

Włodzimierz HUBICKI — Raymund RYŚ

Przyczynki do oznaczania ołowiu metodą Vortmanna i Badera.

Contributions to the determination of lead by means of Vortmann and Bader's method.

Ołów można oznaczyć wagowo jako siarczek metodą Löwego¹⁾ względnie metodą Mullera²⁾, jako siarczan metodą Treadwella³⁾, jako chlorek metodą Classena⁴⁾, jako szczawian metodą Böttgera⁵⁾, jako jodan metodą Camerona⁶⁾, jako chromian metodą Diehla⁷⁾, jako jodek metodą Jeannela⁸⁾, względnie metodą Vortmanna i Badera⁹⁾ jako fosforan.

Metody te¹⁰⁾ są oparte na małej rozpuszczalności odpowiednich soli ołowiu, jak to podaje tabl. 1. Każda z tych metod znajduje w analizie chemicznej inne zastosowanie i każda ma swoje wady i zalety.

Do jednostkowego oznaczania ołowiu w roztworze, czy to azotanu ołowiu, czy to octanu, stosuje się przeważnie oznaczanie ołowiu jako siarczan, względnie jako chromian. Metodę pierwszą stosuje się częściej, bowiem pomimo, że jest ona uciążliwszą, daje lepsze wyniki.

TABL. I.

Rozpuszczalność molarna niektórych soli ołowiu¹¹⁾.

	t° C	mol/l		t° C	mol/l
PbS	18°	1,80 · 10 ⁻¹⁴	PbCl ₂	19,96°	3,46 · 10 ⁻²
PbSO ₄	19,95°	1,34 · 10 ⁻⁴	Pb(COO) ₂	18°	5,00 · 10 ⁻⁶
PbCrO ₄	18°	4,00 · 10 ⁻⁷	Pb ₃ (PO ₄) ₂	19,95°	1,66 · 10 ⁻⁷
Pb(JO ₃) ₂	18°	6,62 · 10 ⁻⁶	PbJ ₂	19,96°	1,31 · 10 ⁻³

Z porównania rozpuszczalności molarnych soli ołowiu podanych w tab. 1. widać, że oznaczanie ołowiu jako fosforan ze względu na małą rozpuszczalność fosforanu ołowiu powinno również dawać dobre wyniki.

Metodę tę, jak wyżej podano, opracował Vortmann i Bader.

Wykazali oni zarazem, że metoda ta oddaje szczególne usługi przy oznaczaniu ołowiu obok antymonu, w tzw. ołowiu twardym. Posiłkując się metodą Vortmanna i Badera należy roztwór zawierający 0,4 — 0,7 g azotanu ołowiu zadać 3 — 5 g kwasu winowego, następnie dodać tyle $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$, aby roztwór posiadał słaby zapach amoniaku. Tak przygotowany roztwór zadaje się w temp. 70° — 80° dużym nadmiarem (80 — 100 cm^3) 10% roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{HPC}_4$, a wytrącony osad, po 12—16 godzinnym wygrzewaniu na łaźni, odsącza się na zimno. Przesącz nie powinien się barwić na brunatno od kilku kropel siarczku amonu. Osad zbiera się na zwykłym sączku, przemywa rozcieńczonym roztworem azotanu amonu, a po wysuszeniu przenosi do tygla porcelanowego i praży w płomieniu palnika bunsenowskiego. Sączek spala się na pokrywce tygielka, pozostałość zadaje się kroplą kwasu azotowego i po ponownym wyżarzeniu łączy się popiół sączka z główną masą osadu. Wyprażony osad powinien być biały, lub co najwyżej słabo żółty.

Celem tej pracy było uproszczenie metody Vortmanna—Badera, oraz w związku z pracą wykonaną przez jednego z nas¹²⁾, zbadanie warunków w jakich osad wytrącony odpowiada $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Przed przystąpieniem do oznaczeń sporządzono następujące roztwory wzorcowe:

1. Roztwór azotanu ołowiu z preparatu Bleinitrat rein fmy Schering Kahlbaum, który zawierał w 10 cm^3 0,1026 g Pb (jest to średnia z trzech oznaczeń ołowiu jako siarczan), co odpowiada 0,1341 g $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.
2. Roztwór n/10 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ z preparatu pro analysi Merck — Darmstadt.
3. Roztwór n/10 Na_2HPO_4 z preparatu Natrium phosphat reinst Schering.
4. Roztwór n/10 Na_3PO_4 z preparatu Natrium phosphat dreibasisch Schering.

