

fosforowy, przyczem przyspieszająco na proces hydrolizy działają niektóre sole jak K_2SO_4 , octany i węglany alkaliczne. H. W. Lehrecke⁷⁾ wykazał na drodze analizy rentgenograficznej, że bezkształtny $FePO_4$ ogrzewany w t. 75° w czasie kilkadziesiąt dni przekształca się w krystaliczny, taki sam, jaki można otrzymać przez krystalizację bezkształtnego fosforanu żelaza z rozcieńczonego roztworu kwasu fosforowego.

Krystaliczna odmiana $FePO_4$ może występować w paru postaciach krystalograficznych, bądź to jako zhydratyzowana, bądź to jako bezwodna. Ilość wód krystalizacyjnych jest dotąd rzeczą sporną, bo według Cartera i Hartshornea⁸⁾ mamy tu do czynienia z dwuwodnikiem, natomiast Weinland i Engraber⁹⁾ przypisują temu związkowi $2\frac{1}{2}$ wody krystalizacyjne. W naturze poza strengitem dwuwodnym fosforanem występują też koninckit $FePO_4 \cdot 3H_2O$ i fosforosydyryt $2FePO_4 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$.

W literaturze chemicznej nie mamy nigdzie podanego iloczynu rozpuszczalności $FePO_4$, jest to zrozumiałe o tyle, że fosforany nie rozpuszczają się w sposób normalny. Roztwór fosforanu żelaza znajdujący się w równowadze ze stałym $FePO_4$ zawiera wskutek hydrolizy tego ostatniego więcej jonów fosforanowych w stosunku do jonów żelazowych, niż tego wymaga stosunek stechiometryczny.

Roztwory soli żelazowych w kwasie fosforowym jak to wynika z prac Petersa¹⁰⁾, Cartera i Clewsa¹¹⁾ posiadają mniejszy potencjał oksydacyjny, niż wodne roztwory soli żelazowej o tym samym stężeniu. Przewodnictwo roztworów soli żelazowych w kwasie fosforowym jest większe, jak wykazał Dede¹²⁾ niż należałoby się na podstawie wyliczeń teoretycznych spodziewać. Prace tych ostatnich autorów, jak i prace Weinlanda i Engrabera wskazują na to, że jedno- i dwuzasadowe fosforany żelazowe należy uważać za kwasy żelazofosforowe i tak $Fe_2/H_2O_4/3$ należy rozpatrywać jako $H_3/Fe_2(PO_4)_3/$, a $Fe/PO_4H_2/3$ jako $H_6/Fe(PO_4)_3/$. Choć nieznana jest dotąd budowa tych kwasów i ich zasadowość, to znamy jednak cały szereg dobrze zdefiniowanych soli tych kwasów, np. $(Fe(PO_4)_3)H_5NaH_2O$. Sole te pod wpływem gorącej wody przechodzą w krystaliczny uwodniony $FePO_4$. Na tej podstawie, jak i na podstawie prac Cartera i Hartshorne'a nad układem $Fe_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$, niektórzy przypuszczają, że ortofosforan trójżelazowy należy uważać również za sól żelazową kwasu fosforożelazowego, sól o wzorze $Fe/Fe(PO_4)_2/$ aq. Lehrecke na podstawie dokonanych rentgenogramów twierdzi, że ortofosforan trójżelazowy nie jest pochodną kwasu żelazodwufosforowego.

Tematem naszej pracy jest zbadanie, czy zachodzą na tle mechanizmu reakcji, jaka przebiega przy zadawaniu roztworów soli żelaza fosforanem dwu- względnie trójsodowym, jakieś zjawiska pozwalające

przypuszczać, że ortofosforan trójżelazowy jest żelazodwufosforanem żelazowym. Tak jak w poprzednich pracach jednego z nas, tak i w tej oparliśmy się na pomiarach konduktometrycznych i potencjometrycznych.

Aparatura i odczynniki.

Do pomiarów potencjometrycznych użyto przyrządu Gamma automatic pH-meter firmy Weston pracującego na lampach elektronowych. Do wszystkich oznaczeń użyto nasyconej elektrody kalomelowej i elektrody szklanej tejże firmy. Przyrząd ten posiada dla wartości pH kompensację temperaturową, co pozwala na odczyty w 18°, Do pomiarów konduktometrycznych użyto mostka firmy Ver. Fabr. f. Laboratoriumsbedarf G.m.b.H. Berlin. Punkt kompensacji oznaczało się zapomocą słuchawek. Wartość przewodnictwa otrzymywało się mnożąc odwrotność omów odczytanych na mostku przez pojemność oporową naczynka $k = \frac{1}{W} \cdot k$, gdzie W oznacza wartość odczytanych omów, k wartość oporową naczynka, która wyznaczona przy pomocy 0,1n KCl wznosiła w czasie naszych pomiarów 0,0952 cm⁻¹.

Do pomiarów użyto następujących roztworów:

n/10 FeCl₃ f = 1,108 sporządzony z Ferrum sesquichloratum pro analysi Mecka.

n/10 Na₂HPO₄, f = 0,971 sporządzony z Natrium phosphoricum pro analysi Mercka.

n/10 Na₃PO₄, f = 1,19 sporządzony z Natrium phosphat dreibasisch reinst Scheringa.

