

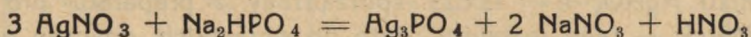
Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu M.C.S. w Lublinie.
Kierownik: Zast. Prof. Dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI

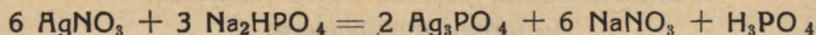
Mechanizm strącania fosforanu srebra.

On the mechanism of precipitation of silver phosphate.

Piśmiennictwo chemiczne o fosforanie srebra w porównaniu z literaturą, dotyczącą fosforanów innych metali, jest stosunkowo bardzo ubogie. Wiadomo, że ortofosforan trójsrebrowy można otrzymać przez zadawanie roztworu azotanu srebra roztworem fosforanu dwusodowego-względnie dwuamonowego. Ciecz, znajdująca się nad osadem, ma wówczas odczyn kwaśny, jak to już stwierdzili Berzelius¹⁾ i Mitscherlich²⁾. Przy użyciu roztworu fosforanu trójsodowego według Grahama³⁾ tworzy się również Ag_3PO_4 , ale ciecz znajdująca się nad nim ma odczyn obojętny. Zmianą kwasowości, zachodzącą w czasie zadawania $AgNO_3$ fosforanem dwusodowym, którą to Erdman⁴⁾ wykorzystał, jako doświadczenie wykładowe i o której wspomina Svanberg⁵⁾, Damer⁶⁾ oddaje równaniem



Partington⁷⁾ natomiast, wychodząc z założenia, że ortofosforan srebra rozpuszcza się w kwasie azotowym, tłumaczy tę reakcję równaniem



Rozpuszczalność Ag_3PO_4 wg. pomiarów Böttgera⁸⁾ wynosi w $19,46^{\circ}$ $6,5 \cdot 10^{-3}$ g/ltr. Ta stosunkowo duża rozpuszczalność fosforanu srebra spowodowała to, że azotan srebra nie znalazł zastosowania jako odczynnik do ilościowego oznaczania fosforanów oraz vice versa spowodowała niestosowność fosforanu dwusodowego do oznaczania ilościowego srebra.

Poza tym badania N. R. Langa i W. Kaufmanna⁹⁾ wykazały, że osad powstały przy zadawaniu azotanu srebra fosforanami zawiera dużo $AgNO_3$.

Celem tej pracy było zbadanie mechanizmu reakcji, jaka zachodzi przy zadawaniu azotanu srebra fosforanem dwu względnie trójsodowym oraz zbadanie mechanizmu reakcji, zachodzącej przy zadawaniu roztworu fosforanu dwusodowego względnie trójsodowego roztworem azotanu srebra. Tak jak w moich pracach poprzednich o mechanizmie

strącania fosforanu ołowiu⁹ i fosforanu glinu¹⁰, oparto się również w tej pracy na pomiarach konduktometrycznych i potencjometrycznych.

Aparatura.

Pomiary konduktometryczne wykonano przy pomocy aparatury (wizualnej) firmy Gebr. Ruhstrat z Getyngi, której opis podaje Jander i Pfundt¹²). Pojemność oporową naczynka do mierzenia przewodnictwa, wyznaczona przy pomocy 0,1 n KCl, wynosiła 0,0466 cm⁻¹.

Pomiary potencjometryczne wykonano przy pomocy potencjometru lampowego Gamma Automatic pH Meter firmy Weston, posługując się elektrodą nasyconą kalomelową oraz elektrodą szklaną tejże firmy.

Wartości pH można było wyznaczać przy użyciu tego aparatu z dokładnością 0,03 jednostek. Wbudowany kompensator temperaturowy pozwalał na odczyty w 18°.

Do badań kwasowości roztworów, zawierających jony srebra, nadaje się tylko elektroda szklana i prawdopodobnie elektroda karborundowa B. Kamińskiego. Nie nadają się zupełnie elektrody kalomelowa, antymonowa, chinhydronowa, wodorowa ze względu na zachodzące wobec nich procesy redukcji względnie zatrutowania.

