

تهیه فسفات تری کلسیک انیدر و مطالعه اثر یون منیزیم در تشکیل فازهای مختلف

توسط:

دبیر دخت دبیر آشتیانی - دکتر براتعلی - دکتر لاریجانی و دکتر شیروانی
آزمایشگاه شیمی معدنی دانشکده علوم و آزمایشگاه فیزیک دانشکده فنی

مقدمه

بررسی و تحقیق خواص کودهای شیمیائی فسفات که مورد استعمال آنها روز به روز در کشاورزی رو به توسعه میباشد مدتهاست مورد توجه واقع گردیده و در این زمینه تجربیات وسیعی انجام گرفته است. ارتوفسفاته‌های کلسیم ترکیباتی هستند که برای تهیه کود شیمیائی بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در اینجا ابتدا به اختصار پیرامون خواص آنها از نظر یک کود شیمیائی و سپس درباره مشخصات مهم آنها که برای آزمایشهای انجام شده لازم میباشد بحث می‌گردد.

فسفات تری کلسیک به سه فرم α و β و γ مشاهده گردیده است. فسفات α یا فسفات تری کلسیک هیدراته $\frac{1}{4}H_2O$ و $Ca_3(PO_4)_2$ به مقدار فراوان در طبیعت وجود دارد چنانچه این جسم توسط ریشه گیاهان جذب می‌گردد می‌توانست بعنوان یک کود شیمیائی عالی بکار رود اما این فسفات دارای چنین خاصیتی نیست و قابلیت انحلال آن در سترات آمونیوم آمونیا کال که در فرانسه برای آزمایش و بررسی خواص بارآور کننده یک کود شیمیائی انجام شده است بسیار ضعیف میباشد.

آزمایشاتی که در سال ۱۹۴۱ بوسیله Frondel (۱) بر روی کانی فسفات تری کلسیک انیدر بنام Whitlokite انجام گرفت نشان داد که Whitlokite دارای مقدار جزئی آهن و منیزیم میباشد.

Berquin, Ivagne, Andres در سال ۱۹۵۵ برای تهیه یک فسفات قابل حل در سترات آمونیوم مقدار کمی از یونهای Mg^{++} , Mn^{++} , Fe^{++} بمحلول اضافه کرده‌اند.

مطالعات Newesely, Hakey در سال ۱۹۵۸ نشان میدهد که وجود مقدار جزئی یون خارجی منتهی به تشکیل فسفات تری کلسیک انیدر بسیار محلول در سترات آمونیوم می‌گردد بنابراین عملاً لزوم بکار

بردن یون خارجی در تشکیل فسفات تری کلسیک انیدر تأیید میگردد.

در سال ۱۹۶۳ تعیین میزان دقیق یون خارجی و مناسبترین روش تهیه فسفات تری کلسیک انیدر بوسیله دکتر براتعلی در فرانسه معرفی شده است و براین مبنا آزمایشها و تجربه های ذیل انجام گرفته است.

فهرست آزمایشات:

- ۱- تهیه فسفات تری کلسیک انیدر β در مجاورت یون خارجی و تعیین Optimom pH.
- ۲- تعیین حدود راسب شدن فسفات تری کلسیک انیدر- هیدراته و فسفات بی کلسیک.
- ۳- مطالعه اثر یون خارجی در تشکیل فسفات تری کلسیک.
- ۴- مقایسه فسفات تری کلسیک انیدر حاصل از روش شیمیائی و روش حرارتی.
- ۵- تهیه فسفات تری کلسیک انیدر ۲.

اهم مشاهدات:

- ۱- وجود ناخالصی مربوط به فسفات تری کلسیک هیدراته در فسفات تری کلسیک انیدر.
 - ۲- اثر یون خارجی بر روی فسفات بی کلسیک.
- برای تشخیص سریع و دقیق فازهای تشکیل شده، چون بکاربردن روشهای شیمیائی امکان ندارد لذا با استفاده از روش آنالیز رادیو کریستالوگرافی (دیفراکسیون اشعه X) نکات مورد نظری خوبی جواب گفته شده است که قبل از عرضه نمودن نتایج مختصراً شرح داده میشود.

۱- مطالعه کیفی Qualitative analysis

پس از تهیه نمونه ها آنها را بصورت پودر درآورده و در مقابل اشعه تکفام یا منو کروماتیک R-X با طول موج $\lambda_{K\alpha_1} = 1.040 \text{ \AA}$ قرار میدهم. باید یاد آور شد که دستگاه انتخاب شده یکنوع دیفراکتومتر اشعه X میباشد بدین ترتیب با استفاده از دیفراکتومتر و رسم دیاگرام هر کریستال و اندازه گیری زاویه براگ و I در نتیجه (۱) d محاسبه شده است.

۲- مطالعه کمی Quantitative analysis

در دیاگرام یک مخلوط که از دو فاز تشکیل شده است نسبت شدت خطوط دو جزء تشکیل دهنده در آن مخلوط بستگی به ترکیب درصد آن دو دارد. بنابراین میتوان با اندازه گیری شدت نسبی هر خط (۲) I نسبت وزنی جسم را در نمونه محاسبه نمود یعنی به کمک دیفراکسیون اشعه X آنالیز کمی انجام داد.

تعیین ترکیب درصد وزنی بلور a که یکی از اجزاء تشکیل دهنده نمونه است با استفاده از دیفراکتومتر با طریق ساده ای محاسبه میشود و بعلاوه چون این آنالیز در حالی انجام میگردد که فرمول شیمیائی هر دو جسم یکی است $\frac{1}{3}H_2O - Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_9(PO_4)_6$ با استفاده از رابطه ساده زیر میتوان درصد هر فاز را محاسبه نمود:

$$\frac{I_a}{I'_a} = \frac{C_a}{C'_a}$$

I_a - شدت خط مربوط به زاویه θ برای فاز ناخالص میباشد که با اندازه گیری سطح منحنی مربوط به همین زاویه بدست میآید .

I'_a - شدت خط مربوط به زاویه θ برای فاز خالص .

C'_a - ترکیب در صد جسم خالص .

C_a - ترکیب در صد جسم ناخالص می باشد .

بخش اول

ارتوفسفاته‌های کلسیم

فسفات تری کلسیک α یا فسفات هیدراته $\frac{1}{2}H_2O$, $Ca_9(PO_4)_6$ در طبیعت بمقدار فراوان وجود دارد. Apatit calcic این جسم دارای ساختمان بلوری Hexagonal میباشد. اندیس رفراکسیون $n=1.072$ و پارامترهای آن به ترتیب زیر است:

$$a=9.44 \text{ \AA} \quad c=6.86 \text{ \AA} \quad \text{Wallaeys}$$

$$a=9.387 \text{ Kx} \quad c=6.846 \text{ Kx} \quad \text{Brasseur}$$

فسفات هیدراته را میتوان در درجه حرارت معمولی از اثر محلول کلرور کلسیم بر محلول فسفات دی سدیک آمونیاکی تهیه نمود (۲) و (۳). قابلیت انحلال آن در سیترات آمونیوم آمونیا کال خیلی کم است. فسفات تری کلسیک هیدراته را میتوان تا حرارت 70° درجه سانتیگراد بدون آنکه ساختمان کریستالی آن تغییر کند حرارت داد (۲). از حرارت 70° درجه به بالا فسفات تری کلسیک β یا فسفات تری کلسیک انیدر دارای ساختمان بلوری Rhomboedric تشکیل میشود. قابلیت انحلال فسفات انیدر در سیترات آمونیوم آمونیا کال زیاد است. اندیس رفراکسیون آن $n=1.619$ (Pascal) و پارامترهای آن بصورت زیر محاسبه شده اند:

$$a=10.429 \quad c=27.38 \quad (\text{A.S.T.M.})$$

فسفات تری کلسیک β بمقدار کم بطور طبیعی وجود دارد. کانی آن بنابر مطالعات Frondel (۱) و چنانچه آنالیز شیمیائی نشان داده است دارای مقدار جزئی آهن و منیزیم میباشد.

جدیدترین روش تهیه آن اثر محلول کلرور کلسیم بر محلول فسفات دی سدیک آمونیاکی در حضور یون خارجی Mg^{++} و در حرارت معمولی میباشد که مفصلاً مورد بحث قرار میگیرد.

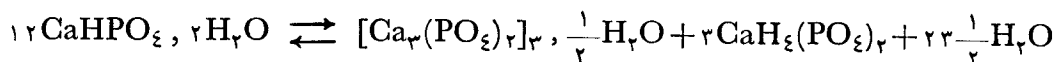
از حرارت دادن فسفات هیدراته در حرارت 118° درجه سانتیگراد فسفات تری کلسیک انیدر γ تهیه میگردد. فسفات انیدر γ دارای ساختمان بلوری Orthorombic میباشد.

فسفات بی کلسیک - فسفات بی کلسیک هیدراته $2H_2O$, $CaHPO_4$ که کانی آن Brushite

نامیده میشود دارای ساختمان بلوری Monoclinic بوده وبا روشهای مختلف تهیه میگردد (Pascal) قابلیت انحلال فسفات بی کلسیک در سترات آمونیوم آمونیا کال زیاد است. اندیس رفر اکسیون آن با نور زرد سدیم

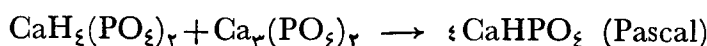
$$\alpha = 1/039 \quad \beta = 1/044 \quad \gamma = 1/049$$

میباشد. فسفات بی کلسیک هیدراته در آب تبلور خود هیدرولیز میگردد (ε):



نتیجه هیدرولیز چنانچه ملاحظه میشود فسفات تری کلسیک هیدراته و فسفات منو کلسیک میباشد.

