

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. V, 2.

SECTIO AA

1950

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Met.-Fiz.-Chem. U. M. C. S. w Lublinie
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Barbara FRANK, Jerzy TRAU

Oznaczenie ołowiu jako $PbHPO_4$
Количественное
определение свинца в виде $PbHPO_4$
The Determination of lead as $PbHPO_4$

Znamy cały szereg metod oznaczania ilościowego ołowiu, zarówno wagowych jak i miareczkowych, kolorymetrycznych, potencjometrycznych itp.

Przy oznaczaniu wagowym ołowiu najczęściej korzystamy z form oznaczenia go jako $PbCl_2$ (1), $PbSO_4$ (2), $Pb(IO_3)_2$ (3), $PbCrO_4$ (4), $Pb_3(PO_4)_2$ (5), lub PbS (6) względnie $Pb(COO)_2$ (7).

Każda z tych form oznaczeń, wagowych ma swoje wady i zalety. Krystaliczność i trudnorozpuszczalność danej soli odgrywa bardzo dużą rolę w kwalifikowaniu jej jako formy wagowego oznaczenia, a tylko przy oznaczaniu ołowiu jako $PbCl_2$ i jako $PbSO_4$ otrzymuje się osady krystaliczne, w pozostałych wspomnianych przypadkach — bezpostaciowe.

Poniższa tabelka I daje nam zestawienie porównawcze rzetelności wspomnianych metod wagowych:

Tabelka I.

Metoda oznaczenia jako:	% błęd	Metoda oznaczenia jako:	% błęd
$PbCl_2$	— 11 a)	$PbCrO_4$	+ 0,20
PbS	— 0,4	$Pb(COO)_2$	— 1,0 b)
$PbSO_4$	— 0,32, + 0,12	$Pb_3(PO_4)_2$	— 0,28 c)
$Pb(JO_3)_2$	+ 0,22		

- a. Według nieopublikowanej pracy T. Estreichera i I. Zagałowej. Błędy te są dużo niższe o ile strącanie przeprowadza się w roztworze alkoholu n-butyłowego.
b. Według Böttgera. c. Według W. Hubickiego i R. Rysia.

W. Hubicki i R. Ryś w pracy swojej nad oznaczaniem ołowiu jako $Pb_3(PO_4)_2$ wykazali, że zbyt niskie wyniki uzyskane tą metodą może powodować powstający czasem $PbHPO_4$.

Ilość tego związku w osadzie $Pb_3(PO_4)_2$ jak wykazali wspomniani autorzy jest zależna od pH roztworu i od czasu stykania się roztworu macierzystego z wytrąconym osadem.

W związku z tą pracą nasunęło się zagadnienie, czy aby nie lepiej byłoby oznaczać ołów jako $PbHPO_4$, tym bardziej, że związek ten w odróżnieniu od $Pb_3(PO_4)_2$ łatwo stosunkowo da się otrzymać w postaci krystalicznej. Dwupodstawny fosforan ołowiu $PbHPO_4$ jest solą trudno rozpuszczalną o iloczynie rozpuszczalności (8) równym $1,2 \cdot 10^{-10}$ w $25^\circ C$.

Na podstawie badań L. T. Fairhalla (9) nad układem trójskładnikowym $PbO-P_2O_5-H_2O$ wiadomo, że $Pb_3(PO_4)_2$ nie może istnieć w obecności kwasu fosforowego. Badania L. T. Fairhalla pokrywają się z wynikami H. Aldersa i Staehlera (10), którzy wykazali, że $Pb_3(PO_4)_2$ zaczyna przechodzić w $PbHPO_4$ już przy 0,4690-owym stężeniu H_3PO_4 .

Według W. Heintz'a (11) $PbHPO_4$ można otrzymać przez zadawanie roztworu soli ołowiu kwasem fosforowym. Przy zadawaniu roztworów soli ołowianych roztworami Na_2HPO_4 jak wykazał W. Hubicki (12) powstaje trójpodstawny fosforan $Pb_3(PO_4)_2$, a nie spodziewany $PbHPO_4$.