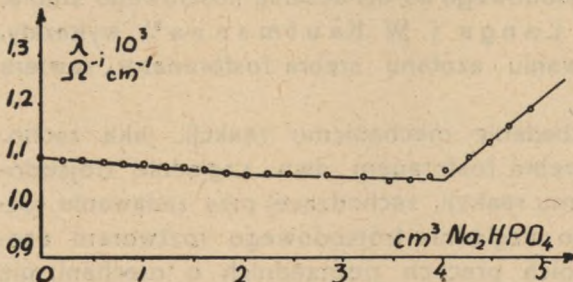
Do oznaczeń użyto następujących roztworów:

1. n/10 AgNO₃ sporządzonego z preparatu pro analysi firmy Merck,
2. n/10 Na₃PO₄ f = 1,19 z preparatu Natrium phosphat dreibasisch reinst. firmy Schering Kahlbaum,
3. n/10 Na₂HPO₄ f = 1,014 z preparatu Natrium phosphat reinst Schering Kahlbaum.
4. n/10 AgNO₃ f = 1,0625 sporządzony z preparatu pro analysi Merck — tego roztworu użyto do wszystkich oznaczeń potencjometrycznych.

Miareczkowanie azotanu srebra roztworem fosforanu dwusodowego.

a. Miareczkowanie konduktometryczne.

2 cm³ n/10 roztworu AgNO₃ rozcieńczono wodą do 23 cm³ i miareczkowano w temperaturze 25° wśród ciągłego mieszania fosforanem dwusodowym. Wyniki jednego z takich oznaczeń podaje tabelka 1 i wykres 1.



WYKRES 1.

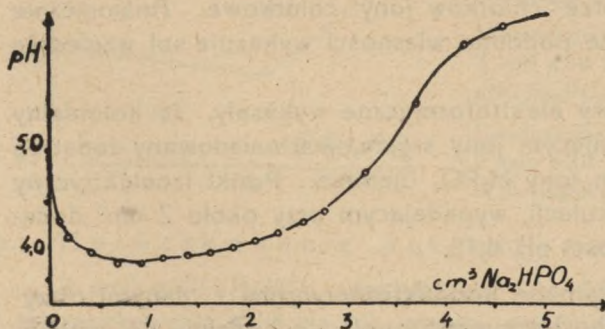
Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ n/10 AgNO₃ za pomocą n/10 Na₂HPO₄.
Conductometric titration of 2 ccm n/10 AgNO₃ by means of n/10 Na₂HPO₄.

TAB. I.

cm^3 Na_2HPO_4	$\text{cm}^3 0,1n.$ Na_2HPO_4	a	$\lambda \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
0	0	297,5	$1,100 \cdot 10^{-3}$
0,2	0,20	299,0	1,092
0,4	0,41	299,5	1,090
0,6	0,61	300,5	1,085
0,8	0,81	301,0	1,082
1,0	1,01	301,5	1,080
1,2	1,23	302,0	1,078
1,4	1,42	303,0	1,074
1,6	1,63	304,0	1,067
1,8	1,82	305,0	1,063
2,0	2,03	305,5	1,060
2,2	2,23	305,0	1,062
2,4	2,44	305,0	1,062
2,8	2,84	306,0	1,056
3,0	3,20	307,0	1,052
3,4	3,45	308,0	1,045
3,6	3,65	307,5	1,050
3,8	3,86	306,0	1,056
4,0	4,06	303,5	1,070
4,2	4,26	298,5	1,094
4,4	4,46	293,0	1,125
4,6	4,66	287,5	1,155
4,8	4,87	281,5	1,190

b. Miareczkowanie potencjometryczne.

2 cm^3 $n/10$ AgNO_3 rozcieńczano do 23 cm^3 wodą destylowaną i miareczkowano $n/10$ Na_2HPO_4 wobec elektrody szklanej i nasyconej kalomelowej. Klucz elektrolityczny wypełniony był nasyconym roztworem KNO_3 . Wyniki jednego z takich pomiarów są podane w tabl. 2 i ilustrow. wykresem 2.



WYKRES 2.

Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm^3 $n/10$ AgNO_3 za pomocą $n/10$ Na_2HPO_4 .

Potentiometric titration of 2 ccm $n/10$ AgNO_3 by means of $n/10$ Na_2HPO_4 .

