

myśle często się spotykamy. Neuberger w swej pracy używał elektrody kroplowej, przy zastosowaniu napięcia — 0,3 V, przy którym to bizmut daje prąd dyfuzyjny. Ze względu, że sporządzenie roztworu nadchloranu bizmutyłu jest dość kłopotliwe, a oznaczenie jego miana zabiera sporo czasu i jest kosztowne, podjęliśmy badania nad oznaczeniem kwasu fosforowego za pomocą roztworu chlorku żelazowego, również jak Neuberger na drodze amperometrycznej, lecz przy zastosowaniu wirującej mikroelektrody platynowej, wygodniejszej w użyciu, aniżeli elektroda kroplowa. Użycie tego odczynnika nasunęły nam poprzednie prace jednego z nas³ nad mechanizmem strącania fosforanów żelaza. Można by było również zastosować do oznaczenia kwasu fosforowego roztwór azotanu ołowiu, ale trójpodstawny ortofosforan ołowiu⁴ strąca się przy pH wyższym od 6, PbHPO_4 przy pH 4, gdy fosforan żelaza⁵ strąca się przy pH powyżej 2,4.

Aparatura i pomiary.

Do pomiarów zastosowano normalnie używany zestaw amperometryczny stosując czuły galwanometr firmy Lange typ MG2 o czułości 1,2. 10— μA , woltmierz polskiej produkcji dający dokładność 0,05 V, oraz dwuwoltowy akumulator ołowiowy. Jako elektrod użyto kalomelowej nasyconej z kluczem elektrolitycznym napełnionym agar-agar z nasyconym KCl, i wirującej mikroelektrody platynowej rtęciowanej. Pomiary na mikroelektrodzie niertęciowanej nie dawały powtarzalnych wyników. Wirująca mikroelektroda była poruszana motorkiem o ilości obrotów 1500/minutę. Zwiększenie ilości obrotów przez zmianę napięcia przy pomocy stosowanego transformatora nie wpływało na jakość wyników. Temperatura pomiarów wynosiła od 18—22°C. Jako roztworów użyto 0,1080n, 0,1062n, 0,07404n KH_2PO_4 , sporządzonych z preparatu firmy Merck pro analisi wg Sørensen. Z roztworów tych przez odpowiednie rozcieńczenie sporządzano roztwory 0,01 i 0,001n. Roztwory chlorku żelazowego 0,1n sporządzano z preparatu firmy Merck pro analisi. Z roztworów tych podobnie jak z poprzednich sporządzano roztwory 0,01 i 0,001 n.

Poza tym sporządzono roztwór z odważki fosforytu w sposób następujący; 24 g fosforytu odparowano z kwasem siarkowym do ukazania się białych dymów, przy czym miało to na celu usunięcie fluorków i przeprowadzenie trójpodstawnych fosforanów wapnia i magnezu

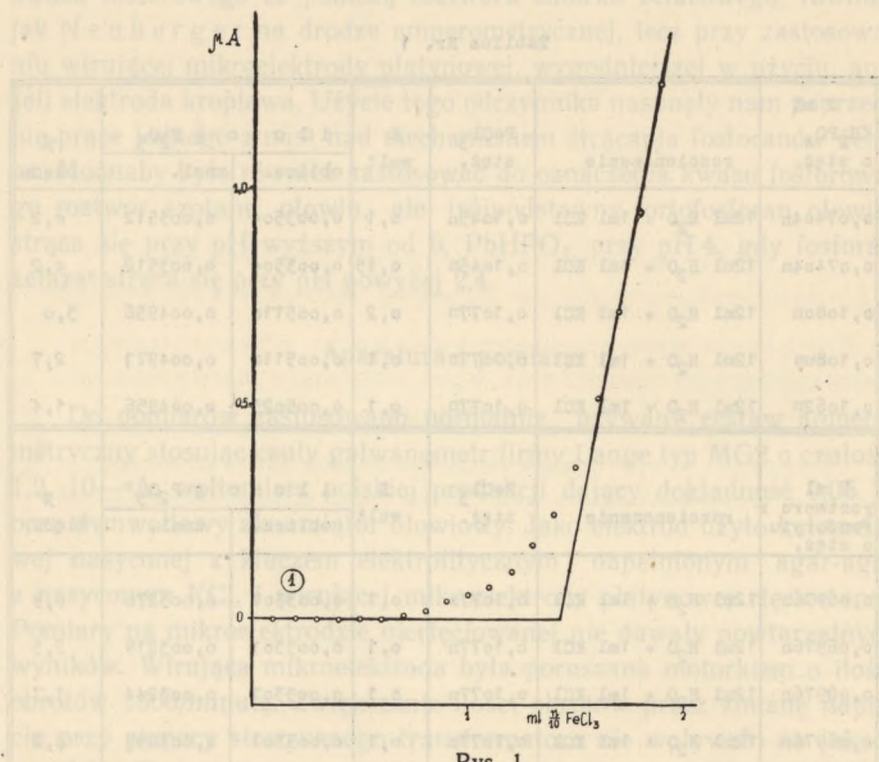
w jednopodstawne. Tak spreparowany fosforyt wytrawiano na gorącą wodą, otrzymany roztwór odsączano do kolby miarowej na 1 l dopełniając wodą dystylowaną do kreski. Roztwór ten zawierał 0,00165 g P_2O_5 w 1 ml. Już w pierwszych pomiarach okazało się, że przyłożenie do elektrod napięcia większego od $-0,3$ V daje wyniki niepowtarzalne