By rozwiązać zagadnienie stosowności $PbHPO_4$ jako formy oznaczania ilościowego ołowiu w pierwszym rzędzie należało zbadać zależność jego rozpuszczalności od pH roztworów, z których jest strącany. W tym celu z preparatów pro analysi Mercka albo Scheringa sporządzono następujące roztwory:



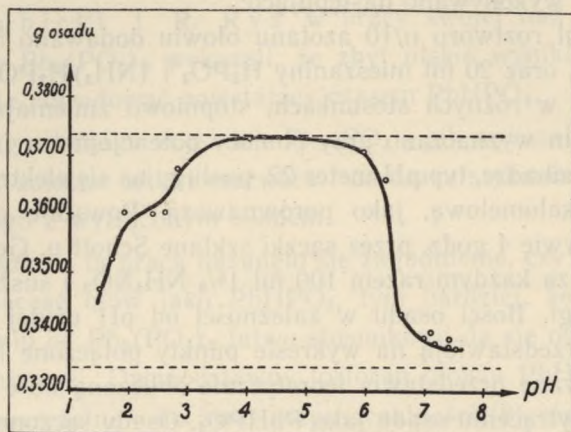
Miano roztworu azotanu ołowiu oznaczano strącając ołów jako $Pb_3(PO_4)_2$. 10 ml tego roztworu dawało osad o masie 0,1335 g $Pb_3(PO_4)_2$ co po przeliczeniu odpowiada 0,3736 g $PbHPO_4$ z 25 ml tegoż roztworu.

Pomiary wykonywano następująco:

Do 25 ml roztworu n/10 azotanu ołowiu dodawano 50 ml wody destylowanej, oraz 20 ml mieszaniny H_3PO_4 i $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ względnie $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ w różnych stosunkach, stopniowo zmieniające pH. pH tych mieszanin wyznaczano przy pomocy potencjometru firmy Radiometer w Kopenhadze, typ pH-meter 22, posługując się elektrodą szklaną i nasyconą kalomelową, jako porównawczą. Powstałe osady odsączano po upływie 4 godz. przez sączki szklane Schott u. Gen. Jena G3, przemywano za każdym razem 100 ml 1% NH_4NO_3 i suszono w 180° do stałej wagi. Ilości osadu w zależności od pH użytej mieszaniny strącającej przedstawiają na wykresie punkty połączone linią ciągłą. Linia przerywana przedstawia teoretycznie obliczoną ilość osadu przy ilościowym wytrąceniu osadu jako PbHPO_4 . Osady sączone bezpośrednio po wytrąceniu względnie po opadnięciu były zbyt drobno krysta-

Tabela II.

L.p.	pH roztworu strącającego	Ilość osadu w g	L.p.	pH roztworu strącającego	Ilość osadu w g
1.	1,48	0,3470 0,3462	12.	7,08	0,3390 0,3406
2.	1,70	0,3520 0,3527	13.	7,20	0,3374 0,3391
3.	1,92	0,3602 0,3606	14.	7,30	0,3388 0,3391
4.	2,38	0,3590 0,3604	15.	7,35	0,3410 0,3392
5.	2,60	0,3595 0,3608	16.	7,40	0,3411 0,3393
6.	2,81	0,3681 0,3672	17.	7,42	0,3373 0,3381
7.	4,00	0,3733 0,3727	18.	7,43	0,3386 0,3388
8.	5,95	0,3704 0,3719	19.	7,50	0,3386 0,3400
9.	6,32	0,3653 0,3665	20.	7,52	0,3368 0,3377
10.	6,60	0,3422 0,3437	21.	7,78	0,3394 0,3394
11.	7,00	0,3390 0,3395			



Wykres I.

liczne i przechodziły przez sączek szklany dając mętny przesącz. Osady otrzymane w sposób powyżej opisany od Nr 1–9 były wyraźnie kryształiczne i łatwe do sączenia, podczas gdy wszystkie następne a w szczególności 10 i 11 były trudne do sączenia, co można tłumaczyć peptyzacją wytrąconego w tych warunkach bezkształtnego $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, który tworzy się prawie wyłącznie jeżeli roztwór soli ołowiu zadawać fosforanami przy pH większym niż 6,5. Przesącze przy oznaczeniach 1–5 dawały zmętnienie z H_2SO_4 i osad z $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ w przesączach 6–7 powstawało od $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tylko ciemne zmętnienie, natomiast w przesączach od 9 nie można było wykryć ołowiu ani kwasem siarkowym ani siarczkiem amonu.