Po sporządzeniu powyższych roztworów dokonano czterech oznaczeń (tabl. 2) wzorcowego azotanu ołowiu, dokładnie według metody podanej przez Vortmanna i Badera. Do oznaczeń brano po 10 cm^3 roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Przy metodzie Vortmanna — Badera stosuje się kwas winowy. Preparat kwasu winowego pro analysi jest obecnie nieosiągalny. Preparaty techniczne, względnie nawet chemicznie czyste prawie zawsze zawierają w mniejszej lub większej ilości ołów, a oczyszczenie ich wy-

TABL. 2

	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ obliczona	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ znaleziona	Δ
1.	10	0,1341	0,1334	-0,0007
2.	10	0,1341	0,1336	-0,0005
3.	10	0,1341	0,1340	-0,0001
4.	10	0,1341	0,1339	-0,0002

maga dużego nakładu pracy i czasu. Dlatego też przy uproszczeniu metody V o r t m a n n a — B a d e r a w pierwszym rzędzie chodziło nam o wyeliminowanie kwasu winowego (co naturalnie ma tylko sens przy oznaczaniu ołowiu w jego solach). Poza tem V o r t m a n n i B a d e r otrzymane osady zbierali na sączkach zwykłych, a następnie prażyli osady. Natomiast my we wszystkich naszych oznaczeniach stosowaliśmy sączki szklane fmy Schott u. Gen. Jena 1 G 4 (sączki bardziej porowate nie nadawały się zupełnie) i suszenie w 130°. Jako pierwszą z kolei serię oznaczeń ołowiu jako fosforanu wykonano oznaczenia, w których każdorazowo 25 cm³ wzorcowego roztworu Pb(NO₃)₂ zadawano 50 cm³ n/10 (NH₄)₂HPO₄ i osad po przemyciu suszono do stałej wagi w temp. 130° (tabl. 3, 4, 5, 6).

TABL. 3.

Osady strącane na zimno i przemywane zimną wodą.

	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ (NH ₄) ₂ HPO ₄	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ obliczona	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ znaleziona	Δ
1.	25	50	0,3352	0,3377	+0,0025
2.	25	50	0,3352	0,3315	-0,0037
3.	25	50	0,3352	0,3315	-0,0037
4.	25	50	0,3352	0,3362	+0,0010

TABL. 4.

Osady strącane na zimno i przemywane gorącą wodą.

	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ (NH ₄) ₂ HPO ₄	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ obliczona	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ znaleziona	Δ
1.	25	50	0,3352	0,3327	-0,0025
2.	25	50	0,3352	0,3320	-0,0032
3.	25	50	0,3352	0,3452	+0,0100
4.	25	50	0,3352	0,3186	-0,0166

TABL. 5.

Osady strącane na gorąco i przemywane zimną wodą.

	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ (NH ₄) ₂ HPO ₄	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ obliczona	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ znaleziona	Δ
1.	25	50	0,3352	0,3365	+0,0012
2.	25	50	0,3352	0,3410	+0,0052
3.	25	50	0,3352	0,3390	+0,0038

TABL. 6.

Osady strącane na gorąco i przemywane gorącą wodą.

	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ (NH ₄) ₂ HPO ₄	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ obliczona	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ znaleziona	Δ
1.	25	50	0,3352	0,3343	-0,0009
2.	25	50	0,3352	0,3327	-0,0025
3.	25	50	0,3352	0,3348	-0,0003
4.	25	50	0,3352	0,3363	+0,0011

Osad strącany na zimno był osadem bezpostaciowym, natomiast osad otrzymany przy strącaniu na gorąco robił wrażenie krystalicznego. Oznaczenia (tabl. 4 i tabl. 6) wskazują, że przemywanie gorącą wodą obniża masę osadu. Możemy mieć tu do czynienia, albo z rozpuszczalnością fosforanu ołowiu, albo z jego hydrolizą na zasadowe fosforany i wolny kwas fosforowy. Zjawisko hydrolizy znane jest u wielu nierozpuszczalnych fosforanów¹³⁾, np. AlPO₄, Sr₃(PO₄)₂, Be₃(PO₄)₂, Ce₃(PO₄)₂, i t.d.

