. 27, 77, 417, 1908.
 45. A. Rosenheim—J. Pinsker: Z. anorg. allg. Chem. 70, 73.
 46. A. Endredy: Z. anorg. allg. Chem. 194, 239.
 47. G. Jander: Kolloid. Beihefte 41, 297, 1935.
 48. L. Pauling: J. Am. Chem. Soc. 51, 2868, 1929.
 49. J. F. Keggin: Proc. Roy. Soc. A. 144, 75, 1934.
 50. G. L. Clarke—A. G. Scroggie: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 15, 1, 1929.
 51. E. Nikitina: C. r. (Doklady) Acad. Sci. U. S. S. R. 26, (N. 5, 8), 370, 10 — 2, 1940.
 52. F. Nydahl: Lantbrukshögskolans Annaler 10, 109, 1942.
-

S U M M A R Y.

In the previous papers of myself and my coworkers, J. Mazurek, K. Sykut and B. Frank on the precipitation mechanism of phosphates of metals some anomalies have been shown which may be explained by chemisorptive properties of amorphous precipitates. The formation reactions of separate phosphates were discussed in special papers, whereas this one is to give a general description of the phenomena with a view to drawing some appropriate conclusions. The experimental material to be analysed is the potentiograms of individual reactions which give an idea about the change of acidity of the solution during the precipitation of phosphates. As the conductograms in many cases failed to reveal these changes their total interpretation will be here omitted. Potentiometric measurements of the acidity changes taking place during the precipitation of phosphates have been conducted for three years with the aid of the following potentiometers: Pehavi of firm Hartmann Braun, Gamma Automatic pHmeter of firm Weston and PHM 3 i of Radiometer. With the Pehavi due to the lack of an applicable galvanometer for the servicing of a glass electrode, quinhydrone or antimony electrodes were used. Both of these electrodes were employed in titration of such solution which did not possess any oxidising or reducing properties. The colloidal precipitate did not influence in any way the potential of the quinhydrone electrode, nor did it affect the antimony electrode. With two remaining potentiometers a glass electrode and a calomel saturated electrode were used as a control unit. All measurements were conducted in possibly the same conditions*) i. e. using the same concentrations of the titrated solutions. In titrations of solutions of metallic salts—2 cc of the 0,1 N solution of the corresponding salt diluted with distilled water to the total 22 cc was titrated with 0,1N Na_3PO_4 or Na_2HPO_4 evaluated for P. In reversed titrations 2 cc of 0,1 N solution of Na_3PO_4 or Na_2HPO_4 diluted with distilled water to 22 cc was titrated with 0,1N solutions of the corresponding salts. Every measurement was repeated several times and the average was taken in cases of the discrepancy of the results. Thus obtained curves, owing to their graphic similarity, can be divided into certain types. Besides, the graphic similarity turned out to be identical with the course

*) The obtained results depend upon such conditions as time of reading, speed of mixing, concentration, and quality of anions.

of reaction. Using as a precipitating reagent a 0,1 N solution of Na_3PO_4 the following solutions gave similar pHgrams:

- 1) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, BeSO_4 , basic BeSO_4 .
- 2) AgNO_3 , AlCl_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , CuSO_4 .
- 3) CdSO_4 , $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, ZrOCl_2
- 4) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, ZnSO_4 .
- 5) CoSO_4 , NiSO_4 , MnSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 .

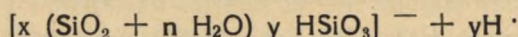
Whereas with the use of Na_2HPO_4 the following:

- 6) AgNO_3 , FeCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, basic BeSO_4 .
- 7) ZnSO_4 , CdSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.
- 8) ZrOCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , BeSO_4 .
- 9) CaCl_2 , MgSO_4 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , CoSO_4 , NiSO_4 .
- 10) $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

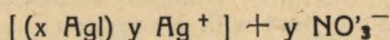
Before discussing the details I should like to stress the fact that in all titrations the amorphous precipitates were formed. Amorphism in the formed phosphates according to Weimarn's quotient is to be explained by too high concentrations of the mother solutions. If Weimarn's quotient ($Q - S$): S (Q stands for the concentration of the substance to be crystallised, and S — its solubility) has a high value, then the formed slightly soluble salt is amorphous, whereas in case when the quotient has a low value — a crystalline form is obtained. Slightly soluble phosphates in crystalline state could be obtained through a prolonged crystallization from the mother-solutions, or as in case of ferric phosphate, through a long heating in the temperature of 70°C (Lehrecke). E. Roehl obtained crystalline lead phosphate in a very interesting manner — by separating dilute solutions of the disodium phosphate and lead acetate with the aid of cellophan membrane. Due to the very low diffusion rate of the solutions, crystals, of the above mentioned phosphate can be formed. Owing to a amorphism of the precipitating phosphates the phenomena occurring therein should be considered from the point of view of colloids. According to B. Kamiński there appears at the interface solid/solution — a phenomenon of adsorption of ions and dipoles on a solid, in case of the former's greater dielectric constant.