Tablica Nr. 1

2 ml KH_2PO_4 o stęż.	rozcieńczenie	$FeCl_3$ stęż.	E wolt	i l o ś c g P_2O_5		% błędu
				oblicz.	znal.	
0,07404n	12ml H_2O + 1ml KCl	0,1045n	0,1	0,003504	0,003512	0,2
0,07404n	12ml H_2O + 1ml KCl	0,1045n	0,15	0,003504	0,003512	0,2
0,1080n	12ml H_2O + 1ml KCl	0,1077n	0,2	0,005110	0,004956	3,0
0,1080n	12ml H_2O + 1ml KCl	0,1077n	0,1	0,005110	0,004971	2,7
0,1062n	12ml H_2O + 1ml KCl	0,1077n	0,1	0,005025	0,004956	1,4
2 ml roztworu z fosforytu o stęż.	rozcieńczenie	$FeCl_3$ stęż.	E wolt	i l o ś c g P_2O_5		% błędu
				oblicz.	znal.	
0,06976n	12ml H_2O + 1ml KCl	0,1077n	0,1	0,003301	0,003270	0,9
0,06976n	12ml H_2O + 1ml KCl	0,1077n	0,1	0,003301	0,003219	2,5
0,06976n	12ml H_2O + 1ml KCl	0,1077n	0,1	0,003301	0,003244	1,7
0,06976n	12ml H_2O + 1ml KCl	0,1077n	0,1	0,003301	0,003295	0,2

i amperogramy trudne do interpretacji, natomiast przy napięciu $-0,1$ do $-0,2$ V, uzyskiwano powtarzalne wyniki, oraz amperogramy, na których punkty odpowiadające odczytom galwanometru tworzyły przecinające się linie proste. Obecność w roztworach miareczkowanych tlenu atmosferycznego nie przeszkadzała widocznie, dlatego też nie uważano za stosowne wprowadzenie do badanego roztworu wodoru względnie dwutlenku węgla, celem usunięcia rozpuszczonego tlenu. Natomiast wybitny wpływ na wyniki miało rtęciowanie elektrody wiru-

jącej, należało co kilka pomiarów elektrodę tę na nowo rtęciować, elektroda niertęciowana, względnie źle portęciowana, jak podano wyżej — zawodziła. Roztwór chlorku żelazowego wprowadzano do roztworu miareczkowanego przy pomocy mikrobiurety, przy czym wylot jej był zanu-



Rys. 1

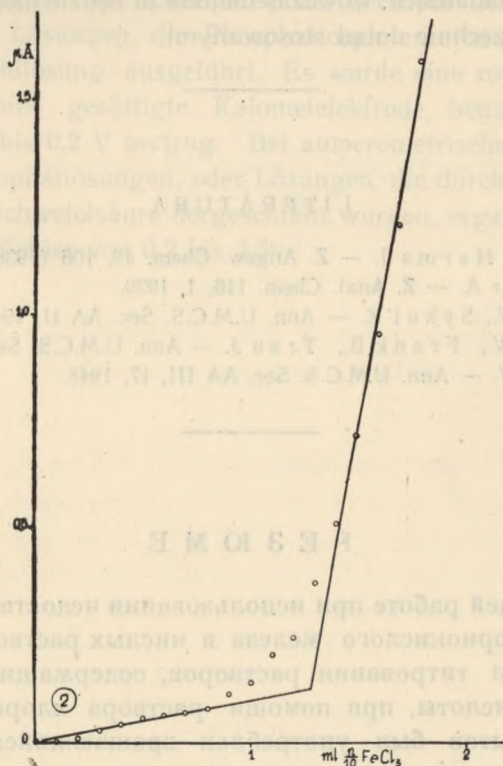
Amperometryczne miareczkowanie 15 ml 0,0098n KH_2PO_4 za pomocą 0,1045n FeCl_3 .