فسفات بی کلسیک انیدر CaHPO_4 دارای ساختمان بلوری Triclinic (ε) میباشد. کانی آن Monetite نامیده میشود. فسفات بی کلسیک انیدر میتواند از اثر فسفات منو کلسیک و فسفات تری کلسیک انیدر تشکیل گردد. فرمول واکنش بصورت زیر است:

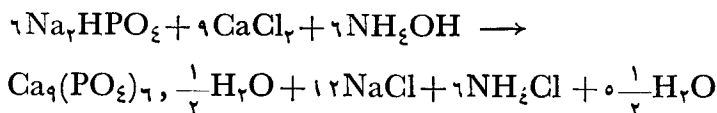


بخش دوم

۱- تهیه فسفات تری کلسیک انیدر بروش شیمیائی و در مجاورت یون خارجی

۲- تعیین Optimom pH

بنابر مطالعات Wallaey از اثر محلول کلرور کلسیم بر محلول فسفات دی سدیک آمونیا کی، در حرارت معمولی، فسفات تری کلسیک هیدراته راسب میگردد. فرمول واکنش بصورت زیر است:



از حرارت دادن فسفات تری کلسیک هیدراته در حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد فسفات انیدر حاصل میگردد ولی تهیه آن بروش شیمیائی در سال ۱۹۶۳ با بکار بردن مقدار لازم یون خارجی بوسیله براتعلی (۶) ارائه گردیده است.

فسفات تری کلسیک انیدر به روش شیمیائی از اثر محلولهای کلرور کلسیم و کلرور منیزیم که با نسبت مشخصی با یکدیگر مخلوط میشوند بر روی محلولی از فسفات دی سدیک آمونیا کی و در درجه حرارت معمولی تهیه میگردد.

تصور میشود یون منیزیم در شبکه فسفات تری کلسیک جانشین یون کلسیم شده وبا تشکیل فسفات مضاعف کلسیم - منیزیم باعث راسب شدن فسفات انیدر گردد. فرض دیگر تشکیل فسفات منیزیم ۸ آب $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$ همزمان با فسفات تری کلسیک است. بنظر میرسد فسفات منیزیم برای کریستالیزاسیون قادر باشد آب تبلور جزئی فسفات تری کلسیک هیدراته $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ را جذب نموده و باعث راسب

شدن فسفات انیدر گردد. آنچه مسلم است اثر یون منیزیم در pH بالا از بین می‌رود. این مورد را میتوان بر اثر اسب شدن منیزی و خارج شدن یون منیزیم از فعل و انفعال دانست و تشکیل فسفات تری کلسیک هیدراته مؤید این نظر است.

محلولهای لازم:

۱- Na_2HPO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$	۰.۴۷۴۸ mole/lit.
۲- CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$	۰.۸۱۶۰ » »
۳- MgCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$	۰.۸۱۵۲ » »
۴- NH_4OH	$d = 0.910$

محلولهای فوق باید بوسیله آب مقطر د گازه تهیه شوند.

طرز تهیه نمونه:

مقدار ۵ میلی لیتر محلول فسفات دی سدیک را در یک ارلن مایر ۵۰ میلی لیتری ریخته و محلول را از هوا محفوظ نگه میداریم.

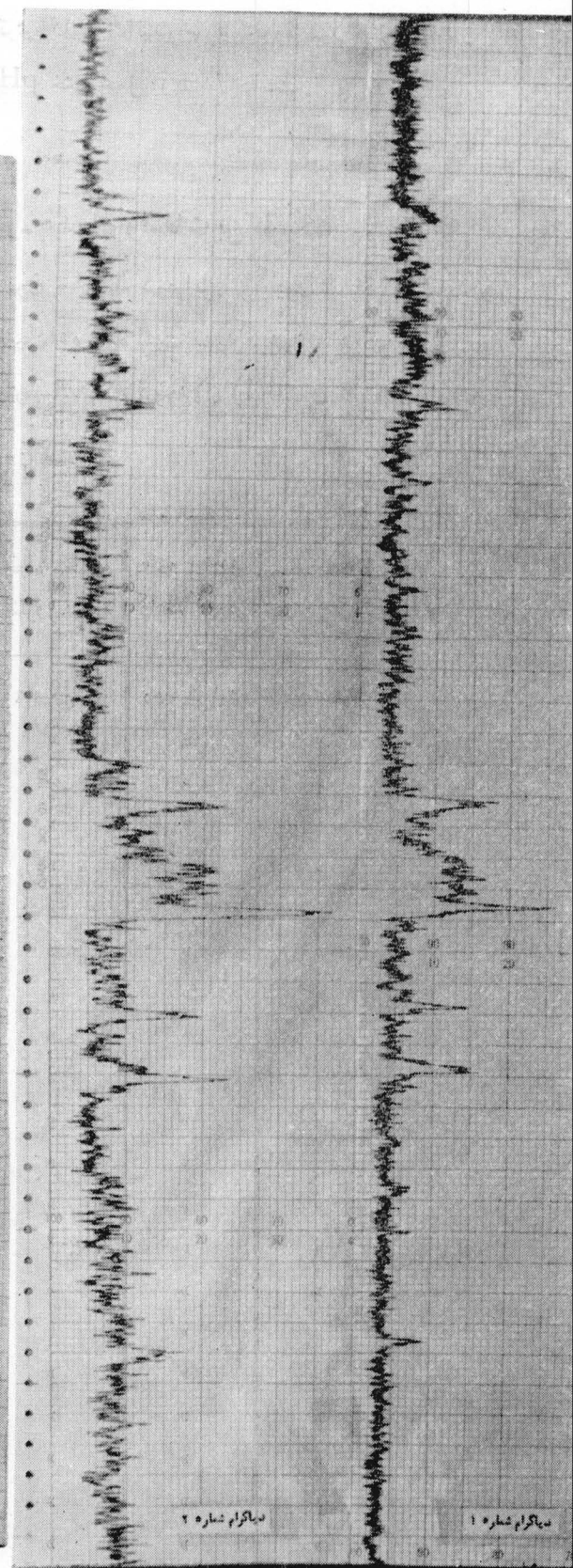
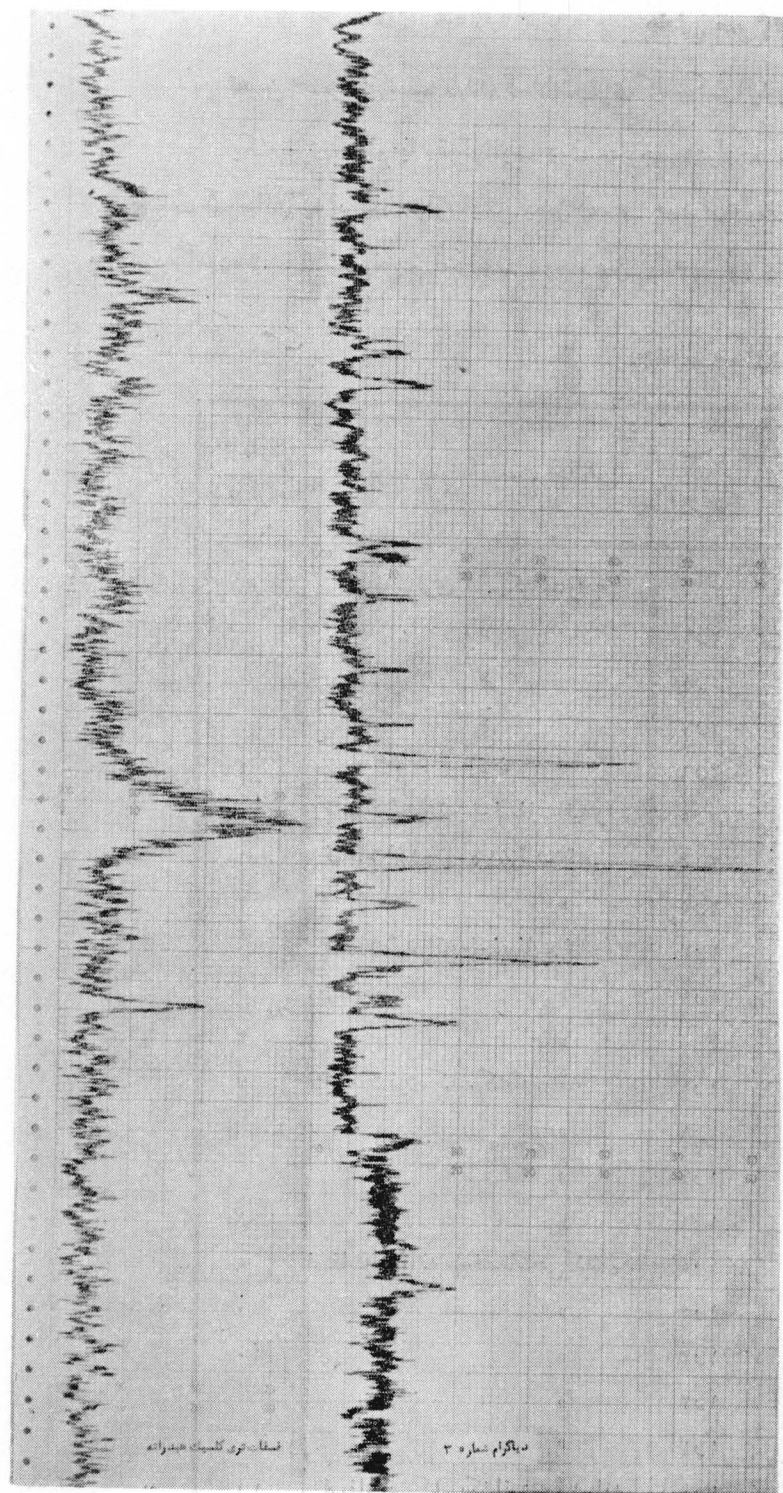
در ارلن مایر دیگر ۷ میلی لیتر محلول کلرور کلسیم و مقدار لازم کلرور منیزیم میریزیم (حجم کلرور منیزیم بمنظور تشکیل مقادیر متفاوت یون Mg^{++} در برابر ۱۰۰ یون Ca^{++} متغیر است) محلول دو کلرور را تکان میدهم تا مخلوط یکنواختی تشکیل شود. به ارلن مایر محتوی فسفات دی سدیک حجم لازم از آمونیاک $d = 0.910$ افزوده محلول را فوراً یکنواخت کرده و ابتدا $\frac{2}{3}$ (*) محلول کلرور را بر روی فسفات میریزیم. ارلن مایر را بمدت ۳ ثانیه با دست شدیداً حرکت میدهم (حرکت دورانی نیست) سپس $\frac{1}{3}$ بقیه محلول کلرور را به ارلن مایر افزوده و مجدداً آنرا بمدت یک دقیقه بشدت حرکت میدهم. محتوی ارلن مایر را بمدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه با بهم زن الکتریکی بهم زده و با کمک مکندۀ آبی Suction صاف نموده و رسوب را با آب مقطر د گازه شستشو میدهم. عمل شستشو هنگامی کامل است که آزمایش یون کلر بوسیله نترات نقره ۵ درصد بر روی چند میلی لیتر از محلول صاف شده که با اسید نیتریک اسیدی شده است و همچنین مقدار جزئی از رسوب در آن حل شده است، منفی باشد.

