

ZBIGNIEW GREGOROWICZ, DANUTA MAZOŃSKA, DANUTA PRAJSNAR

Katedra Chemii Nieorganicznej

FERROMETRYCZNE MIARECZKOWANIE FOSFORANÓW
WOBEC BŁĘKITU WARIAMINOWEGO

Streszczenie: Opracowano szybką, bezpośrednią metodę miareczkową oznaczaniu jonu fosforanowego roztworem chlorku żelazowego wobec wskaźnika redoksowego błękitu wariaminowego (4-amino-4'-metoksy-dwufenyloaminy octanu).

W zbuforowanym octanem amonu środowisku reakcji o pH około 6, miareczkowano do zabarwienia roztworu na kolor szarestalowy, przy zawartościach jonu fosforanowego od 10 do 150 mg w objętości 50 ml.

Powtarzalność wyników wynoszącą około 4% uzyskano przy ścisłym zachowaniu warunków oznaczeń.

W różnych działach chemii analitycznej w ostatnich latach znajdują coraz większe zastosowanie wskaźniki redoksowe. Chlorowodorek lub octan błękitu wariaminowego (4-amino-4'-metoksy-dwufenyloaminy chlorowodorek) należy do tego rodzaju wskaźników.

L. ERDEY i A. BODOR (1) pierwsi zastosowali błękit wariaminowy jako wskaźnik redoksowy i zbadali jego analityczne własności. Stwierdzono, że potencjał normalny wskaźnika jest zależny od pH roztworu i przy pH = 1 wynosi 0,652 V. Wzrost pH roztworu o jednostkę zmniejsza potencjał normalny o 0,06 V. Błękit wariaminowy w roztworach o własnościach redukujących jest bezbarwny, natomiast w roztworach o własnościach redukujących jest bezbarwny, natomiast w roztworach o własnościach słabo utleniających tworzy produkt barwy niebieskiej. Przy mocniejszym utlenianiu kolor roztworu staje się coraz bardziej błękitny, aż przechodzi w fioletowy.

W literaturze podane są dotychczas dwie grupy metod objętościowego oznaczania fosforanów. Metody alkalimetryczne (22-25), którym przypisuje się trudności przy ich wykonywaniu (26), oraz kompleksometryczne (26-30) polegające głównie na odmierowywaniu nadmiaru kationu strącającego kompleksonem wobec np. czerni eriochromowej (28). Obie grupy tych metod są oznaczeniami pośrednimi.

Wykorzystując trudną rozpuszczalność fosforanu żelazowego w roztworze kwasu octowego, miareczkowano w pracy niniejszej bezpośrednio jony fosforanowe roztworem soli żelazowej (31).

Odczynniki:

1. 0,02 m roztwór chlorku żelazowego zawierający 0,04 mola kwasu siarkowego w litrze.
2. 0,02 m roztwór fosforanu dwusodowego.
3. 1 m roztwór octanu amonu.
4. Roztwór błękitu wariaminowego zawierający około 10 mg BW^{x)} w 1 ml. 0,2g technicznego chlorowodoru 4-amino-4'-metoksy-dwufenyloaminy ucierane starannie w moździerz porcelanowym z 20 ml wody destylowanej. Otrzymany roztwór wytrząsano z 20 ml benzenu. Po rozdzieleniu obu faz dodawano do fazy benzenowej w nowym rozdzielaczu 20 ml 20% roztworu kwasu octowego. Rozdzielano ponownie obie fazy po parokrotnym wytrząsaniu otrzymując indykator w fazie kwasu octowego.

W badaniach wstępnych miareczkowano potencjometrycznie ekwiwalentne roztwory jonu fosforanowego roztworem soli żelazowej w układzie elektroda platynowa - elektroda kalomelowa. Doświadczalnie stwierdzono istnienie niskiego skoku potencjału około 40 mV, odbiegającego od wartości stechiometrycznej. Zastosowanie miareczkowania wobec błękitu wariaminowego wykazało w obu przypadkach zużycie zbliżonych ilości roztworu soli żelazowej.

^{x)} BW - błękit wariaminowy

Przebieg miareczkowań

Do zlewek o pojemności 250 ml odpipetowywano od 5 do 40 ml roztworu 0,02 m Na_2HPO_4 , wprowadzano zmienne ilości roztworu 1 m $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, rozcieńczano wodą destylowaną, oraz wkraplano 2 krople wskaźnika. Następnie mieszając roztwór mieszadłem magnetycznym, miareczkowano roztworem 0,02 m soli żelazowej do momentu zmiany barwy jasnożółtej roztworu na szarostalową.

Poniżej w tabelicy 1 przedstawiono zużycie roztworu chlorku żelazowego przy zmiennych ilościach fosforanu sodu w objętości 50 ml roztworu miareczkowanego.

