

From the Laboratory of Inorganic Chemistry U. M. C. S. at Lublin.
(Head: Assistant Professor Włodzimierz Hübicki D. Ph.)

Włodzimierz HUBICKI

On a phenomenon occurring during the precipitation of phosphates.

(Precipitation of lanthanum phosphate*)

O fenomenie występującym przy strącaniu fosforanów. (Strącanie fosforanu lantanu)**

The results obtained by Jellinek¹⁾ and his coworkers in their experiments on hydrolitic titration of the solutions of salts of lead, by means of di- and trisodium phosphates solution, led me to an investigation, by way of potentiometric and conductometric analysis of the mechanism of reaction occurring during the precipitation of lead phosphates²⁾, and also of aluminium phosphate³⁾, iron phosphate⁴⁾, silver phosphate⁵⁾, and all phosphates of metals of the second group⁶⁾ of the periodic system of elements, as well as others.

The phenomena which take place during the precipitation of phosphates of all these metals are in many cases unique, but all of them can be explained, except the very chemism of specific reactions, by adsorption. This paper aims to describe the phenomena which occur during the precipitation of lanthanum phosphate.

The lanthanum phosphate can be obtained in a dry way by melting La_2O_3 with NaPO_3 (Ouvard⁶⁾) or by adding to the solution of lanthanum salt phosphoric acid or di- or trisodium phosphate (Cleve⁷⁾). Frerich and Smith⁸⁾ maintain in their paper that during the adding to the solution of lanthanum nitrate disodium phosphate lanthanum hydrogen phosphate is precipitated with the content: 48,74% La, 16,3% P (Theor.: 49,15% La, 16,42% P) of formula $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$.

The apparatus and reagents

For the conductometric measurements a bridge made by the Ver. Fabr. F. Laboratoriums-bedarf G. M. B. H. Berlin was used which gives readings in ohms allowing to determine a point of compensation with the aid of earphones. The resistance of the used vessel was $0,142 \text{ cm}^{-1}$.

*) This paper was read at the V-th Congress of Polish Chemists on the 5-th of September 1948 in Wrocław.

**) Praca ta była referowana na V Zjeździe Chemików we Wrocławiu 5. IX. 1948.

For the potentiometric measurements a valve apparatus of Weston Co. was used, called Gamma automatic pH meter. This apparatus possessed an automatic temperature compensation allowing to make measurements in 18°.

In making measurements use was made of calomel saturated electrode and of a screen glass electrode, also made by Weston Co.

In this work the following reagents were used:

n/10 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $f = 1,06$ made from Lanthanum nitricum Merck „pro analysi“

n/10 Na_2HPO_4 $f = 1,0377$ made from Natrium phosphoricum Merck „pro analysi“

n/10 Na_3PO_4 $f = 1,054$ made from Natrium phosphate „zur Analyse“ of Schering.

For the conductometric measurements in 20° as well as for potentiometric measurements (18°) 2 cc of the corresponding solutions were taken plus 20 cc of distilled water. The titration was done during the constant mixing and with the use of microburette. Each determination was repeated several times and it should be noted, that the measurements were replicable.

The amount of precipitating reagent (in cc) was calculated against equivalent amounts of the precipitated reagent. In the tables below these quantities are marked as 0,1 n. During all measurements colloidal precipitates LaPO_4 were formed starting from first drops of the precipitating reagent.

Electrometric titration of lanthanum nitrate with disodium phosphate.

The results of conductometric titration of lanthanum nitrate by means of Na_2HPO_4 are given in table I. In table II one of the potentiometric measurements of this reaction is given.

TABLE I.

$\text{cm}^3 0,1n.$ Na_2HPO_4	Ω	$\lambda \cdot 10^3$	$\text{cm}^3 0,1n.$ Na_2HPO_4	Ω	$\lambda \cdot 10^3$
0.000	91.0	1.56	2.450	68.5	2.07
0.245	85.0	1.67	2.700	72.5	1.96
0.490	79.5	1.79	2.990	78.5	1.81
0.735	74.5	1.91	3.180	83.0	1.71
0.980	71.0	2.00	3.430	87.5	1.62
1.225	67.5	2.12	3.920	87.0	1.63
1.470	65.0	2.48	4.160	84.0	1.69
1.720	63.5	2.27	4.410	80.5	1.76
1.960	64.0	2.22	4.650	77.5	1.83
2.200	65.0	2.18	4.900	74.5	1.91