نمونه‌ای که باین ترتیب تهیه گردید بمدت ۲۴ ساعت در حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد بمنظور خشک شدن نگهداری میشود و سپس برای آنالیز رادیو کریستالوگرافی بوسیله اشعه X وبا متد پودر آماده میگردد.

۲- تعیین مقدار لازم یون خارجی و Optimom pH برای راسب شدن فسفات تری کلسیک انیدر
آزمایشات مختلف برای تهیه فسفات تری کلسیک انیدر نتایج زیر را نشان میدهد:

(۱) مقدار یون خارجی Mg^{++} حاصل از کلرور منیزیم بکار رفته، معادل ۸ یون Mg^{++} در برابر ۱۰۰

*- میتوان محلول کلرور کلسیم و منیزیم را در دو ارلن مایر باین ترتیب تهیه نمود: در یک ارلن مایر ۵۰ میلی لیتر کلرور کلسیم و دوسوم حجم لازم از کلرور منیزیم و در دیگری ۲۰ میلی لیتر کلرور کلسیم و $\frac{1}{3}$ حجم لازم از کلرور منیزیم ریخته و یکنواخت نمود.



یون Ca^{++} بوده وبوسیله ۶ میلی لیتر از محلول کلرومنیزیم فراهم میگردد.

(۲) حجم آمونیاك $d=0/910$ برای تهیه فسفات تری کلسیک انیدر ۲۳-۲۴ میلی لیتر میباشد.

(۳) pH ابتدائی تشکیل فسفات انیدر $10/6 \pm 1$ و pH ختم عمل $6/8 \pm 1$ است.

بخش سوم

تعیین حدود راسب شدن فسفات تری کلسیک انیدر- هیدراته و فسفات بی کلسیک

یک سری منظم با مقدار ثابت یون خارجی و برابر ۸ یون Mg^{++} در برابر ۱۰ یون Ca^{++} وبامقادیر مختلف آمونیاك که برای هر آزمایش بمیزان ۱/۰ میلی لیتر تغییر داده شده است تهیه گردید. در این سری ۲ نمونه آماده شده است و حجم آمونیاك در حد بین ۱-۳ میلی لیتر میباشد که در جدول (I) نشان داده شده است.

جدول شماره I

شماره دیاگرام	نوع رسوب بدست آمده	حجم آمونیاك	حجم محلول کلرومنیزیم	حجم محلول کلرور کلسیم	حجم محلول فسفات بی سدیک
	فسفات تری کلسیک ئیدراته	۳	۶ میلی لیتر	۷۵ میلی لیتر	۱۵۰ میلی لیتر
	»	۲۹	»	»	»
	»	۲۸	»	»	»
	»	۲۷	»	»	»
۴	»	۲۶	»	»	»
۵	فسفات ئیدراته + فسفات انیدر	۲۵	»	»	»
۱	فسفات انیدر + ۱۵٪ ئیدراته	۲۴	»	»	»
۲	»	۲۳	»	»	»
	فسفات ئیدراته + فسفات انیدر	۲۲	»	»	»
	»	۲۱	»	»	»
۶	»	۲۰	»	»	»
۷	فسفات تری کلسیک ئیدراته	۱۹	»	»	»
	»	۱۸	»	»	»
	»	۱۷	»	»	»
۸	»	۱۶	»	»	»
۹	فسفات ئیدراته + فسفات بی کلسیک	۱۵	»	»	»
۱۰	»	۱۴	»	»	»
	»	۱۳	»	»	»
	»	۱۲	»	»	»
	»	۱۱	»	»	»
۱۱	فسفات بی کلسیک انیدر و ئیدراته	۱۰	»	»	»

نتایج حاصل از آنالیز رادیو کریستالوگرافی و محاسبه خطوط نمونه ها بشرح زیر میباشد:

در دو نمونه تهیه شده با زاء مقدار ثابت یون خارجی و ۳/۲ و ۴/۲ میلی لیتر آمونیاك فسفات تری کلسیک انیدر راسب گردیده است.

محاسبه d با اندازه گیری ۲۰ که در جدول II منعکس گردیده است خطوط اضافی در دیا گرامهای ۱ و ۲ برای دو نمونه نشان میدهد. این خطوط در مقایسه با خطوط انتانس فسفات تری کلسیک هیدراته نشان میدهد که فسفات انیدر راسب شده خالص نبوده بلکه ناخالصی از فسفات هیدراته همراه آن میباشد. درصد ناخالصی فسفات هیدراته در نمونه های انیدر ۴/۲-۳/۲ میلی لیتر آمونیاك بکمک رابطه نشان داده شده در قسمت اول $\frac{I_a}{I'_a} = \frac{C_a}{C'_a}$ محاسبه و برابر ۱۵٪ تعیین گردید. مشاهده میگردد که از حرارت دادن این دو فسفات در حرارت ۷۰ درجه سانتیگراد خطوط اضافی حذف میگردند و دیا گرام ۳ حاصل می شود.

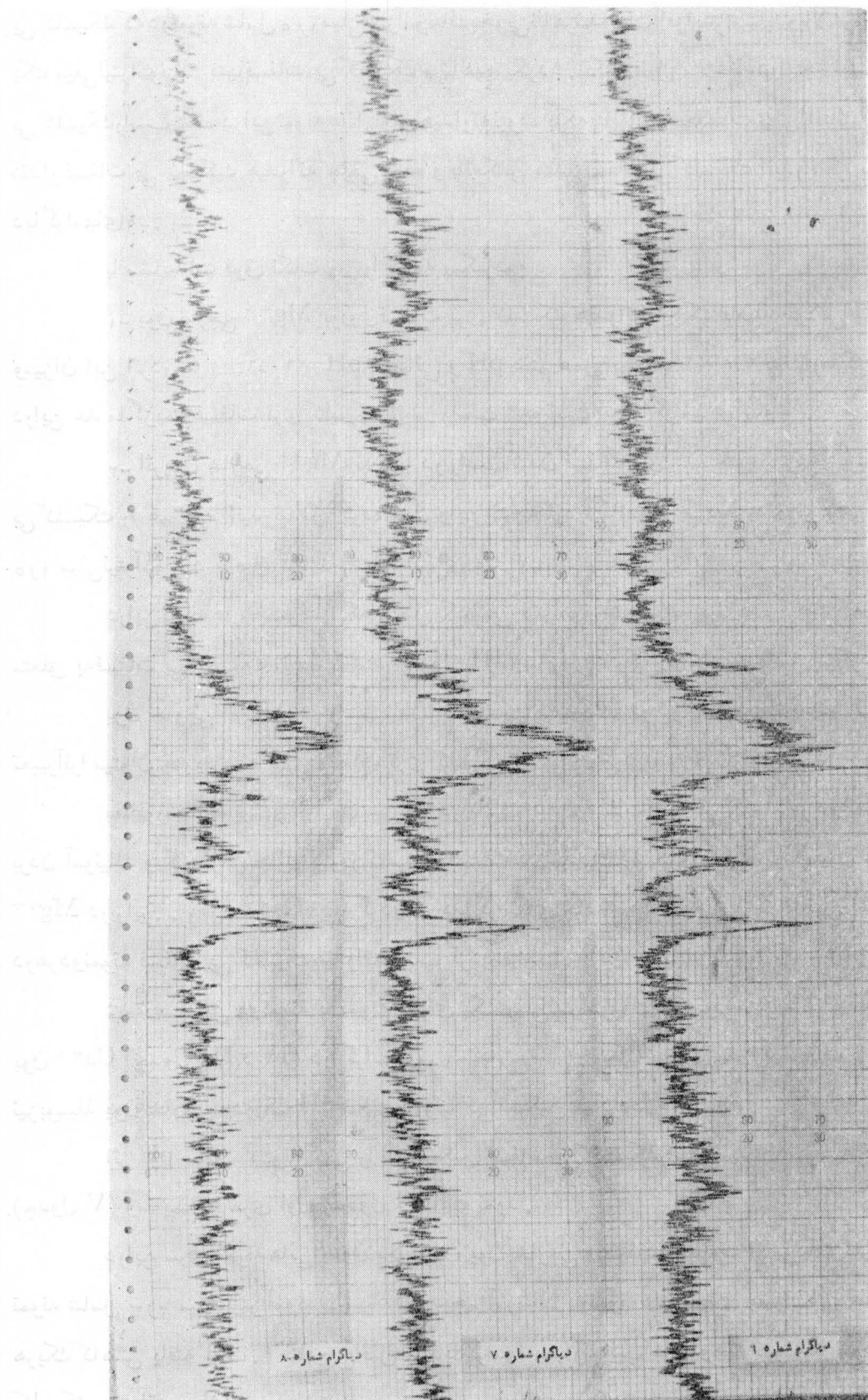
در نمونه های تهیه شده با مقادیر بیش از ۴/۲ میلی لیتر آمونیاك مقدار ناخالصی فسفات تری کلسیک هیدراته افزایش می یابد بطوریکه در فاصله ۳-۷ میلی لیتر فقط فسفات هیدراته مشاهده میگردد. دیا گرام ۴