Jak widać z tabelki II przy użyciu mieszaniny strącającej o $\text{pH}=4$ (w pomiarach Nr 7) otrzymano ilość osadu najbardziej zbliżoną do ilości obliczonej dla czystego PbHPO_4 a więc do masy 0,3736 g. Na wykresie przedstawiającym ilość osadu w gramach w zależności od mieszaniny fosforanowej punkt ten stanowi maksimum krzywej wykreślonej linią ciągłą. Duża różnica wartości pH między mieszaniną strącającą 6–8 jest związana bezpośrednio z samym przebiegiem krzywej pH przy potencjometrycznym miareczkowaniu kwasu fosforowego amoniakiem. W wypadku strącania PbHPO_4 w środowisku o mniejszym pH niż 4 (oznaczenie od 1 do 6) masy otrzymanych osadów były znacznie mniejsze od wartości teoretycznych — jest to zwią-

zane z rozpuszczalnością $PbHPO_4$. Natomiast w oznaczeniach, w których stosowano roztwór fosforanów o pH większym niż 6 masy osadów utrzymują się mniej więcej na stałym poziomie, dając jednak wartości o wiele niższe od wyliczonej na $PbHPO_4$ a nieco większe od wyliczonych na $Pb_3(PO_4)_2$. Optimum nierozpuszczalności $PbHPO_4$ w roztworach fosforanów rozpuszczalnych leży zatem między $pH = 4-5$. Przy pH większym od 7 mamy do czynienia z wytrącaniem się mieszaniny fosforanu trójolowianego i dwuolowianego z przewagą pierwszego związku w tej mieszaninie.

Rozpuszczalność soli jest przeważnie niższa w etanolu niż w wodzie, z czego często korzystamy przy oznaczeniach wagowych dlatego z kolei wykonano oznaczenia w których do 25 ml wzorcowego roztworu azotanu ołowiu dodawano 20 ml mieszaniny fosforanowej Nr 4—9 i 60 ml 95% alkoholu etylowego. Osady w ten sposób wytrącone odsączano po 12 godzinach, przemywano 100 ml 95% etanolu, aż do zaniku reakcji na jon fosforanowy w przesączu, następnie suszono i ważono jak poprzednio.

Tabela III.

L.p.	pH roztworu strącającego	Ilość osadu w g	L.p.	pH roztworu strącającego	Ilość osadu w g
4.	2,38	0,3758 0,3770	7.	4,00	0,3759 0,3765 0,3754
5.	2,60	0,3769 0,3774	8.	5,95	0,3575 0,3566
6.	2,81	0,3761 0,3770 0,3774	9.	6,32	0,3542 0,3557

Charakterystyczne są tutaj mniejsze ilości osadu w oznaczeniach 8 i 9.

W następnych oznaczeniach strącano osad jak w pierwszej serii oznaczeń. (25 ml $Pb(NO_3)_2$ — 50 ml wody destylowanej — 20 ml mieszaniny strącającej), odparowywano roztwór z osadem na łaźni wodnej do 1/10 pierwotnej objętości, to jest do około 10 ml., dodawano po ostygnięciu równą objętość (10 ml) 95%-ego etanolu, pozostawiano

na 24 godz. następnie sączono, przemywano alkoholem do zaniku reakcji na jon fosforanowy w przesączu, suszono i ważono jak poprzednio. Wyniki podaje tabela IV.

Tabela IV.

L.p.	pH roztworu strącającego	Ilość osadu w g	L.p.	pH roztworu strącającego	Ilość osadu w g
3.	1,92	0,3771 0,3759	6.	2,81	0,3756 0,3763
4.	2,38	0,3736 0,3755	7.	4,00	0,3757 0,3763
5.	2,60	0,3748 0,3745	8.	5,95	0,3769 0,3755

Ilości osadu są wyższe od ilości wyliczonej teoretycznie dla $PbHPO_4$ przeciętnie o 0,002 do 0,003 g to jest 0,5 do 0,8%.

