

1

Na pytanie to można odpowiedzieć, przeprowadzając odpowiednie pomiary elektrometryczne. W pierwszym rzędzie może tu oddać wielkie usługi analiza konduktometryczna i analiza potencjometryczna.

Analiza konduktometryczna umożliwia nam śledzenie przebiegu zachodzącej reakcji w roztworze bez potrzeby wyodrębniania powstających związków; pozwala ona również na dokładne oznaczenie ich składu i ewentualnie określenie ich budowy. Wystarczy wspomnieć, że właśnie na tej drodze Job⁴⁾ udowodnił budowę niektórych związków kompleksowych kobaltu jako zgodną z teorią Wernera; Britton i Dodd⁵⁾ badali kompleksowe cjaniki rtęci, kadmu, srebra i cynku; a J. Kamecki⁶⁾ badał mechanizm strącania HgCl_2 za pomocą $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, jak i inne reakcje z tiosiarczanem sodowym.

Analizę zaś potencjometryczną między innymi stosuje się tam, gdzie ma się do czynienia ze zmianą kwasowości roztworu.

Aparatura.

Do pomiarów konduktometrycznych, użyto aparatury na prąd zmienny z sieci firmy Gebr. Ruhstrat z Getyngi, dokładny jej opis podają w swej książce Jander i Pfundt⁷⁾. Jako przyrządu, wykazującego kompensację, użyto galwanometru na prąd zmienny, również wymienionej firmy; opis takiego galwanometru podają prace Weibela⁸⁾ i Gólnowa⁹⁾. Naczynko do mierzenia przewodnictwa zanurzano w termostacie wodnym, mieszając badany roztwór mieszadłem o napędzie elektrycznym, obracającym się z szybkością około 200 obrotów na minutę. Pojemność oporowa użytego naczynka, wyznaczona przy pomocy 0,1 n roztworu KCl w t. 18°, wynosiła $0,05096 \text{ cm}^{-1}$. Opór drugiego ramienia mostka wynosił przy wszystkich pomiarach 100 omów. Wartość przewodnictwa obliczano na podstawie wzoru:

$$\lambda = C \cdot \frac{1000 - a}{a} \cdot \frac{1}{R}$$

We wzorze tym C oznacza pojemność oporową naczynka, R opór drugiego ramienia mostka, zaś a wartość odczytaną na mostku.

Badania potencjometryczne wykonano w pierwszych pomiarach przy pomocy potencjometru z wbudowanym galwanometrem wskazówkowym firmy Cambridge & Co. Do drugiej części pomiarów użyto potencjometru Pehavi firmy Hartmann - Braun. Jako elektrod do pomiarów potencjometrycznych użyto następujących par elektrod: 0,1 n kalomelowej i chinhydronowej, względnie nasyconej kalomelowej i antymonowej. Roztwory miareczkowane silnie mieszano, mieszadłem o napędzie elektrycznym o ilości obrotów około 100 na minutę.

Otrzymane różnice potencjałów przeliczono na wartości pH przy pomocy znanych wzorów. W wypadku pary elektrod nasycona kalomelowa - antymonowa do przeliczeń używano tablic firmy Hartmann - Braun.

Przy miareczkowaniach tak konduktometrycznych, jak i potencjometrycznych posługiwano się mikrobiuretami, używając do poszczególnych oznaczeń następujących roztworów:

- a) n/10 azotan ołowiu o $f = 1,001$ sporządzony z $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ purum Scheringa
- b) n/10 ortofosforan dwusodowy o $f = 0,7398$ z Natrium Phosphat reinst Scheringa
- c) n/10 ortofosforan trójsodowy o $f = 1,162$ z Natrium Phosphat dreibasisch reinst Scheringa.

Przy miareczkowaniu fosforanów brano do oznaczeń takie ilości wymienionych roztworów, że odpowiadały one 2 cm^3 . Wyjątek stanowią pomiary oddane tabelka VII, gdzie brano po 4 cm^3 n/10 roztworów.

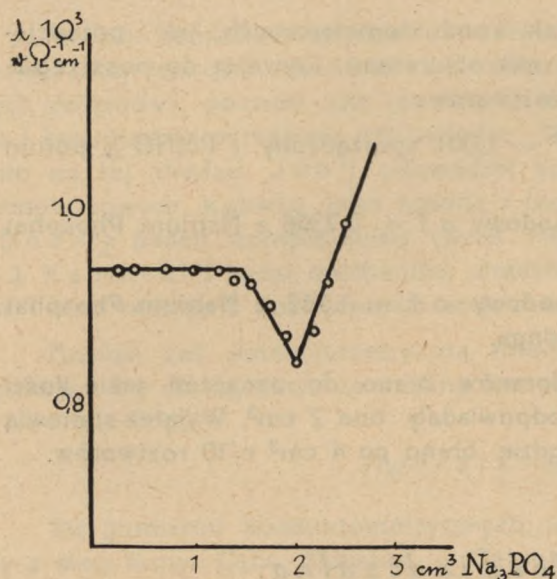
Część doświadczalna.

1. Miareczkowanie konduktometryczne $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ za pomocą roztworu Na_3PO_4 .

Do naczynka pomiarowego wzięto 2 cm^3 n/10 roztworu azotanu ołowiu, rozcieńczono do 23 cm^3 wodą destylowaną, dodając 3 krople czerwieni metylowej, a po włączeniu aparatury miareczkowano przy ciągłym mieszaniu. Osad wytrącał się od pierwszych kropli Na_3PO_4 . Równowagi ustalały się bardzo szybko. Dane pomiaru, wykonanego w 17° , podaje tabelka I. oraz wykres 1.

Tab. I.

$\text{cm}^3 \text{ Na}_3\text{PO}_4$	$\text{cm}^3 \text{ n/10 Na}_3\text{PO}_4$	a	$\text{w} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^3$
0	0	352,5	0,932
0,20	0,232	353,5	0,932
0,35	0,406	353,5	0,932
0,60	0,697	353,5	0,932
0,85	0,997	353,5	0,932
1,05	1,221	353,5	0,932
1,20	1,394	356	0,922
1,35	1,570	357	0,918
1,50	1,742	363	0,894
1,65	1,919	371	0,864
1,75	2,034	378	0,838
1,85	2,151	370	0,868
2,00	2,320	357	0,918
2,15	2,500	345	0,967



WYKRES 1.