Do pomiarów tak konduktometrycznych jak i potencjometrycznych brano po 2 cm³ tych roztworów, rozcieńczano 20 cm³ wody i przy ciągłym mieszaniu miareczkowano, używając mikrobiuret.

Każde z oznaczeń powtarzano po kilka razy. Ilość zużytych cm³ odczynnika strącającego przeliczano na ilości równoważnikowe względem odczynnika strącanego. W tabelkach, te przeliczone ilości, są oznaczone jako 0,1 n.

Miareczkowania elektrometryczne roztworu FeCl₃ za pomocą roztworu Na₂HPO₄.

Wyniki jednego z pomiarów konduktometrycznych tej reakcji podaje tabelka I i wykres 1, obrazujący je. Pomiarów potencjometrycznych tej reakcji podaje tabelka II i wykres 2.

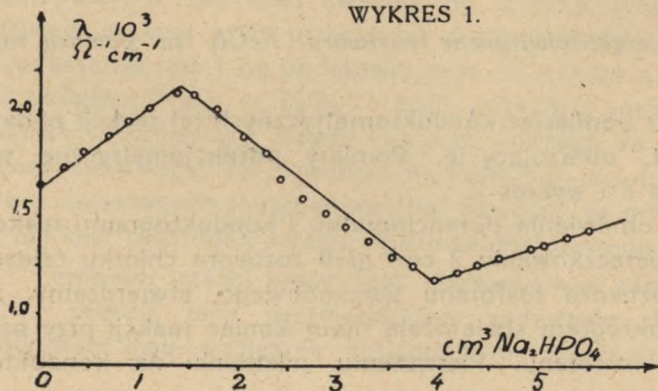
Przechodząc do omówienia potencjogramu i konduktogramu reakcji jaka zachodzi przy miareczkowaniu 2 cm³ n/10 roztworu chlorku żelazowego za pomocą roztworu fosforanu dwusodowego, stwierdzamy, że potencjogram i konduktogram stwierdzają nam koniec reakcji przy prawie 4 cm³ dodanego fosforanu. Pierwszemu załamaniu na kondukto-

gramie odpowiada minimum potencjogramu, minimum wskazujące, że przy tej ilości zużytego fosforanu dwusodowego roztwór, znajdujący się

TAB. I.

cm^3 Na_2HPO_4	$\text{cm}^3 0,1n$ Na_2HPO_4	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$
0	-	57,0	$1,67 \cdot 10^{-3}$
0,25	0,22	54,5	1,75
0,50	0,44	52,5	1,81
0,75	0,66	50,0	1,90
1,00	0,88	48,0	1,98
1,25	1,07	46,5	2,05
1,50	1,35	45,0	2,11
1,75	1,54	45,0	2,11
2,00	1,76	47,0	2,02
2,30	2,02	50,0	1,90
2,50	2,25	52,5	1,81
2,75	2,42	56,5	1,68
3,00	2,63	60,0	1,59
3,25	2,85	63,0	1,51
3,50	3,07	66,0	1,44
3,75	3,29	69,5	1,37
4,00	3,51	73,0	1,30
4,25	3,73	76,5	1,24
4,50	3,95	78,5	1,18
4,75	4,17	77,8	1,22
5,00	4,39	75,5	1,26
5,25	4,60	73,5	1,29
5,50	4,83	71,5	1,33
5,75	5,05	70,0	1,36
6,00	5,27	68,0	1,40
6,25	5,49	66,5	1,43

WYKRES 1.

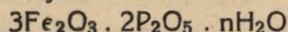


Konduktometryczne
miareczkowanie
2 cm^3 $n/10$ FeCl_3
za pomocą
 $n/10$ Na_2HPO_4

Conductometric ti-
tration of
2 cc $n/10$ FeCl_3
by means of
 $n/10$ Na_2HPO_4

nad osadem, wykazuje największą kwasowość. To pierwsze załamanie na konduktogramie odpowiada stosunkowi stechiometrycznemu 3 Fe : 2 P.

W literaturze chemicznej znany jest związek, który odpowiada takiemu właśnie stosunkowi, został on otrzymany przez Ramelsberga, Wittsteina i Millota,¹⁴⁾ jest to zasadowy fosforan żelazowy o wzorze:

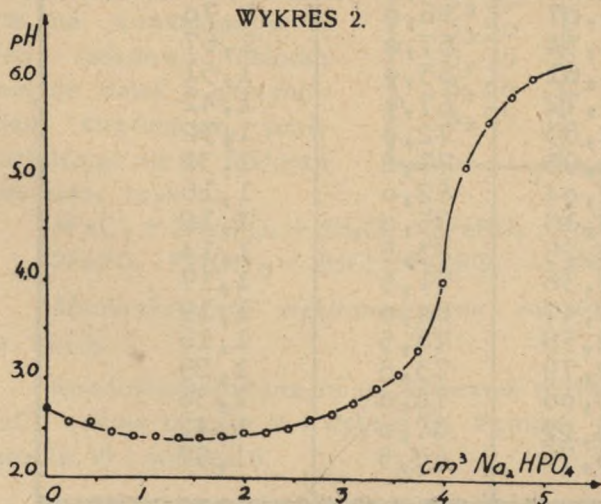


czyli $2\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$, występujący w przyrodzie pod nazwą eleonorytu. R. Kurtenacker¹⁵⁾ podaje istnienie tego związku w wątpliwość. Ostrość pierwszego załamania na konduktogramie (I) pozwala nam jednak stwierdzić, że w naszych warunkach doświadczalnych taki związek się tworzy, powstawanie swoje może zawdzięczać adsorpcji. Koń-