Pomiary elektrometryczne reakcji, jaka zachodzi przy zadawaniu roztworu azotanu srebra fosforanem dwusodowym, wykazały, że punkt końcowy tej reakcji, tak w pomiarach konduktometrycznych, jak w potencjometrycznych, jest wybitnie zależny od takich warunków jak szybkość mieszania, czas strącania i rozcieńczenie.

Punkt końcowy, oznaczający się na konduktogramach, załamaniem a na potencjogramie skokiem wartości pH, wahał się w pomiarach pomiędzy 3,5 a 4 cm³ dodanego Na₂HPO₄. Dla uwypuklenia tego podano w tej pracy pomiar konduktometryczny, w którym koniec reakcji wskazuje załamanie, występujące przy 4 cm³ dodanego Na₂HPO₄ oraz potencjogram, na którym koniec reakcji jest zareprezentowany przez punkt infleksji, występującej przy około 3,5 cm³ dodanego odczynnika strącającego.

Interesującym jest fakt, że w czasie tej reakcji

pomimo, że przewodnictwo aż do punktu oznaczającego koniec reakcji maleje, kwasowość miareczkowanego roztworu w pierw wzrasta a po osiągnięciu maksimum występującego przy około 1 cm³ dodanego Na₂HPO₄ podobnie maleje. Znanym powszechnie jest fakt, że AgCl w roztworze azotanu srebra adsorbuje na swojej powierzchni jony srebrze, natomiast w roztworze chlorków jony chlorkowe. Analogicznie należałoby się spodziewać że podobne własności wykazuje sol względnie gel fosforanu srebra.

Przeprowadzone pomiary elektroforetyczne wykazały, że koloidalny Ag₃PO₄ w roztworze, zawierającym jony srebra, jest naładowany dodatnio a w roztworze, zawierającym jony H₂PO₄ ujemnie. Punkt izoelektryczny pokrywa się z punktem flokulacji, wypadającym przy około 2 cm³ dodanego Na₂HPO₄ i przy wartości pH 4,15.

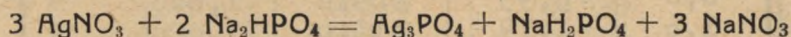
By pogodzić dane, otrzymane konduktometrycznie z danymi otrzymanymi na drodze analizy potencjometrycznej, dochodzimy do przeko-

TAB. II.

cm ³ Na ₂ HPO ₄	cm ³ 0,1n. Na ₂ HPO ₄	pH.
0	0	5,40
0,10	0,09	4,32
0,20	0,18	4,15
0,45	0,41	4,00
0,75	0,68	3,90
1,00	0,91	3,90
1,25	1,14	3,95
1,50	1,37	3,97
1,75	1,60	4,00
2,00	1,83	4,05
2,25	2,05	4,10
2,50	2,28	4,20
2,75	2,51	4,30
3,00	2,74	4,42
3,50	3,20	4,82
4,00	3,65	5,50
4,50	4,11	6,10

niania, że adsorbujące się na powierzchni soli Ag_3PO_4 jony srebrowe ze swej strony adsorbują z roztworu jony OH' .

Adsorbpcja jonów OH' na cząstkach $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}'$ jest ilościowo o wiele mniejsza niż adsorbpcja jonów srebrowych na soli Ag_3PO_4 . Stąd przewodnictwo miareczkowanego roztworu spada mimo, że w roztworze pojawiają się jony wodorowe. Abstrahując zupełnie od zjawisk adsorbpcyjnych, które grają tu kolosalną rolę, a opierając się wyłącznie na konduktogramie tej reakcji dochodzimy do wniosku, że reakcja ta w wypadku granicznym przebiega w myśl równania