Ze względu, że strącanie z roztworów alkoholowych dawało osady drobnokrystaliczne i zanieczyszczone fosforanem amonu a przemywanie alkoholem nie dawało lepszych rezultatów niż przemywanie czystą wodą, w dalszych próbach zaniechano strącania z roztworów alkoholu a nawet i przemywania nim osadu.

Znając optymalny zakres nierozpuszczalności $PbHPO_4$ z kolei przystąpiono do opracowania metody oznaczania ołowiu w postaci tej soli. Współczynnik przeliczeniowy $PbHPO_4$ na ołów wynosi 0,6833 (lg. $0,6833 = 0,93464 - 1$).

Pierwsze próby oznaczenia ilościowego ołowiu jako $PbHPO_4$ przeprowadzano w sposób następujący:

10 ml. roztworu $Pb(NO_3)_2$ o zawartości 0,1537 g ołowiu (oznaczono metodą siarczanową) rozcieńczano do 100 ml., zadawano 4 ml. H_3PO_4 ($d = 1,25$), i 0,5 ml. HNO_3 (1:1) i dodawano parę kropli oranżu metylowego. Następnie, na zimno zadawano kropla po kropli amoniakiem, aż do zmiany barwy wskaźnika. Powstałe osady odsączano przez sączki firmy J. H. Munktells Nr OOH, przemywano zimną wodą do zaniku reakcji na jon fosforanowy, następnie osad suszono w temperaturze $110^\circ C$. Wyszuszony osad oddzielano dokładnie od sączka, na czarnym papierze, sączek spalano w odważonym tyglu

i pozostałość po nim łączono z głównym osadem. Całość suszono w temperaturze 20° do stałej wagi. Otrzymane wyniki podaje poniższa tabelka:

Tabelka V.

Oznaczono met. siarczanową	Znaleziono strącając na zimno $PbHPO_4$	Δ	Błąd w %
0,1537*	0,1550*	+0,0013	+0,90
	0,1552	+0,0015	+1,00
	0,1552	+0,0015	+1,00
	0,1556	+0,0019	+1,25
	0,1564	+0,0027	+1,90

*) Obliczono w gramach ołowiu.

Należy podkreślić, że przy strącaniu na zimno powstawał $PbHPO_4$ raczej bezpostaciowy, który nawet przy kilkunastogodzinnym wygrzewaniu na łaźni nie przechodził w krystaliczny. Wyniki otrzymane przy strącaniu na zimno były o wiele wyższe niż wyniki otrzymane metodą siarczanową, a co gorsze odbiegały od siebie o wiele bardziej niż na to zezwalał błąd dopuszczalny dla tego rodzaju oznaczeń.

Ze względu na to, że w utleniającym, kwaśnym od HNO_3 środowisku, oranż metylowy szybko się utlenia, w czasie strącania musiano go kilkakrotnie dodawać, w dalszych próbach dla wykazania kwasowości odpowiadającej $pH=4$ stosowano uniwersalne papierki wskaźnikowe. Czerwień metylowa jako wskaźnik nie nadaje się bowiem, rozkłada się na gorąco, a czerwień Kongo tworzy z jonami ołowiu trudno rozpuszczalny osad. Błękit bromofenolowy daje zmianę barwy trudno uchwytną. Zachowania się innych wskaźników nie badano. Z kolei przeprowadzono szereg próbnych oznaczeń, strącając na gorąco $PbHPO_4$, a mianowicie roztwór zawierający 10 ml roztworu $Pb(NO_3)_2$, 4 ml H_3PO_4 ($d=1,25$), oraz 0,5 ml. stęż. HNO_3 rozcieńczano do 100 ml. wodą destylowaną, ogrzewano do wrzenia i po odstawieniu palnika zadawano kroplami amoniaku dokładnie mieszając. Strącał się osad krystaliczny. Proces zobojętniania doprowadzono do $pH=4$ używając

papierka uniwersalnego. Dalsze postępowanie było analogiczne jak przy strącaniu na zimno. Wyniki otrzymane przy zastosowaniu strącania na gorąco zawiera tabela VI.

Tabela VI.