TABLE II.

pH.	cm ³ 0,1n. Na ₂ HPO ₄	pH.	cm ³ 0,1n. Na ₂ HPO ₄	pH	cm ³ 0,1n. Na ₂ HPO ₄
5.60	0.00	2.80	1.47	5.75	3.92
3.90	0.10	2.75	1.71	6.25	4.40
3.55	0.19	2.78	1.96	6.40	4.65
3.35	0.29	2.80	2.20	6.50	4.89
3.20	0.49	3.00	2.94	6.55	5.14
3.02	0.73	3.20	3.18	6.60	5.38
2.95	0.98	3.50	3.43	6.75	5.87
2.85	1.22	4.60	3.67		

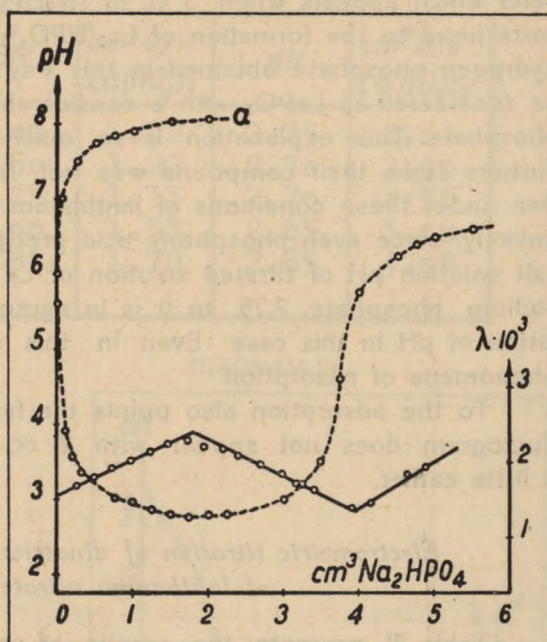
DIAGRAM 1.

The electrometric titration
of 2 cc of n/10 La(NO₃)₃

— conductometric measure-
ments
— — — potentiometric measure-
ments

Miareczkowanie 2 cm³ n/10 La(NO₃)₃
za pomocą n/10 Na₂HPO₄

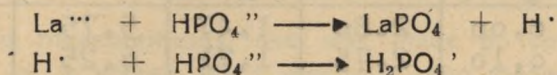
— pomiary konduktome-
tryczne
— — — pomiary potencjome-
tryczne



In diagram 1 the conductogram of this reaction is presented by a discontinuous line. Curve *a* in diagram 1 presents the potentiogram of dropping in 1/10 n Na₂HPO₄ into 22 cc of distilled water.

Discussing the results of these measurements we conclude that the conductogram of this reaction has two bends, one appearing with 2 ccm of added phosphate, and the other appearing with 4 cc of added phosphate. To the first bend of the conductogram there corresponds the minimum of pH curve in the potentiogram.

To the second bend of the conductogram there corresponds the leap of pH value with 4 cc of added Na_2HPO_4 . To interpret these data we come to conclusion that this reaction occurs in 2 states:



Such an interpretation of the mechanism of this reaction totally agrees with its potentiogram as well as with its conductogram. During the course of this reaction the changes of pH values of titrated solution correspond to the changes of its conductivity. The decreasing pH values are accompanied by increasing conductivity and viceversa. This agreement, however, was not obtained in one case which will be discussed later. On the conductogram of this reaction we do not find the bend which appears when 3 cc of Na_2HPO_4 is added and which would correspond to the formation of $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$. This shows that lanthanum hydrogen phosphate obtained in this way by Frerich and Smith should be considered as LaPO_4 with a considerable quantity of adsorbed sodium phosphate. This explanation is so much more plausible since, as the authors state, their compound was not filterable. Besides, the formation under these conditions of lanthanum hydrogen phosphate is very unlikely, since even phosphoric acid precipitates LaPO_4 from lanthanum salt solution pH of titrated solution of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ is, with 2 cc of added sodium phosphate, 2,75, so it is in agreement with theoretically calculation of pH in this case. Even in this reaction we come across the phenomena of adsorption.