This assumption can be applied very successfully to the colloidal systems. Owing to the fact that the sol present in the solution has as a result of adsorption some electrical charge in relation to the surrounding solution, it is not liable to sedimentation. Colloidal phosphates are in many cases electrolytes. Pauli distinguishes two main types of colloidal electrolytes: the iso-, and heteromolecular. Among the former he reckons such electrolytes in which the neutral, i.e. the internal, part is of the same composition as the ionogenous

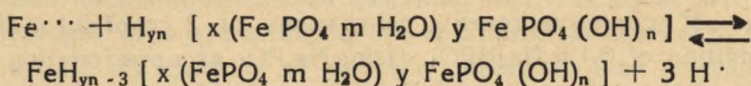
layer. This type of colloid electrolytes is represented by electrolyzed salts of silicic acid; their structure and dissociation is illustrated by the formula:



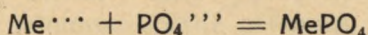
In the heteromolecular particles, however, the neutral part will have different components from those in the ionogenous one:



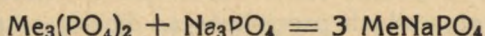
The sols of orthophosphates should be included within the isomolecular type of colloidal electrolytes. (This is not certain in case of $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ and Ag_3PO_4). They are acidoidal in character i. e. hydrogen ions of the external diffusive layers may be replaced by metals, which in turn leads to the formation of saloids e. g.



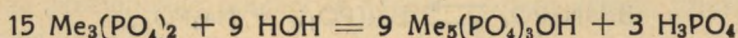
Analysing pHgrams of precipitation of metallic phosphate by means of Na_2HPO_4 as well as by means of Na_3PO_4 — one phenomenon is drawing our attention: After passing the equivalent point, lying in case of using Na_3PO_4 at 2 cc and in case of Na_2HPO_4 usually at 4 cc, a surplus of the added precipitating reagent does not induce such a change of pH as in case of dropping that reagent into pure water. On treating salt solutions of Fe^{+3} , Cu, Mn, Cd, Zr, Th, Cr, Be, Zn, Ce^{+3} , Bi, La, Ag, Hg⁺⁺ with trisodium phosphate — tribasic phosphates of these metals are precipitated according to the formula:



The leap of the pH curve does not coincide in many cases with the stoichiometric point because of a parallel formation of the basic phosphates or because of the sorptive properties of the precipitated phosphates. Treating Ca, Mg, Sr, Ba, salt solution with Na_3PO_4 tribasic phosphates are obtained showing a tendency to passing into the metallic sodium phosphates.

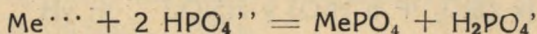


There occurs simultaneously a reaction leading to formation of hydroxyapatites:

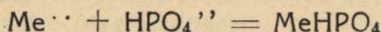


Solutions of Ni, Co, Ce^{+4} salts treated with Na_3PO_4 give merely metallic sodium phosphates whereas solutions of basic beryllium sulphate and zirconyl chloride form phosphates decisively basic in character.

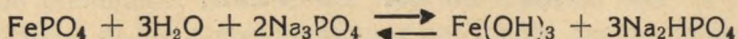
Using as precipitating reagent Na_2HPO_4 from the solutions of Zn, Cd, Mn, Cu, La, Al, Fe^{+++} , Pb, Ag, Th, Be, Ce^{+++} , Hg^{++} tribasic phosphates are precipitated in accordance with the following equation:



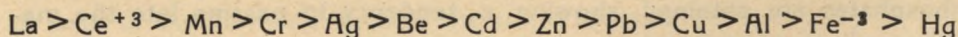
Whereas the phosphates precipitated from the solutions Ca, Mg, Ba, Sr, Co, Ni are dibasic and show a tendency to passing into a tri-basic form. We are dealing here with a reaction:



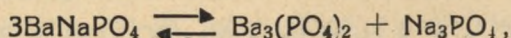
Treating solutions of basic beryllium sulphate, chromium sulphate and zirconyl chloride with Na_2HPO_4 as a precipitating reagent, precipitates of unknown composition are obtained. In a diagram No. 1 α -line represents pH-gram of dropping in of 0,1 n Na_3PO_4 to 22 cc of water; analogous „b“ curve represents pH-changes of 2 cc of 0,1 n NaH_2PO_4 during addition of 0,1 n Na_2HPO_4 . Using Na_3PO_4 as a precipitating reagent pH values of the „a“ curve are attained only by pH-gram of precipitation of ZrOCl_2 , to a lesser extent by the one of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. In remaining cases much lower values were obtained and consequently these phosphates demonstrated buffer properties. The reason for buffer action should be looked for in the basicity of precipitating phosphates, their solubility, hydrolysis and chemisorptive properties. It should be remembered, that freshly precipitated phosphates have a considerably developed surface and Na_3PO_4 a very alkaline reaction. These phosphates which are precipitating as tribasic when treated with Na_3PO_4 are liable to hydrolysis, which leads to the formation of a corresponding hydroxide, e. g.:



The appearing Na_2HPO_4 diminishes pH value of the solution. Arranging tribasic phosphates in conformity with their hydrolytic properties (see Table II) the following series is obtained:



These phosphates which precipitate as dibasic or sodium dimetallic show high solubility and participate in the pH of the solution and are liable to decomposition according to the equation:



what causes attaining, of high pH values (diagram No 5).