TAB. II.

cm^3 Na_2HPO_4	cm^3 0,1n. Na_2HPO_4	pH.
0	0	2,70
0,25	0,22	2,55
0,50	0,44	2,55
0,75	0,66	2,45
1,00	0,88	2,42
1,25	1,10	2,42
1,50	1,32	2,40
1,75	1,53	2,40
2,00	1,76	2,40
2,25	1,97	2,45
2,50	2,20	2,45
2,75	2,41	2,50
3,00	2,63	2,59
3,25	2,85	2,65
3,50	3,07	2,75
3,75	3,29	2,90
4,00	3,51	3,05
4,25	3,73	3,30
4,50	3,95	4,00
4,75	4,17	5,15
5,00	4,39	5,60
5,25	4,61	5,85
5,50	4,83	6,05

WYKRES 2.



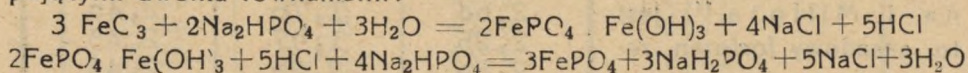
Potencjometryczne miareczkowanie

2 cm^3 n/10 FeCl_3
za pomocą n/10 Na_2HPO_4

Potentiometric titration
of 2 cc n/10 FeCl_3
by means of n/10 Na_2HPO_4

cowym produktem reakcji w tym wypadku nie jest jednak $2\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ lecz FePO_4 , bowiem ten zasadowy fosforan reaguje dalej z fosforanem dwusodowym. Dowodem tego są analizy Cheifesa i Askensęgo,¹⁶⁾ wskazujące, że osad powstały przy zadawaniu rozcieńczonych roztworów FeCl_3 fosforanem dwusodowym, osiągają dopiero wówczas skład, odpowiadający FePO_4 gdy ilość użytego fosforanu dwusodowego jest molarnie dwukrotnie większa niż stężenie jonów żelazowych. Przy użyciu mniejszych ilości fosforanu dwusodowego osady zawierają mniej fosforu, niż tego wymaga skład ortofosforanu trójżelazowego.

Dlatego też reakcję, jaka tu zachodzi, należy przedstawić następującymi dwoma równaniami:



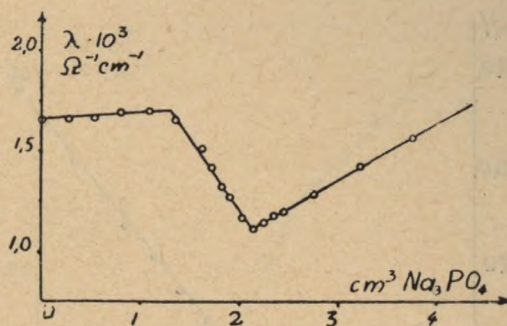
Miareczkowania elektrometryczne roztworu FeCl_3 za pomocą Na_3PO_4

Konduktometryczne miareczkowanie roztworu FeCl_3 za pomocą Na_3PO_4 oddaje wykres 3 i tabelka III. Pomiary potencjometryczne podaje wykres 4 i tabelka IV.

TAB. III.

cm^3 Na_3PO_4	cm^3 0,1n. Na_3PO_4	Ω	$\lambda \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
0	0	57,0	$1,67 \cdot 10^{-3}$
0,25	0,27	57,0	1,67
0,50	0,54	56,5	1,68
0,75	0,80	56,0	1,70
1,00	1,07	56,0	1,70
1,25	1,34	57,0	1,67
1,50	1,61	63,0	1,51
1,60	1,72	67,0	1,42
1,70	1,83	72,0	1,32
1,80	1,93	77,2	1,32
1,90	2,04	82,0	1,16
2,00	2,15	85,0	1,12
2,10	2,25	83,5	1,14
2,20	2,36	81,5	1,17
2,30	2,47	80,0	1,19
2,40	2,58	78,5	1,18
2,60	2,79	73,5	1,29
2,80	3,00	70,0	1,36
3,00	3,22	67,0	1,42
3,50	3,76	60,5	1,57

WYKRES 3.