Miareczkowanie konduktometryczne
2 cm³ n/10 Pb(NO₃)₂
za pomocą n/10 Na₃PO₄

Conductometric titration of
2 ccm n/10 Pb(NO₃)₂
by means of n/10 Na₃PO₄

2. Potencjometryczne miareczkowanie roztworu Pb(NO₃)₂ za pomocą n/10 Na₃PO₄

Oznaczenia te przeprowadzano przy pomocy potencjometru Cambridge & Co używając elektrody 0,1 kalomelowej i chinhydronowej. Do oznaczeń brano po 2 cm³ n/10 roztworu azotanu ołowiu, rozcieńczając go do 23 cm³ wodą destylowaną. Silnie mieszając miareczkowano n/10 Na₃PO₄. Wyniki jednego z takich pomiarów podaje tabelka II. a ilustruje wykres 2.

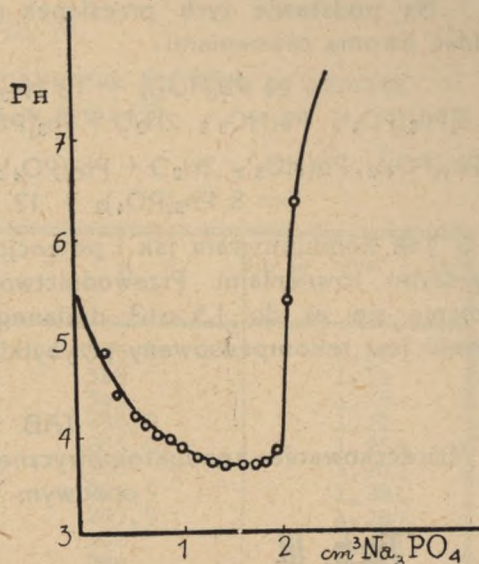
Tab. II.

cm ³ Na ₃ PO ₄	cm ³ n/10 Na ₃ PO ₄	mV	PH
0	0	64	5,38
0,2	0,232	94	4,85
0,3	0,348	119	4,41
0,45	0,522	131	4,20
0,55	0,638	136	4,12
0,65	0,755	142	4,01
0,75	0,871	144	3,97
0,85	0,997	150	3,88
1,00	1,162	156	3,75
1,10	1,280	159	3,71
1,20	1,394	160	3,69
1,35	1,570	160	3,69
1,45	1,686	160	3,69
1,55	1,802	160	3,69
1,65	1,919	151	3,85
1,75	2,034	68	5,31
1,85	2,151	8	6,37

WYKRES 2

Miareczkowanie potencjometryczne
2 cm³ n/10 Pb(NO₃)₂
za pomocą n/10 Na₃PO₄

Potentiometric titration of
2 ccm n/10 Pb(NO₃)₂
by means of n/10 Na₃PO₄.

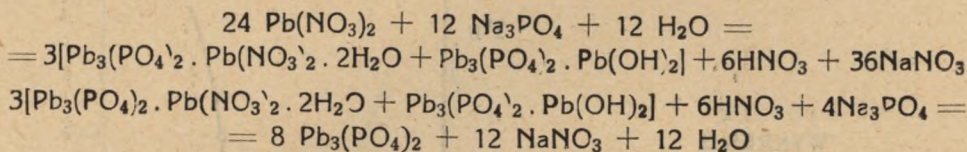


Przechodząc do omówienia wyników miareczkowania konduktometrycznego roztworu azotanu ołowiu za pomocą Na₃PO₄, stwierdzamy, że pierwszemu załamaniu na konduktogramie (Wykr. 1) odpowiada stosunek stechiometryczny 4Pb(NO₃)₂ : 2Na₃PO₄ a drugiemu stosunek 3 Pb(NO₃)₂ : 2 Na₃PO₄.

W literaturze chemicznej znamy związek, który powstaje przy wkrapianiu roztworu Pb(NO₃)₂ do roztworu fosforanu sodowego, tworzący się przy zachowaniu stosunku stechiometrycznego 4Pb(NO₃)₂ : 2Na₃PO₄; jest nim sól otrzymana po raz pierwszy przez Gerhardta¹⁰⁾ o wzorze Pb₃(PO₄)₂ · Pb(NO₃)₂ · 2H₂O. Drugie załamanie na konduktogramie odpowiada takiej ilości azotanu ołowiu, jak i fosforanu sodowego, jaka jest potrzebna do wytworzenia Pb₃(PO₄)₂. Interpretacja wyłącznie samego konduktogramu tej reakcji mogłaby nas zaprowadzić do mylnego wniosku, że w pierwszym stadium tej reakcji tworzy się tylko Pb₃(PO₄)₂ · Pb(NO₃)₂ · 2H₂O, który to związek, reagując z dalszą ilością odczynnika strącającego, a więc w tym wypadku z Na₃PO₄, przekształca się w ortofosforan trójołowiawy. Potencjogram tej reakcji wskazuje, że w czasie jej trwania wytwarza się wolny kwas. Zagadkowe to zjawisko możemy tylko wytłumaczyć tem, że strąca się tutaj obok Pb₃(PO₄)₂ · Pb(NO₃)₂ · 2H₂O również zasadowa sól Pb₃(PO₄)₂ · Pb(OH)₂.

Mieszanina tych dwóch soli reaguje dalej z Na₃PO₄. Strącanie się równoczesne obok soli Gerhardta zasadowego fosforanu ołowiu jest zrozumiałe o ile się weźmie pod uwagę, że Na₃PO₄ ma skutek hydrolyzy odczyn wybitnie alkaliczny.

Na podstawie tych przesłanek możemy reakcję, jaka tu zachodzi, oddać dwoma równaniami:



Tak konduktogram jak i potencjogram tej reakcji zgadza się z powyższymi równaniami. Przewodnictwo miareczkowanego roztworu nie zmienia się aż do 1,5 cm³ dodanego Na₃PO₄, bowiem ubytek jonów ołowiu jest rekompensowany przybytkiem jonów sodowych oraz pewnej

TAB. III.