To the adsorption also points the fact that the first bend of conductogram does not appear with 2 cc of precipitating reagent, but a little earlier.

*Electrometric titration of dinatrium phosphate by means
of lanthanum nitrate solution.*

Table III presents the results of one of conductometric titrations of sodium phosphate by means of lanthanum nitrate. Table IV gives data on one of potentiometric titrations of the same reaction. These titrations are illustrated in diagram 2.

The electrometric measurements of the reaction which takes place when lanthanum nitrate solution has been dropped into dinatrium phosphate show that the product of this reaction is also lanthanum orthophosphate. As in the preceding case, the conductogram of this reaction has two bends corresponding to the two crucial points of its course. The reaction can be expressed as follows:

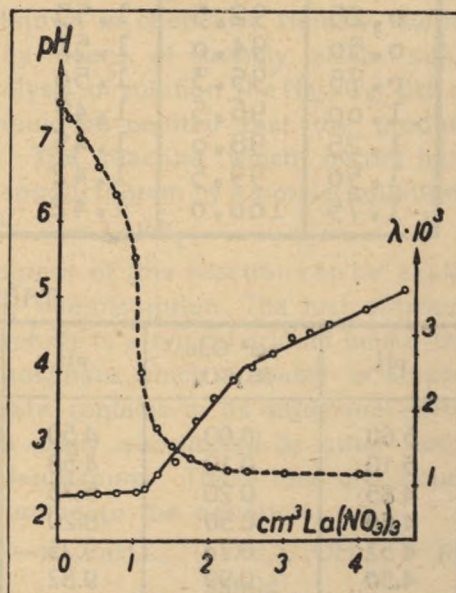
TABLE III.

$\text{cm}^3 0,1n$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Ω	$\lambda \cdot 10^3$	$\text{cm}^3 0,1n$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Ω	$\lambda \cdot 10^3$
0.00	165.0	0.860	1.79	75.0	1.890
0.26	160.0	0.887	2.04	65.0	2.180
0.51	157.5	0.902	2.30	59.0	2.400
0.77	156.2	0.910	2.56	55.0	2.580
1.02	154.0	0.922	2.81	51.5	2.760
1.12	147.5	0.964	3.07	48.5	2.990
1.28	122.5	1.160	3.33	46.5	3.050
1.54	91.0	1.560	3.58	45.0	3.150

TABLE IV.

pH	$\text{cm}^3 0,1n$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	pH	$\text{cm}^3 0,1n$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	pH	$\text{cm}^3 0,1n$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
7.60	0.00	4.00	1.12	2.75	2.04
7.35	0.10	3.50	1.22	2.70	2.30
7.10	0.25	3.25	1.33	2.70	2.55
6.70	0.51	3.00	1.53	2.65	3.06
6.32	0.76	2.85	1.78	2.65	4.08
5.50	1.02				

DIAGRAM 2.

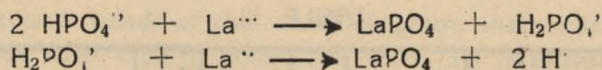


The electrometric titration
of 2 cc n/10 Na_2HPO_4
by means of n/10 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

— conductometric measure-
ments
- - - potentiometric measure-
ments

Miareczkowanie 2 cm^3 n/10 Na_2HPO_4
za pomocą n/10 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

— pomiary konduktometryczne
- - - pomiary potencjometryczne



The conductogram as well as the potentiogram of this reaction agree well with the above equations. The first bend of the conductogram as well as the leap of the pH values (diagram 2) mark the end of the first stage of this reaction. The second bend of the conductogram marks the end of the second stage. To the phenomenon of adsorption points the fact that the second bend falls not in the stoichiometrical point, but further. From the magnitude of this deviation the quantity of the adsorbed ions of La''' on the formed precipitate can be calculated. The acid formed in the second part of reaction seems partially to dissolve the precipitate, since pH of the titrated solution barely reaches value of 2.65 instead of calculated value 1.7.

The electrometric titration of lanthanum nitrate by means of trisodium phosphate solution.

The conductogram of titration of lanthanum nitrate by means of trisodium phosphate solution is given in diagram 3 beside the corresponding potentiogram.

TABLE V.