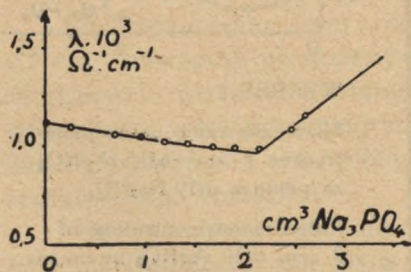


Normalnie jednak otrzymany na tej drodze fosforan srebra będzie zawierał więcej srebra, niż tego wymaga stosunek stechiometryczny. Próbowano oznaczyć ilość jonów srebrowych zaadsorbowanych na koloidalnym Ag_3PO_4 . Pomiaru te wykonano w ten sposób, że miareczkowano potencjometrycznie wobec elektrody srebrnej raz roztwór, zawierający zawiesinę Ag_3PO_4 , drugi raz ten sam roztwór po odwirowaniu zawiesiny. Na tej drodze nie uzyskano jednak żadnych rezultatów, co da się wytłumaczyć tym, że działanie użytej ręcznej wirówki było za słabe i ograniczało się tylko do odwirowania gelów, posiadających ze względu na stosunkową małą powierzchnię o wiele mniejszą zdolność adsorbpcyjną, niż pozostające w roztworze sole.

Miareczkowanie azotanu srebra roztworem fosforanu trójsodowego.

a. Miareczkowanie konduktometryczne.

2 cm^3 n/10 roztworu AgNO_3 rozcieńczono wodą destylowaną do 23 cm^3 i miareczkowano w temperaturze 25° wśród ciągłego mieszania fosforanem trójsodowym. Wyniki jednego z takich oznaczeń podaje tabela III i wykres 3.



WYKRES 3.

Miareczkowanie konduktometryczne
2 cm^3 n/10 AgNO_3 za pomocą
n/10 Na_2HPO_4 .

Conductometric titration of
2 ccm n/10 AgNO_3 by means of
n/10 Na_2HPO_4 .

b. Miareczkowanie potencjometryczne.

2 cm^3 n/10 AgNO_3 rozcieńczano do 23 cm^3 wodą destylowaną i miareczkowano n/10 Na_2HPO_4 wobec elektrody szklanej i nasyconej ka-

TAB. III.

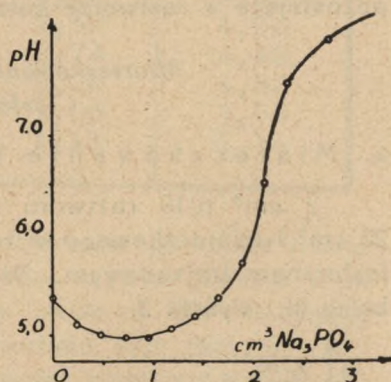
cm^3 Na_3PO_4	cm^3 0,1n Na_3PO_4	α	$\lambda \Omega^{-1} cm^{-1}$
0	0	288,5	$1,150 \cdot 10^{-3}$
0,2	0,25	296,5	1,100
0,4	0,47	300,5	1,085
0,6	0,71	305,0	1,063
0,8	0,95	309,0	1,040
1,0	1,19	313,0	1,020
1,2	1,43	316,0	1,010
1,4	1,66	319,0	0,995
1,6	1,90	319,5	0,993
1,8	2,14	314,0	0,976
2,0	2,48	300,5	1,085
2,2	2,62	287,0	1,160

omelowej. Klucz elektrolityczny wypełniony był nasyconym roztworem KNO_3 . Wyniki jednego z takich pomiarów są podane w tabelce IV i ilustrowane wykresem 4.

Przy konduktometrycznym miareczkowaniu roztworów azotanu srebra za pomocą roztworu fosforanu trójsodowego

TAB. IV.

cm^3 Na_3PO_4	cm^3 0,1n Na_3PO_4	pH
0	0	5,40
0,20	0,23	5,10
0,40	0,47	5,00
0,60	0,70	4,97
0,80	0,94	4,97
1,00	1,17	5,05
1,20	1,41	5,18
1,40	1,64	5,35
1,60	1,88	5,72
1,80	2,10	6,50
2,00	2,34	7,50



WYKRES 4.

Miareczkowanie potencjometryczne $2 cm^3$ n/10 $AgNO_3$ za pomocą n/10 Na_3PO_4 .

Potentiometric titration of $2 ccm$ n/10 $AgNO_3$ by means n/10 Na_3PO_4 .

otrzymujemy na konduktogramie załamanie. występujące przy około $2,1 cm^3$ dodanego fosforanu, a więc po przekroczeniu punktu stechiometrycznego, odpowiadającego tworzeniu się Ag_3PO_4 . Miareczkowanie po-

tencjometryczne wskazuje, że w tej reakcji wbrew wszelkim oczekiwaniom kwasowość wpraw się zwiększa, osiągając swe maksimum przy około 1 cm³ dodanego fosforanu.