Miareczkowanie konduktometryczne Pb(NO₃)₂ fosforanem dwusodowym w 0°.

Tab. III.

cm ³ Na ₂ HPO ₄	cm ³ n/10 Na ₂ HPO ₄	a	κΩ ⁻¹ ·cm ⁻¹ ·10 ³
0	0	446	0,633
0,1	0,074	442	0,643
0,2	0,148	436	0,659
0,4	0,296	426	0,689
0,5	0,370	421	0,701
0,85	0,631	406	0,746
1,00	0,739	399,5	0,766
1,15	0,850	395	0,780
1,3	0,962	391,5	0,792
1,4	1,035	389,5	0,799
1,5	1,109	386,5	0,809
1,7	1,257	384,5	0,816
1,8	1,332	383,6	0,819
2,0	1,478	383,6	0,819
2,1	1,552	383,6	0,819
2,2	1,626	383,5	0,819
2,4	1,774	384	0,817
2,5	1,848	383,5	0,819
2,6	1,922	383,5	0,819
2,7	1,995	384,5	0,816
2,85	2,099	387,5	0,806
3,0	2,200	389,7	0,798
3,2	2,348	394	0,784
3,65	2,700	404	0,752
3,75	2,757	406	0,746
3,95	2,905	412	0,727
4,05	2,979	413,3	0,723
4,25	3,080	419,5	0,705
5,05	3,737	446,5	0,632
5,35	3,963	455,5	0,610
5,50	4,070	455	0,610
5,75	4,245	450	0,623

TAB. IV.

Miareczkowanie konduktometryczne $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ za pomocą Na_2HPO_4 w tem. 19° .

Tab. IV.

$\text{cm}^3 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{cm}^3 \text{n}/10 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	a	$\kappa \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^3$
0	0	325,7	1,05
0,23	0,170	315	1,11
0,48	0,355	305	1,16
0,73	0,540	296,5	1,21
0,98	0,725	285,5	1,250
1,08	0,799	286	1,272
1,18	0,873	284,5	1,281
1,28	0,947	283,5	1,287
1,38	1,021	282	1,297
1,48	1,095	280	1,310
1,67	1,235	280	1,310
1,88	1,391	280	1,310
2,08	1,539	279	1,317
2,18	1,613	280	1,310
2,33	1,724	280	1,310
2,48	1,835	281	1,304
2,68	1,983	283	1,291
2,83	2,094	285	1,278
2,98	2,205	288	1,260
3,23	2,390	292	1,235
3,48	2,575	297	1,200
3,72	2,752	302	1,178
3,98	2,945	308	1,145
4,48	3,315	322,5	1,060
4,98	3,685	336	0,907
5,08	3,706	339	0,994
5,18	3,833	342	0,980
5,38	3,981	344	0,952
5,48	4,055	342,5	0,978
5,68	4,203	338	0,998
6,23	4,610	324	1,063

ilości jonów wodorowych. Tę rekompensatę można teoretycznie obliczyć z ruchliwości jonów, zakładając przewagę soli Gerhardta w powstałym w pierwszym równaniu osadzie. Między $1,5 \text{ cm}^3$ a 2 cm^3 dodawanego Na_3PO_4 przewodnictwo maleje wskutek ubytku jonów wodorowych, zachodzi tutaj druga część reakcji. Po przejściu całej ilości ołowiu w ortofosforan trójołowiawy przewodnictwo znowu wzrasta wskutek pojawiania się jonów wodorotlenowych ze zhydrolizowanego odczynnika strącającego. Potencjogram tej reakcji wyraźne minimum pH przy $1,5 \text{ cm}^3 \text{Na}_3\text{PO}_4$. Zmiana barwy wskaźnika następowała po przekroczeniu punktu równoważnikowego, odpowiadającego wytworzeniu się $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Nale-

TAB. V.

Miareczkowanie konduktometryczne $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ za pomocą Na_2HPO_4 w temp. 50° .

Tab. V.

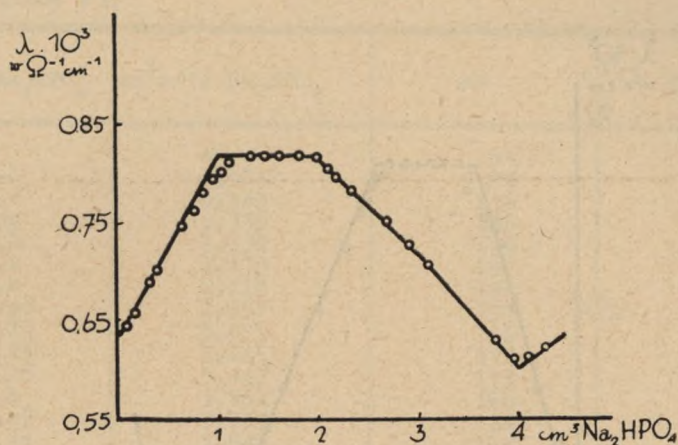
$\text{cm}^3 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{cm}^3 \text{n}/10 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	a	$\kappa \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^3$
0	0	222	1,786
0,25	0,370	215	1,861
0,5	0,370	210	1,917
0,85	0,631	202	2,013
1,00	0,739	198	2,064
1,10	0,813	197	2,077
1,25	0,924	196	2,090
1,50	1,109	193,7	2,120
1,80	1,332	192	2,145
1,90	1,404	192	2,145
2,20	1,626	192	2,145
2,30	1,700	192	2,145
2,40	1,774	192	2,145
2,50	1,848	192	2,145
2,60	1,922	192,7	2,135
2,70	2,000	193	2,130
2,80	2,074	194	2,117
2,90	2,148	195,5	2,098
3,10	2,294	198	2,062
3,30	2,442	200	2,038
3,50	2,570	203	2,001
4,00	2,960	210	1,917
5,00	3,700	228	1,726
5,25	3,885	232	1,687
5,45	4,037	228	1,726
5,75	4,245	221	1,797
5,85	4,319	218	1,828

żało dodać około $0,05 \text{ cm}^3$ do $0,1 \text{ cm}^3$, aby tę zmianę wywołać. Jest to zupełnie zrozumiałe o ile rozważy się wykres 2.