$\text{cm}^3 \text{O.ln. Na}_3\text{PO}_4$	Ω	$\lambda \cdot 10^3$	$\text{cm}^3 \text{O.ln. Na}_3\text{PO}_4$	Ω	$\lambda \cdot 10^3$
0.00	91.0	1.56	2.00	92.0	1.59
0.25	92.5	1.53	2.25	84.5	1.68
0.50	94.0	1.51	2.50	77.5	1.83
0.75	95.3	1.50	2.75	72.0	1.97
1.00	96.5	1.47	3.00	67.0	2.12
1.25	98.0	1.45	3.25	62.5	2.27
1.50	99.5	1.42	3.50	59.0	2.40
1.75	100.0	1.42			

TABLE VI.

pH	$\text{cm}^3 \text{O.ln. Na}_3\text{PO}_4$	pH	$\text{cm}^3 \text{O.ln. Na}_3\text{PO}_4$	pH	$\text{cm}^3 \text{O.ln. Na}_3\text{PO}_4$
5.60	0.00	4.50	1.24	10.15	2.48
5.10	0.10	4.58	1.49	10.35	2.73
4.85	0.20	5.75	1.74	10.50	2.98
4.60	0.50	8.20	1.89	10.60	3.23
4.52	0.74	9.25	2.04	10.80	3.98
4.50	0.99	9.82	2.24		

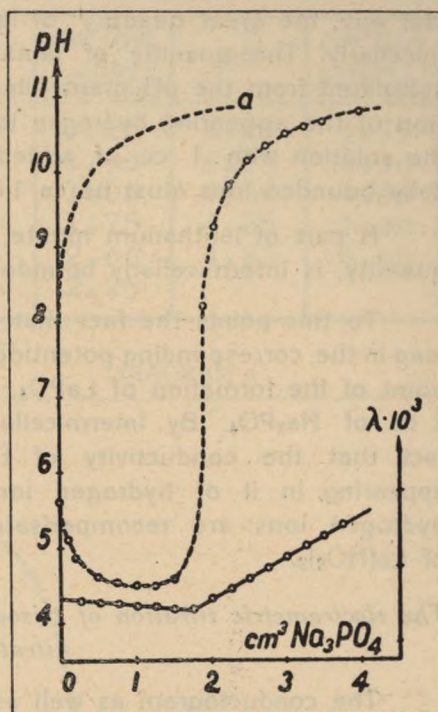
DIAGRAM 3.

The electrometric titration
of 2 cc n/10 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
by means of n/10 Na_3PO_4

— — — conductometric measure-
ments
- - - potentiometric measure-
ments

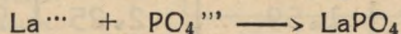
Miareczkowanie 2 cm^3 n/10 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
za pomocą n/10 Na_3PO_4

— — — pomiary konduktometryczne
- - - pomiary potencjometryczne

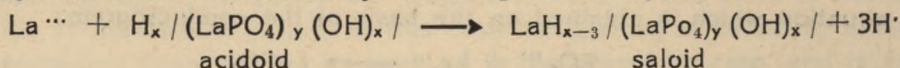


Tables V and VI give the exact data for these diagrams.

Considering the reaction which occurs during this titration we face a phenomenon, as far as I know, unknown in chemistry. Namely, during the titration of weakly acid solution by means of strongly alcalic solution (for such is in the result of hydrolysis of solution the Na_3PO_4), pH of the titrated solution decreases. It should be pointed that the product of this reaction is not the basic salt. The reaction which occurs here can be expressed on the basis of its conductogram by a simple equation:



On the other hand the potentiogram of this reaction can be explained only by adsorption, or rather, chemisorption. The just obtained colloidal precipitate of lanthanum phosphate is a typical acidoid unlike the ferricphosphate such as aluminium phosphate which probably is amphitoid. The colloidal lanthanum phosphate contains in its diffusional sphere the hydrogen ions, which can be easily substituted by other ions, for instance in our case, by ions of lanthanum. These ions are bounded by micelle in a saloidal way according to the equation:



In this case, however, only a part of ions are bounded in a saloidal way, the great quantity of lanthanum nitrate being bounded intermicellarily. The quantity of lanthanum ions bounded saloidally can be calculated from the pH-gram (diagram 3), assuming that the concentration of the appearing hydrogen ions is equal to this quantity. As pH of the solution with 1 cc of added Na_3PO_4 is 4.5, the quantity of saloidally bounded ions must be $\text{ca } 1.05 \cdot 10^{-5}$ of gram-ions.

