

Włodzimierz HUBICKI

O błędzie przy t. zw. miareczkowaniu hydrolitycznym $Pb(NO_3)_2$ za pomocą fosforanu dwu- i trójsodowego.

On the error of hydrolytic titration of $Pb(NO_3)_2$ solutions by means of di- and tri- natrium phosphate.

Ortofosforan trójolowiawy $Pb_3(PO_4)_2$ jest solą białą, bezkształtną, Pierwszy Berzelius¹⁾ badał warunki powstawania tej soli i otrzymał ją, zadając wrzący roztwór Na_2HPO_4 nadmiarem gorącego, słabo kwaśnego roztworu octanu ołowiu. Badacze późniejsi, jak Mitscherlich²⁾, Heintz³⁾, Gerhardt⁴⁾, opracowali inne sposoby otrzymywania trójasadowego ortofosforanu ołowiu, dodając, że jest to sól trudnorozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w rozcieńczonym HNO_3 , słabo w amoniaku, lepiej w KOH. Böttger⁵⁾ na drodze przewodnictwa elektrolitycznego, zakładając 99% dysocjacji, obliczył rozpuszczalność trójasadowego ortofosforanu ołowiu w temperaturze $19,95^{\circ}$ jako równą: $1,66 \cdot 10^{-7}$ mola na litr, wykazując zarazem, że sól ta w gorącej wodzie ulega hydrolizie.

Małą rozpuszczalność fosforanu ołowiu w wodzie wykorzystali do celów analitycznych ilościowych G. Vortmann⁶⁾ i A. Bader, opracowując wagową metodę oznaczania ołowiu jako fosforan.

Metodę miareczkową oznaczania ołowiu za pomocą fosforanów opracował K. Jellinek wraz ze swoimi współpracownikami: Kühnem⁷⁾ oraz W. Krestoffem⁸⁾. Autorzy ci miareczkowali roztwory azotanu ołowiu mianowanymi roztworami fosforanu dwusodowego, względnie trójsodowego, wobec czerwieni metylowej, aż do zmiany barwy tego wskaźnika z czerwonej na żółtą. Zmianę barwy wskaźnika powinna według autorów wywołać w punkcie równoważnikowym kropla nadmiaru stosowanego roztworu fosforanu sodowego, bowiem te, jako

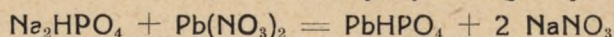
sole silnej zasady i słabego kwasu, ulegają w roztworach wodnych hydrolyzie. Ten rodzaj miareczkowania, w którym przy pomocy wskaźnika wykorzystuje się hydrolityczne własności jednego z działających na siebie roztworów, nazwał Jellinek miareczkowaniem hydrolitycznym, opracowując przytem cały szereg oznaczeń różnych metali i reszt kwasowych.

Jellinek i Kühn⁷⁾ stosując przy miareczkowaniu ca n/10 roztworu azotanu ołowiu, około n/10 roztwór dwuzasadowego fosforanu sodu, otrzymali wyniki, których średnie podaje tabelka I.

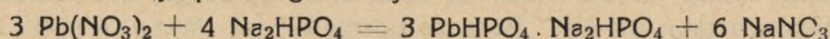
I.

Nr	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ Na ₂ HPO ₄	cm ³ n/10 Pb(NO ₃) ₂	cm ³ n/10 Na ₂ HPO ₄	oblicz. cm ³ Na ₂ HPO ₄	rozcieńcz.	krople wskaźn.	nadmiar Na ₂ HPO ₄
1—8	20	35,05	21,66	14,64	14,44	20—50	8—10	1,5%

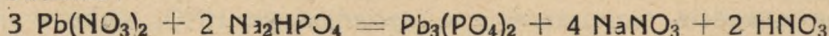
Wyniki te tłumaczyli w ten sposób: o ile przy miareczkowaniu soli ołowiu fosforanem dwuzasadowym sodu, wytrącałby się tylko fosforan dwuzasadowy ołowiu PbHPO₄, to reakcja przebiegałaby wg równania:



wtedy na 21,66 cm³ n/10 azotanu ołowiu musiałoby być zużyte 10,83 cm³ n/10 Na₂HPO₄, zużywa się jednak o wiele więcej. Według liczb danych w tabeli I, reakcja przebiega w myśl równania:



Reakcja tworzenia się Pb₃(PO₄)₂ nie wchodzi w rachubę, bo według równania:



wytworzy się kwas azotowy i użyty wskaźnik czerwien metylowa nie wykaże zmiany barwy z czerwonej na żółtą.