Diagram No. 1 illustrates pHgram of titration of solutions of basic and those of the ordinary beryllium sulphate, by means of Na_3PO_4 .

No wonder that they differ since in case of using basic BeSO_4 basic beryllium phosphate precipitates which eventually is easier hydrolysed than the ordinary phosphate formed in the second reaction. One might suppose that the pH-gram obtained when precipitating chromium phosphate would be analogous to those obtained with aluminium or iron. If it is not the case the reason lies in the complex ions of chromium (solution of chromium sulphate contains probably sulphato-hydroxy-chromium ions).

In diagram No 2 we come across a paradoxal phenomenon viz in titration of acid (due to hydrolysis) metallic salts with such a highly alkaline reagent, like Na_3PO_4 ; a increase of acidity is to be seen, first. We are dealing here with a phenomenon of chemisorption, and the acidoidal sols of phosphates exchange hydrogen ions for the metallic ones. From the minimum of the decrease of the pH value the quantity of chemisorbed ions may be calculated assuming that it is equal to the quantity of hydrogen ions appearing in the solutions. In case of titration of ferric phosphate the quantity of appearing hydrogen ions corresponds to the value of $2,6 \cdot 10^{-6}$ of the gram equivalent of chemisorptively combined Fe^{+++} ions what is much- considering that the quantity of precipitated in these conditions iron is equal approximately to $3 \cdot 10^{-4}$ mol.

Diagram No 3 represents cadmium and thorium sulphates, as well as that of the zirconyl chloride. Thorium and cadmium form trimetallic phosphates whereas zirconium form basic phosphate. It should be noted however, that the pH-gram of cadmium salts has a different course from the one of the related zinc.

Diagram No 4 comprises titration pH-grams of $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ and ZnSO_4 . Zinc phosphate shows chemisorptive effect, a characteristic minimum in the pH-gram. For ceric and cerous phosphates this effect is not to be found despite the fact, that as it will be shown later, trimetallic orthophosphates of this metal, have chemisorptive properties.

Diagrams Nos 6—10 comprise titration pH-grams of 2 cc of 0,1N metallic salt solutions by means of 0,1N of Na_2HPO_4 . In the diagrams 6, 7, 10 are given pHgrams of those metals which with a precipitating reagent give trimetallic phosphates. A flat course of these pHgrams for Cu, Zn and Cd indicates a high solubility of these metals; the minimum of these pHgrams is above the value of $\text{pH} = 5$. For tetravalent cerium the leap of the pH-value in the pHgrams occurs not before 6 cc of the precipitating reagent is added; sodium cerium phosphate is then formed.

In the diagram No 8 pHgrams of chromium, zirconium, beryllium and manganese salts are given. A characteristic pHgram of the manganese phosphate precipitation may be explained with the formation of

the super-saturated solutions of MnHPO_4 , which passes eventually into $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Diagram No 9 represents pHgrams of the titrations of the Ca, Co, Ni, Ba, Mg, Sr salts. All these curves have a course illustrating formation of dibasic phosphates; with a great tendency to passing into tribasic ones in case of cobalt and nickel. Some data concerning these diagrams have been gathered in tables I and II. (page 29, 30).

Britton, in his work on the dissociation of phosphoric acid, titrated potentiometrically also such solutions like salts of magnesium, calcium, chromium, manganese, thorium and zirconium, trying to determine pH value at which precipitation of phosphates of these metals occurs.

The flocculation moment of the formed precipitates is in majority of cases difficult to percept and the interval between the turbiditation and the formation of distinct precipitate is rather long.

Besides the precipitation of the slightly soluble salts depends also upon the concentration of ions common both for salt and mother-solution. Thus accepting as a pH of phosphate precipitation such a value which is attained in the moment of addition of a precipitation reagent in such quantity that the number of cations present in precipitated phosphate to the cations remaining in the solution equals one, is in my opinion, a more rational conception. In our experimental conditions it will be pH attained by 2 cc of 0,1N salt solution + 20 cc of H_2O after addition of 1 cc of a precipitating reagent. For metallic phosphates which precipitate as tribasic after addition of Na_2HPO_4 , this compound is accepted as a precipitating reagent, for the remaining ones Na_3PO_4 . Thus were obtained data comprised in Table III. (page 31).