A part of lanthanum nitrate, namely, about 10 % of the total used quantity, is intermicellarily bounded during the titration.

To this points the fact that the conductogram bend as well as the leap in the corresponding potentiogram, appear before the stoichiometrical point of the formation of LaPO_4 , or in our case, before the adding of 2 cc of Na_3PO_4 . By intermicellar adsorption we can also explain the fact that the conductivity of the solution decreases in spite of the appearing in it of hydrogen ions. It is probable that the appearing hydrogen ions are recompensated as to the conductivity by the loss of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

The electrometric titration of trisodium phosphate by means of lanthanum nitrate solution.

The conductogram as well as the potentiogram of the titration of 2 cc n/10 Na_3PO_4 with lanthanum nitrate are given in diagram 4.

The exact data of the changes in conductivity are given in table VII and the data of the changes in acidity — in table VIII.

TABLE VII.

$\text{cm}^3 0,1n$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Ω	$\lambda \cdot 10^3$	$\text{cm}^3 0,1n$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Ω	$\lambda \cdot 10^3$
0.00	86.5	1.64	2.00	96.5	1.49
0.25	89.5	1.59	2.25	94.0	1.51
0.50	92.5	1.54	2.50	87.0	1.63
0.75	96.0	1.48	2.75	80.0	1.87
1.00	98.5	1.44	3.00	74.0	1.92
1.25	100.0	1.42	3.25	69.0	2.06
1.50	100.0	1.42	3.50	65.0	2.18
1.75	98.5	1.47			

The reaction which takes place here is expressed by a simple equation which is obtained on the basis of the conductogram:

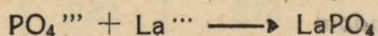


TABLE VIII.

pH	cm ³ 0,1n La(NO ₃) ₃	pH	cm ³ 0,1n. La(NO ₃) ₃	pH	cm ³ 0,1n. La(NO ₃) ₃
10.75	0.00	9.40	1.25	4.40	3.75
10.60	0.25	8.50	1.50	4.35	4.00
10.42	0.50	7.95	1.60	4.30	4.50
10.20	0.75	7.30	1.75	4.25	5.00
9.85	1.00	6.35	2.00	4.25	6.00
9.80	1.10	5.25	2.25		

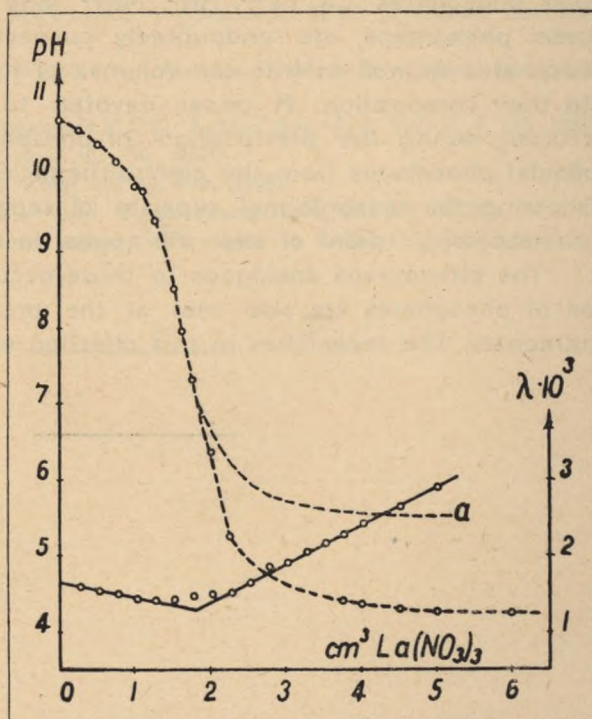
DIAGRAM 4.