Przyrost masy osadu fosforanu ołowiu (tabl. 3 i tabl. 5) przy strącaniu na gorąco może być spowodowany tworzeniem się obok ortofosforanu trójłowiawego Pb₃(PO₄)₂ kwaśnego fosforanu ołowiu PbHPO₄. Za tą koncepcją przemawiałby fakt, że jak wyżej wspomniano, osady otrzymane przy strącaniu na gorąco robiły wrażenie krystalicznych. Chcąc rozstrzygnąć czy mamy do czynienia z tworzeniem się obok fosforanu trójłowiawego kwaśnego fosforanu ołowiu, w następnych pomiarach zwiększono ilość Na₂HPO₄ co powinno sprzyjać tworzeniu się PbHPO₄. Rzeczywiście, założenie to nie zawiodło, czego dowodem są tabl. 7 i tabl. 8.

TABL. 7.

Osady strącane na gorąco i przemywane zimną wodą

	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ (NH ₄) ₂ HPO ₄	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ obliczona	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ znaleziona	Δ
1.	25	60	0,3352	0,3601	+0,0249
2.	25	60	0,3352	0,3605	+0,0253
3.	25	60	0,3352	0,3600	+0,0248
4.	25	60	0,3352	0,3597	+0,0245

TABL. 8.

Osady strącane na gorąco i przemywane zimną wodą

	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ (NH ₄) ₂ HPO ₄	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ obliczona	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ znaleziona	Δ
1.	25	65	0,3352	0,3710	+0,0358
2.	25	65	0,3352	0,3690	+0,0338
3.	25	65	0,3352	0,3700	+0,0348

Osady tabl 7. i 8. były grubokrystaliczne. Kryształy tworzące te osady dawały w mikroskopie przy skrzyżowanych nikolach obraz charakterystyczny dla kryształów dwuosiowych, mogły zatem należeć do układu jednoskośnego lub trójskośnego. Wobec tego nie mogły to być kryształy Pb₃(PO₄)₂, który krystalizuje w układzie heksagonalnym, ale jak to zresztą potwierdziła analiza chemiczna kryształy PbHPO₄, który krystalizuje w postaci blaszek jednoskośnych.

Początkowo zaskóczeni byliśmy wynikami w tabl. 9 otrzymanymi przy strącaniu 25 cm³ Pb(NO₃)₂ rozcieńczonymi 75 cm³ wody dest. za pomocą 100 cm³ (NH₄)₂HPO₄. Należało się bowiem spodziewać o wiele większych mas osadów niż podano w tabl. 9., ponieważ w tych warunkach powinien się tworzyć już wyłącznie PbHPO₄. Dodatek wody mógł tu spowodować mimo nadmiaru użytego (NH₄)₂HPO₄, przejście do roztworu stosunkowo dość rozpuszczalnego PbHPO₄. Ilość wytrąconej mieszaniny fosforanów ołowiu nie zależałyby zatem od bezwzględnej masy użytego fosforanu amonu i azotanu ołowiu, ale też od ich stężenia. W związku z tem poczyniono szereg oznaczeń, których wyniki są przedstawione w tabl. 9. i zilustrowane wykresem I.

TABL. 9

Osady strącane na gorąco i przemywane zimną wodą,
Strącano po rozcieńczeniu 75 cm³ wody destyl

	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ (NH ₄) ₂ HPO ₄	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ obliczona	m Pb ₃ (PO ₄) ₂ znaleziona	Δ
1.	25	100	0,3352	0,3474	+0,0122
2.	25	100	0,3352	0,3434	+0,0082

TABL. 10.