Miareczkowanie konduktometryczne $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ za pomocą roztworu Na_2HPO_4 .

Do naczynka pomiarowego dawano po $2 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$, rozcieńczano do 23 cm^3 wodą destylowaną, dodając 3 krople czerwieni metylowej. Po włączeniu aparatury miareczkowano przy ciągłym mieszaniu. Osad strącał się od pierwszych kropli dodanego odczynnika; przewodnictwo ustaliło się po niespełna dwóch minutach. Ze względów, które wyjaśnione są poniżej, wykonano trzy serie pomiarów w temperaturze 0° , 19° , 50° ; wyniki tych pomiarów podają tabele III, IV i V oraz wykresy 3, 4 i 5.

WYKRES 3.



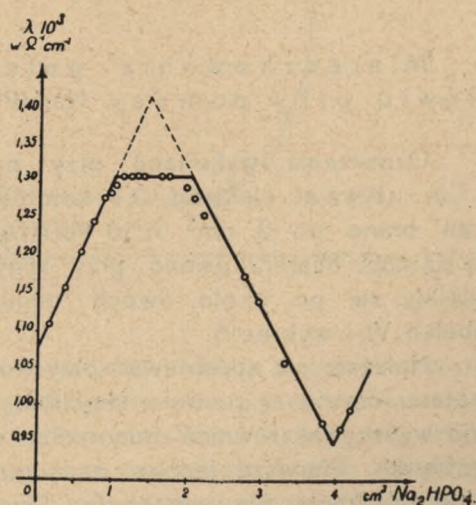
Konduktogram miareczkowania 2 cm^3 $n/10 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$
za pomocą Na_2HPO_4 w temperaturze 0°

Conductometric titration of 2 cm^3 $n/10 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$
by means of $n/10 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ at 0°

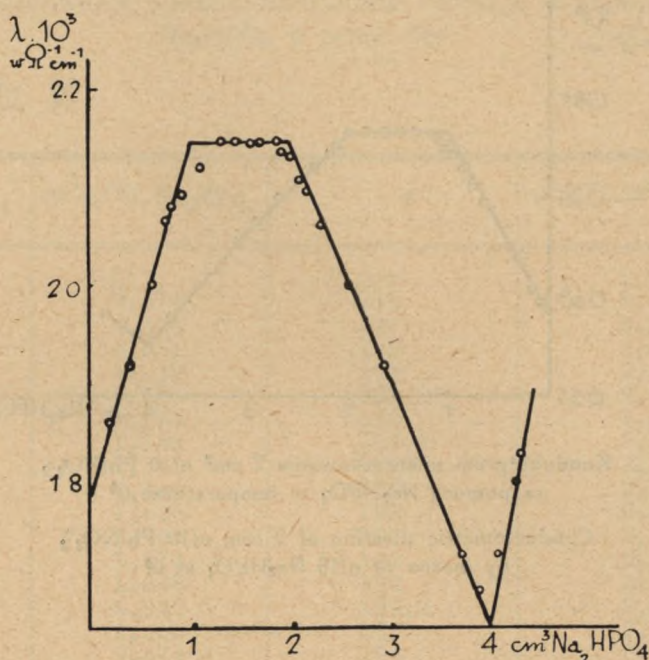
WYKRES 4

Konduktogram miareczkowania
 2 cm^3 $n/10 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$
za pomocą $n/10 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ w temp. 19°

Conductometric titration
of 2 cm^3 $n/10 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$
by means of $n/10 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ at 19°



WYKRES 5.



Konduktogram miareczkowania 2 cm³ n/10 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
za pomocą n/10 Na_2HPO_4 w temp. 50°

Conductometric titration of 2 cm³ n/10 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
by means of n/10 Na_2HPO_4 at 50°

Miareczkowanie potencjometryczne azotanu ołowiu przy pomocy Na_2HPO_4 .

Oznaczenia wykonano przy pomocy potencjometru Cambridge & Co, używając elektrod 0,1 kalomelowej i chinhydronowej. Do oznaczeń brano po 2 cm³ n/10 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, rozcieńczając wodą destylowaną do 23 cm³. Miareczkowano przy silnym mieszaniu. Różnice potencjałów ustalały się po około dwóch minutach. Wyniki otrzymane zestawia tabela VI i wykres 6.

Należało się spodziewać przy konduktometrycznym miareczkowaniu azotanu ołowiu za pomocą Na_2HPO_4 , że konduktogram tej reakcji będzie wykazywał również załamanie, odpowiadające tworzeniu się soli Gerhardta. Pierwsze jednak oznaczenia, wykonane w 19°, wykazały, że takie załamanie nie występuje. Dopatrując się braku tego załamania

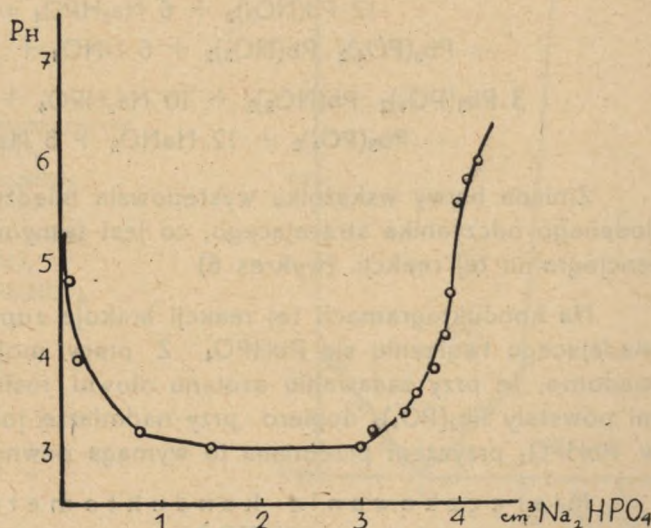
Tab. VI.