The above mentioned data refer only to the conditions of precipitation of phosphate and their application is not to be reversed as an aid in determining phosphate solubility in acids. As a rule phosphates are slightly soluble in acids, and the phosphates of zirconium, thorium, lanthanum, cerium which occur in a monazite sand dissolve only in a concentrated sulphuric acid. Mechanism of solubility of phosphates is very complicated, as the majority of phosphates is a subject to hydrolysis.

On page 32 are given data concerning hydrolytic decomposition of AlPO_4 due to the action of water calculated by F. Cameron and L. Hurst from their measurements conducted during 48 days in the temperature of 25°C .

Pure phosphates of calcium, magnesium, aluminium and iron shaken with 0,02 N solution of acetic acid (after Wrangell and Koch) do not solve in a normal way, as shown in table on page 32.

Phosphates dissolve abnormally also in alkaline medium; so that ferric phosphate already at $\text{pH} = 7$ passes into hydroxide, and aluminium phosphate at $\text{pH} = 10$ into aluminate.

The conclusion to be drawn from O s u g a ' s work, is that each phosphate has a certain pH range within which its solubility and tendency for hydrolysis are minimal. For aluminium phosphate it is about 4,07 — 6,93.

Amorphous trimetallic phosphates belong to non-stoichiometric compounds. The ratio of phosphorus atoms to the atoms of metal phosphate forming is not a whole number. If phosphate quantity is too low — the reason of it lies either in phosphate hydrolysis caused by washing or chemisorption of the common ion out of the solution. Excessive quantity of phosphorus in phosphates is caused by occlusion or surface sorption of alkaline phosphate used for precipitation.

To obtain on gravimetric determinations of metals (Zr, In, Al, Bi, Pb) as orthophosphates, the quantity of precipitates corresponding to the theoretical calculation factors, the following procedure should be observed when precipitating: the acidity should correspond to the minimal solubility and hydrolysis of the concerned phosphate, slow dropping in of a precipitating reagent and using as a washing solution, solution of ammonium nitrate. The stipulations are necessary to enable proper exchange of chemisorbed cations for ammonium ions.

According to M a t t s o n aluminium and ferric phosphates should be treated as amphiloides capable of both cation and anion exchanges. If Mattson's statement in our case was right, then the exchange of HPO_4^{2-} ions for the hydroxide ones of the amphiloid should consequently lead to the increase of pH value of the solution, and the course of the curve of precipitation of these phosphates by means of disodium phosphate, after passing equivalent point should be marked by higher pH values than those in the pHgram obtained by dropping in of 0,1N Na_2HPO_4 to 2 cc of 0,1N NaH_2PO_4 . However this is not the case, and the pHgrams do not reach the values of a buffer system: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$, but on the contrary show lower values. It gives us a clear evidence that the exchange that we dealing with has nothing to do with adsorption of anions but concerns only sodium cations, leading thus to the decrease of pH of the solution. According to W i n k l a n d e r, the aluminium and iron phosphates are capable of exchange adsorption of sodium ions for hydrogen ones.

The phenomena of occlusion, surface sorption and chemisorption explain why J e l l i n e k in his works on titrations of solutions of aluminium and lead salts, by means of alkaline phosphates, in parallel with dilution of titrated solution obtained an increased consumption of precipitating reagent.

pHgrams of salt solution titrations of such metals as Al, Ag, Cu, Pb, La, Fe^{+++} , Zn, by means of Na_3PO_4 show that the phosphates of these metals possess chemisorptive properties. It appears however that these properties have also other phosphates. This can be testified by reversed titrations viz by titrations of solutions of Na_3PO_4 by means of solutions of metallic salts. If the pHgram of titration reveals that after passing through an equivalent point corresponding to the formation of trimetallic phosphate, pH value of the titrated solution is lower than pH of corresponding metallic salt (2 cc of 0,1N + 20 cc of H_2O) then we know that we are dealing with chemisorption. As most of this class of pHgrams have a similar course, only some of them have been cited given in this diagram. Diagram No 11 besides pHgrams representing titration of 2 cc of 0,1N CuSO_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + 20 cc of H_2O by means of Na_3PO_4 contains also pHgrams of reversed titrations; the data concerning these titrations are shown in Table II (see page 30) as a titration solution consisting of 2 cc of 0,1N + 20 cc of water. The first column of this table gives pH values of salt solution (2 cc 0,1N + 20 cc of H_2O): the second — pH of the titrated solution after addition of 2 cc of precipitating reagent; in third — the same, but after 3 cc.

It may be seen from the data in table IV that besides previously mentioned phosphates, chemisorptive properties show ceric and cerous phosphates and perhaps also cadmium phosphate as well.