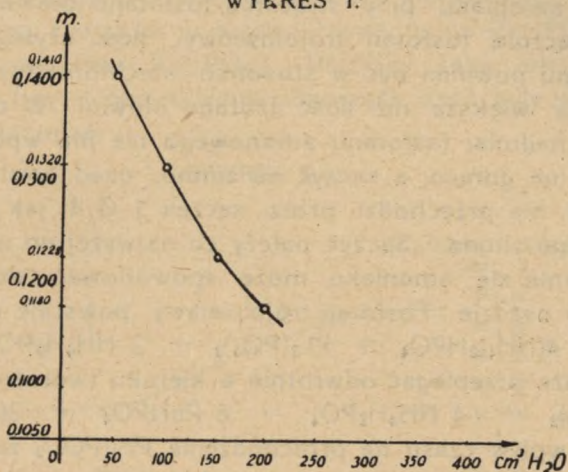
Osady odsączano po 20 godz., przemywano 60 cm³ aq. dest.
i suszono w temp. 130°

	cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ (NH ₄) ₂ HPO ₄	cm ³ aq. dest.	m osadu obliczona	m osadu znaleziona	Δ
1.	10	25	50	0,1341	0,1415	+0,0074
	10	25	50	0,1341	0,1410	+0,0069
2.	10	25	100	0,1341	0,1313	-0,0028
	10	25	100	0,1341	0,1328	-0,0013
3.	10	25	150	0,1341	0,1222	-0,0119
	10	25	150	0,1341	0,1234	-0,0107
4.	10	25	200	0,1341	0,1173	-0,0168
	10	25	200	0,1341	0,1182	-0,0159
5.	10	25	600	0,1341	0,1102	-0,0239
	10	25	600	0,1341	0,1110	-0,0231

Z wyników dotąd podanych widać, że przy zastosowaniu tylko (NH₄)₂HPO₄ jako odczynnika strącającego nie można dojść do dobrych rezultatów. Należy pracować w takich warunkach, któreby nie sprzyjały tworzeniu się PbHPO₄. Warunki takie powinien spełnić dodatek amoniaku, który jony H₂PO₄' i HPO₄'' przekształcałby w jony PO₄''', tem samym uniemożliwiając powstanie kwaśnego fosforanu ołowiu. Dlatego też z kolei wykonano oznaczenia, w których roztwór azotanu ołowiu zadawano fosforanem ołowiu i amoniakiem.

Wyniki oznaczeń, w których 10 cm³ wzorcowego roztworu Pb(NO₃)₂ zadano na zimno 25 cm³ n/10 (NH₄)₂HPO₄ i 2 cm³ stężonego amoniaku podaje tabl. 11.

WYKRES 1.



TABL. 11.

Osady strącane na zimno i przemywane zimną wodą

	$\text{cm}^3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{cm}^3 (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	$\text{cm}^3 \text{NH}_3 \text{ aq.}$	m osadu obliczona	m osadu znaleziona	Δ
1.	10	25	2	0,1341	0,1297	-0,0044
2.	10	25	2	0,1341	0,1278	-0,0063

Z chwilą jednak, gdy roztwór azotanu ołowiu zadawano na gorąco nadmiarem fosforanu amonowego a następnie 2 cm^3 stężonego amoniaku, sączono zaraz po ostygnięciu przez sączek szklany Schotta 1 G 4 a po przemyciu kilkakrotnym zimną wodą, otrzymany osad suszone do stałej wagi w 130° , otrzymane wyniki były dobre jak to zestawiam nam tabl. 12.

TABL. 12.

Osady strącane na gorąco i przemywane zimną wodą

	$\text{cm}^3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{cm}^3 (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	$\text{cm}^3 \text{NH}_3 \text{ aq.}$	m osadu obliczona	m osadu znaleziona	Δ
1.	10	25	2	0,1341	0,1340	-0,0001
2.	10	25	2	0,1341	0,1336	-0,0005
3.	10	25	2	0,1341	0,1336	-0,0005
4.	10	25	2	0,1341	0,1340	-0,0001
5.	10	25	2	0,1341	0,1339	-0,0002