جدول شماره II

اندازه گیری شده		محاسبه شده			اندازه گیری شده	
فسفات انیدر با ۲۴ ml آمونیاك	فسفات انیدر با ۲۳ ml آمونیاك	A.S.T.M	A.S.T.M	A.S.T.M	فسفات انیدر با ۲۴ ml آمونیاك	فسفات انیدر با ۲۳ ml آمونیاك
d	d	d	I	۲۰	۲۰	۲۰
۰۹۲۲	۰۲۱۱۱	۰۲۱	۲۰	۱۷°	۱۷° ۲۴'	۱۷°
۱۱۳	۳۲۸	۳۴۵	۲۵	۲۵° ۴۸'	۲۶° ۶'	۲۵° ۵۴'
۱۵۴۶	۲۲۰	۳۲۱	۵۵	۲۷° ۴۶'	۲۸° ۱۵'	۲۷° ۵۲'
۲۸۴۰۶	۲۸۶	۲۲۸۰	۱۰۰	۳۱° ۱۰'	۳۱° ۲۸'	۳۱° ۱۴'
۲۷۹۴۵	۲۷۹۴۵	—	—	۳۲°	۳۲°	۳۲°
۲۷۵۲۷	۲۷۵۲۳	۲۷۵۷	۲۰	۳۲° ۲۷'	۳۲° ۳۰'	۳۲° ۳۰'
۳۵۷۵۸	۲۵۹۵	۲۶۰۷	۶۵	۳۴° ۲۲'	۳۴° ۴۸'	۳۴° ۳۲'

جدول II - محاسبه d را با اندازه گیری ۲۰ بکمک رابطه براگ برای نمونه های دارای ۳/۲ و ۴/۲ میلی لیتر آمونیاك و در مقایسه با مقادیر محاسبه شده A.S.T.M نشان میدهد.

همچنین در نمونه های تهیه شده با زاء مقادیر کمتر از ۳/۲ میلی لیتر آمونیاك مقدار ناخالصی فسفات تری کلسیک هیدراته بتدریج زیاد میشود بطوریکه در نمونه شامل ۱/۹ میلی لیتر به ما گزیم مقدار رسیده و در نمونه های ۱/۸-۱/۷ و ۱/۶ میلی لیتری نوع رسوب فقط فسفات هیدراته تشخیص داده شده است. دیا گرامهای ۶ و ۷ و ۸. (جدول I)



از این مرحله به بعد مقدار فسفات تری کلسیمک هیدراته کم میشود درحالیکه رفته رفته میزان فسفات بی کلسیکک که در نمونه شامل $1/5$ میلی لیتر آمونیاک بخوبی ظاهر شده است افزایش میابد و بالاخره در نمونه دارای یک میلی لیتر آمونیاک تنها فسفات بی کلسیکک مشاهده میگردد. نکته قابل ملاحظه در اینجا اینست که فسفات بی کلسیکک راسب شده در این نمونه ها از نوع هیدراته نبوده بلکه بنا بر آنچه محاسبات خطوط انتانس نشان می دهند مقدار فسفات بی کلسیکک هیدراته جزئی بوده و بالعکس مقدار فسفات بی کلسیکک انیدر قابل ملاحظه است. دیا گرامهای ۹-۱۰-۱۱

با مشاهدات فوق نکات زیر را نتیجه میگیریم:

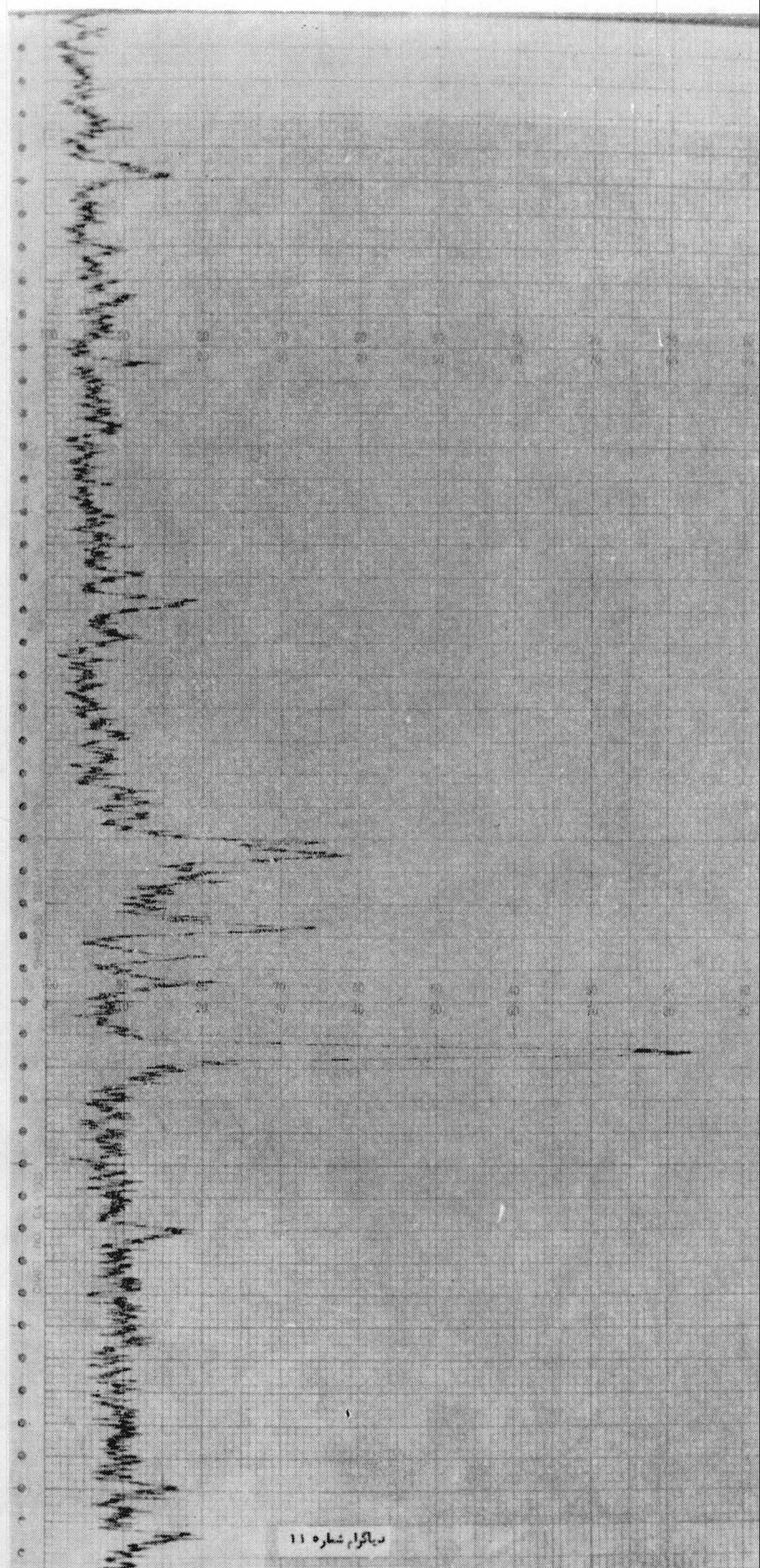
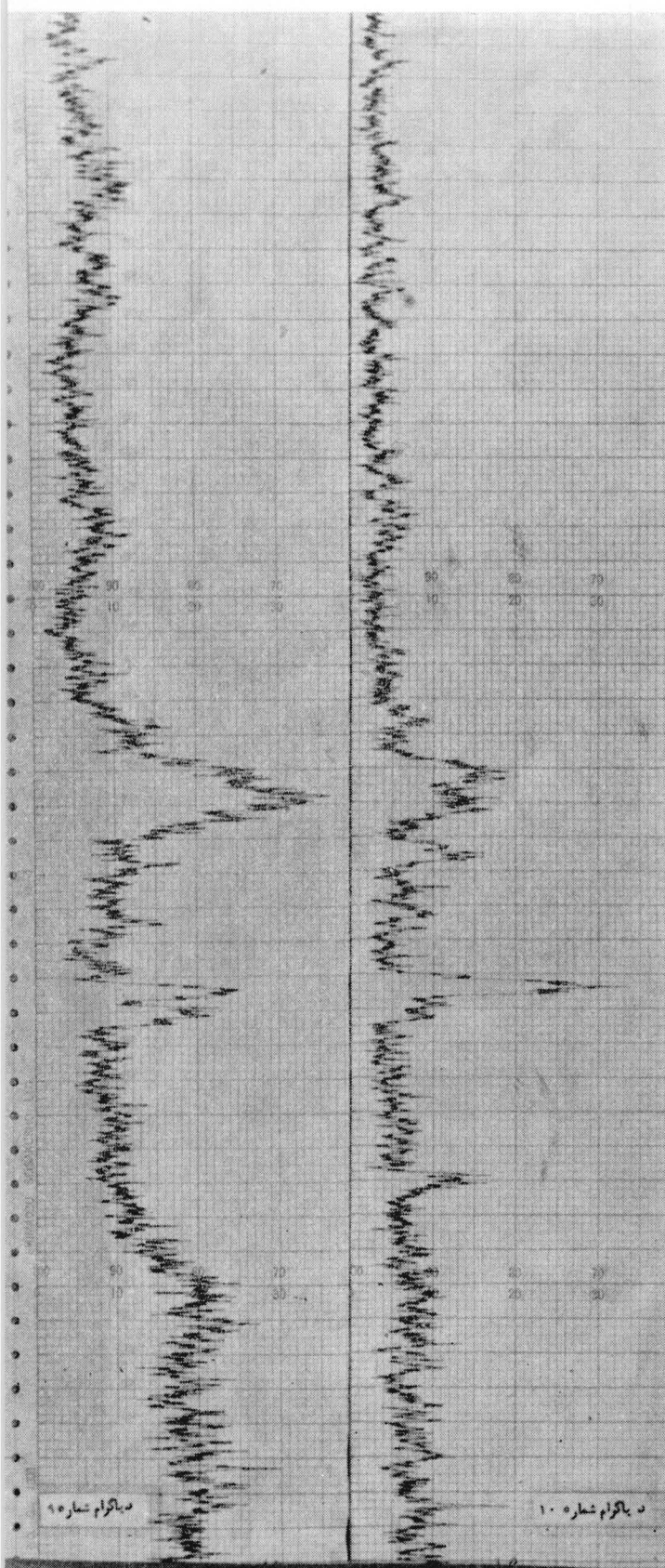
۱- یون خارجی Mg^{++} بر روی فسفات تری کلسیمک هیدراته در یک فاصله طولانی pH مؤثر میباشد و میزان این اثر در حد $pH = 10.6 \pm 1$ ابتدائی و pH ختم عمل برابر با 6.8 ± 1 بمقدار ما گزیمم میرسد زیرا در این حد ما گزیمم فسفات تری کلسیمک انیدر راسب شده است. دیا گرامهای ۱ و ۲.