TAB. V.

$\text{cm}^3 \text{O}, \text{In}$ AgNO_3	a	$\lambda \ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
0	468,0	0,530 · 10 ⁻³
0,2	462,0	0,543
0,4	459,5	0,550
0,6	457,5	0,552
0,8	452,0	0,565
1,0	436,5	0,466
1,2	410,5	0,670
1,4	381,5	0,756
1,6	355,5	0,845
1,8	332,0	0,940
2,0	312,5	1,02
2,2	296,5	1,10
2,4	284,5	1,17
2,6	267,0	1,28
2,8	255,5	1,36
3,0	245,0	1,43
3,2	236,0	1,51
3,4	227,0	1,59
3,6	217,0	1,68
3,8	208,5	1,77
4,0	202,5	1,83
4,2	195,5	1,92
4,4	190,0	1,99
4,6	185,0	2,06

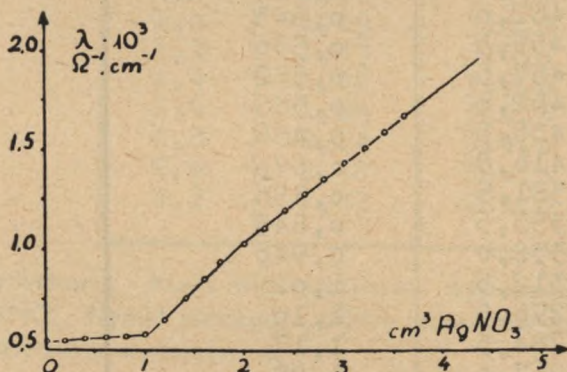
Po osiągnięciu tego maksimum kwasowość maleje a przy około 2,1 cm³ następuje gwałtowny spadek kwasowości. Tak jak przy miareczkowaniu roztworu azotanu srebra przy pomocy fosforanu dwusodowego, tak i tutaj potencjogram nie zgadza się nam z konduktogramem, nie ma bowiem na nim załamania, odpowiadającego minimum pH miareczkowanego roztworu.

Nie tworzą się więc tutaj żadne zasadowe sole, a tę niezgodność możemy tłumaczyć, tak jak w wypadku poprzednim adsorpcją jonów wodorotlenowych na koloidalnych zespolach $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}^+$. Również adsorpcją możemy tłumaczyć fakt większego zużycia odczynnika strącającego niż tego wymaga równanie stechiometryczne. Pomijając zjawiska adsorpcji możemy twierdzić, że i tutaj reakcja prowadzi tylko do wytworzenia się Ag_3PO_4 .

*Miareczkowanie fosforanu dwusodowego
za pomocą azotanu srebra.*

a. Miareczkowanie konduktometryczne.

2 cm³ n/10 roztworu Na₂HPO₄ rozcieńczano wodą destylowaną do 23 cm³ i miareczkowano w temperaturze 25° wśród ciągłego mieszania azotanem srebra. Wyniki jednego z takich pomiarów podaje tabelka V i wykres 5.



WYKRES 5.

Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ Na₂HPO₄ za pomocą n/10 AgNO₃.

Conductometric titration of 2 cm³ n/10 Na₂HPO₄ by means n/10 AgNO₃.

b. Miareczkowanie potencjometryczne.

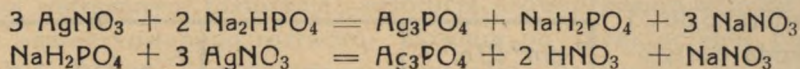
2 cm³ Na₂HPO₄ rozcieńczano do 23 cm³ wodą destylowaną i miareczkowano n/10. AgNO₃ wobec elektrody szklanej i nasyconej kalomelowej. Klucz elektrolityczny wypełniony był nasyconym roztworem KNO₃. Wyniki jednego z takich pomiarów są podane w tabelce VI i ilustrowane wykresem 6.