Wyniki za wysokie o 1,5% w stosunku do zużytego fosforanu dwuzasadowego Jellinek i Kühn tłumaczyli możliwością tworzenia się równoczesnego małych ilości Pb(H₂PO₄)₂. Metoda ta według nich daje wyniki użyteczne.

K. Jellinek i W. Kresteff⁸⁾ opracowali metodę miareczkowania roztworu azotanu ołowiu za pomocą n/10 Na₃PO₄, używając przytem jako wskaźnika również czerwieni metylowej. Średnie otrzymanych przez nich wyników podaje tabelka II.

II.

cm ³ n/10 Pb(NO ₃) ₂	cm ³ n/10 Na ₃ PO ₄	nadmiar zużytego Na ₃ PO ₄
10	11,19	11,9%

Przy powyższych miareczkowaniach objętość roztworu miareczkowanego była rozcieńczana do 50 cm³ wodą i przy każdym oznaczeniu stosowano 3 krople wskaźnika. Osad powstający przy miareczkowaniu miał mieć według autorów skład odpowiadający związkowi 5 Pb₃(PO₄)₂ · Na₃PO₄. Były to prawdopodobnie przypuszczenia tylko, bowiem wskazujących na to analiz autorzy w pracach swoich nie podali. Nadmiar zużytego Na₃PO₄ wzrastał wraz z rozcieńczeniem miareczkowanego roztworu. Zależność między stężeniem miareczkowanego roztworu azotanu ołowiu a użytą ilością cm³ n/10 Na₃PO₄ podaje nam tabela III, wzięta z pracy Jellinka i Kresteffa:

III.

cm ³ n/10 Pb(NO ₃) ₂	cm ³ n/10 Na ₃ PO ₄	rozcieńczenie cm ³ H ₂ O	ilość kropli wskaźnika	nadmiar zużytego Na ₃ PO ₄ w ‰
10	11,25	25	2	12,5
10	11,22	50	4	12,4
10	11,40	100	9	14,0
10	11,80	200	17	18,0

Mimo tak rozbieżnych wyników, zależnych wybitnie od stężenia pierwotnego soli ołowiu, według autorów, metoda oznaczania miareczkowego ołowiu przy pomocy trójsodowego ortofosforanu daje przy zastosowaniu roztworów porównawczych wyniki z dokładnością do 0,5‰ (?).

Niniejsza praca miała za cel zbadanie przyczyn, które powodują tak w metodzie Jellinka i Kühna, jak i w metodzie Jellinka i Kresteffa za duże zużycie odczynnika strącającego i co za tym idzie za duże wyniki przy przeliczeniu na ołów.

Aby móc prześledzić mechanizm obu metod, jak i przyczyny zużycia nadmiaru odczynnika strącającego, powtórzono oznaczenie ołowiu: a) metodą Jellinka i Kühna, b) metodą Jellinka i Kresteffa, sporządzając przedtem następujące odczynniki:

1. Roztwór azotanu ołowiu, zawierający 10,4055 g Pb w litrze. Roztwór ten otrzymano przez rozpuszczenie ołowiu metalicznego pro analisi Firmy Merck - Darmstadt w kwasie azotowym i rozcieńczenie do 1000 cm³ wodą destylowaną. P_H powyższego roztworu wynosiło około 1,6.
2. Roztwór azotanu ołowiu n/10, otrzymamy przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości Bleinitrat rein firmy Schering. P_H tego roztworu wynosiło 4,8 ; f = 1,0007 (ołów oznaczano jako chromian).
3. Roztwór n/10 ortofosforanu dwusodowego otrzymano przez rozpuszczenie wyliczonej ilości Na₂HPO₄ · 12 H₂O Scheringa reinst kryst. DAB 6.
4. Roztwór n/10 ortofosforanu trójsodowego otrzymano z preparatu Na₃PO₄ f-my Schering puriss. f = 1,0194.

a) Oznaczanie ołowiu metodą Jellinka i Kühna.