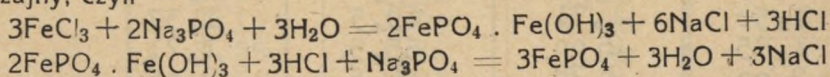


Konduktometryczne miareczkowanie
 2 cm³ n/10 FeCl₃
 za pomocą n/10 Na₃PO₄
 Conductometric titration of
 2 cc n/10 FeCl₃
 by means of n/10 Na₃PO₄

TAB. IV.

cm ³ Na ₃ PO ₄	cm ³ 0,1n. Na ₃ PO ₄	pH
0	0	2,55
0,25	0,27	2,45
0,50	0,54	2,40
0,75	0,81	2,40
1,00	1,07	2,40
1,25	1,34	2,45
1,50	1,61	2,55
1,75	1,88	2,85
2,00	2,15	4,80
2,25	2,42	6,10
2,50	2,68	6,55
2,75	2,96	6,85
3,00	3,22	7,20
3,25	3,50	7,50
3,50	3,70	7,80
3,75	4,03	8,20
4,00	4,30	8,55
4,25	4,56	8,90

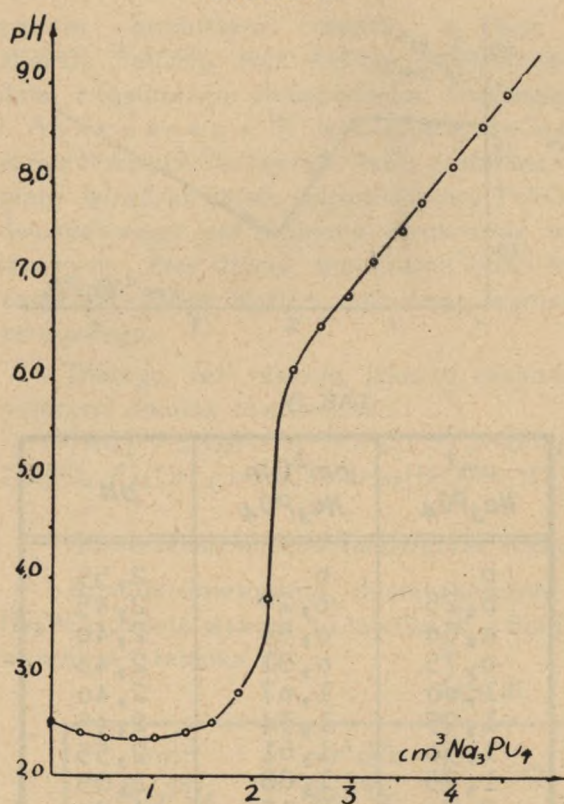
Rozpatrując potencjogram oraz konduktogram tej reakcji, dochodzimy do przekonania, że reakcja ta przebiega prawie, że identycznie z reakcją zadawanie FeCl₃ fosforanem dwusodowym, z tym tylko, że ilość zużytych cm³ odczynnika strącającego jest tutaj dwukrotnie mniejszą. Tak jak w reakcji poprzednio omawianej tworzy się przejściowo i w tej 2FePO₄ · Fe(OH)₃ któremu to związkowi odpowiada pierwsze załamanie na konduktogramie. Ten zasadowy fosforan reaguje dalej z odczynnikiem strącającym, przekształcając się w fosforan zwyczajny, czyli



Miareczkowania elektrometryczne roztworu Na₂HPO₄ za pomocą FeCl₃.

Konduktometryczne miareczkowanie roztworu Na₂HPO₄ za pomocą FeCl₃ oddaje tabelka V i wykres 5. Pomiary potencjometryczne podaje tabelka VI i wykres 6.

WYKRES 4.



Potencjometryczne miareczkowanie
2 cm³ n/10 FeCl₃
za pomocą n/10 Na₃PO₄

Potentiometric titration
of 2 cc n/10 FeCl₃
by means of n/10 Na₃PO₄

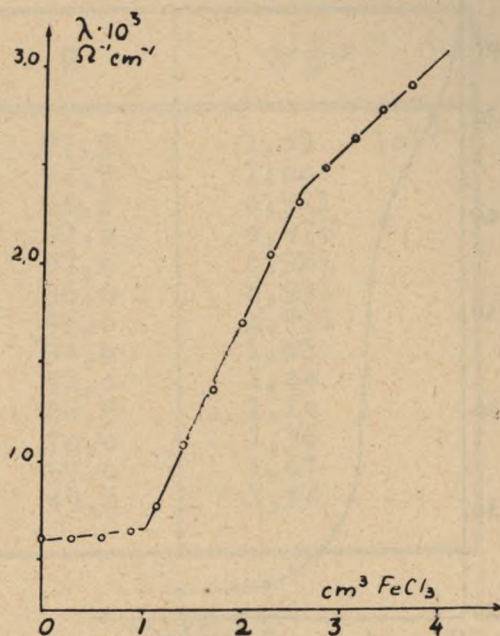
TAB. V.

cm ³ FeCl ₃	cm ³ 0,1n. FeCl ₃	Ω	λ · Ω ⁻¹ cm ⁻¹
0	0	157,5	0,606 · 10 ⁻³
0,25	0,28	157,5	0,600
0,50	0,57	155,0	0,614
0,75	0,86	151,0	0,635
1,00	1,14	122,5	0,777
1,25	1,43	88,0	1,08
1,50	1,71	69,5	1,37
1,75	2,00	55,5	1,71
2,00	2,28	46,5	2,05
2,25	2,57	41,0	2,32
2,50	2,85	38,0	2,50
2,75	3,14	36,0	2,64
3,00	3,42	34,0	2,80
3,25	3,71	32,5	2,93

WYKRES 5.