Konduktometryczne miareczkowanie fosforanu dwusodowego azotanem srebra daje nam konduktogram o dwóch załamaniach. Pierwsze występuje przy 1 cm³, drugie przy 2 cm³ dodanego AgNO₃. Potencjogram tej reakcji wy-

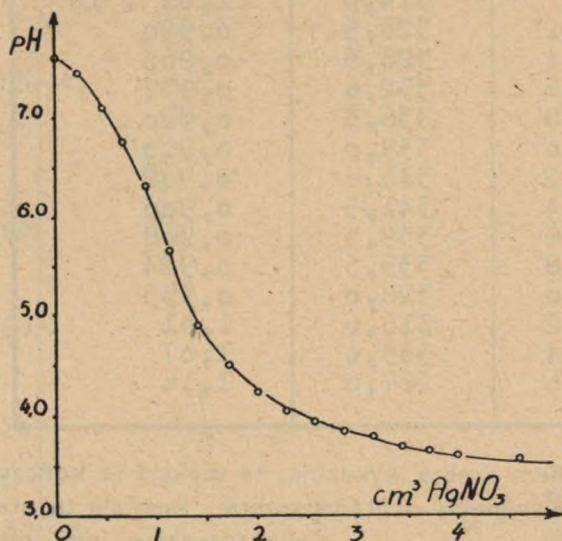
TAB. VI.

cm ³ AgNO ₃	cm ³ 0,1n. AgNO ₃	pH
0	0	7,80
0,20	0,23	7,45
0,40	0,46	7,10
0,60	0,69	6,75
0,80	0,92	6,30
1,00	1,14	5,68
1,25	1,43	4,90
1,50	1,72	4,50
1,75	2,02	4,25
2,00	2,29	4,05
2,25	2,58	3,95
2,50	2,86	3,85
2,75	3,15	3,80
3,00	3,44	3,70
3,25	3,72	3,65
3,50	4,00	3,60
4,00	4,59	3,55

kazuje skok wartości pH przy 1 cm³ dodanego azotanu srebra. Reakcja, jaka tu zachodzi, da się oddać dwoma równaniami.



Za takim przedstawieniem tej reakcji przemawia fakt, że flokulacja następowała dopiero przy 1 cm³ dodanego odczynnika strącającego,



WYKRES 6.

Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ n/10 Na₂HPO₄ za pomocą n/10 AgNO₃.

Potentiometric titration of 2 cc n/10 Na₂HPO₄ by means n/10 AgNO₃.

a dalszy jego dodatek powodował peptyzację wytrąconego gelu i widoczne częściowe rozpuszczanie. Po dodaniu stechiometrycznych ilości azotanu srebra do roztworu fosforanu dwusodowego pH miareczkowanego roztworu jest mniejsze niż pH samego azotanu srebra.

Miareczkowanie fosforanu trójsodowego azotanem srebra.

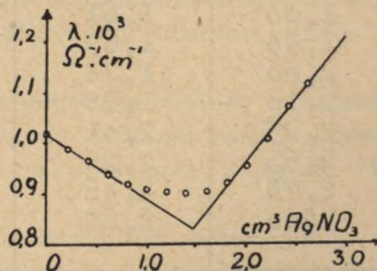
a. Miareczkowanie konduktometryczne.

2 cm³ n/10 roztworu Na₃PO₄ rozcieńczano wodą destylowaną do 23 cm³ i miareczkowano w temperaturze 25° wśród ciągłego mieszania azotanem srebra. Wyniki jednego z takich pomiarów podaje tabelka VII i wykres 7.

WYKRES 7.

Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ Na₃PO₄ za pomocą n/10 AgNO₃.

Conductometric titration of 2 cc n/10 Na₃PO₄ by means n/10 AgNO₃.



b. Miareczkowanie potencjometryczne.

2 cm³ n/10 Na₃PO₄ rozcieńczano do 23 cm³ wodą destylowaną i miareczkowano n/10 AgNO₃ wobec elektrody szklanej i nasyconej kalomelowej. Klucz elektrolityczny wypełniony był nasyconym roztworem KNO₃. Wyniki jednego z takich pomiarów podaje tabela VIII i ilustruje wykres 8.