Also mercuric phosphate shows some sorptive properties; the researches on that problem are in progress in our laboratory. It has been proved that phosphates not only in a colloidal state possess chemisorptive properties, they are also present in a crystalline and cryptocrystalline state. To such a statement point works of Mattson, who investigated the phenomena occurring during exchange adsorption of calcium ions on ferric phosphate which had been precipitated isoelectrically about 10 years before. This originally amorphous iron phosphate was subjected to ageing and crystallisation processes losing thus its initial character; 1 g of this compound was capable of binding ca 2,8 miliequivalent of Ca ions, moreover by subsequent washing of this chemisorptively saturated sample of ferric phosphate with solution of NH_4Cl , the whole quantity of Ca ions could be retrieved and replaced by ammonium ions. During the process of chemisorption adsorbent changed; its initial colour could be restored by shaking the adsorbent with hydrochloric acid of the concentration corresponding to the quantity of adsorbed ions.

According to my measurements, besides FePO_4 , sorptive properties are shown by trimetallic phosphate of Ag, Hg^{+2} , Pb, Al, La, Ce^{+3} , Ce^{+4} , Cu, Cd, Zn. Now, there are two questions to be answered;

Question One: Should the phenomena of adsorption on the above mentioned phosphates be analysed uniformly for all these substances together, or should they be treated separately? Question Two: What is the reason of chemisorptive properties of phosphates?

To answer these questions I have to point to the fact which is discussed in this paper more in detail further on: some of the mentioned phosphates precipitate and crystalize in an anhydrous form whereas some others in a hydrous one.

The approach to the first phenomenon should be different from that to the second one.

Tribasic phosphates of silver and of mercury precipitate and crystallise in an anhydrous form. The phenomenon of adsorption on these substances can not be explained with their acidoidal state of their sols, which are heteromolecular in character but as in case of AgCl/Ag^+ system — with a tendency to further development of the crystal lattices of the precipitated phosphate. At the interface solution/anhydrous phosphate there occurs, due to electrostatic forces, a pulling in of cations from the solution into the active spots of crystal lattice. In case of precipitation of silver phosphate from the solution of AgNO_3 by means of sodium phosphate, when still some Ag cations are present in the solution, an adsorption of these cations on the precipitate takes place with their simultaneous linkage to hydroxide ions of water.

AgOH which has just formed on the surface of silver phosphate is less soluble than AgNO_3 which would be also liable to form in these conditions. The remaining of the mentioned trimetallic orthophosphates precipitate and crystalise in a hydrous form so, that to each phosphorus atom two molecules of water are due. Phosphate sols have acidoidal tendency and the reason of it may lie in the structure of orthophosphate ion.

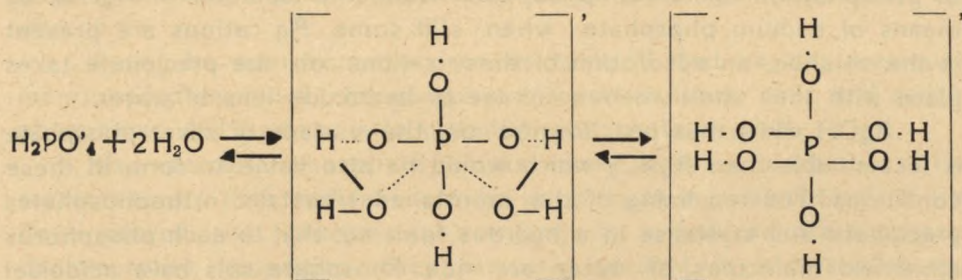
Since the establishing of Werner's theory phosphorus is said to possess coordination number = 4. The same number though this time based on quantum mechanics and ion radii computations was supplied by Pauling.

Investigations conducted by Venkatesvarana, Simon, and Schulze, Mathieu and Jacques on Raman spectra of phosphoric acid supported the empirical formula that has been accepted for this compounds. Simon and Schulze came to the conclusion that the structure of phosphoric acid is tetraedric, that one hydrogen is bound by ionic linkage whereas two remaining ones by means of hydrogen bridges with oxygens.

In my opinion however phosphoric acid ion in some crystalline phosphates as well as in diluted acid solutions does not appear in a form ascribed to it by the empirical formula but as P(OH)_6^- . Phos-

phorus in this ion would have coordination number 6. This value was also accepted by Hüttig and Miłobędzki who consider it to be the highest coordination number for phosphorus; the result may be confirmed by the experiments carried out on fluophosphoric acid. Phosphorus possesses 5 chemical electrons at the M level and the orbits that we are concerned with are: s, p. Phosphorus in many compounds forms by means of sp^3 electrons four bounds in a form of regular tetrahedron. In the combination PCl_5 we are concerned with a 3d orbit and in ion of fluophosphoric acid we are dealing with a hybridisation of sp^3d^2 corresponding to an elementary cell of a regular octahedron. The above mentioned arrangement applies also to $[P(OH)_6]'$ ion.