Konduktometryczne miareczkowanie
2 cm³ n/10 Na₂HPO₄
za pomocą n/10 FeCl₃

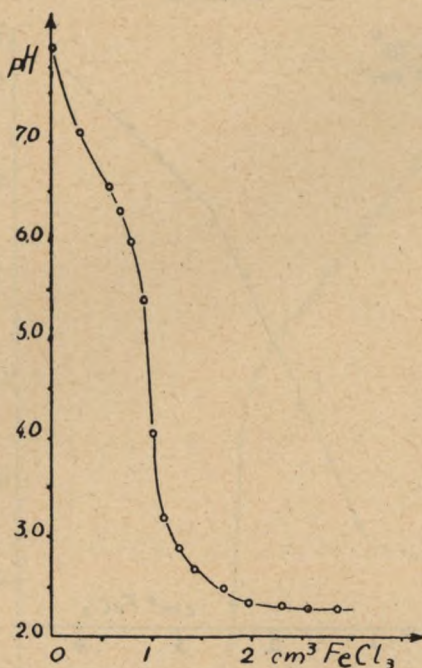
Conductometric titration of
2 cc n/10 Na₂HPO₄
by means of n/10 FeCl₃



TAB. VI.

cm ³ FeCl ₃	cm ³ 0,1n. FeCl ₃	pH
0	0	7,95
0,25	0,28	7,10
0,50	0,57	6,55
0,60	0,68	6,30
0,70	0,80	6,00
0,80	0,91	5,40
0,90	1,02	4,05
1,00	1,11	3,20
1,10	1,25	2,90
1,25	1,42	2,70
1,50	1,71	2,50
1,75	1,99	
2,00	2,28	2,35
2,25	2,56	2,30
2,50	2,85	2,30

WYKRES 6.

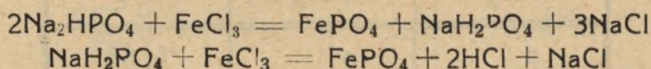


Potencjometryczne miareczkowanie
2 cm³ n/10 Na₂HPO₄
za pomocą n/10 FeCl₃

Potentiometric titration of
2 cc n/10 Na₂HPO₄
by means of n/10 FeCl₃

Reakcja, jaka zachodzi przy miareczkowaniu roztworu dwusodowego chlorkiem żelazowym, jak widać z konduktogramu, przebiega w dwóch stadiach. Konduktogram wykazuje dwa załamania, przy czem pierwszemu załamaniu odpowiada skok wartości pH na konduktogramie.

Reakcję tu zachodzącą można oddać równaniami:



Reakcja pierwsza, jaka zachodzi przy miareczkowaniu roztworu fosforanu dwusodowego chlorkiem żelazowym jest na podstawie konduktogramu jak i potencjogramu bezsporna. Co zaś dotyczy reakcji drugiej to przedstawia się ona na pozór niejasno o tyle, że odpowiadający jej końcowi drugie załamanie na konduktogramie powinno występować przy 2 cm³ dodanego FeCl₃, a występuje natomiast przy 2,5 cm³. Tą anormalność wytłumaczymy poniżej, rozpatrując zjawiska adsorpcji towarzyszące reakcjom strącania fosforanów.

Miareczkowania elektrometryczne Na₃PO₄ za pomocą FeCl₃.

Konduktometryczne miareczkowanie roztworu Na₃PO₄ za pomocą FeCl₃ oddaje tabelka VII i wykres 7. Jedno z oznaczeń potencjometrycznych podaje tabelka VIII i wykres 8.

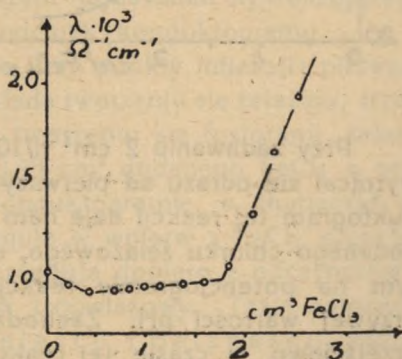
TAB. VII

cm^3 $FeCl_3$	$cm^3 0,1n.$ $FeCl_3$	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$
0	0	87,5	$1,09 \cdot 10^{-3}$
0,25	0,23	94,5	1,00
0,50	0,46	98,0	0,971
0,75	0,70	97,5	0,976
0,90	0,84	97,0	0,981
1,10	1,02	96,0	0,991
1,25	1,16	96,0	0,991
1,50	1,40	94,0	1,01
1,75	1,63	91,0	1,04
2,00	1,86	86,5	1,10
2,25	2,10	70,0	1,36
2,50	2,33	57,0	1,67
2,75	2,56	49,0	1,94

TAB. VIII.