$\text{cm}^3 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{cm}^3 \text{n}/10 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	mV	P_H
0	0	64	5,38
0,1	0,074	98	4,78
0,2	0,148	146	3,94
1,0	0,739	186	3,23
1,8	1,332	194	3,09
2,0	1,478	197	3,04
3,0	2,218	198	3,02
4,05	2,997	197	3,04
4,15	3,071	186	3,23
4,25	3,145	177	3,39
4,65	3,441	177	3,39
4,8	3,552	166	3,59
5,05	3,737	152	3,83
5,20	3,848	112	4,19
5,30	3,922	106	4,64
5,40	3,996	56	5,52
5,55	4,107	44	5,73
5,70	4,218	31	5,96

WYKRES 6

Miareczkowanie potencjo-
metryczne
2 $\text{cm}^3 \text{n}/10 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
za pomocą $\text{n}/10 \text{Na}_2\text{HPO}_4$

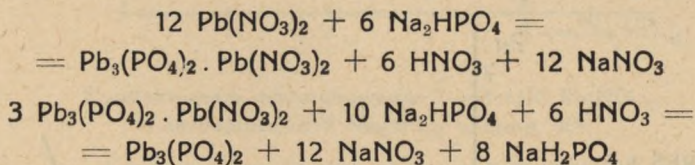
Potentiometric titration
of 2 $\text{cm}^3 \text{n}/10 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
by means of $\text{n}/10 \text{Na}_2\text{HPO}_4$



w zbyt powolnym ustalaniu się równowagi reakcji, wykonano również oznaczenia w 0° i 50° . Konduktogramy pomiarów, wykonanych tak w 19° jak 0° i w 50° , były między sobą bardzo podobne i wykazywały trzy załamania. Załamanie pierwsze występujące przy około 1 cm^3 , drugie przy około 2 cm^3 i trzecie przy około 4 cm^3 dodanego roztworu fosforanu

dwusodowego. Z tych trzech załamów można by było wysnuć wniosek, że reakcja przebiega tu w trzech stadiach, tego jednak nie potwierdza potencjogram tej reakcji wskazujący obniżanie się wartości pH do około 2 cm³ dodawanego Na₂HPO₄ potem powolny wzrost pH do 4 cm³, przy której to ilości następuje gwałtowny skok pH. Poza tym odległość ekstrapolowanych przecięć pierwszego i trzeciego odcinka na konduktogramach 3, 4, 5 od drugiego odcinka tych konduktogramów jest najmniejszą dla pomiarów, wykonanych w 0°, a największą dla pomiarów, wykonanych w 50°. Odległość ta jest miarą rozpuszczalności soli w wypadku miareczkowania konduktometrycznego, w czasie którego tworzy się sól stosunkowo łatwo rozpuszczalna. Przecięcie się ekstrapolowanych prostych na konduktogramach w 0°, 19° i w 50° (wykr. 3, 4, 5) wypada przy 1,5 cm³ zużytego Na₂HPO₄. Stąd wniosek, że przy reakcji tej powstaje jednak Pb₃(PO₄)₂ · Pb(NO₃)₂ · 2H₂O; sól ta jednak rozpuszcza się częściowo w kwasie, powstałym w tej reakcji, przechodząc w Pb₃(PO₄)₂, bowiem minimum na potencjogramie występuje nie przy 1,5 cm³, ale między 1,5 cm³ a 3 cm³ dodanego fosforanu sodu.

Reakcję, jaka zachodzi przy zadawaniu fosforanem sodowym azotanu ołowiu, możemy przedstawić za pomocą następujących równań:



Zmiana barwy wskaźnika występowała między 4,05 cm³ a 4,10 cm³ dodanego odczynnika strącającego, co jest jasnym, po rozpatrzeniu potencjogramu tej reakcji. (wykres 6)

Na konduktogramach tej reakcji brakuje zupełnie załamania, odpowiadającego tworzeniu się PbHPO₄. Z pracy mojej z R. Rysiem¹⁾ wiadomo, że przy zadawaniu azotanu ołowiu fosforanami dwuzasadowymi powstały Pb₃(PO₄)₂ dopiero przy nadmiarze jonów HPO₄²⁻ przechodzi w PbHPO₄ przyczem przemiana ta wymaga pewnego czasu.

Miareczkowanie konduktometryczne Na₃PO₄ za pomocą roztworu Pb(NO₃)₂.

Do naczynka pomiarowego brano po 2 cm³ n/10 Na₃PO₄ o mianie 1,162 rozcieńczając do 23 cm³ wodą destylowaną. Miareczkowano przy silnym mieszaniu n/10 roztworem azotanu ołowiu. Wyniki jednego z takich pomiarów, wykonanego przy 17°, podaje tabelka VII, którą ilustruje wykres 7. W tym wypadku, chcąc otrzymać ilości równoważnikowe, dzielono cm³ zużytego azotanu ołowiu przez miano fosforanu.

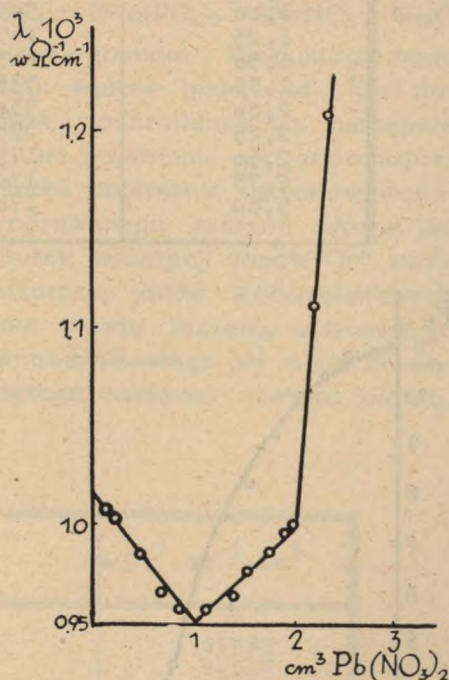
Tab. VII.