Do oznaczania ołowiu dwufosforanem sodowym użyto roztworów 2 i 3, jako wskaźnika użyto czerwieni metylowej. Wyniki tych miareczkowań, z których wszystkie przeprowadzono w temperaturze pokojowej, podaje tabelka IV. Miareczkowanego roztworu azotanu ołowiu nie rozcieńczano wodą.

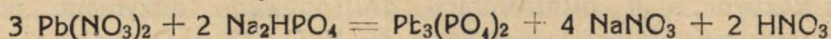
IV.

Nr.	cm ³ n/10 Pb(NO ₃) ₂	cm ³ n/10 Na ₂ HPO ₄	ilość kropli wskaźnika	nadmiar zużytego Na ₂ HPO ₄ w ‰
1	10	20,30	8	1,5
2	10	20,28	8	1,4
3	10	20,32	8	1,6
średnio	10	20,30	8	1,5

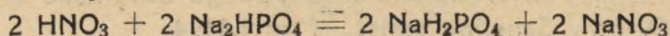
Przy przeliczeniu wyników, otrzymanych przez Jellinka i Kühna (stężenie Na₂HPO₄ podają oni w molach) wypada, że na 10 cm³ Pb(NO₃)₂ n/10 zużyli oni 20,27 cm³ n/10 Na₂HPO₄, co zgadza się z danymi tabelki IV. Drobne odchylenia są spowodowane tem, że zmiana barwy czerwieni metylowej z czerwonej na żółtą zachodzi bardzo nieostro. Osady otrzymane podczas miareczkowań odsączono przy pomocy sączków szklanych Schott-Jena G 4, każdy z tych osadów przemyto wodą destylowaną i następnie wysuszono w suszarce do 120°. Masa tych osadów wynosiła 0,1360 g (średnia z trzech oznaczeń). Masa związku o wzorze 3Pb(HPO₄)₂·Na₂HPO₄ otrzymanego z 10 cm³ n/10 roztworu Pb(NO₃)₂ (t. zn. z 0,103605 g Pb) powinna wynosić 0,1761 g, gdy natomiast masa Pb₃(PO₄)₂ otrzymana z tej samej ilości ołowiu powinna wynosić 0,1353 g. Opierając się na tych oznaczeniach możemy przypuścić, że podczas miareczkowania, tworzy się jednak ortofosforan trójłowiawy.

Pozatem przy miareczkowaniu spostrzeżono, że mniej więcej tylko pierwsza połowa dodawanego Na₂HPO₄ strącała osad, druga natomiast nie. To spostrzeżenie, jak i powyższe oznaczenia mas strącających się osadów, dadzą się wytłumaczyć tem, że reakcja zachodzi jednak inaczej, jak to interpretowali Jellinek i Kühn, mianowicie da się ona podzielić na trzy zasadnicze stadia.

W stadium pierwszym z 20,30 cm³ Na₂HPO₄ = 10 cm³ reaguje z azotanem ołowiu w myśl równania:



dalsze 10 cm³ reaguje z wydzielonym kwasem azotowym, tworząc fosforan jednosodowy:



pozostałe $0,3 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$, to $1,5\%$ nadwyżki, jest potrzebne do utworzenia z NaH_2PO_4 układu buforowego o pH około $5,4$; pH przy którym czerwień metylowa zmienia barwę z czerwonej na żółtą⁹. Zrozumiałem jest, że wyniki, otrzymane tą metodą są zależne od pH miareczkowanego roztworu azotanu ołowiu.

b) *Oznaczanie ołowiu metodą Jellinka i Kresteffa*⁸⁾.

Następnie powtórzono pracę Jellinka - Kresteffa z tą różnicą, że zastosowano do miareczkowania azotanu ołowiu ortofosforanem trój-sodowym wskaźnik o wyraźniejszej zmianie barwy, niż czerwień metylowa. Wskaźnikiem tym była purpura bromokrezolowa, zmieniająca barwę w zakresie pH $5,3 - 6,8$. Zastosowanie tego wskaźnika jest tym usprawiedliwione, że fosforan trój-sodowy jest o wiele bardziej zhydrolizowany, niż fosforan dwusodowy. Według pomiarów Shieldsa¹⁰⁾ roztwór wodny Na_3PO_4 o stężeniu $0,02 \text{ m}$ jest w 98% zhydrolizowany, gdy odpowiedni roztwór Na_2HPO_4 zaledwie w $0,8\%$.