The electrometric titration
of 2 cc n/10 Na₃PO₄
by means of n/10 La(NO₃)₃

— conductometric
measurements
- - - potentiometric
measurements

Miareczkowanie
2 cm³ n/10 Na₃PO₄
za pomocą n/10 La(NO₃)₃

— pomiary kon-
duktometryczne
- - - pomiary poten-
cjometryczne



The potentiogram of this reaction shows that here we meet also a phenomenon of chemisorption and intermicellar adsorption. After passing the stoichiometric point corresponding to the end of the reaction, the pH of solution, with further addition of the precipitating reagent, that is, in this case, of lanthanum nitrate, reaches a value of 4.25 instead of 5.6 (curve a in diagram 4) which is the value of the solution of lanthanum nitrate. In this case the quantity of saloidally bounded lanthanum ions is twice as large as in the preceding case, and is equal

to about $2.1 \cdot 10^{-5}$ gram ions. This is probably due to the peptizing influence of lanthanum nitrate which causes the increase of concentration of the acidoidal micells: $H_x / (LaPO_4)_y (OH)_x /$ at the cost of the chemosorptional capacity of the system. Under these conditions there was adsorbed intermicellarly a certain part (ca 10%) of Na_3PO_4 . To this points the bend in the conductogram of this titration which occurs before the stoichiometrical point. The phenomena that take place at the precipitating of the lanthanum phosphate, especially when Na_3PO_4 is used as a precipitating reagent, are characteristic for the formation of phosphates of some metals, among others for the phosphates of Fe^{+3} , Al, Pb^{+2} , Ag, Hg^{+2} , Bi, Ce^{+3} and Ce^{+4} . On the other hand these phenomena either do not appear at all, or have a different character when phosphates Ca, Fe^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} (and others) are precipitated. These phenomena are undoubtedly connected with the solubility of phosphates as well as with the volumes of ions of metals which enter into their composition. A paper devoted to the general phenomena occurring during the precipitation of phosphates and considering the colloidal phosphates from the electro-chemical point of view as well as discussing the adsorptional capacity of separate phosphates from the chromatographic point of view will appear in near future⁹).

The phenomena analogous to those occurring during the precipitation of phosphates are also met at the precipitating of arsenats and antimonats. The researches in this direction are under way.

LITERATURE CITED.

- 1) C. Jellinek—Kühn, Z anorg. allg. Chem. 138, 126, (1924).
C. Jellinek—Kresteff, Z. anorg allg. Chem. 137, 344, (1924).
 - 2) W. Hubicki — Annales U.M.C.S. Lublin, Sec. Vol. A. A. II, 3, 45 (1947).
W. Hubicki — Annales U. M.C.S. Lublin, Sec. A.A., Vol. II, 7, 103 (1947).
 - 3) W. Hubicki — J. Mazurek — Annales U. M. C. S. Lublin, Sec. AA., Vol. II, 5, 69, (1947).
 - 4) W. Hubicki — K. Sykut — Annales U. M. C. S. Lublin, Sec. A.A., Vol. II, 10, 167, (1947).
 - 5) W. Hubicki — Annales U.M.C.S. Lublin, Sec. A.A. Vol. II, 9, 153, (1937).
 - 6) Ouard — Compt. rend. 107, 38, (1898).
 - 7) Cleve — Bull. Soc. Chim. (II) 29, 492, (1878).
 - 8) Frerich—Smith — Ann. Chem. Pharm. Lieb. 191. 331, (1878)
 - 9) W. Hubicki — These papers will appear in Annales U. M. C. S. Vol. II, in December 1948.
-

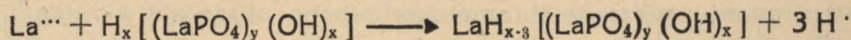
S T R E S Z C Z E N I E

W pracy tej autor zbadał zjawiska towarzyszące procesowi wytrącania fosforanu lantanu. Tak jak w pracach poprzednich nad strącaniem fosforanów ołowiu, glinu, srebra i żelaza, tak również i w tej pracy autor posługiwał się metodą konduktometryczną i potencjometryczną. Do pomiarów konduktometrycznych stosowano mostek dający odczyty w omach, kompensowany przy pomocy słuchawek. Potencjometryczne pomiary wykonano przy pomocy potencjometru lampowego przy użyciu elektrody szklanej i elektrody nasyconej kalomelowej. Do pomiarów użyto roztworów 0,1n sporządzonych z odczynników pro analysi. Pomiary dokonywano w ten sposób że 2 cm³ danego roztworu rozcieńczano wodą do 22 cm³ i miareczkowano przy silnym mieszaniu, stosując mikrobiurety. Każde z oznaczeń powtarzano kilkakrotnie; należy podkreślić fakt, że oznaczenia były powtarzalne.