$\text{cm}^3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{cm}^3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2:1,162$	α	$\kappa \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^3$
0	0	337,5	1,005
0,1	0,087	334,5	1,014
0,25	0,215	336,5	1,009
0,5	0,43	342	0,980
0,75	0,64	345,2	0,966
1,00	0,87	347,5	0,957
1,30	1,12	347,5	0,957
1,65	1,41	346	0,963
1,75	1,51	343,5	0,974
2,00	1,74	342	0,980
2,20	1,89	339	0,994
2,30	1,98	338,5	0,999
2,40	2,06	334,5	1,014
2,55	2,19	317	1,111
2,75	2,36	297	1,209

WYKRES 7.

Miareczkowanie konduktometryczne
 $2 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ Na}_3\text{PO}_4$
 za pomocą $\text{n}/10 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$

Conductometric titration of
 $\text{ccm n}/10 \text{ Na}_3\text{PO}_4$
 by means of $\text{n}/10 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$



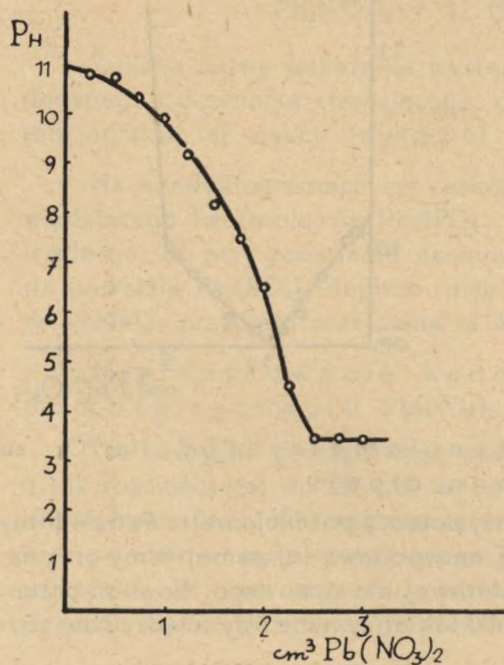
Miareczkowanie potencjometryczne Na_3PO_4 za pomocą roztworu azotanu ołowiu.

Oznaczenia przeprowadzono przy pomocy potencjometru Pehavi firmy Hartmann Braun, stosując elektrodę antymonową tej samej firmy oraz nasyconą kalomelową. Elektrody wodorowej nie stosowano, bowiem potencjały ustalały się bardzo wolno i wyniki tak otrzymane były między sobą róż-

ne, co można tłumaczyć zatruciem się platyny. Do miareczkowań brano po 2 cm³ n/10 Na₃PO₄ (czyli 1,75 cm³ stosowanego roztworu), rozcieńczano do 23 cm³ wodą destylowaną, a po wysyceniu roztworu powietrzem wolnym od CO₂, miareczkowano przy silnym mieszaniu. Odczytane wartości różnicy potencjałów przeliczano za pomocą tablic F-my Hartmann-Braun na pH przy 18°. Wyniki tych pomiarów podaje tabelka VIII oraz wykres 8.

Tab. VIII.

cm ³ n/10 Pb(NO ₃) ₂	mV	P _H
0	570	11,04
0,24	559	10,83
0,50	550	10,73
0,75	530	10,33
1,00	505	9,92
1,25	465	9,21
1,50	405	8,12
1,75	375	7,50
2,00	330	6,53
2,25	225	4,50
2,50	175	3,46
2,75	170	3,41
3,00	170	3,41

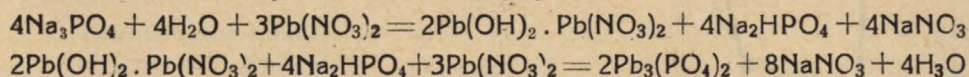


WYKRES 8.

Miareczkowanie potencjometryczne
2 cm³ n/10 Na₃PO₄
za pomocą n/10 Pb(NO₃)₂

Potentiometric titration
of 2 ccm n/10 Na₃PO₄
by means of n/10 Pb(NO₃)₂

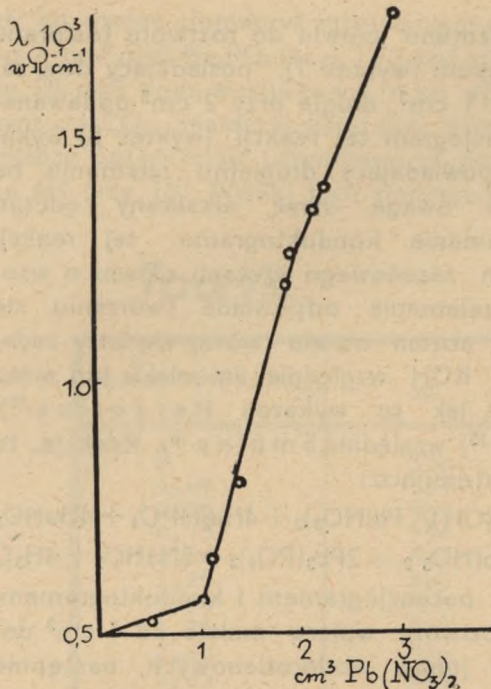
Przy wkraplaniu roztworu azotanu ołowiu do roztworu fosforanu trójsodowego otrzymano konduktogram (wykres 7), posiadający dwa załamania, mianowicie: pierwsze przy 1 cm³, drugie przy 2 cm³ dodawanego roztworu azotanu ołowiu. Potencjogram tej reakcji (wykres 8) wykazuje skok wartości pH, skok odpowiadający drugiemu załamaniu na konduktogramie. Wziąwszy pod uwagę silnie alkaliczny odczyn roztworu Na₃PO₄, pierwsze załamanie konduktogramu tej reakcji możemy tłumaczyć powstawaniem zasadowego azotanu ołowiu o wzorze 2 Pb(OH)₂ · Pb(NO₃)₂, drugie załamanie odpowiada tworzeniu się Pb₃(PO₄)₂. Wspomniany zasadowy azotan ołowiu tworzy się przy zadawaniu azotanu ołowiu roztworem KOH względnie amoniaku lub przez działanie nań CdO czy też ZnO, jak to wykazali Berzelius¹²⁾, Ditte¹³⁾, Persoz¹²⁾ i Klinger¹⁵⁾ względnie Smółka¹⁶⁾. Reakcję, tu zachodzącą, można przedstawić następująco:



Równania te zgadzają się z potencjogramem i konduktogramem. Przewodnictwo miareczkowanego roztworu wprawdzie maleje od 1 cm³ dodanego Pb(NO₃)₂ wskutek znikania jonów wodorotlenowych, następnie od 1 cm³ do 2 cm³ powoli rośnie wskutek pojawiania się jonów azotanowych, potem gwałtownie wzrasta wskutek pojawiania się jonów wodorowych, pochodzących tak ze zhydrolizowanego azotanu ołowiu jak i jonów wodorowych, powstałych wskutek adsorpcji jonów OH⁻ wody na wytrąconym fosforanie ołowiu. Adsorpcją jonów wodorotlenowych na wytrąconym bezkształtnym fosforanie ołowiu możemy wytłumaczyć fakt, że po przekroczeniu punktu równoważnikowego pH miareczkowanego roztworu jest mniejsze niż pH użytego roztworu azotanu ołowiu.

Tab. IX.

cm ³ n/10 Pb(NO ₃) ₂	a	w Ω ⁻¹ .cm ⁻¹ .10 ³
0	505	0,499
0,5	496	0,517
1,0	473,5	0,566
1,1	440	0,647
1,4	388	0,803
1,7	345	0,967
1,83	298	1,200
1,90	288	1,260
2,15	275	1,344
2,25	268	1,392
2,35	254	1,497
2,95	226,5	1,740



WYKRES 9.

Miareczkowanie konduktometryczne
2 cm³ n/10 Na₂HPO₄
za pomocą n/10 Pb(NO₃)₂

Conductometric titration
of 2 cm³ n/10 Na₂HPO₄
by means of n/10 Pb(NO₃)₂

Miareczkowanie potencjometryczne Na₂HPO₄
przy pomocy roztworu Pb(NO₃)₂.

Do oznaczeń brano po 4 cm³ n/10 Na₂HPO₄, rozcieńczano i miareczkowano n/10 azotanem ołowiu przy ciągłym mieszaniu. Jako elek-

Tab. X.

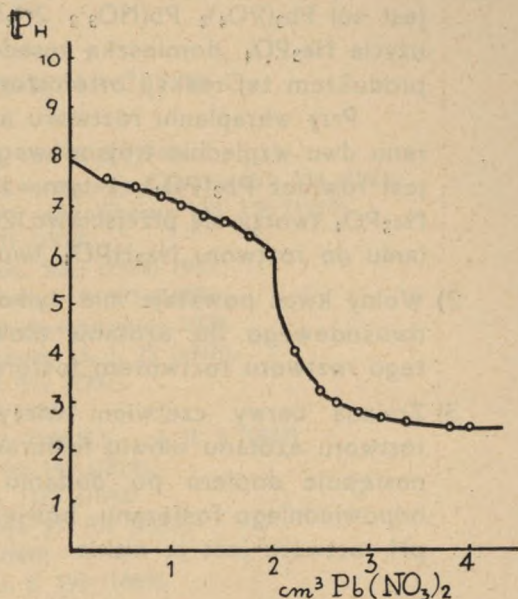
cm³ n/10 Pb(NO₃)₂	mV	P _H
0		8,05
0,36	25	7,60
0,64	36	7,40
0,89	48	7,18
1,12	55	7,05
1,33	69	6,83
1,56	75	6,70
1,80	88	6,45
2,00	112	6,05
2,24	222	4,09
2,50	270	3,25
2,68	280	3,06
2,90	294	2,84
3,13	302	2,70
3,37	307	2,58
3,50	308	2,56
4,03	309	2,55

trod użyto nasyconej kalomelowej i chinhydronowej; jako potencjometru Pehavi firmy Hartmann - Braun. Wyniki, otrzymane przy jednym z takich pomiarów, przeliczonych na 18°, podaje tabelka X i ilustruje je wykres 10.

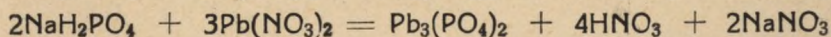
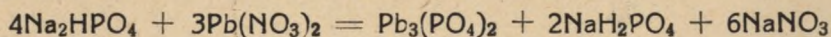
WYKRES 10.

Miareczkowanie potencjometryczne
4 cm³ n/10 Na₂HPO₄
za pomocą n/10 Pb(NO₃)₂

Potentiometric titration
of 4 ccm n/10 Na₂HPO₄
by means of n/10 Pb(NO₃)₂



Przy zadawaniu roztworu fosforanu dwusodowego azotanem ołowiu reakcja ma inny przebieg niż przy zadawaniu azotanu ołowiu fosforanem dwusodowym. Widać to z konduktogramu tej reakcji (wykres 9), nie ma bowiem na nim załamania, odpowiadającego tworzeniu się Pb₃(PO₄)₂ · Pb(NO₃)₂ · 2H₂O; występują natomiast tu dwa załamania: jedno przy 1 cm³ użytego azotanu ołowiu, drugie przy 2 cm³. Załamania te wskazują na dwa etapy tej reakcji. Potencjogram tej reakcji wykres 10 — (do pomiarów potencjometrycznych brano po 4 cm³ n/10 Na₂HPO₄, do konduktometrycznych po 2 cm³) wykazuje tylko skok potencjału, odpowiadający drugiemu załamaniu konduktogramu. Stromość drugiego odcinka konduktogramu może być wytłumaczona w tym wypadku tylko pojawieniem się bardzo ruchliwych jonów wodorowych. Reakcja, jaka tu zachodzi, da się oddać następującymi dwoma równaniami:



przy czym równanie drugie tłumaczy dlaczego pH roztworu po osiągnięciu punktu równoważnikowego jest niższe niż pH stosowanego roztworu azotanu ołowiu.