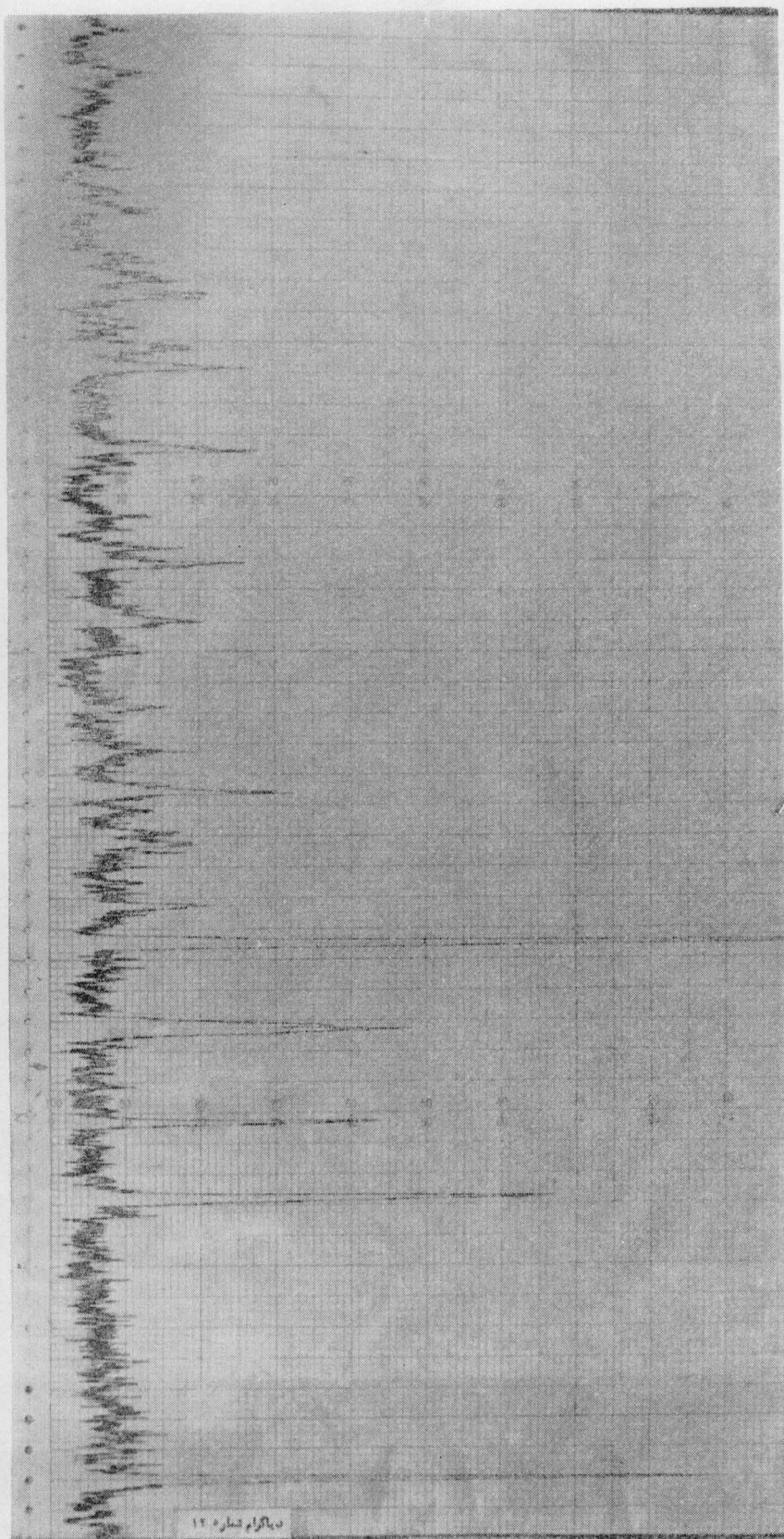
۲- اثر یون خارجی Mg^{++} نه تنها در راسب شدن فسفات تری کلسیمک انیدر مؤثر بوده بلکه فسفات بی کلسیکک را هم بفرم انیدر تبدیل کرده است و این نتیجه از دیا گرامهای مربوط به نمونه های دارای کمتر از ۱۰ میلی لیتر آمونیاک حاصل گردید (دیا گرامهای ۹-۱۰-۱۱).

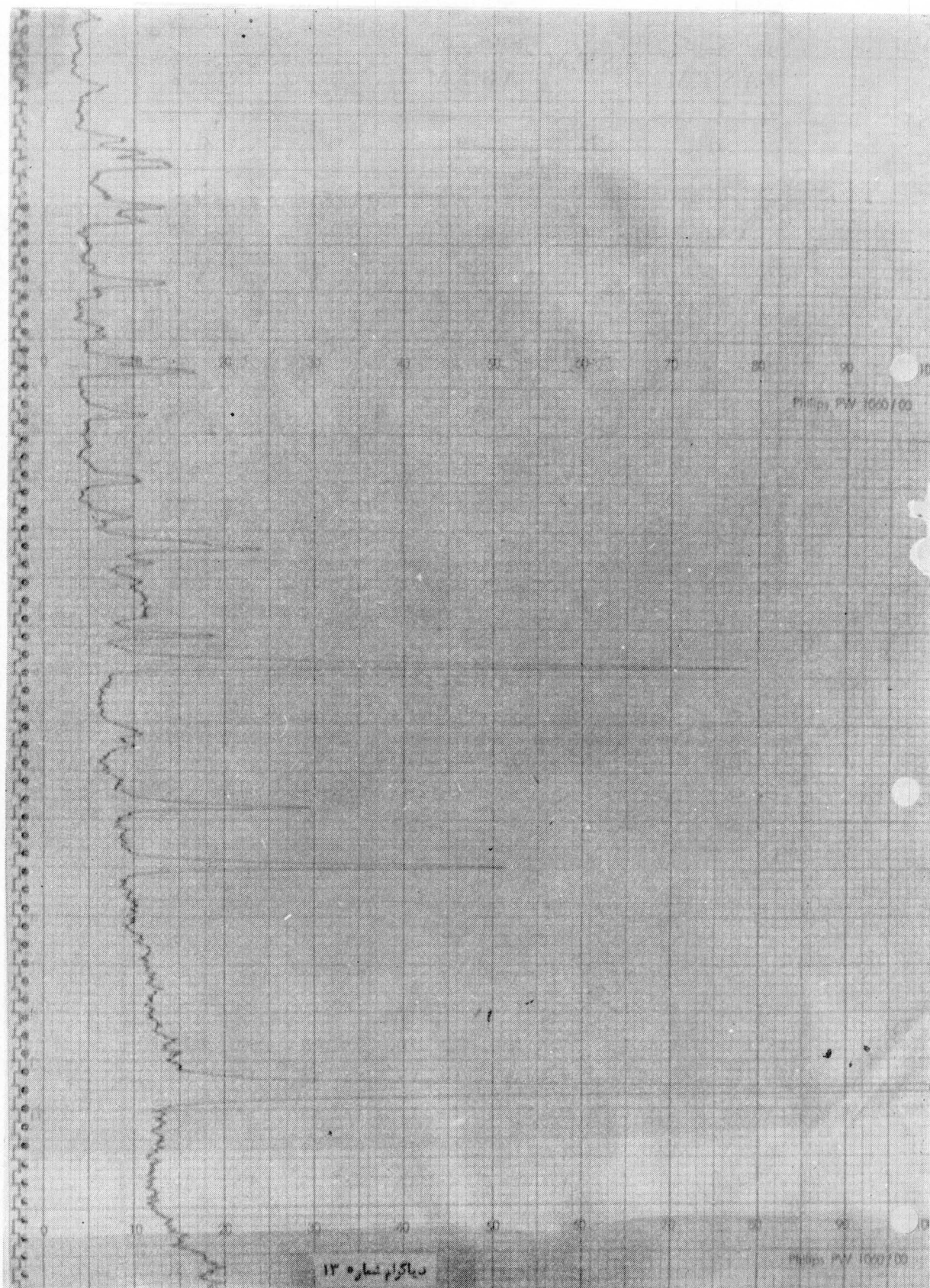
در این نمونه ها مخصوصاً آنکه شامل یک میلی لیتر آمونیاک میباشد مشاهده گردید که خطوط انتانس متعلق به فسفات بی کلسیکک انیدر میباشد (جدول III) بنابراین نتیجه اساسی زیر حاصل میگردد:
یون خارجی Mg^{++} در راسب شدن فسفات بی کلسیکک انیدر در pH ضعیف آمونیاکی مؤثر میباشد. تعبیر آنرا میتوان بطریقی که برای فسفات تری کلسیمک انیدر بیان گردید در نظر گرفت.