Wykres 1 odtwarza przebieg miareczkowania konduktometrycznego jak i potencjometrycznego 2 cm³ 0,1n roztworu azotanu lantanu zapomocą roztworu 0,1n fosforanu dwusodowego. Kształt krzywej pH jak i konduktogramu wskazuje że reakcja jaka tu zachodzi da się oddać dwoma równaniami, oddającymi dwa jej stadia. W pierwszym stadium reakcji tworzy się fosforan lantanu LaPO_4 , w drugim stadium jony wodorowe powstałe na skutek wytrącenia się LaPO_4 wiążą się przy dalszym dodawaniu odczynnika strącającego z jonami HPO_4^{2-} na jony H_2PO_4^- . O ile konduktogram tej reakcji zaznacza oba jej stadia to znaczy zarówno moment całkowitego wytrącenia się lantanu w postaci LaPO_4 jak i moment związania wszystkich jonów wodorowych w jony H_2PO_4^- o tyle potencjogram wskazuje tylko wypadek drugi. Należy zaznaczyć tutaj że na konduktogramie nie znajdujemy załamania odpowiadającego tworzeniu się $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$ związku otrzymanego przez Frericha i Smitha a pH roztworu miareczkowanego po dodaniu 2 cm³ Na_2HPO_4 jest prawie równe pH obliczonemu teoretycznie, co wskazuje również na to że w tym wypadku nie powstaje kwaśny fosforan lantanu podany przez wspomnianych autorów. Miareczkowanie odwrotne (wykr. 2) to znaczy miareczkowanie 2 cm³ 0,1n Na_2HPO_4 zapomocą 0,1n $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ wskazuje że i w tym wypadku mamy do czynienia wyłącznie z powstawianiem LaPO_4 . W wypadku miareczkowania poprzedniego ilość zużytych cm³ Na_2HPO_4 w sto-

sunku do zużytej ilości azotanu lantanu była mniejsza niż wymaga tego stosunek stechiometryczny, w wypadku zaś miareczkowania fosforanu dwusodowego azotanem lantanu załamanie na konduktogramie, jak i skok wartości pH występowały po punkcie stechiometrycznym. Dane te wskazują na to, że nastąpiła tu okluzja azotanu lantanu, czyli zjawisko adsorpcji intermicellarnej, azotanu lantanu w micellach koloidalnie wytrącającego się fosforanu lantanu.

Poza tym rodzajem adsorpcji przy strącaniu fosforanu lantanu spotykamy się z o wiele ciekawszym rodzajem adsorpcji a mianowicie z adsorpcją jonową czyli t.zw. chemisorpcją. Ten rodzaj adsorpcji występuje jaskrawo gdy jako odczynnik strącający względnie strącany zastosujemy fosforan trójsodowy. Wkrapając do roztworu azotanu lantanu, którego pH wynosi 5,6, roztwór stosunkowo silnie alkaliczny, bo takim jest wskutek hydrolizy roztwór fosforanu trójsodowego, otrzymujemy pierwotnie spadek wartości pH, t. zn., że miareczkowany słabo kwaśny roztwór w miarę dodawania doń roztworu alkalicznego staje się coraz bardziej kwaśnym. Napotykamy się zatem w tym wypadku ze zjawiskiem, które, jak wykazałem w swoich pracach poprzednich, towarzyszy również strącaniu się fosforanów glinu, ołowiu, żelaza, srebra i innych z chwilą, gdy jako odczynnik strącający użyty jest Na_3PO_4 . Należy podkreślić fakt, że podczas miareczkowania lantanu fosforanem trójsodowym nie tworzy się zasadowy fosforan lantanu i że bezpośrednim produktem tej reakcji jest LaPO_4 , jak i również, że lantan w odróżnieniu od glinu niechętnie tworzy sole zasadowe a jego wodorotlenek nie jest związkiem amfoterycznym. W tym wypadku zjawisko chemisorpcji możemy tylko wytłumaczyć tem, że świeżo strącony koloidalny osad fosforanu lantanu w postaci solu a nawet gelu zachowuje się jako typowy acidoid w odróżnieniu od fosforanu żelaza i glinu, które są prawdopodobnie amfiloidami. Koloidalny fosforan lantanu, jako acidoid posiada w swej zewnętrznej sferze dyfuzyjnej jony wodorowe, które w sposób łatwy mogą być zastąpione innymi jonami a w naszym wypadku jonami lantanu. Jony lantanu są soloidalnie związane przez micellę fosforanu a sens tego wiązania można oddać następującym równaniem:



Jony lantanu, związane przez micellę mogą łatwo reagować z jonami fosforanowymi, dlatego też reakcje strącania fosforanu lantanu prowadzą do wytworzenia LaPO_4 .