Dodatek amoniaku przy strącaniu fosforanu ołowiu powoduje, że strąca się wyłącznie fosforan trójłowiowy. Ilość użytego do strącania fosforanu amonu powinna być w stosunku stechiometrycznym przynajmniej $2\frac{1}{2}$ razy większa niż ilość azotanu ołowiu. W obecności amoniaku większy nadmiar fosforanu amonowego nie ma wpływu na wyniki. Strącać należy na gorąco, a sączyć na zimno, osad bowiem w ten sposób otrzymany nie przechodzi przez sączek 1 G 4 jak to ma miejsce przy strącaniu na zimno. Sączyć należy co najwyżej po upływie godziny, bowiem ulatnianie się amoniaku może spowodować tworzenia się czasem $PbHPO_4$ w osadzie. Fosforan trójłowiawy powstaje w myśl reakcji: $3 Pb(NO_3)_2 + 4(NH_4)_2HPO_4 = Pb_3(PO_4)_2 + 2 NH_4H_2PO_4 + 6NH_4NO_3$ ale reakcja może przebiegać odwrotnie w kierunku tworzenia się $PbHPO_4$: $2 Pb_3(PO_4)_2 + 4 NH_4H_2PO_4 = 6 PbHPO_4 + 2(NH_4)_2HPO_4$

Jaki jest wpływ czasu na przechodzenie $Pb_3/PO_4/2$ znajdującego się w zetknięciu z roztworem zawierającym $NH_4H_2PO_4$ w kwaśny fosforan ołowiu wskazuje tabl. 13. i wykres II.

TABL. 13.

cm ³ Pb(NO ₃) ₂	cm ³ (NH ₄) ₂ HPO ₄	cm ³ aq. dest.	czas w h	m ₁ osadu pierwotnego	m ₂ osadu z przesącza	m ₂ · f ²⁾	m ₁ + m ₂ · f
10	25	100	— ¹⁾	0,1197	0,0190	0,0213	0,1410
10	25	100	3	0,1200	0,0195	0,0221	0,1421
10	25	100	3	0,1207			
10	25	100	9	0,1256	0,0152	0,0170	0,1426
10	25	100	9	0,1276			
10	25	100	21	0,1361	0,0093	0,0104	0,1473
10	25	100	25	0,1380	0,0090	0,0100	0,1480
10	25	100	25	0,1343			

W oznaczeniach podanych w tabl. 13. brano po 10 cm³ wzorcowego Pb(NO₃)₂ i 100 cm³ H₂O dest. zadawano w 60° 25 cm³ (NH₄)₂HPO₄ i po upływie rozmaitych czasów sączono na zimno. Otrzymane osady zebrane w sączkach szklanych 1 G 4 przemywano 40 cm³ H₂O dest., po wysuszeniu ważono. Przesącz zadawano 2 cm³ steż. NH₃ aq., osad wytrącony w postaci Pb₃(PO₄)₂ po odsączeniu i przemyciu wodą suszono i ważono. Wychodząc z założenia, że jony ołowiu znajdujące się w przesącza pochodzą z rozpuszczonego PbHPO₄, masę osadu wytrąconego z przesącza przeliczano na PbHPO₄ mnożąc ją przez współczynnik

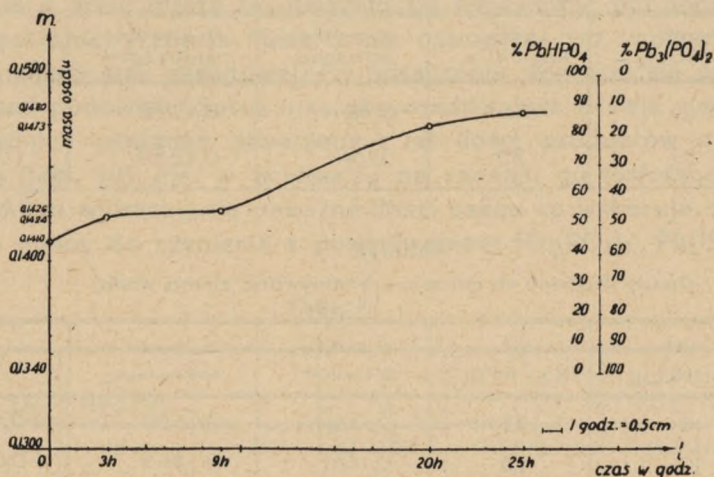
$$\frac{PbHPO_4}{1/3Pb_3(PO_4)_2} = 1,121$$

1) sączone bezpośrednio

2) f — jest faktorem przeliczenia masy osadu z przesącza na PbHPO₄.