cm^3 $FeCl_3$	$cm^3 0,1n.$ $FeCl_3$	pH
0	0	10,60
0,25	0,23	9,35
0,50	0,46	9,80
0,80	0,74	8,40
1,00	0,93	7,40
1,25	1,16	6,80
1,50	1,40	6,25
1,75	1,63	5,50
1,85	1,72	4,90
1,95	1,81	3,90
2,05	1,91	3,20
2,15	2,00	2,90
2,25	2,10	2,70
2,65	2,47	2,40
2,75	2,56	2,30
3,00	2,80	2,30

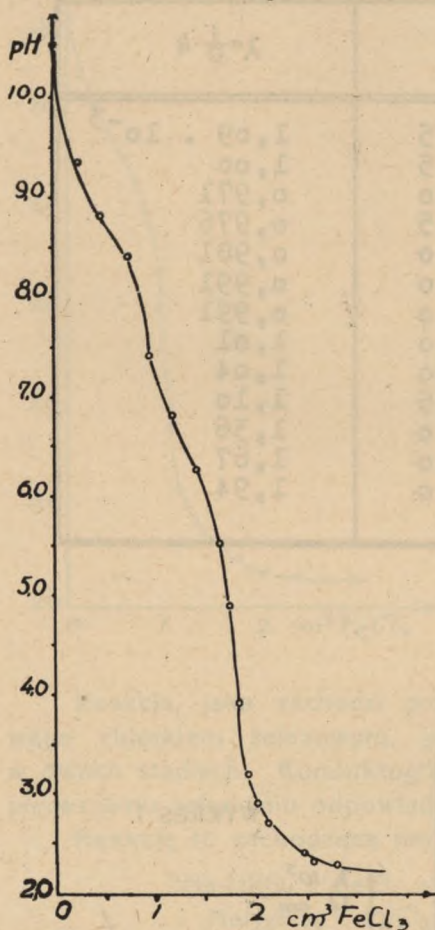
WYKRES 7.



Konduktometryczne miareczkowanie
2 cm³ n/10 Na₃PO₄
za pomocą n/10 FeCl₃

Conductometric titration of
2 cc n/10 Na₃PO₄
by means of n/10 FeCl₃

WYKRES 8.



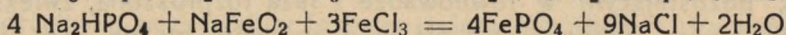
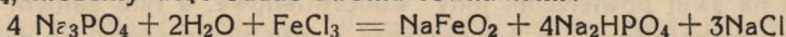
Potencjometryczne miareczkowanie
2 cm^3 n/10 Na_3PO_4
za pomocą n/10 FeCl_3

Potentiometric titration of
2 cc n/10 Na_3PO_4
by means of n/10 FeCl_3

Przy zadawaniu 2 cm^3 n/10 Na_3PO_4 roztworem n/10 FeCl_3 osad nie wytrącał się od razu od pierwszych kropli odczynnika strącającego. Konduktogram tej reakcji daje nam dwa załamania; jedno przy około 0,45 cm^3 dodanego chlorku żelazowego, drugie przy około 1,85 cm^3 . Załamaniom tym na potencjogramie reakcji odpowiadają dwa punkty infleksji na krzywej wartości pH. Zachodzi teraz pytanie, jaki związek powstaje przejściowo w czasie tej reakcji, bo końcowym produktem tej reakcji, jak analizy wykazały, jest fosforan żelazowy z domieszką fosforanu sodowego.

Wodorotlenek żelazowy reaguje zarówno z kwasami jak i zasadami, tym samym posiada charakter amfoteryczny, choć należy dodać, że jego zdolność do dysocjacji kwasowej jest bardzo mała.

Żelaziny można otrzymać przez zadawanie świeżo strąconego wodorotlenku żelazowego roztworami wodorotlenków alkalicznych, lub przez stapianie tych składników. Ogólnie żelazynom przypisuje się wzór $Me^I\text{FeO}_2$. Nad budową kwasu żelazawego HFeO_2 pracował A. Krause¹⁶⁾. Nad żelazynami między innymi pracował S ch o l d e r¹⁷⁾, któremu udało się otrzymać w stanie czystym, krystalicznym, żelaziny takie, jak $\text{Na}_5/\text{Fe}(\text{OH})_8/ \cdot 5 - 6 \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_4/\text{Fe}(\text{OH})_7\text{H}_2\text{O}/ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Żelaziny alkaliczne są to związki stosunkowo łatwo rozpuszczalne, w wodzie jednak w skutek hydrolizy bardzo łatwo się rozkładają. Roztwór fosforanu trójsodowego ma odczyn silnie alkaliczny i jest prawdopodobnym, że przy wkraplaniu doń roztworu FeCl_3 będzie się tworzył przejściowo żelazin sodowy. Stwierdzenie, czy istotnie żelazin ten się tworzy, jest z powodu jego nietrwałości rzeczą analitycznie niemożliwą. Za powstawaniem w tych warunkach tego związku przemawia jednak analogiczna reakcja AlCl_3 z Na_3PO_4 ¹⁷⁾, w której to reakcji przejściowe tworzenie się glinianu jest bezporne. Reakcję, jaka zachodzi przy wkraplaniu FeCl_3 do roztworu Na_3PO_4 , możemy więc oddać dwoma równaniami:



Takie przedstawienie mechanizmu tej reakcji jest zgodne z jej konduktogramem i potencjogramem. W pierwszej części reakcji, pierwszy odcinek konduktogramu, przewodnictwo roztworu maleje na skutek ubytku jonów wodorotlenowych, powstałych z hydrolitycznego rozpadu Na_3PO_4 . W drugiej części reakcji, drugi odcinek konduktogramu, przewodnictwo bardzo powoli wzrasta, na miejsce jonów fosforanowych pojawiają się ruchliwsze jony chlorkowe. Z chwilą, gdy wszystkie jony fosforanowe zostaną związane, przy dalszym dodawaniu hydrolizującego FeCl_3 przewodnictwo wzrasta, — trzeci odcinek konduktogramu.

Potencjogram tej reakcji wykazuje trzy punkty infleksji; pierwszy z nich występuje przy $\text{pH} = 8,75$ odpowiada tworzeniu się żelazinu, trzeci występujący przy $\text{pH} = 3,9$ odpowiada tworzeniu się fosforanu żelaza. Drugi punkt infleksji, występujący przy $0,95 \text{ cm}^3$ dodanego FeCl_3 a przy $\text{pH} = 7,2$ nie ma odpowiednika na konduktogramie, a tłumaczyć go możemy tym, że wytworzony żelazin reaguje w pierw z FeCl_3 , przechodząc w $\text{Fe}(\text{OH})_3$, który to wodorotlenek reaguje dopiero z odczynnikami strącającym, przechodząc w ortofosforan trójżelazowy. Takie założenie jest zupełnie zgodne z badaniami Angelescu i Balanescu, którzy stwierdzili, że FePO_4 w roztworze o pH większym niż 7,1 hydrolizuje, przechodząc w $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Przy omawianiu mechanizmów poszczególnych reakcji zostało jak dotąd, przemilczane jedno bardzo ważne zjawisko, towarzyszące wytrącaniu się osadów bezkształtnych, adsorpcja, która gra w tych reakcjach niepoślednią rolę. Koloidalny fosforan żelaza w postaci soly a nawet

gelu posiada zdolność do adsorbowania jonów na swej powierzchni, zarówno jonów żelazowych, jak i jonów fosforanowych. Przy zadawaniu roztworu chlorku żelaza fosforanem dwusodowym, jak i przy zadawaniu odwrotnym, załamania na odpowiednich konduktogramach występują nie w odpowiednich punktach równoważnikowych, ściśle oznaczających koniec reakcji, w myśl podanych wyżej równań, ale występują przy takich ilościach zużytego odczynnika strącającego, które wskazują, że osad zawiera więcej żelaza, niż tego wymaga stosunek stechiometryczny. Inaczej sprawa się przedstawia przy zadawaniu fosforanu trójsodowego chlorkiem żelaza, względnie przy zadawaniu odwrotnym, tutaj załamania konduktogramów wskazują na to, że wytworzony osad zaadsorbował w sobie fosforan sodowy. Tak przy reakcji zadawania Na_2HPO_4 , jak i Na_3PO_4 , chlorkiem żelazowym po przekroczeniu punktu stechiometrycznego roztwory zadawane posiadają pH o wiele niższe niż ca 0,01 n FeCl_3 ; a dzieje się to na skutek adsorpcji jonów żelazowych na powstałym fosforanie żelaza. Cząstki koloidalne $\text{FePO}_4/\text{Fe}^{+++}$ adsorbują z kolei na swej powierzchni jony wodorotlenowe, a tym samym w roztworze, pozostającym w równowadze z fazą rozproszoną, zwiększa się stężenie jonów wodorowych i pH tego roztworu maleje. Po przejściu punktu równoważnikowego przy miareczkowaniu roztworu FeCl_3 czy to

TAB. IX.

cm^3 Na_3PO_4	pH znalezione	pH przewidziane *)
0,15	4,80	9,40
0,27	6,10	9,80
0,50	6,55	10,10
0,75	6,85	10,30
1,00	7,20	10,45

TAB. X.

cm^3 Na_2HPO_4	pH znalezione	pH przewidziane **)
0,17	5,15	5,80
0,39	5,60	6,14
0,61	5,85	6,34
0,83	6,05	6,46

*) wartości otrzymane przez wkraplanie n/10 Na_3PO_4 do 22 cm^3 H_2O .

**) wartości obliczone z tablic Sørensen'a i Clarka.

fosforanem dwusodowym, czy to fosforanem trójsodowym, jak wskazują tabelki IX i X, pH roztworu, znajdującego się w równowadze z powstałym fosforanem jest mniejsze, niż należałoby się tego spodziewać.

Potencjogram strącania chlorku żelazowego za pomocą fosforanu dwusodowego, jak i potencjogram strącania fosforanu dwusodowego za pomocą chlorku żelaza, posiadają jeden punkt wspólny, występujący przy $1,95 \text{ cm}^3$ zużytego odczynnika przy $\text{pH} = 2,4$. Analogiczny wspólny punkt posiadają potencjogramy (4,8), obrazujące nam reakcje fosforanu trójsodowego z FeCl_3 przy tej samej ilości zużytych odczynników strącających przy $\text{pH} = 3$. Te wartości pH wyznaczają punkty izoelektryczne fosforanu żelaza, strąconego w tych warunkach.