Związaną soloidalnie ilość jonów lantanu jesteśmy w stanie w sposób łatwy obliczyć, zakładając, że ich ilość jest równa ilości, pojawiających się w roztworze, jonów wodorowych. Jeżeli pH roztworu 2 cm^3 azotanu lantanu po dodaniu $1 \text{ cm}^3 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ wynosi 4,5, to w takim razie ilość soloidalnie związanych jonów lantanu jako równa 1/3 ilości jonów

wodorowych znajdujących się w roztworze i wynosi około $1,05 \cdot 10^{-5}$ gramjonu. Zjawisko chemisorpcji przy strącaniu fosforanu lantanu jeszcze bardziej się uwypukla w wypadku zadawania fosforanu trójso-
dowego azotanem lantanu. W tym wypadku należałoby się spo-
dziewać, że po przejściu punktu równoważnikowego pH miareczko-
wanego roztworu będzie zdążać do ogranicznej wartości 5,6 (wy-
(wykres 4, krzywa a) a więc do pH, które posiada około 0,01 n roztwór
azotanu lantanu. Dane doświadczalne wykazują jednak, że miareczko-
wany roztwór osiąga pH 4,25. Fakt, że przy miareczkowaniu Na_3PO_4 za po-
mocą $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ miareczkowany roztwór osiąga pH mniejsze niż przy
miareczkowaniu odwrotnym, należy tłumaczyć tym, że azotan lantanu
działa peptyzująco na gel LaPO_4 . Peptyzujące działanie azotanu lantanu
powoduje wzrost stężenia acidoidalnych micell $\text{H}_x[(\text{LaPO}_4)_y(\text{OH})_x]$ kosztem
ich wielkości, a co za tym idzie, wzrost pojemności chemisorpcyjnej
układu. Ilość związanych jonów lantanu jest w tym wypadku dwu-
krotnie większa i wynosi $2,1 \cdot 10^{-5}$ gramjona. Tak przy zadawaniu od-
wrotnym, mamy poza chemisorpcją również do czynienia z adsorpcją
intermicellarną, której wielkość można łatwo obliczyć z różnicy między
otrzymanymi załamaniami konduktogramów a obliczonymi punktami ste-
chiometrycznymi. Adsorpcja intermicellarna jest bezwzględnie zależna
od szybkości dodanego odczynnika strącającego, w naszym wypadku
osiągała ona wielkość około 10% całkowitej ilości $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Zjawiska zachodzące przy strącaniu fosforanu lantanu a szczególnie
zachodzące przy użyciu jako odczynnika strącającego Na_3PO_4 są cha-
rakteryistyczne tylko dla niektórych metali, między innymi dla fosforanu
 Fe^{+3} , Al, Pb^{+2} , Ag, Hg^{+2} , Bi, Ce^{+3} oraz Ce^{+4} ; natomiast nie występują
one wcale, względnie posiadają zupełnie odmienny charakter przy strącaniu
fosforanów Ca, Fe^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} i innych. Zjawiska te bez wątpienia są
ściśle związane z rozpuszczalnością danych fosforanów jak i z objętością
jonową metali, które w ich skład wchodzi.

Praca, obejmująca ogólnie zjawiska występujące przy strącaniu fosfo-
ranów i rozpatrująca koloidalne fosforany z elektrochemicznego punktu
widzenia oraz omawiająca pojemność adsorpcyjną poszczególnych fosfo-
ranów z punktu widzenia chromatograficznego ukaże się wkrótce⁹⁾.

Zjawiska analogiczne do zjawisk zachodzących przy strącaniu fosfo-
ranów spotykamy również przy strącaniu arsenianów i antymonianów,
prace w tym kierunku są w toku.