In my opinion in diluted acid solutions orthophosphate ion attracts two dipoles of water, attaining thus a form $[P(OH)_6]'$. Phosphorus as a central atom links coordinatively with six hydroxide groups capable of proton dissociation, and placed in the corners of a symetric octahedron. We may assume then that in a solution containing H_2PO_4' ion the following equilibrium sets up:



The results of Raman spectra investigations reveal some anomalies (Mathieu and Jacques). In Simon and Schulze's work for the atomic molecule of H_3PO_4 only 4 frequencies were detected instead of expected 18, and the spectrum of dipotassium phosphate contains only 7 of them.

The above mentioned investigations do not contradict my theory, only the results achieved therein should be perhaps interpreted differently the more so that the hydroxide groups with hydrogen combined by means of a hydrogen bond, or any groups capable of proton dissociation — would not be shown by Raman spectra — and thus they are not to be confused with groups of frequency within the range of Raman spectra corresponding to frequency of 3500 cm^{-1} . The increase of the frequency value would rather support my conception, pointing to the fact of determination of the elementary cell $[P(OH)_6]'$.

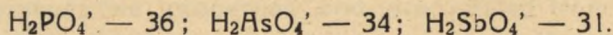
Analysing Raman spectrum of phosphate ion the same should be

done for the purpose of comparison with antimoniate ion and SF_6 both of which have octaedral structure.

The occurrence of an ortho-phosphate ion in form of „6-hydroxo“ in the 5th group of a Periodic Chart has not being without precedent as antimoniate ion was shown by Jander, Hammet, Beintema, exists only in this form. Brintzinger in his work points out that arsenate ion in solution of pH less than 6 also exists in this form; there is also known arsenic acid hydrate $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Brintzinger investigating hydration of phosphate ions with regard to pH showed by means of dialysis that in solutions of pH 2–5, $\text{H}_2\text{PO}_4'$ ion is hydrated by for molecules of water, what according to my conception would correspond to $[\text{P}(\text{OH})_6]$, ion hydrated by two molecules of water.

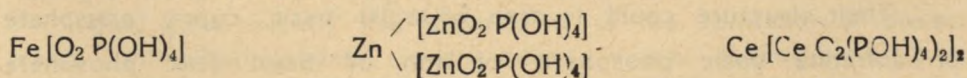
As an argument for such an interpretation would speak the fact of mobility of phosphate, arsenate and antimoniate ions, which are very closely related to each other, and amount in 25°C:



Phosphate hydration in a crystalline state has been already mentioned Table V gives us some data concerning these phosphates placed in order of their hydrations state.

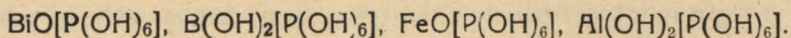
Phosphates of column a and b (thallium and yttrium phosphates were not investigated) precipitate in acid medium and all possess chemisorptive properties, whereas phosphates of „e“ group precipitate from neutral or alkaline solutions and no chemisorptive effect was observed. In phosphates from the „d“ group although the precipitation takes place in the acid medium, chemisorptive effect was not noticed. In all phosphates of the b, c, e, d groups at least one phosphorus atom goes for each two molecules of water. The exceptions are tribasic phosphates of calcium, strontium and barium which by wet processes can not be obtained otherwise than as hydroxyapatites $\text{Me}_2\text{}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ or zirconium phosphate, the formula of which may be wrong. In phosphates of „b“ group we are dealing in each case with two molecules of water for one phosphorus atom. Besides, these phosphates show chemisorptive properties as was shown above.

Thus, assuming the existence of ion $[\text{P}(\text{OH})_6]'$, the following structural formulae could be ascribed to these phosphates:



The following phosphates can be treated in analogous way: $\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Zepharovichit, Gibbsit), $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Köninckit), $\text{BiPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is formed when a solution of bismuth nitrate

containing mannit is treated with alkaline phosphates, and finally $\text{BPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ which may be treated either boryl phosphate or as phosphoro-boric acid:

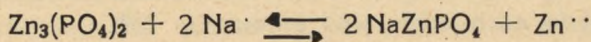


For tribasic orthophosphates of bi- and tetravalent metals, as well as for di-basic orthophosphates a part of the metallic ions is linked within a phosphate complex. This view is supported by the following facts:

a) According to Jander in diffusion of potassium phosphate there diffuse ions $\text{K}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

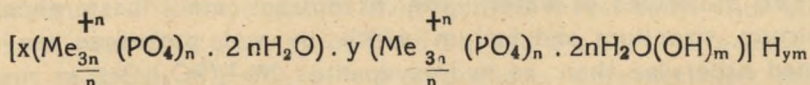
b) It is known that phosphoric acid decreases the oxidising potential of the system $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$

c) Tribasic phosphates when heated with sodium salt solutions pass into metallic sodium phosphates e. g.:

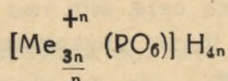


d) The instability of dibasic phosphates may be explained by the fact of complex linkage; the latter compounds easily pass into tribasic and mono-basic phosphates, or free phosphoric acid.