Dodając przy każdym pomiarze do masy pierwotnego osadu, masę osadu wytrąconego z przesączu a przeliczonego na PbHPO_4 , otrzymujemy $m_1 \cdot m_2 f$, sumę mas $\text{Pb}_3/\text{PO}_4/2$ i PbHPO_4 , taką jaką powinniśmy otrzymać z chwilą gdyby oba składniki tworzące osad były w wodzie całkowicie nierozpuszczalne.

WYKRES II.



Według Vortmanna i Badera stosowanie jako odczynnika strącającego fosforanu dwu lub trójsodowego względnie potasowego przy oznaczaniu ołowiu jako fosforan mija się z celem, wyniki bowiem w ten

TABL. 14.

Osady strącane na zimno i przemywane zimną wodą.

	cm^3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	cm^3 Na_3PO_4	m osadu obliczona	m osadu znaleziona	Δ
1.	10	25	0,1341	0,1368	+ 0,0027
2.	10	25	0,1341	0,1331	- 0,0010
3.	10	25	0,1341	0,1345	+ 0,0004
4.	10	25	0,1341	0,1358	+ 0,0017

TABL. 15.

Osady strącane na gorąco i przemywane zimną wodą.

	cm^3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	cm^3 Na_3PO_4	m osadu obliczona	m osadu znaleziona	Δ
1.	10	25	0,1341	0,1366	+ 0,0015
2.	10	25	0,1341	0,1347	+ 0,0006

sposób otrzymane są za wysokie. Prawdopodobnie mamy tu do czynienia z okluzją. Zrobiono szereg oznaczeń (tabl. 14, 15, 16, 17), w których zamiast $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i NH_3 aq. użyto Na_3PO_4 względnie Na_2HPO_4 i NH_3 aq., w prawie wszystkich oznaczeniach powyższych wyniki były za duże.

TABL. 16
Osady strącane na zimno i przemywane zimną wodą

	cm^3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	cm^3 Na_2HPO_4	m osadu obliczona	m osadu znaleziona	Δ
1.	10	25	0,1341	0,1372	+0,0031
2.	10	25	0,1341	0,1359	+0,0018

TABL. 17.
Osady strącane na gorąco i przemywane zimną wodą

	cm^3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	cm^3 Na_2HPO_4	m osadu obliczona	m osadu znaleziona	Δ
1.	10	25	0,1341	0,1358	+0,0017
2.	10	25	0,1341	0,1365	+0,0024

W związku pracą jednego z nas¹²⁾ przystąpiono z kolei do oznaczeń w których azotan ołowiu zadawano mniejszą ilością fosforanu sodowego niż tego wymagał stosunek stechiometryczny. Strącając na gorąco fosforan ołowiu z $25 \text{ cm}^3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ za pomocą $12 \text{ cm}^3 \text{Na}_2\text{HPO}_4$ bez dodatku amoniaku (tab. 18) dostajemy osad którego masę m_1 łączymy

TABL. 18

cm^3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	cm^3 Na_2HPO_4	$m_1 + m_2$	m_3	$\leq m$ znaleziona	$\leq m$ obliczona
25	12	0,0973	0,2425	0,3398	0,3352

z masą m_2 osadu powstałego podczas przemywania w przesączu. Suma mas tych osadów jest o wiele mniejsza niż masa fosforanu ołowiu względnie $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, który powinien się wytrącić przy tej ilości użytego fosforanu. Przesącz zadano amoniakiem i fosforanem amonu a wytworzony osad o masie m_3 po dodaniu do mas poprzednich osadów dał sumę mas osadów większą niż obliczona masa ortofosforanu ołowiu. Wytrącaniu się osadu o masie m_1 towarzyszy jednoczesne powstawanie kwasu¹²⁾ azotowego który powoduje, że część wytworzonego osadu przechodzi do roztworu i z niego przy rozcieńczaniu ponownie wypada. To że

osad m_1 jest jest związkiem $Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(NO)_2$ świadczy o tem że Σm znaleziona jest większa niż Σm obliczona na ortofosforan ołowiu, oraz analizy chemiczne. Wynik jednego z takich oznaczeń podaje tab. 18.