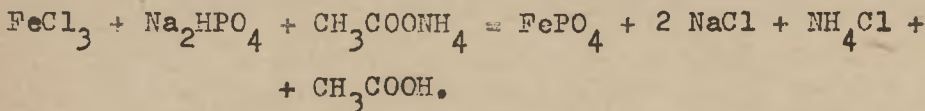
Tabela 1

Zużycie roztworu chlorku żelazowego
przy miareczkowaniu fosforanu wobec wskaźnika BW

Lp	0,02 m Na_2HPO_4 ml	0,02 m FeCl_3 ml
1.	20	22,4
2.	20	22,5
3.	20	22,4
4.	40	45,4
5.	40	45,0
6.	40	45,6

Miareczkowane próbki zawierały 5 ml roztworu 1 m $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Jak wynika z danych tabelicy 1 przy miareczkowaniu uzyskuje się większe zużycie roztworu soli żelazowej, aniżeli wynikałoby to z równania stechiometrycznego:



Uzyskany przesącz, po odsączeniu osadu otrzymanego ze stechiometrycznych ilości obu roztworów, potraktowany roztworem soli żelazowej wytrącał w dalszym ciągu osad.

Przeprowadzona seria miareczkowań na powtarzalność oznaczeń przy znanych zawartościach jonu fosforanowego wykazała zbieżne wyniki, które zestawiono w tabelicy 2. Miareczkowano wobec roztworu porównawczego zawierającego wytrącony osad, bez wskaźnika, zachowując ściśle wszystkie parametry, jak szybkość wkraplania roztworu miareczkującego, pH i odcień powstającego zabarwienia roztworu.

Tablica 2

Powtarzalność wyników oznaczeń przy różnych zawartościach jonu fosforanowego

Seria	1m CH ₃ COONH ₄ ml	[PO ₄] ³⁻ mg	0,02m FeCl ₃ ml
1.	2	9,5	5,9
			6,2
			6,3
			5,9
			6,3
2.	2	19,0	11,3
			11,4
			11,8
			11,7
			11,8
3.	5	38,0	22,4
			22,5
			22,4
4.	5	76	45,4
			45,0
			45,6
5.	10	100	22,8
			22,8
			23,2
			23,2
			22,8
6.	10	152,65	22,7
			34,9
			34,05
			34,05
			33,6
			33,7

W serii pomiarów 5,6 stosowano roztwór 0,05 m FeCl₃ ze względu na większe stężenia roztworu fosforanu.

Badanie wpływu parametrów środowiska reakcji
na wyniki oznaczeń

W celu ustalenia optymalnych parametrów miareczkowania zbadano wpływ stężenia jonów wodorowych oraz octanu amonu na wyniki oznaczeń. Badanie wpływu pH roztworu przeprowadzono w zakresie od 3 do 6 ze względu na stosowność wskaźnika w tych granicach (1) oraz rozpuszczalność tworzącego się osadu (31). W próbach wstępnych stwierdzono korzystniejszy wpływ octanu amonu na przebieg miareczkowań w porównaniu z innymi solami. Przebadano zakres stężeń octanu amonu w granicach 0,04 - 0,2 m. W tablicach 3,4 zestawiono wyniki tych badań.

Tablica 3

Wpływ stężenia jonów wodorowych na wyniki miareczkowań

Seria	0,02m Na_2HPO_4 ml	pH	0,02m FeCl_3 ml	Uwagi
1	20	3,0	-	Wczesne zabarwienie roztworu
2	20	3,5	-	Wczesne zabarwienie roztworu
3	20	4,0	23,0 23,4	
4	20	4,5	24,1 23,9	
5	20	5,8	23,9 24,0	pH nie zakwaszonego roztworu

Miareczkowano próbki o objętości 75 ml zawierające 2 ml 1m roztworu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ zakwaszone kwasem octowym.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że ze wzrostem stężenia jonów wodorowych oraz octanu amonu maleje zużycie roztworu soli żelazowej.

Tablica 4

Badanie wpływu stężenia octanu amonu
na wyniki miareczkowań

Seria	0,02m Na_2HPO_4 ml	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ m	0,02m FeCl_3 ml
1	20	0,04	23,1 22,1 23,1 23,1 22,9
2	20	0,1	22,4 22,5 22,4
3	20	0,2	22,8 22,2 22,2 22,2

Miareczkowano próbki o objętości 50 ml o różnym stężeniu octanu amonu.

Praktyczne zastosowanie

Opracowaną metodą oznaczano w superfosfacie rozpuszczalny w wodzie jen fosforanowy. Próbkę w ilości 10 g superfosfatu zadawano wodą destylowaną w ilości 400 ml w kolbie Stochmanna i zawartość jej wytrząsano na mechanicznej wytrząsarce przez 1/2 godziny. Po dopeknieciu wodą destylowaną do obj. 500 ml roztwór przesączało do suchego naczynia odrzucając pierwszą porcję przesączu. Do zlewki na 150 ml wprowadzano 10 ml przesączu 2 ml 1 m $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, uzupełniono wodą destylowaną do obj. 50 ml oraz po dodaniu 2 kropli wskaźnika miareczkowano roztworem soli żelazowej, której miano nastawiono na roztwór Na_2HPO_4 o znanym stężeniu.