Do oznaczeń brano po $10 \text{ cm}^3 \text{ n}/10$ roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (roztwór 2), zadawano 6 kroplami purpury bromokrezolowej i miareczkowano $\text{n}/10$ roztworem Na_3PO_4 , aż do pojawienia się barwy brudnozielonej.

Wyniki otrzymane podaje nam tabela V.

V.

Nr.	$\text{cm}^3 \text{ n}/10$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	cm^3 Na_3PO_4	$\text{cm}^3 \text{ n}/10$ Na_3PO_4	ilość kropli wskaźnika	nadmiar zużytego Na_3PO_4 w $\%$
1	10	8,40	10,18	6	1,8
2	10	8,45	10,27	6	2,7
3	10	8,45	10,27	6	2,7
4	10	8,37	10,14	6	1,4
5	10	8,40	10,18	6	1,8
6	10	8,33	10,10	6	1,0
średnio	10	8,40	10,19	6	1,9

Wyniki przedstawione w tabeli V różnią się bardzo od wyników otrzymanych przez K. Jellinka i W. Kresteffa, bowiem średni nadmiar zużytego Na_3PO_4 wynosi $1,9\%$, a w pomiarach wspomnianych autorów $11,8\%$. Przyczyną tej rozbieżności wyników leży prawdopodobnie w pierwotnej kwasowości miareczkowanego roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Roztwór brany do oznaczeń posiadał $\text{pH} = 4,8$; jaki wykładnik jonów wodorowych posiadał roztwór azotanu ołowiu, użyty do oznaczeń przez Jellinka i Kresteffa, autorzy ci nie podają. Jak niesłychany wpływ na wyniki ma pH pierwotne miareczkowanego roztworu soli ołowiu zobrazuje tabelka VI, w której zestawione są wyniki, otrzymane przy

miareczkowaniu fosforanem trójsodowym roztworu azotanu ołowiu o $p_H = 1,6$ (roztwór 1).

Stężenie tego roztworu wynosiło $0,10405 \text{ g Pb}/10 \text{ cm}^3$, więc porównawczo na każde 10 cm^3 miareczkowanego roztworu powinno być zużyte $(10,36 \times 1,0038) \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ N}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Do oznaczeń używano po 4 krople purpury bromokrezolowej.

VI.

$\text{cm}^3 \text{ n}/10$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ } p_H = 1,6$	zużyte cm^3 $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$	obliczone cm^3 $\text{n}/10 \text{ N}_2\text{S}_2\text{O}_8$	nadmiar zużytego $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$ w ‰
10	22,81	10,36	125,5
10	22,79	10,36	124,3
10	22,85	10,36	124,9

Wpływ pierwotnego stężenia jonów wodorowych miareczkowanej próbki roztworu azotanu ołowiu na wyniki pokazuje też tabelka VII. W tej tabeli zebrano oznaczenia, w których do roztworów miareczkowanych dodawano różne ilości cm^3 ok. $1/10 \text{ n HNO}_3$.

VII.

$\text{cm}^3 \text{ n}/10$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	cm^3 dodanego $\text{n}/10 \text{ HNO}_3$	$\text{cm}^3 \text{ n}/10$ $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$	nadmiar zużytego $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$ w ‰
10	0	10,24	2,4
10	1	11,68	11,5
10	2	12,97	26,4
10	3	14,29	39,4
10	4	15,49	51,6

Zachodzi teraz pytanie, co za sól tworzy się przy miareczkowaniu roztworu azotanu ołowiu, za pomocą roztworu $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$; czy tworzy się sól $5\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$, której powstawanie zakładali Jellinek i Kresteff. Chcąc przekonać się o tem, odsączono przy pomocy sączka szklanego Schott-Jena G4, 1) dwa osady powstałe z miareczkowania 10 cm^3 roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o $p_H = 1,6$ oraz 2) dwa osady, powstałe z miareczkowania 10 cm^3 roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o $p_H = 4,8$.

Osady te przemyto ciepłą destylowaną wodą i wysuszono w suszarce do 120° . Masy tych osadów podaje nam tabelka VIII, w której mamy od razu wyliczone masy osadów, odpowiadające $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, względnie $5\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

VIII.