Oznaczenia, w których jako odczynnika strącającego użyto Na_3PO_4 w stosunku mniejszym, niż stechiometryczny t.zn. 15 cm^3 n/10 Na_3PO_4 i 20 cm^3 n/10 $Pb(NO_3)_2$ wykazały, że masa osadu wytrącona w pierwszej chwili była o wiele niższa niż należało się spodziewać na podstawie wyliczeń stechiometrycznych. Masa ta nie odpowiada też tworzeniu się żadnej ze znanych soli zasadowej. Po odsączeniu wytrącał się po pewnym czasie osad ponownie. Suma mas obu osadów była prawie równa masie, jaką powinien posiadać utworzony z tej ilości produktów wyjściowych $Pb_3(PO_4)_2$ (tabl. 19) ale w przesączu po zadaniu go fosforanem amonu i amoniakiem wytrącały się pokaźne ilości osadu co wskazuje, że i w tym wypadku mamy do czynienia z powstawaniem $Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(NO_3)_2$.

TABL. 19

cm^3 $Pb(NO_3)_2$	cm^3 Na_3PO_4	m_1	m_2	$m_1 + m_2$	m obliczona $Pb_3(PO_4)_2$
20	15	0,1749	0,0266	0,2015	0,2011
20	15	0,1892	0,0100	0,1992	0,2011

Z chwilą gdy 20 cm^3 $Pb(NO_3)_2$ rozcieńczono 200 cm^3 aq. dest., a następnie dopiero zadawano Na_3PO_4 to wówczas masa m_1 osadu wytrąconego, była mniejsza niż w warunkach poprzednich. Po 24 godz. i okazało się, że w przesączu utworzył się ponownie osad o masie m_2 . Po odsączeniu tego wtórnego osadu, przesącz zadano 25 cm^3 $(NH_4)_2HPO_4$ i 2 cm^3 NH_3 aq., otrzymując osad o masie równej m_3 .

Suma mas poszczególnych osadów m_1 , m_2 , m_3 była nieco mniejsza, niż masa $Pb_3(PO_4)_2$, którą powinniśmy otrzymać z 20 cm^3 $Pb(NO_3)_2$. Co można tłumaczyć tem, że w osadach 1 i 2 tabl. 20 występowały zasadowe fosforany ołowiu.

TABL. 20.

cm^3 $Pb(NO_3)_2$	cm^3 Na_3PO_4	m_1	m_2	m_3	Σm	m obliczona
20	15	0,0255	0,0235	0,2040	0,2630	0,2682
20	15	0,0420	0,0074	0,2160	0,2654	0,2682
20	15	0,0213	0,0248	0,2105	0,2666	0,2682

Reasumując otrzymane wyniki, dochodzimy do wniosku, że można oznaczyć ołów w roztworach jego soli jako fosforan stosując odczynnik strącający $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ oraz NH_3 aq. bez kwasu winowego.