Oznaczono met. siarczanową	Znaleziono strącając na gorąco $PbHPO_4$	Δ	Błąd w %
0,1537*	0,1527*	-0,0010	-0,66
	0,1533	-0,0004	-0,26
	0,1533	-0,0004	-0,26
	0,1542	+0,0005	+0,33
	0,1552	+0,0015	+1,00

*) Obliczone w gramach ołowiu.

Wyniki otrzymane przy strącaniu na gorąco były o wiele lepsze niż wyniki otrzymane przy strącaniu na zimno. Chcąc przekonać się, jaki błąd daje ta metoda oznaczania w stosunku do odważek czystego ołowiu, dalsze oznaczenia wykonano w sposób następujący:

Odważano próbki o masie około 0,35 g czystego chemicznie ołowiu firmy Poulenc, które następnie rozpuszczano w 20 ml. HNO_3 (1:1), ogrzewano aż do rozpuszczenia, a następnie odparowywano do suchości. Po odparowaniu pozostałość zadawano 150 ml. wody destylowanej, 0,5 ml. HNO_3 (1:1), 4 ml. H_3PO_4 ($d=1,25$) i tak uzyskany roztwór ogrzewano do wrzenia. (O ile nie dodawano 0,5 ml. HNO_3 , już w czasie ogrzewania tworzyły się kryształki $PbHPO_4$). Następnie po usunięciu palnika wkraplano amoniak aż do osiągnięcia przez roztwór $pH=4$ (zanurzenie różka papierka uniwersalnego). Osady tak otrzymane były grubo krystaliczne a wyniki prawie teoretyczne, jak wskazuje tabela VII.

Użycie jako cieczy przemylającej alkoholu etylowego zwiększa nieco dokładność oznaczeń.

Rzecz zrozumiała, że oznaczenia te można również przeprowadzać przy użyciu sączków szklanych, tygli porcelanowych z porowatym dnem o odpowiedniej twardości, lub tygli Goocha. Odpada wówczas problem żmudnego oddzielania osadu od sączka i spoielania tegoż. Najlepsze

T a b e l k a VII.

Odważono g Pb	Oznaczono g Pb w PbHPO_4	Δ	Błąd w %
0,3882	0,3879	-0,0003	-0,07
0,4280	0,4276	-0,0004	-0,10
0,3895	0,3892	-0,0003	-0,07
0,4534	0,4524	-0,0010	-0,22
0,3294	0,3286	-0,0008	-0,24
0,3622	0,3616	-0,0006	-0,17
0,3744	0,3741	-0,0003	-0,08
		średnio	- 0,13

wyniki daje użycie tygli porcelanowych z porowatym dnem, jednak ze względu na dostępność tej metody starano się ją uprościć przez zastosowanie zwyczajnych ilościowych twardych sączków. Zauważono na szeregu oznaczeń, nie podanych w tekście tej pracy, że niedodanie kwasu azotowego do roztworu, z którego strąca się PbHPO_4 , daje wyniki za wysokie. Natomiast stosowanie większych ilości kwasu azotowego powoduje strącanie się osadów bezkształtnych (krystalizację utrudnia widocznie większe stężenie soli amonowych). Użycie zamiast kwasu azotowego droższego kwasu nadchlorowego dałoby możliwość stosowania bez obawy, jako wskaźnika, oranżu metylowego, ale zachodzi niebezpieczeństwo powstawania wybuchowego NH_4ClO_4 .

Strącony w formie krystalicznej PbHPO_4 przemywa się bardzo szybko czystą wodą; w naszych wypadkach wystarczało 100 do 150 ml. wody. Wygrzewać go można bez widocznych strat na masie do 500°C . Metoda ta nadaje się do oznaczenia ołowiu w stopach z cyną i antymonem o ile te metale uprzednio w toku analizy dokładnie się usunie. Jest ona szybka i daje dobre wyniki. Od roku już jest ona wprowadzona w studenckiej pracowni ilościowej naszego Zakładu.