rzony w miareczkowanym roztworze a niedomknięty kran powodował powolne, równomierne splywanie roztworu chlorku żelazowego. W celu zwiększenia przewodnictwa, do miareczkowanego roztworu dodawano 1 ml nasyconego roztworu KCl, dodatek ten sprzyjał ostrzejszemu uchwyceniu punktu końcowego w przeciwieństwie do dodatku siarczanu sodowego. Tablica Nr 1 podaje kilka wyników oznaczeń ze stu kilkunastu dokonanych.

Ilość g P_2O_5 podana w kolumnie „znaleziono“ została wyliczona z amperogramów na drodze graficznej, przy uwzględnieniu współczynnika przeliczeniowego na przyrost objętości w czasie miareczkowania;

$$k = \frac{v_1 + v_2}{v_1}$$

Jak widać z tabelki, procent błędu waha się w poszczególnych oznaczeniach do 3%, należy podkreślić jednak, że błąd ten może być również dobrze związany z przeprowadzeniem linii amperogramu poprzez



Rys. 2

Amperometryczne miareczkowanie 15 ml roztworu zawierającego 0,00165 g P_2O_5 za pomocą 0,1077n $FeCl_3$.

punkty ilustrujące wskazania galwanometru. Optimum miareczkowania roztworów fosforanów leży w granicach pH 3—4, zakres ten można uchwycić przy użyciu papierka wskaźnikowego, zobojętniając częściowo zbyt kwaśne roztwory wodorotlenkiem potasowym. Dostrzeżoną wadą

tej metody jest stosunkowo szybkie starzenie się roztworów chlorku żelazowego.

Pracę tę należy uważać jako wstępną do dalszych badań nad zastosowaniem soli żelazowych do amperometrycznego miareczkowania kwasu fosforowego, przy czym badania te pójdą w kierunku wyszukania odpowiedniej soli żelazowej jako odczynnika strącającego, oraz w kierunku zwiększenia szybkości strącania fosforanu żelazowego, oraz zmniejszenia jego rozpuszczalności. Jeżeli da się uzyskać pozytywne wyniki w tych badaniach, wówczas metoda ta będzie mogła konkurować z innymi, powszechnie dotąd stosowanymi.

L I T E R A T U R A

1. Jander G., Harms J. — Z. Angew. Chem. 49, 106 (1936).
2. Neuberger A. — Z. Anal. Chem. 116, 1, 1939.
3. Hubicki W., Sykut K. — Ann. U.M.C.S. Sec. AA II, 1947.
4. Hubicki W., Frank B., Trau J. — Ann. U.M.C.S. Sec. AA V, 53, 1950.
5. Hubicki W. — Ann. U.M.C.S. Sec. AA III, 17, 1948.

Р Е З Ю М Е

В настоящей работе при использовании недостаточной растворимости фосфорнокислого железа в кислых растворах, были сделаны попытки титрования растворов, содержащих ионы солей фосфорной кислоты, при помощи раствора хлористого железа. Для этих опытов был употреблен вращающийся платиновый электрод совместно с насыщенным каломельным электродом при наложенном напряжении от 0,1 до 0,2 В. При титровании около 0,1 н растворов солей фосфорной кислоты или растворов приготовленных путем растворения фосфорита в серной кислоте, были получены результаты с ошибкой в пределах от 0,2% до -2,5%.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden unter Ausnutzung der schweren Löslichkeit in sauren Lösungen von Eisenphosphat Versuche amperometrischer Tirationen von Lösungen, die Phosphationen erhalten, mit Hilfe von Eisen(III)chloridlösung ausgeführt. Es wurde eine rotierende Mikroplatin- sowie eine gesättigte Kalomelektrode benutzt wobei die Spannung 0,1 bis 0,2 V betrug. Bei amperometrischer Titration von etwa 0,01n Phosphatlösungen, oder Lösungen, die durch Auflösung von Phosphorit in Schwefelsäure hergescheltelt wurden, ergaben sich Resultate mit einem Fehler von 0,2 bis 2,5%.