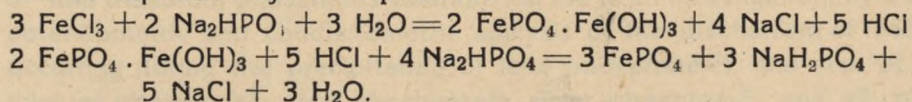
Reasumując otrzymane wyniki, dochodzimy do przekonania, że produktem zadawania chlorku żelazowego fosforanem dwu lub trójsodowym jest fosforan żelazowy FePO_4 . Produktem przejściowym natomiast — zasadowy fosforan $2\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Przy zadawaniu fosforanu dwusodowego chlorkiem żelazowym wytrąca się wprost FePO_4 ; natomiast przy zadawaniu chlorkiem żelazowym fosforanu trójsodowego tworzy się przejściowo żelazyn sodowy. Wytrącający się w naszych warunkach doświadczalnych bezkształtny fosforan żelaza adsorbuje z roztworu, znajdującego się z nim w równowadze, jony żelazowe względnie fosforanowe a nawet też i sodowe, powodując tym samym wzrost kwasowości roztworu. Żaden z dokonanych pomiarów nie wskazuje na to, że bezkształtny fosforan żelaza jest solą żelazową kwasu żelazodwufosforowego, bowiem żaden z konduktogramów nie wykazywał efektów związanych z tworzeniem się soli sodowych tego kwasu, które powinny być produktem przejściowym w chwili, gdyby produktem końcowym tej reakcji była sól żelazowa kwasu żelazodwufosforowego. Wyniki więc nasze w tym kierunku są zgodne z badaniami Lehrecke'a.

PIŚMIENICTWO.

- 1) Fresenius — Will: Lieb. Ann. 50, 379, 1843.
 - 2) Rammelsberg: Lieb. Ann. 56, 211, 1845.
 - 3) Debray: C. R. 52, 985, 1861.
 - 4) Millot: Bl. Soc. Chem. (2) 22, 242, 1874.
 - 5) Angelescu-Balanescu: Koll. Z. 47, 217, 1929.
 - 6) F. Mohr: Z. Anal. Ch. 2, 251, 1863.
 - 7) H. W. Lehrecke: The Chem. Age. 57, 648, 672, 1947.
 - 8) Carter-Hartshorne: J. Chem. Soc. 126, 363, 1926.
 - 9) Weinland-Ensgraber: Z. Anorg. Chem. 84, 340, 1913.
 - 10) Peters: Z. Phys. Chem. 26, 195, 219, 1898.
 - 11) Carter-Clews: J. Chem. Soc. 112, 235, 1924.
 - 12) Dede: Z. Anorg. Chem. 125, 28, 1922
 - 13) Rammelsberg: Pogg. Ann. 64, 251, 1843.
 - 14) Wittstein: Buchners Repert. Pharm 39, 145, 1845, (41, 32).
 - 15) A. Kurtenacker: Abeggs Hdbch. d. Anorg. Chem. IV, 3A, 2T. B, 350.
 - 16) Askenasi-Cheifes: Die Phosphorsaure 4, 705, 1934.
 - 17) A. Krause-Skorupska: Roczn. Chem. 15, 114, 1934.
 - 18) R. Scholder: Ang. Chem. 49, 255, 1936.
 - 19) W. Hubicki-Mazurek: Annales UMCS Sec. AA. vol. II, 5, 69, 1947
-

S U M M A R Y.

The authors have investigated by way of potentiometric and conductometric measurements the mechanism of reaction of precipitation of ferric phosphate in ca. 0,01n solutions. By adding a solution of Na_2HPO_4 into solution of ferric chloride at first the basic phosphate $2 \text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ is formed. Only by adding twice as great quantity of Na_2HPO_4 solution than it is required by stoichiometric ratio the precipitate is transformed into FePO_4 . The reaction which occurs here can be expressed by two equations:



By adding trisodium phosphate into solution of ferric chloride the basic phosphate transitorily is also formed.

pH of titrated solution at first decreases in both cases but by achieving the stoichiometric quantity of precipitating reagent suddenly jumps up. By adding ferric chloride into solution of disodium phosphate FePO_4 is directly formed but by adding the same solution into trisodium phosphate, the ferrit is primarily obtained. The latter in the further course of reaction passes into FePO_4 .

In these both cases pH of titrated solution after passing the stoichiometric point becomes smaller than pH of 0,01n FeCl_3 solution.

The obtained in these cases precipitate of ferric phosphate is amorphous and all possible anomalies that may be observed at its precipitation can be explained by adsorption of ferric ions at it.

The formation of $2\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ which is known commonly as leonorit and which had been experimentally obtained for the first time by Rammelsberg should be also explained by adsorption. In their work the authors have not observed any facts which would suggest that the ferric phosphate should be considered as ferric salt of ferricphosphate acid.