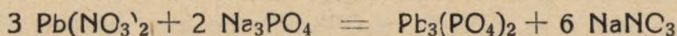
pH	g Pb	g wyliczone $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	średnia masa otrzym. osadu	g wyliczone $5\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$
1,6	0,10405	0,1358	0,1360	0,1413
4,8	0,10360	0,1353	0,1357	0,1407

Z liczb podanych w tabelce VIII wynika, że podczas miareczkowania azotanu ołowiu fosforanem trójsodowym tworzy się $Pb_3(PO_4)_2$, a nie $Pb_3(PO_4)_2 \cdot Na_3PO_4$, jak zakładali Jellinek i Kresteff.

IX.

cm ³ n/10 Pb(NO ₃) ₂	cm ³ n/10 Na ₃ PO ₄	rozcieńczenie cm ³ H ₂ O	ilość kropli wskaznika	nadmiar zużytego Na ₃ PO ₄ w ‰
10	10,30	25	2	3,0
10	10,35	50	5	3,5
10	10,43	100	10	4,3
10	10,82	200	15	8,2

O ile teoretycznie jest zupełnie zrozumiałym wpływ pierwotnego stężenia jonów wodorowych miareczkowanego roztworu na wyniki, tak zupełnie nie jest zrozumiałym nadmiar zużytego Na₃PO₄, który, co ciekawsze rośnie wraz z rozcieńczeniem. Pomiarы wykonane w tym kierunku zgadzały się z pomiarami Jellinka i Kresteffa (tab. IX). Nadmiar ten trudno tłumaczyć tworzeniem się układu buforowego, z chwilą, gdy reakcji tej odpowiadałoby równanie:



Nie jest jednak wykluczone, że reakcja ta przebiegać może inaczej, względnie, że nadmiar zużytego Na₃PO₄ jest spowodowany okluzją tegoż w wytrącającym się fosforanie ołowiu.

Najlepszym sprawdzianem przebiegu reakcji strącania ołowiu za pomocą fosforanów i stwierdzeniem, czy w wypadku zastosowania Na₂HPO₄ powstaje wolny HNO₃, będą pomiary elektrometryczne, które są treścią pracy następnej.

PIŚMIENNICTWO.

- 1) Berzelius, Ann. Chim. phys. 2, 161, (1816).
 - 2) Mitscherlich, Ann. Chim. phys. 19, 359, (1921).
 - 3) Heintz, Poggendorf Ann. 73, 122, (1848).
 - 4) Berhardt, Ann. 22, 505, (1848).
 - 5) Boettger Z. phys. Chem. 46, 521, (1903).
 - 6) Vortmann-Bader C. A. I. 478, (1918).
 - 7) Jellinek-Kühn, Z. anorg. allg. Chem. 138, 126, (1924).
 - 8) Jellinek-Kresteff, Z. anorg allg. Chem. 137, 344, (1924).
 - 9) Kuester-Thiel, Logarithmische Rechentafel wyd. 55, str. 162.
 - 10) Schields, Z. phys. Chem. 12, 182, (1893).
-

S U M M A R Y

Summarizing the obtained results we come to the conclusion that hydrolytic titration of lead nitrate by means of dibasic sodium phosphate gives rise to $Pb_3(PO_4)_2$, and not to $3PbHPO_4 \cdot Na_2HPO_4$, as Jellinek and Kühn supposed. The surplus of used Na_2HPO_4 we can explain by the following reactions:

- 1) $3 Pb(NO_3)_2 + 2 Na_2HPO_4 = Pb_3(PO_4)_2 + 4 NaNO_3 + 2 HNO_3$
- 2) $2 HNO_3 + 2 Na_2HPO_4 = 2 NaNO_3 + 2 NaH_2PO_4$
- 3) $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ creates a buffer system by which the indicator changes its colour.

Also in cases where Na_3PO_4 is used as a precipitations reagent $Pb_3(PO_4)_2$ is created, and not $5Pb_3(PO_4)_2 \cdot Na_3PO_4$ as it was supposed by Jellinek and Kresteff. We can explain the surplus of used Na_3PO_4 by means of some undefined buffer system, or by means of adsorption on the surface of precipitated lead ortophosphate. Both methods (Jellinek and Kühn's and Jellinek and Kresteff's), in spite of the fact that they were considered by these authors workable, in the light of present work evoke serious doubts, because we came to the conclusion that primary acidity of titrated lead nitrate solutions has a great influence on the results of titration.