Konduktogram jak i potencjogram reakcji zadawania

fosforanu trójsodowego azotanem srebra wykazują, że reakcja ta kończy się przy około 1,5 cm³ dodawanego azotanu srebra. Reakcja ta ma

TAB. 8.

cm ³ AgNO ₃	cm ³ 0,1n AgNO ₃	pH
0	0	10,55
0,25	0,22	10,60
0,50	0,45	10,45
0,75	0,67	10,30
1,00	0,89	10,00
1,25	1,11	9,70
1,50	1,34	9,10
1,70	1,52	8,20
1,80	1,61	7,40
1,90	1,69	7,05
2,00	1,78	6,65
2,10	1,88	6,40
2,25	2,01	6,00
2,55	2,28	5,55
2,75	2,46	5,35
3,00	2,68	5,20

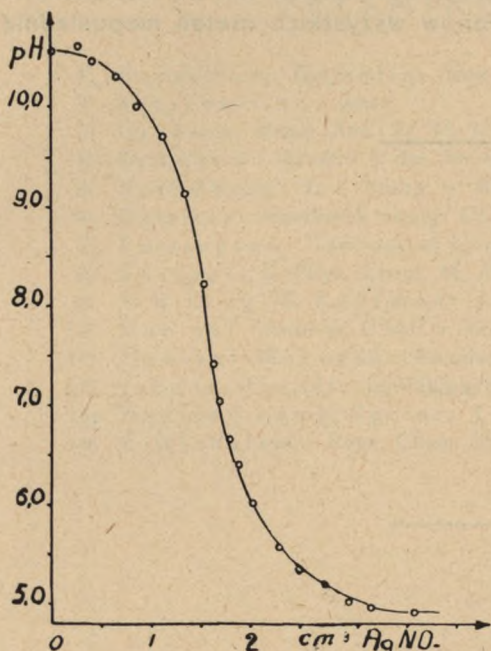
TAB. VII.

cm ³ 0,1n AgNO ₃	α	$\lambda \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
0	314,0	1,02 · 10 ⁻³
0,2	320,5	0,990
0,4	326,5	0,965
0,6	332,0	0,937
0,8	336,5	0,920
1,0	339,0	0,910
1,2	341,0	0,902
1,4	341,5	0,900
1,6	339,5	0,908
1,8	335,5	0,924
2,0	328,0	0,955
2,2	316,0	1,01
2,4	303,0	1,07
2,6	287,0	1,16

więc przebieg inny niż reakcja wkrapiania azotanu srebra do roztworu Na₂HPO₄. Tworzy się tu bowiem przejściowo fosforan srebrowo sodowy Ag₂NaPO₄. Sól ta jest stosunkowo łatwo rozpuszczalna, na co wskazuje nieostre załamanie na konduktogramie, łatwo hydrolizuje, przechodząc w normalny fosforan srebrowy. Nie udało się jej wyizolować w stanie czystym.

Analiza osadu powstałego przez zadanie fosforanu trójsodowego nadmiarem azotanu sre-

bra wskazała, że stosunek $P : Ag = 1 : 3,32$. Ten zbyt wysoki stosunek wskazuje, że i w tym wypadku mamy do czynienia z adsorpcją jonów srebra na wytrąconym fosforanie; adsorpcją prowadzącą do wzrostu kwasowości miareczkowanego roztworu. Bowiern po przekroczeniu punktu stechiometrycznego, odpowiadającego tworzeniu się Ag_3PO_4 , roztwór posiadał pH niższe (4,9) niż pH 0,01 n $AgNO_3$, które w naszych warunkach powinno wynosić około 5,4.



WYKRES 8.

Miareczkowanie potencjometryczne
2 cm^3 Na_3PO_4 za pomocą
n/10 $AgNO_3$.

Potentiometric titration of 2 cc
 Na_3PO_4 by means n/10 $AgNO_3$.

Nasuwałoby się teraz pytanie, czy pomiary konduktometryczne względnie potencjometryczne przy użyciu elektrody szklanej dadzą się zastosować do oznaczania ilościowego srebra, względnie odwrotnie. Oznaczenie srebra konduktometrycznie i potencjometrycznie wobec elektrody szklanej za pomocą Na_2HPO_4 odpada zupełnie jako dające niepowtarzalne wyniki. Oznaczenie srebra za pomocą Na_3PO_4 daje wyniki lepsze, ale bardzo zależne od pierwotnej kwasowości miareczkowanego roztworu soli srebra. Ta sama zależność występowałaby przy miareczkowaniu fosforanów azotanem srebra.