Zamiast stosować zwykły sącdek a następnie prażenie osadu w tyglu można z powodzeniem użyć sączka szklanego Schott Jena 1G4 i otrzymany osad po przemyciu zimną wodą, suszyć w 130° do stałej wagi. Przy strącaniu należy zwracać uwagę, by ilość odczynnika strącającego była przynajmniej 2,5 razy większa, niż tego wymaga stosunek stechiometryczny. Przy mniejszych ilościach odczynnika strącającego osad nie wytrąca się całkowicie. Strącać należy na gorąco, sączyć osad bezpośrednio po ostygnięciu macierzystego roztworu. Strącanie fosforanu amonu bez dodatku amoniaku daje wyniki za wysokie. Tworzy się bowiem wówczas kwaśny fosforan ołowiu. Strącanie na zimno daje wyniki za niskie, bowiem osad przechodzi przez pory sączka. Przy zastosowaniu jako odczynnika strącającego Na_3PO_4 względnie Na_2HPO_4 i amoniaku otrzymuje się wyniki przeważnie za wysokie. Jest to zgodne z rezultatami V o r t m a n n a i B a d e r a. Oznaczenia, w których brano mniejsze ilości fosforanów niż tego wymagały stosunki stechiometryczne wykazały, że masy osadów powstałych w takich wypadkach były o wiele mniejsze niżby należało się spodziewać. Przy przemywaniu osadów wodą wytrącały się wtórne osady w przesączu. Z przesączów tych po zadaniu ich fosforanem amonowym i amoniakiem strącał się osad ortofosforanu ołowiu. Suma mas osadów pierwotnych, wtórnych oraz otrzymanych z przesączu po zadaniu ich fosforanem amonu i amoniakiem była większa niż masa ortofosforanu ołowiu który powinien powstać z 20 cm³ użytego roztworu azotanu ołowiu.

Panu Prof. Dr T. Estreicherowi Dyrektorowi I. Zakł. Chem. U. J. dziękujemy serdecznie za patronat nad tą pracą.

PIŚMIENNICTWO.

- 1) Löwe, J. prakt. Chem 77, 73 (1859).
 - 2) Muller, Bull. Soc. chim. (3) 31, 300, (1904).
 - 3) Treadwell, Lehrb. d. anal. Chemie, XI wyd. 1941, t. II. str. 143.
 - 4) Classen, Ausg. Meth. d. anal. Chemie 1941, str. 18.
 - 5) Böttger, Pharm. Post. 40, 679, (1907).
 - 6) Cameron, Z. anal. Chemie 18, 475, (1879).
 - 7) Diehl, Chem. Ind. 9, 494, (1888).
 - 8) Jeannel, Z. anal. Chem 4, 490, (1865).
 - 9) Vortmann-Bader, Z. anal. Chemie 55, str. 577, (1917).
 - 10) Estreicher-Zagałowa, Porównanie metod wagowych oznaczania Pb praca nieogłoszona.
 - 11) Przeliczenia na podstawie tablic Landolt - Bornstein.
 - 12) Hubicki, Mechanizm strącania fosforanu Pb. (Praca ukaże się w Annales UMCS). Sec. AA t. II.
 - 13) Wrangel-Koch, Landw. Jahrbuch 63, 682, (1926).
-

S U M M A R Y

The authors have modified the Vortmann and Bader's method of determination of lead as phosphate. In order to determine lead as $Pb_3(PO_4)_2$ it is necessary to add to the hot solution ($70^\circ C$) of lead nitrate not less than 25 ccm. $n/10$ NH_4HPO_4 and 2 ccm ammonia for each 0,1 g of Pb. The filtering should be done in cold through a glass filter Schott-Jena 1 G4. and the washing of precipitate with cold distilled water. The washed precipitate should be dried in $130^\circ C$ until it reaches constant weight. In this way good results can be obtained.

The washing of precipitate with hot water or with the use smaller quantity of phosphate gives too low results.

Besides, the authors have examined the conditions of precipitating of lead by means of ammonium phosphate without ammonia. It turned out that besides $Pb_3(PO_4)_2$ another compound is obtained, namely $PbHPO_4$ which gives too high results. The temperature, time, and dilution of primary solution participate in obtaining $PbHPO_4$. Diagram 1 (page 61) shows the relation between the dilution of lead nitrate and the mass of the obtained precipitate. Diagram 2 (page 63) shows the percentage of increase of the content of $PbHPO_4$ in the obtained precipitate in relation to the time of that precipitate being in contact with the original solution.

The precipitating of lead by means of NH_2HPO_4 and NH_3 aq. or by means of Na_3PO_4 solution always leads to too high results. The using smaller amounts of di- or tri sodium phosphate than it is required by the stoichiometric relation causes that the precipitates obtained from the solution of lead nitrate contain $Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(NO_3)_2$. The mass of the precipitate obtained in such case is far too less than anticipated.