L I T E R A T U R A

1. Classen — Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie (1901), 18.
2. Treadwell — Lehrb. d. anal. Chem. t. II (1941), 143.
3. Cameron — Chem. N. 38 (1870), 145, Analyst (1878), 338; Z. anal. Chem. 18 (1879), 475.
4. Diehl — Chem. Ind. 9, 474 (1888).
5. Hubicki i Ryś — Annales UMCS. Sec. AA, II (4), 55, (1947).
6. Löwe — J. prakt. Chemie 77, 73 (1859).
Rose — Pogg. 110, 134, (1860). Z. Chem. Pharm. 557, (1860).
Rodwells — J. Chem. Soc. (2), 1, 42, (1863).
Souchay — Z. anal. Chem 4, 65, (1866).
Müller — Bull. soc. chim. (3), 31, 300, (1904).
7. Böttger — Pharm. Post 40, 679 (1907).
8. Łurie — Razczetnyje i spravocznyje tablicy dla chimikow. Moskwa (1947) 105.
9. Lawrence T. Fairhall — J. Amer. Chem. Soc. 46, 1593 (1924).
10. H. Alders i A. Staehler — Ber. d. deutschen Chem. Ges. 42, 2261, (1909).
11. Heintz — Ann. Ph. Ch. 73, 122 (1848).
12. Hubicki — Annales UMCS. Sec. AA, t. II (3). 45, (1947).

Р Е З Ю М Е

Доказано, что РbНРО₄ имеет наименьшую растворимость в пределах рН = 4 до 5, выше рН — 6 переходит в Рb₃(РО₄)₂. Количественное определение свинца в виде РbНРО₄ производится из раствора содержащего 0,1 до 0,4 г свинца, раствор выпаривают досуха, прибавляют 0,5 мл ННО₃ (1 : 1), 100—150 мл дистиллированной воды, 4 мл Н₃РО₄ (плот. 1,25), нагревают до кипения и осаждают прибавляя по каплям концентрированный раствор аммиака до рН—4 (в виде индикатора принимают раствор метилоранжа, или лучше бумажки универсального индикатора). Полученный кристаллический осадок РbНРО₄ переносят на плотный фильтр, промывают холодной дистиллированной водой (150 мл) до отрицательной реакции на Н₃РО₄. Высушенный осадок в 110°С высыпывают очень тщательно из фильтра на черную глянецвитую бумагу, стараясь не оставить на фильтре осадка, фильтр сжигают в платиновой проволочке во взвешенном тигле и после выгорания всего угля переносят в него весь осадок. Тигель сушат до постоянного веса в температуре 200°С, Количество Рb вычисляют, умножив вес осадка через фактор пересчета 0,6833. Вместо фильтрацонной бумаги можно пользоваться тиглями стеклянными фарфоровыми или Гуча. Методом этим получают хорошие результаты. Средняя ошибка при определений чистого свинца выносит около 0'130/о.

SUMMARY

It was found that PbHPO_4 possesses the lowest solubility in the range $\text{pH}=4$ to 5. Above $\text{pH}=6$ it passes over to $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. In order to quantitatively determine lead as PbHPO_4 it is necessary to evaporate the solution containing 0,1 to 0,5 g of lead to dryness; then is added 0,5 ml HNO_3 (1:1), 100–150 ml of distilled water, 4 ml H_3PO_4 ($d=1,25$), and after heating to boiling point the is taken away, and a concentrated solution of ammonia is added dropwise until the solution reaches $\text{pH}=4$.

As an indicator methyl orange is used, or better still, universal indicator paper. In these conditions there arises a crystalline quantitative precipitate PbHPO_4 which after filtering through hard filtering paper is washed with cold distilled water (ca. 150 ml.) until the reaction to H_3PO_4 vanishes. The precipitate after being dried at 110°C is to be separated with a great exactness from the filter on the black brilliant paper, after which the filter is burned in the platinum wire, in a weighted crucible, when it is turned to ashes, the main mass of precipitate is added to it. The whole is being dried until it reaches the constant weight at 200°C .

From the mass of the precipitate the quantity Pb is calculated by the means of the factor 0,6833. In this way of determination either glass or porcelain, or Gooch filtering crucibles can be used instead of filtering paper. This method gives good results. The mean error in the determination of the pure lead amounts to about 0,13%.

The use of ethyl alcohol as washing solution gives anything better results.