Na marginesie wspomnę że potencjometryczne metody oznaczania fosforanów azotanem srebra wobec elektrody srebrnej zostały opracowane przez Bedforda, Lamba, Spicera¹³⁾ oraz przez E. Michalskiego¹⁴⁾.

Reasumując otrzymane wyniki, dochodzimy do przekonania, że tylko wypadku zadawania fosforanu trójsodowego azotanem srebra two-

rzy się przejściowo Ag_2NaPO_4 . Natomiast produktem zadawania azotanu srebra fosforanem dwu lub trójsodowym, jak i produktem zadawania fosforanu dwusodowego azotanem srebra jest fosforan Ag_3PO_4 .

Rzeczą charakterystyczną jest, że kształt krzywych potencjometrycznych tych reakcji jest bardzo podobny do krzywych potencjometrycznych analogicznych reakcji między solami glinu względnie ołowiu a fosforanami, pomimo, że poza jednym wyjątkiem nie tworzą się tutaj żadne przejściowe połączenia. To podobieństwo wskazuje na to, że zjawiska adsorpcji grają przy strącaniu fosforanów wszystkich metali niepoślednią rolę.

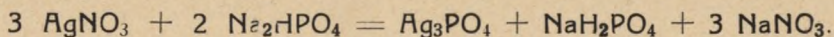
PIŚMIENNICWO.

- 1) Berzelius: Gemelin, Handbuch der Anorganischen Chemie.
 - 2) Mitscherlich: detto
 - 3) Graham: Pogg. Ann. 32. 45, 1834.
 - 4) Erdmann: Handbuch der Anorg. Chemie Leipzig 1910.
 - 5) Svandberg: Z. f. Anorg. u. Allg. Chemie Leipzig 1917.
 - 6) Dammer: Handbuch anorg. Chemie. B. II, T. 2, 813, 1894.
 - 7) Partington: Textbook of inorganic chemistry 1946, 809.
 - 8) Böttger: Z. Phys. Chem. 46, 602, 1903.
 - 9) N. R. Lang-W. Kaufman: J. Am. Chem. Soc. 27, 1515.
 - 10) Hubicki: Annales U.M.C.S. Sec. AA vol. II, 7, 103, 1947.
 - 11) Hubicki-Mazurek: Annales U.M.C.S. Sec. AA vol. II, 5, 69, 1947.
 - 12) Jander-Pfundt: Leitfähigkeitstitation 1929.
 - 13) Bedford, Lamb, Spicer: J. Am. Chem. Soc. 52, 583, 1930.
 - 14) E. Michalski: Roczn. Chem. 15, 468, 1935.
-

S U M M A R Y.

The author has investigated the mechanism of precipitation of silver phosphate using a method of conductometric and potentiometric titration. These investigations have shown that by adding silver nitrate into solution of dinatrium or tri-natrium phosphate, and by adding of di-natrium phosphate into solution of silver nitrate at concentration ca 0,01 n tri-silver ortho-phosphate is immediately formed. Only in the case of adding silver nitrate into solution of tri-sodium phosphate, silver natrium phosphate Ag_2NaPO_4 is transitorily formed. The theoretical stoichiometric point does not agree either with conductograms bends or with leaps of pH values in corresponding pH—grams. This phenomenon is caused by adsorption of silver or phosphate ions on the amorphous silver phosphate. By adsorption should be also explained the fact that solution of silver nitrate titrated by means of di-natrium phosphate at first becomes acid.

For, as conductometric measurements have shown, the reaction which takes place here can be expressed by the following equation:



In an similar way, by titrating silver nitrate by means of tri-natrium solution, that is, by a strongly alcalic reagent, the titrated solution becomes at first acid. When adding silver nitrate into solution of di-sodium or tri-sodium phosphate, pH of titrated solution past equivalence point is smaller than pH of the silver nitrate used for precipitation.

The adsorption phenomenon which takes place here can be explained by assumption that sol or even gel of silver phosphate adsorbs silver ions at its surface. The positively charged adsorbed silver ions adsorb in their turn OH' ions from water, which causes the occurrence of hydrogen ions in solution. The adsorption of OH' ions from water must be much smaller than that of silver ions, which explains that conductograms fail to show any adsorption.