Chemisorptive action of phosphates from „b“ group may be explained by exchange of the hydrogen ions of the remaining hydroxide groups for the metallic ions. The acidoidal character of the tribasic orthophosphates from the „b“ group is, in my opinion, not to be explained with the aid of the equations given on pg 19, 20, or by the formula given below where the coexistence of orthophosphate ion linked to two molecules of H_2O in tribasic hydrated phosphates is assumed:

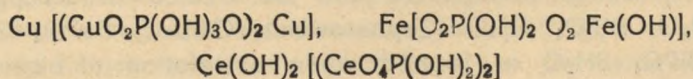


but simply by the formula:



The proof of that is the formation of series of basic phosphates existing in Nature or obtainable in laboratory.

Their structure could in case of tagilit basic cupric phosphate or dufrenite basic phosphate of iron or basic ceric phosphate $3\text{CeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, be illustrated by formulae:

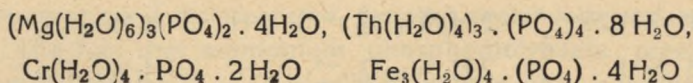


The formation of the basic phosphates of this type is to be considered as a limit of the chemisorptive capacity of the corresponding tribasic phosphates.

As was already mentioned tribasic orthophosphates of iron, aluminium and others are liable to hydrolysis giving away phosphoric acid and passing into corresponding hydroxides. We are probably dealing here with a case of internal chemisorption leading to the formation of highly basic phosphates, and caused by replacing hydrogens of hydroxide groups by metallic ions with a simultaneous giving up the excess of phosphoric acid. Research work in that direction is under way. Phosphates of „b“ group give up the molecules of water with much difficulty, and complete dehydration is possible only in temperature of the red heat. This would mean that the molecules of H_2O linked to phosphates are not ordinary molecules conditioning crystalline structure but are constitutive waters.

Phosphates belonging to „d“ group did not show during precipitation any chemisorptive properties and precipitated from nearly neutral or basic solutions. In these phosphates we are dealing with two kinds of H_2O molecules; some of them are given up in temp. of 100°C , whereas the other group of phosphates loses them in temperatures of $> 180^\circ\text{C}$.

In the first case molecules of water are probably linked to cations, in the second — to the phosphate ion. E. g. hexahydrate of chromium phosphate loses in the temp. of 100°C 4 molecules of water and in high temperature two remaining ones. The hydration may be represented by the following formulae:



The combined phosphorus may be determined by means of a molybdate method. There are quite a few laboratory prescriptions for weight, titration or colorimetric determinations of orthophosphoric acid as ammonium phosphomolybdate. Here will be given prescriptions as supplied by Woy, Eggertz, Finkener. In all these prescriptions phosphoric acid is precipitated in a solution strongly acidified with HNO_3 in the presence of big quantity of ammonium nitrate.

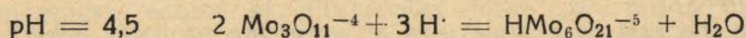
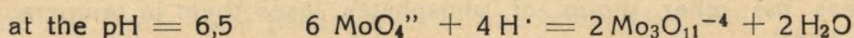
Until quite recently the mechanism of the formation of ammonium phosphomolybdate was rather vague. Hundeshagen had ascribed to this compound dried at 100°C a formula reading $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, which is very often given in different textbooks of analytical chemistry (Treadwell, Kolthoff). However Hundeshagen had never determined quantitatively the nitrate ions in that compound but

deduced their content on the basis of the quantitative statement, and titrating this compound by means of NaOH in the presence of phenolphthalein. Ammonium phosphomolybdate always shows some nitric acid, as a result of occlusion.

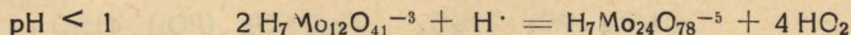
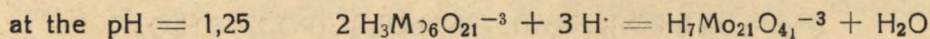
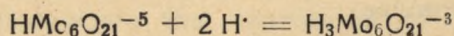
Jander and his school in their investigations on the diffusion rate of molybdate ions as depending on the pH of a medium as well as Brintzinger in his works on the dialysis of these ions, have shown that molybdic acid may appear in the following polyforms, in dependence on the hydrogen ions concentrations.

pH	kind of ion
14 — 6,5	MoO_4^{-2}
6,3 — 4,5	$\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{-4}$
4,5 — 1,5	$\text{Mc}_6\text{O}_{11}^{-4}$
1,25	$\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{-10}$
1	$\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{-12}$

Dehydration reactions of the MoO_4^{--} ions in acid solutions may be represented by the following simple equations:



Then at pH = 2, 9 to 1, 5 there occurs internal re-arrangement of the hexamolybdate ion:



The investigations on the structure of the phosphomolybdic acid were conducted by such research workers like: Miolatti, Rosenheim, Hundeshagen, Endredy, Jander, Pauling, Keggin.