بمنظور مطالعه بیشتر اثر یون خارجی در راسب شدن فسفات بی کلسیکک انیدر دو نمونه بدون بکار بردن آمونیاک و یکی از اثر محلول کلرور کلسیم بر فسفات دی سدیک و دیگری با بکار بردن یون خارجی ۸ یون Mg^{++} در برابر ۱۰ یون Ca^{++} تهیه گردید. دیا گرامهای حاصله و محاسبه خطوط انتانس نشان میدهد که در هر دو نمونه فسفات بی کلسیکک هیدراته راسب گردیده است. (دیا گرامهای شماره ۱۲-۱۳) (جدول IV). در مقایسه این دو نمونه با نمونه دارای یک میلی لیتر آمونیاک و ۸ یون منیزیم Mg^{++} در برابر ۱۰۰ یون Ca^{++} (جدول III و IV) دیا گرامهای ۱۱-۱۲-۱۳. چنین نظر میرسد که فسفات بی کلسیکک انیدر نیز بوسیله یون خارجی و در یک pH ضعیف آمونیاکی تشکیل میگردد.
اثر pH ضعیف آمونیاکی را در تشکیل فسفات بی کلسیکک انیدر میتوان بوسیله تهیه سری دوم (جدول V) و مقایسه با سری اول (جدول I) ثابت نمود.

در این سری نمونه هائی بدون بکار بردن یون خارجی و با مقادیر متفاوت از آمونیاک تهیه شد. اولین نمونه شامل ۲۳ میلی لیتر آمونیاک میباشد. حجم آمونیاک در نمونه های بعدی بمیزان ۱۰۰ میلی لیتر برای هر یک کاهش یافته است. نتایج حاصل از دیا گرامها بسیار جالب بوده و همه نمونه ها نمودار فسفات تری کلسیکک هیدراته میباشد.







جدول شماره III

بی کلسیک انیدر با یک میلی لیتر آمونیاک	بی کلسیک انیدر A.S.T.M	بی کلسیک انیدر A.S.T.M	بی کلسیک انیدر A.S.T.M	بی کلسیک انیدر با یک میلی لیتر آمونیاک
d	I	۲۰	۲۰	d
۷۶۸۸۷			۱۱° ۳۲'	
۶۸۰۴۲			۱۳°	
۴۲۴۰۱			۲۰° ۵۲'	
۳۳۶۰۷			۲۶° ۳۰'	
۳۳۵			۲۶° ۳۴'	
۳۱۱۸۲			۲۸° ۳۶'	
۳۰۳۵۴			۲۹° ۲۴'	
۲۹۵۰۴			۳۰° ۱۵'	
۲۷۶۹۱			۳۲° ۳۰'	
۲۷۳۳۶			۳۲° ۴۵'	
۱۹۱۲۵			۴۷° ۳۰'	
		۲۰		
		۱۳° ۶'		
	۱۳			
		۲۶° ۲۴'		
	۷۰			
		۲۶° ۳۴'		
	۷۵			
		۲۸° ۳۴'		
	۲۰			
		۳۰° ۱۰'		
	۱۰۰			
		۳۰° ۲۴'		
	۳۵			
		۳۲° ۴۸'		
	۳۵			
		۴۷° ۲۴'		
	۱۷			

محاسبه خطوط اتاناس فسفات بی کلسیک انیدر حاصل از یک میلی لیتر آمونیاک و ۸ یون منیزیم در برابر ۱۰۰ یون کلسیم نشان میدهد که مقدار فسفات بی کلسیک ئیدراته در این نمونه بسیار جزئی میباشد و آنچه قابل ملاحظه است فسفات بی کلسیک انیدر است.

جدول شماره IV

فسفات بی کلسیک ئیدراته فسفات بی کلسیک ئیدراته فسفات بی کلسیک ئیدراته

بدون آمونیاک ۸٪ یون خارجی	بدون آمونیاک ۸٪ یون خارجی	بدون آمونیاک بدون یون خارجی	بدون آمونیاک بدون یون خارجی	A.S.T.M	A.S.T.M	A.S.T.M
۲۰	d	d	۲۰	۲۰	I	d
۱۲°	۶۳۶۷۸	۷۳۶۸۸	۱۲°	۱۱° ۳۸'	۱۰۰	۷۵۷
۲۱° ۱۵'	۴۱۸۷۳	۴۲۲۶۷	۱۲°	۲۰° ۵۴'	۱۰۰	۴۲۴
۲۹°	۳۰۲۴۵	۳۰۶۹۶	۲۹° ۲۴'	۲۹° ۱۲'	۷۵	۳۰۵
۳۰°	۲۹۰۳۰	۲۹۱۹۰	۳۰° ۳۶'	۳۰° ۲۸'	۵۰	۲۹۲۶
۴۱° ۵۰'	۲۱۵۹۱	۲۲۷۶۰	۴۱° ۳۰'	۴۱° ۲۴'	۲۰	۲۱۷۲
۴۵° ۲۹'	۱۹۹۳۲	۲۰۱۰	۴۵° ۲۴'	۴۵° ۱۶'	۹	۲۰۰۱
۴۸° ۷'	۱۸۸۶۴	۱۸۷۱۷	۴۸° ۳۶'	۴۸° ۲۴'	۱۳	۱۸۷۶
۵۰° ۳۱'	۱۰۰۱۸	۱۸۱۲۵	۵۰° ۱۸'	۵۰° ۶'	۲۰	۱۸۱۹

محاسبه خطوط فسفات بی کلسیک هیدراته تهیه شده با ۸ درصد یون خارجی و بدون آمونیاک و بدون یون خارجی، بدون آمونیاک در مقایسه با مقادیر A.S.T.M

جدول شماره V

شماره دیاگرام	نوع رسوب تشکیل شده	حجم آمونیاک برحسب میلی لیتر	حجم محلول کلرور کلسیم	حجم محلول فسفات بی سدیک
۱۴	فسفات تری کلسیک هیدراته	۲۳	۷۵ میلی لیتر	۱۵۰ میلی لیتر
	»	۲۲	»	»
	»	۲۱	»	»
	»	۲۰	»	»
	»	۱۹	»	»
	»	۱۸	»	»
	»	۱۷	»	»
۱۵	»	۱۶	»	»
	»	۱۵	»	»
	»	۱۴	»	»
	»	۱۳	»	»
	»	۱۲	»	»
	»	۱۱	»	»
	»	۱۰	»	»
۱۶	»	۹	»	»
	»	۸	»	»