Na podstawie dokonanych pomiarów dochodzimy do przekonania, że w roztworze około 0,01 n:

- 1) Przy zadawaniu roztworu azotanu ołowiu czy to fosforanem trójsodowym, czy też dwusodowym pierwszym produktem reakcji jest sól $Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ z ewentualną, w wypadku użycia Na_3PO_4 , domieszką zasadowego fosforanu, ale końcowym produktem tej reakcji ortofosforan trójołowiawy.

Przy wkraplaniu roztworu azotanu ołowiu do roztworu fosforanu dwu względnie trójsodowego, końcowym produktem reakcji jest również $Pb_3(PO_4)_2$ z tym, że przy wkraplaniu do roztworu Na_3PO_4 tworzy się przejściowo $2Pb(OH)_2 \cdot Pb(NO_3)_2$, a przy wkraplaniu do roztworu Na_2HPO_4 tworzy się bezpośrednio $Pb_3(PO_4)_2$.

- 2) Wolny kwas powstaje nie tylko podczas wkraplania fosforanu dwusodowego do azotanu ołowiu, ale również przy zadawaniu tego roztworu roztworem fosforanu trójsodowego.
- 3) Zmiana barwy czerwieni metylowej podczas miareczkowania roztworu azotanu ołowiu fosforanem dwu- względnie trójsodowym następuje dopiero po dodaniu nadmiaru 0,05 cm³ do 0,1 cm³ odpowiedniego fosforanu, bowiem w punkcie równoważnikowym pH roztworu jest za niskie.

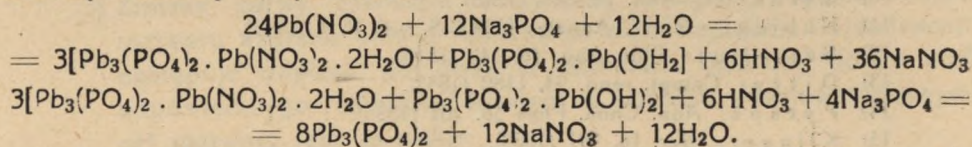
Praca ta była pierwszą z cyklu moich prac nad mechanizmem strącania fosforanów. Opóźnienie jej opublikowania spowodowała fałszywa pierwotna interpretacja otrzymanych wyników, niezgodna z konduktogramami reakcji.

PIŚMIENNICTWO.

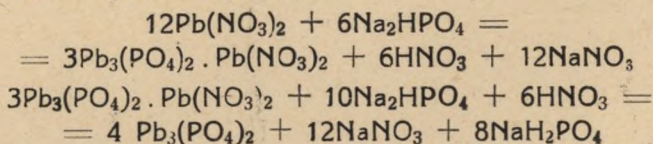
- 1) Hubicki: Annales UMCS. vol. II, 3 (1947).
 - 2) Jellinek-Kresteff: Z. anorg. allg. Chemie 137, 344 (1924)
 - 3) Jellinek-Kühn: Z. anorg. allg. Chemie 138, 126 (1924).
 - 4) Job: Compt. rend. 170, 731 (1920).
 - 5) Britton-Dodd: J. Chem. Soc. (1932) 1951.
 - 6) J. Kamecki: Roczniki Chemii 18, 585 (1938).
 - 7) Jander-Pfundt Leitfähigkeitstitation 1928.
 - 8) Weibel: Bureau of Standarts 14, 1, 23 (1918).
 - 9) Golnow: Chem. Ztg. 55, 827 (1931).
 - 10) Gerhardt: Ann. 22, 505 (1848).
 - 11) Hubicki-Rys: Annales U.M.C.S. vol. II, 4 (1947).
 - 12) Berzelius: Gilb. Ann. 46, 142 (1814).
 - 13) Ditte: Compt. rend. 94, 1180 (1882).
 - 14) Persoz: Ann. Chim. Phys 58, 101 (1835).
 - 15) Klinger: Ber. 16, 997 (1883).
 - 16) Smolka: Monatsh. Chem. 6, 195 (1885).
-

S U M M A R Y

By the way of conductometric and potentiometric analysis the author has investigated the mechanism of reaction which takes place between the solution of lead nitrate and solution of disodium or trisodium phosphate. By adding trisodium phosphate to the solution of lead nitrate the pH of the solution at first decreases markedly. This occurs due to the formation of mixture of $Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and basic salt $Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(OH)_2$. The reaction which occurs here can be expressed by 2 equations:



This reaction agrees with the conductogram and potentiogram. The ions of lead which disappear during this reaction are compensated in respect to the conductivity by ions of hydrogen and sodium. This agrees with the theoretical calculations based on the mobility of ions in an infinitely great dilution if we accept that the stoichiometric relation of one salt to the other is between 1:1 and 2:1. After a mixture of these two phosphates is formed, they react further with Na_3PO_4 . In the reaction which takes place between lead nitrate and disodium phosphate $Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ is formed as a transitory product. The latter reacts further with Na_2HPO_4 passing into $Pb_3(PO_4)_2$. This can be expressed by two equations:



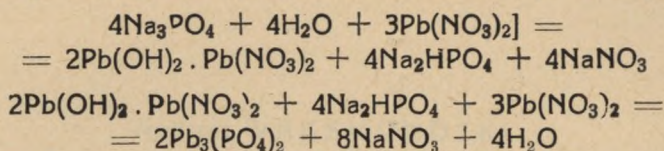
This expression of the above reaction agrees well with its conductograms and potentiogram.

The reaction expressed by the first equation does not come to an end because the created precipitate dissolves in the formed acid.

By adding lead nitrate solutions to the solution of tri-sodium phosphate at first basic lead nitrate $2Pb(OH)_2 \cdot Pb(NO_3)_2$ is formed which

together with the formed Na_2HPO_4 and additional quantity of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gives $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

The course of this reaction illustrated by conductogram (Wykres 7) and potentiogram (Wykres 8) can be expressed by two equations:



When to the solution of di-sodium phosphate we add lead nitrate, then $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ is formed directly.

The pH of the solution of tri-sodium phosphate titrated by means of lead nitrate is, after the equivalence point is passed, smaller than the pH of the used solution of lead nitrate. This phenomenon is caused by ions adsorption on the surface of the amorphous lead ortho-phosphate.