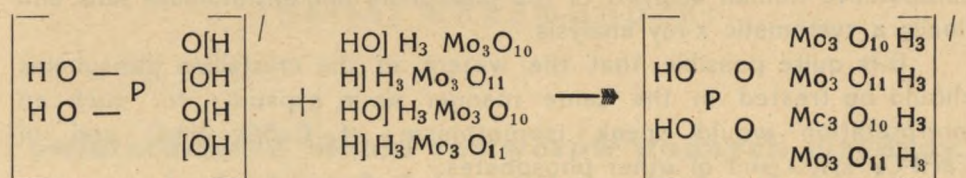
Rosenheim came to the assumption that we are dealing here with heptabasic $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$. This heptabasicity takes its origin from phosphoric acid.

Hundeshagen ascribed to it above mentioned formula. Endredy gave to the ammonium salt of this acid the formula $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$; Jander found it to be $\text{H}_7[\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

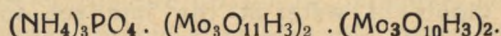
According to Pauling the tetraedric ion of phosphoric acid is built into the octaedrally constructed group $\text{Mc}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}$, what would lead to the conclusion that each molecules of phosphomolybdate is

bound to give up on heating 18 molecules of crystallizing water, whereas the investigations conducted by Clark and Scroggie proved that only six molecules of water can be detached from the heteropolyacids without destroying their crystallographic structure.

In my opinion the phosphomolybdate ion is formed as result of a common dehydration of the trimolybdate acid and $[P(OH)_6]'$.



During the dehydration phosphorus of the phosphate ion attains again its tetraedric arrangement of the linkage. Thus the formula of ammonium phosphomolybdate would be identical summarily with the representation given by Endredy to a hydrate:



Ammonium phosphomolybdate should have then 12 hydrogen ions which could be replaced by metallic ions, of course, with simultaneous decomposition of that compound. That this interpretation is true, has been proved by investigation conducted by E. Nikityna on the ammonium phosphomolybdate, which by treating with NaOH could give 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 and 11 substituted sodium salts freely soluble in water, sometimes with an acid reaction. When substituting the twelfth sodium the compound disintegrated, forming molybdate and ammonium phosphate. The fact that ammonium phosphomolybdate precipitates at the very low pH values 1 — 2 does not exclude the possibility that in its formation only the ions of trimolybdic acid participate the range of which was rightly defined within $\text{pH} = 6,5$ to 4,5. Phosphomolybdate has within the range $\text{pH} = 1 - 2$ the slightest solubility, depending as proved by Nydahl, upon the concentration of ammoniums ions. The variable quantity of waters linked to ammonium phosphomolybdate can be explained by the fact that besides waters determining the crystal lattice as well as waters combined in a zeolytic manner. This, that the quantity of molybdenum, HNO_3 and ammonium ions is a subject to variations within a narrow range and dependent upon conditions of precipitation, is to be explained by sorption effect.

My interpretation of chemisorptive properties of the phosphates precipitating from acid solutions, the existence of the $[P(OH)_6]'$ ion capable of further proton dissociation has been based on whole series of experiments. There are to be mentioned here such phenomena as

formation of basic phosphates, resistant giving up of water molecules, hydrolysis of phosphates and some of their reactions with sodium ions or with the ions of trimolybdic acid.

The problem that has been raised in this paper touches and suggests many questions like: termoponderic analysis of the hydrated phosphates, determination of limits of hydrolysis, execution of the comparative Raman analysis of the phosphate and antimoniate ions, and finally a systematic x-ray analysis.

It is quite possible that the waters of the crystalline phosphates should be treated in the same manner as in gypsum; for such an interpretation would speak isomorphism of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and of other phosphates.

In such a case phosphate ion would link by means of hydrogen bonds two molecules of water, and thus my supposition as to the existing of a hexahydroxy-phosphate ion as well as my conception of chemisorptive properties of phosphates would be erroneous. The phenomena of chemisorption, in such a case should be interpreted by a deformation of dipoles of water at the interface solution/phosphate leading to acidoidal form.

At any case the collected experimental materials point clearly of the fact that in case of hydrated phosphates we are dealing with a very interesting regular form of hydration, and that two hydrogen ions of the phosphoric acid are functionally different from the third one.

It seems to be quite obvious, that only the x-ray analysis or electron diffraction is capable of giving the final verdict and resolve the problem of existence of a hexahydroxy-phosphate ion.