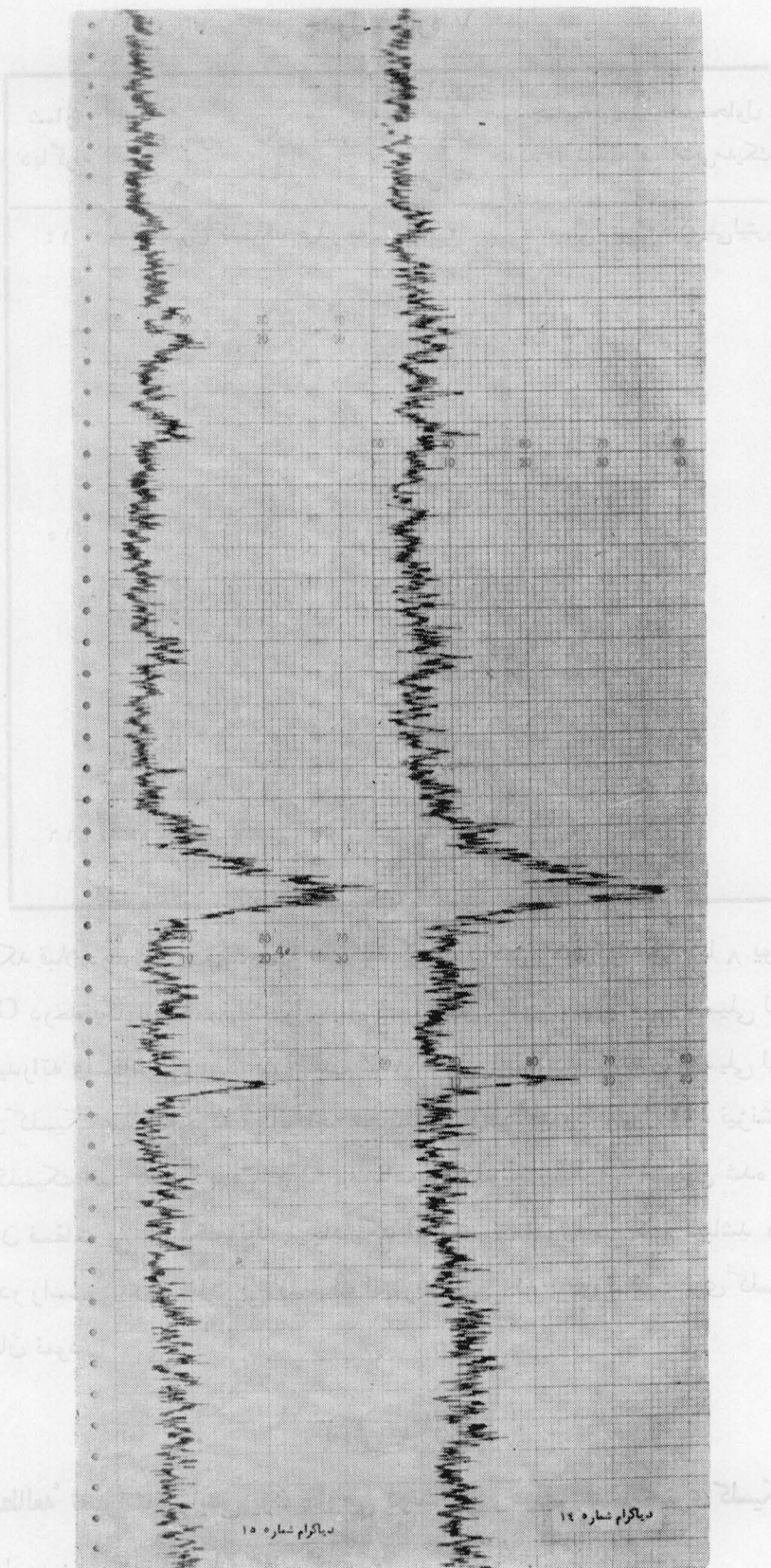
بطوریکه قبلاً در سری اول و جدول I ملاحظه گردید در نمونه های تهیه شده با Mg^{++} در برابر Ca^{++} در حد بکاربردن آمونیاک برابر با ۱۵، ۱۴، ۱۳، ۱۲ و ۱۱ میلی لیتر مخلوط فسفات تری کلسیک هیدراته و فسفات بی کلسیک راسب شده است. و نمونه شامل یک میلی لیتر آمونیاک اساساً فاقد فسفات تری کلسیک هیدراته بوده و بنابراین آنچه محاسبه نشان میدهد و در جدول III نیز نشان داده شده است فقط فسفات بی کلسیک انیدر همراه با مقدار کمی فسفات بی کلسیک هیدراته تشکیل شده است. بنابراین برای راسب شدن فسفات بی کلسیک انیدر ایجاد یک pH ضعیف آمونیاکی لازم میباشد و شاید بتوان نقش یون خارجی را در راسب شدن فسفات بی کلسیک انیدر به ترتیبی که برای فسفات تری کلسیک انیدر در نظر گرفته میشود بیان نمود.

بخش چهارم

مطالعه تغییرات افزایشی یون خارجی در تشکیل و خواص فسفات تری کلسیک

برای این منظور دو نکته را در نظر میگیریم:

۱- آیا با افزایش میزان یون خارجی در pH بالا فسفات تری کلسیک انیدر تهیه نمود یا نه؟



۲- مطالعه تغییرات حاصل در خواص اجسام راسب شده.

بمنظور مطالعه قسمت اول نمونه دارای ۸ یون منیزیم و ۲۶ میلی لیتر آمونیاک را که در سری اول تهیه گردیده است و نوع رسوب آن فسفات تری کلسیک هیدراته میباشد در نظر میگیریم و یک سری با حجم ثابت آمونیاک و برابر با ۲۶ میلی لیتر و مقادیر مختلف یون منیزیم که در آزمایش های ما ۱۰-۱۲-۱۴-۱۶ میباشد و در جدول VI نشان داده شده است تهیه میکنیم. دیاگرامهای حاصل همگی راسب شدن فسفات تری کلسیک هیدراته را نشان میدهند باین ترتیب مسلم میشود که برای راسب شدن فسفات تری کلسیک انیدرتنها وجود یون خارجی کافی نبوده بلکه ایجاد Optimom pH نیز لازم میباشد و تشکیل این فاز تابعی است از دو متغیر.

بعبارت دیگر یون منیزیم در pH بالا در تشکیل فسفات تری کلسیک انیدر نفشی ندارد و احتمال می رود که در این شرایط با تشکیل منیزی از محیط عمل خارج شده است و نتیجتاً فسفات تری کلسیک هیدراته راسب گردیده است.

مطالعه تغییرات حاصل در خواص اجسام راسب شده: بنا بر آنچه مشاهده گردیده است (۶) بکاربردن یون خارجی Mg^{++} در نقطه ترانسفورماسیون فسفات تری کلسیک هیدراته تغییراتی بوجود میآورد و بهترین روش آزمایش استفاده از ترموبالانس است ولی متأسفانه این وسیله در اختیار نبود لذا مطالعات فوق به بعد موکول گردید.

جدول شماره VI

نوع رسوب تشکیل شده	حجم آمونیاک	حجم محلول کلرور منیزیم	نسبت یون منیزیم	حجم محلول کلرور کلسیم	حجم محلول فسفات بی سدیک
فسفات تری کلسیک هیدراته	۲۶ میلی لیتر	۶ میلی لیتر	۸	۷۵ میلی لیتر	۱۵۰ میلی لیتر
»	»	۷٫۵	۱۰	»	»
»	»	۹	۱۲	»	»
»	»	۱۰٫۵	۱۴	»	»
»	»	۱۲	۱۶	»	»

بخش پنجم

«مقایسه فسفات تری کلسیک انیدر حاصل از روش حرارتی و شیمیائی»

نمونه ای از فسفات تری کلسیک هیدراته از اثر محلول کلرور کلسیم بر محلول فسفات دی سدیک آمونیاکی در pH بالا تهیه کرده و در اتو و در حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد خشک نموده و پودر مینمائیم.

مقداری از آنرا بمدت سه ساعت در حرارت ۹۵ درجه سانتیگراد قرار داده و سپس دیاگرام اشعه X آنرا تهیه نمودیم (دیاگرام شماره ۱۷).

نتایج حاصل از محاسبه خطوط پرشدت فسفات تری کلسیک انیدر تهیه شده با روش شیمیائی (دیاگرامهای ۱ و ۲) و نمونه فوق و مقادیر محاسبه شده (A.S.T.M) در جدول VII منعکس میباشد. بطوریکه محاسبه و دیاگرامهای ۱ و ۱۷ نشان میدهند فسفات تهیه شده به روش شیمیائی در فاصله $34^{\circ} - 31^{\circ} = 25$ دارای خطوط اضافی میباشد که مشخص گردید مربوط به فسفات تری کلسیک هیدراته راسب شده در نمونه شیمیائی است. میزان ناخالصی فسفات تری کلسیک هیدراته در نمونه فوق چنانکه قبلاً اشاره گردید معادل ۱۵٪ میباشد. نتایج اندازه گیری قابلیت انحلال فسفات تری کلسیک انیدر تهیه شده با روش حرارتی و شیمیائی در سیترات آمونیوم آمونیا کال (۷) نشان میدهد که فسفات تری کلسیک انیدر تهیه شده با روش شیمیائی بیش از فسفات تری کلسیک انیدر تهیه شده به روش حرارتی در سیترات آمونیوم آمونیا کال حل میگردد. این نکته با وجود ۱۵٪ فسفات تری کلسیک هیدراته که در نمونه انیدر حاصل از روش شیمیائی مشاهده گردیده است، بسیار قابل ملاحظه میباشد.