Otrzymane wyniki oznaczeń fosforanów opracowaną miareczkową metodą różnią się od oznaczeń grawimetrycznych w granicach $\pm 4\%$. Stwierdzono, że lepsze wyniki miareczkowań uzyskuje się nastawiając miano soli żelazowej na

roztwór jonów fosforanowych o stężeniu zbliżonym do oznaczanych roztworów.

LITERATURA

1. L.Erdey, A.Bodor, Z.anal.Chem., 137, 410 (1952/53).
2. L.Erdey, L.Pólos, Z.anal.Chem., 153, 401 (1956)
3. L.Erdey, G.Rády, Z.anal.Chem., 149, 250 (1956).
4. L.Erdey, L.Pólos, Anal.Chim.Acta, 17, 458 (1957).
5. L.Erdey, K.Vigh, Z.anal.Chem., 157, 184 (1957).
6. L.Erdey, L.Pólos, Z.anal.Chem. 153, 411 (1956).
7. L.Erdey, F.Szabadvary, Z.anal.Chem., 155, 90 (1957).
8. L.Erdey, F.Szabadvary, Z.anal.Chem. 160, 429 (1958).
9. Z.Gregorowicz, Z.anal.Chem., 171, 246 (1959).
10. Z.Gregorowicz, III. Conference on analytical chemistry. Summaries of Communications, Praha, 1959.
11. Z.Gregorowicz, VI Jubileuszowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Streszczenie komunikatów, Warszawa, 1959.
12. I.M.Kolthof, W.A.Stenger, Objomnyj analiz, Moskwa-Leningrad, 1952.
13. J.Bognar, O.Jellinek, Magyar Kémiai. Folyóirat, 63, 309 (1957)
14. J.Bognar, O.Jellinek, Acta Chim. Acad. Hung., 17, 17 (1958).
15. J.Bognar, Magyar Kémiai. Folyóirat, 64, 37 (1958).
16. L.Erdey, L.Buzás, K.Vigh, Talanta, 1, 377 (1958).
17. Z.Gregorowicz, J.Stock, Z.anal.Chem., 173, (1960).
18. Z.Gregorowicz, P.Buhl, Z.anal.Chem., 173, 115 (1960)
19. L.Erdey, K.Vigh, L.Pólos, Talanta, 3, 1 (1959).
20. L.Erdey, L.Pólos, Z.Gregorowicz, Talanta, 3, 6 (1959).
21. L.Erdey, L.Pólos, Z.Gregorowicz, Talanta, 2, 384 (1959).

22. O. Samuelson, Z. anal. Chem., 116, 328 (1939).
23. A. J. Goudie, W. N. Rieman, Anal. Chem., 24, 1067 (1952).
24. J. C. W. Dijksman, Rec. trav. chim., 68, 57 (1949).
25. A. Świnarski, U. Glabiszówna, Przem. Chem., 30, 24 (1951).
26. A. Lewandowski, H. Witkowski, Prace Poznańskiego Tow. Przyj. Nauk., 7, 3 (1959).
27. E. Bakács, Przem. Chem., 34, 641 (1955).
28. E. Bakács, Polgár, Z. anal. Chem., 167, 353 (1959).
29. I. K. Krotowa, M. L. Chepelewskij, Chem. Abs., 53, 19679 (1959).
30. L. W. Władimirow, M. N. Shulgina, Chem. Abs. 53, 19687 (1959).
31. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Auflage, Eisen, B.

Резюме

**Новый, титриметрический метод определения фосфат-иона
в присутствии вариамин-синего**

Разработан быстрый, непосредственный, титриметрический метод определения фосфат-иона раствором хлористого железа (III) в присутствии окислительно-восстановительного индикатора вариамин-синего (4-амино-4'-метокси-дифениламинового ацетата).

В буферной среде, от ацетата аммония, при pH около 6, раствор, содержащий от 10—150 мг фосфат-иона на объем 50 мл, был титрован до изменения окраски в серо-стальной цвет.

Получено повторяемость результатов в пределе 4% при точном сохранении условий обозначений.

Summary

A New Volumetric Method Determination of Phosphat Ion

A quick, direct, volumetric method determination of phosphate ion with aid of chloride ferric solution in presence of the variamin blue (4-amino-4'-methoxy-diphenylamine acetate) as redox indicator, was elaborated.

The buffered with ammonium acetate test solutions ($\text{pH} \cong 6$) were titrated until a gray-steel colour was just perceptible. The content of the phosphate ion in 50 ml of test solutions was 10—150 mg.

Reproducible results in error range of 4% only be keeping exact determination conditions had been obtained.