جدول شماره VII

اندازه گیری شده

محاسبه شده

اندازه گیری شده

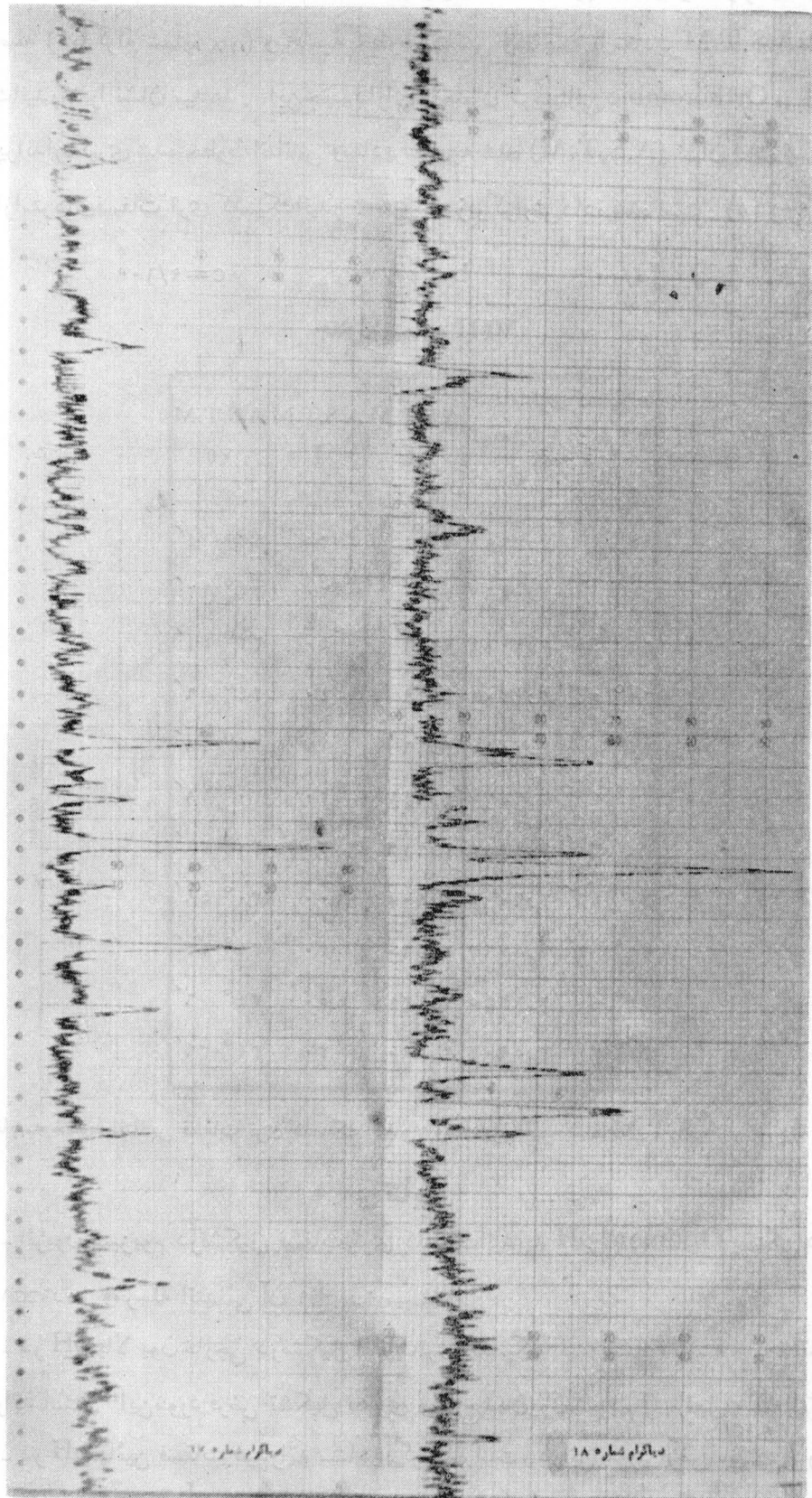
فسفات انیدر تهیه شده با روش حرارتی		A.S.T.M	A.S.T.M	A.S.T.M	فسفات انیدر تهیه شده با روش شیمیائی ۲۳ میلی لیتر آمونیاک	
۲۵	d	d	I	۲۵	۲۵	d
۱۶° ۵۴'	۵۲۴۱۹	۵۲۱	۲۰	۱۷°	۱۷°	۲۲۱۱۱
۲۱° ۵۰'	۴۰۷۳۳	۴۰۶	۱۵	۲۱° ۵۶'	۱۹° ۳۲'	۴۵۴۰۷
۲۵° ۵۶'	۳۴۲۶۲	۳۴۵	۲۵	۲۵° ۴۸'	۲۵° ۴۵'	۳۴۳۲۸
۲۷° ۵۲'	۳۱۹۸۸	۳۲۱	۵۵	۲۷° ۴۶'	۲۷° ۵۲'	۳۱۹۸۸
۳۱° ۸'	۲۸۷۰۳	۲۸۸۰	۱۰۰	۳۱° ۱۲' ۴"	۳۱° ۱۴'	۲۸۶۴۲
				۳۲°		۲۷۹۴۵
۳۲° ۳۸'	۲۷۴۴۴	۲۷۵۷	۲۰	۳۲° ۲۶' ۴۸"	۳۲° ۳۰'	۲۷۵۲۷
۳۴° ۳۰'	۲۵۹۷۵	۲۶۰۷	۶۵	۳۴° ۳۲'	۳۴° ۳۲'	۲۵۹۵۰

نمودار محاسبات خطوط انتانس تری کلسیک انیدر حاصل از روش شیمیائی و حرارتی و A.S.T.M

بخش هشتم

«تهیه فسفات تری کلسیک انیدر ۲ به روش حرارتی»

نمونه ای از فسفات تری کلسیک هیدراته را که از اثر محلول کلرور کلسیم بر فسفات دی سدیک آمونیاکی



تهیه شده است بخوبی نرم کرده و بمدت سه ساعت در حرارت ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار میدهم. دیاگرام اشعه X حاصله (دیاگرام شماره ۱۸) و محاسبه خطوط انتانس و مقایسه با مقادیر A.S.T.M تشکیل فسفات تری کلسیک انیدر ۲ را نشان میدهد. این جسم دارای ساختمان کریستالی Orthorombic میباشد. در جدول VIII مقادیر اندازه گیری شده خطوط انتانس و مقادیر محاسبه شده (A.S.T.M) نشان داده است. پارامترهای فسفات تری کلسیک انیدر ۲ بترتیب زیر گزارش داده شده است. (A.S.T.M. ۹-۳۴۸)

$$a=10/22 \quad b=20/71 \quad c=9/109$$

جدول شماره VIII

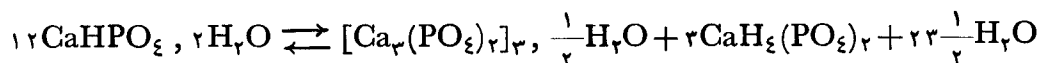
فسفات تری کلسیک ۲ تهیه شده با روش حرارتی		A.S.T.M	A.S.T.M	A.S.T.M
2θ	d	d	I	2θ
۱۲°	۷۳۶۸۸	۷۳۱	۲۵	۱۲° ۴'
۲۲°	۴۰۳۶۷	۴۰۰	۲۰	۲۲° ۱۲'
۲۲° ۴۵'	۳۹۰۸۴	۳۹۱	۴۰	۲۲° ۴۴'
۲۳° ۵۴'	۳۷۲۰۱	۳۶۹	۴۰	۲۴° ۶'
۲۴°	۳۷۰۴۷	۳۶۶	۱۷	۲۴° ۱۸'
۳۰° ۲۴'	۲۹۳۷۷	۲۹۴۷	۲۰	۳۰° ۱۸'
۳۰° ۳۰'	۲۹۲۸۴	۲۹۱۹	۳۵	۳۰° ۳۶'
۳۰° ۴۶'	۲۹۰۰۵	۲۹۰۵	۱۰۰	۳۰° ۴۸'
۳۱° ۲'	۲۸۷۶۳	۲۸۶۰	۳۰	۳۱° ۱۴'
۳۴°	۲۶۳۴۵	۲۶۲۱	۵۰	۳۴° ۶'
۳۴° ۳۰'	۲۵۹۰۲	۲۵۹۰	۳۰	۳۴° ۳۶'

مقایسه خطوط انتانس فسفات تری کلسیک انیدر ۲ و مقادیر محاسبه شده A.S.T.M

نتایج

- ۱- اثر یون منیزیم در تشکیل فسفات تری کلسیک انیدر به pH Optimom بستگی دارد که مرحله ابتدائی آن 10.6 ± 1 و مرحله انتهائی آن 6.8 ± 1 میباشد.
- ۲- در pH بالا یون خارجی در تشکیل فسفات تری کلسیک انیدر نقشی نداشته و آنچه تشکیل میشود فسفات هیدراته است. این مورد فرض تشکیل منیزی و خارج شدن یون منیزیم را از فعل و انفعال تأیید مینماید.
- ۳- در pH پائین فسفات هیدراته مشاهده گردیده است، در این مورد فرض میشود در ابتدا فسفات بی کلسیک هیدراته تشکیل شده و پس از مدت کوتاهی در آب تبلور خود هیدرولیز گشته (۴) و مطابق واکنش

زیر به فسفات هیدراته و فسفات منو کلسیک تبدیل شده است. باید یاد آور شد قابلیت انحلال فسفات منو کلسیک در آب زیاد بوده و با مقدار آبی که برای شستشوی رسوب بمنظور عاری شدن از یون کلرید کار می رود از بین خواهد رفت.



۴- در pH خیلی ضعیف فسفات بی کلسیک انیدر را سب می گردد و از نتایج آزمایشهای انجام شده چنین بنظر میرسد که برای راسب شدن فسفات بی کلسیک انیدر ایجاد یک pH ضعیف آمونیاکی لازم میباشد.

۵- فسفات تری کلسیک انیدر تهیه شده با روش شیمیائی کاملاً خالص نبوده بلکه بنا بر آنچه محاسبه نشان میدهد بمیزان ۱۰٪ فسفات تری کلسیک هیدراته با آن راسب شده است.

۶- اندازه گیری قابلیت انحلال فسفات تری کلسیک انیدر حاصل از روش شیمیائی و نمونه تهیه شده با روش حرارتی در سیترات آمونیوم آمونیا کال نشان میدهد که فسفات انیدر تهیه شده با روش شیمیائی قابلیت انحلال بیشتری از فسفات انیدر تهیه شده با روش حرارتی دارا میباشد.

منابع مورد استفاده

- 1- Frondel Amer. Min. 26-145 et 197, 1941.
- 2- Wallaeys These Paris 1952.
- 3- H. Brasseur, Bull. Soc. Chim. Belg. No. 62, 1953.
- 4- Montel. Bull. Soc. Chim. 1953-506.
- 5- Lehr, Smith, Brown, S.E. Reg. Meeting. Ann. Chem. Soc. Oct. 1952.
- 6- Torabali Baratali and Gerard Montel (Ecole. Natl. Super. Chim. Paris) Compt Rend 256, 1312-14, 1963.
- 7- اندازه گیری قابلیت انحلال فسفاتهای قلیائی خاکی انیدر در اسید سیتریک و سیترات آمونیوم، آقای احمد خرامانی - دانشگاه تهران - اسفند ۱۳۴۱
- 8- Pascal-Nouveau Traite de Chimie Minerale sous la Direction de Paul Pascal.