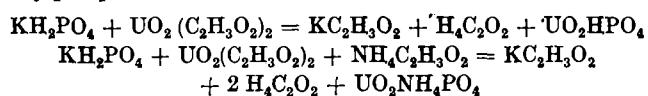


## Die volumetrische Phosphorsäurebestimmung nach Pincus zur indirekten Bestimmung der Magnesia.

Von J. W. SPRINGER,

Assistent im Chem. Laboratorium Dr. L. Pollak in Aussig a. E.  
(Eingeg. 14./4. 1919.)

Die Methode nach Pincus, welche zur Bestimmung der Phosphorsäure im Alkaliphosphat, Calciumphosphat usw. Anwendung findet und darauf beruht, daß sich die Phosphorsäure in neutralen oder schwach essigsäuren, gewöhnlich ammonsalzhaltigen Phosphatlösungen mit dem Uran einer Uranylacetatlösung zu unlöslichem Uranylphosphat umsetzt



und der Uranylüberschüß durch Tüpfeln auf pulverisiertes Ferrocyanalkalium erkannt wird, kann wohl als bekannt vorausgesetzt werden (siehe Treadwell, II. Band S. 543—545), nichtsdestoweniger seien aber in der Folge die wichtigsten Zahlen für diese Methode angeführt, soweit sie für die indirekte Magnesiabestimmung in Frage kommen. Erforderliche Lösungen:

Uranylacetatlösung. 35 g  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu 1 l.

Ammoniumacetatlösung. 100 g  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und 100 ccm  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (1,04) zu 1 l.

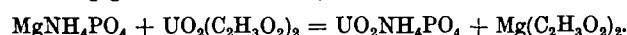
Kaliumphosphatlösung. 19,18 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (10 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) zu 1 l oder Calciumphosphatlösung. 5,463 g  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  (2,5 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) mit wenig Salpetersäure zu 1 l.

Zur Titerstellung der Uranylacetatlösung verwendet man 500 ccm Phosphatlösung, deren Richtigkeit oder  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt gleichzeitig durch die Phosphorsäurebestimmung nach Woy oder B. Schmitz festgestellt wurde in der Weise, daß man 10 ccm Ammoniumacetatlösung zusetzt und so lange Uranylacetatlösung zufüllen läßt, bis ein Tropfen mit festem Ferrocyanalkalium Braunfärbung zeigt. Hierauf wird zum Sieden erhitzt und weiter Uranylacetatlösung zugesetzt, bis nunmehr die nach dem Erhitzen verschwundene Braunfärbung wieder auftritt.

Je nachdem nun ein Alkaliphosphat oder Calciumphosphat vorliegt, wird die Titerstellung der Uranylacetatlösung mit Kalium- oder Calciumphosphat vorgenommen.

Bei Gegenwart von Eisen oder Aluminium, welche beide wohl meistens anwesend sind, liefert diese Methode keine guten Resultate, da die Phosphate derselben in Essigsäure unlöslich sind. Man muß demnach in einem solchen Falle die unlöslichen Phosphate von der Lösung trennen und gesondert nach einer der bekannten gewichtsanalytischen Phosphorsäurebestimmungsmethoden untersuchen, was logischerweise die doppelte Arbeit erfordert, da man bei sofortiger gravimetrischer Bestimmung schneller zum Ziele kommt.

Die indirekte Magnesiabestimmung beruht nun darauf, daß das nach der Fällung mit Phosphat nach B. Schmitz oder W. Gibbs erhaltenen Magnesiumammoniumphosphat in vorstehender Ammoniumacetatlösung gelöst und mit Uranylacetatlösung titriert wird.



Hierbei ist selbstverständlich Hauptbedingung, daß die Magnesiafällung stets gleichmäßig vorgenommen wird, da erklärlicherweise eine Verunreinigung des Ammoniummagnesiumphosphats durch dreibasisches Magnesiumphosphat oder Monomagnesiumphosphat einen verschiedenen Phosphorsäuregehalt ergeben, und demnach auch bei der Umrechnung ein zu niedriger Magnesiawert gefunden würde.

Die besten Resultate wurden nach der Methode B. Schmitz erhalten, und die Zusammensetzung des nach dieser Methode erhaltenen Magnesiumammoniumphosphats wurde bei mehreren Versuchen bis auf einige minimale Differenzen, welche als Analysenfehler anzusehen sind, stets gleichmäßig gefunden.

Die Fällungsmethode nach Schmitz ist wohl bekannt, aber sie soll hier näher beschrieben werden, da damit gleichzeitig der Gesamtgang zur indirekten Bestimmung der Magnesia gegeben wird.

Die saure, ammonsalzhaltige Magnesiumsalzlösung wird mit einem Überschuß von Natrium- oder Ammoniumphosphat zum Sieden erhitzt, und die heiße Lösung sofort mit  $1/3$  ihres Volumens an 10% igem Ammoniak versetzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, und das Magnesiumammoniumphosphat mit  $2\frac{1}{2}\%$  igem Ammoniak gewaschen.

Dieses so erhaltene Magnesiumammoniumphosphat wird samt Filter in das ausgewaschene Glas zurückgebracht, mit 10—20 ccm Ammoniumacetatlösung und 50 ccm Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt. Hierauf wird mit Uranylacetatlösung in angegebener Stärke titriert, bis 1 Tropfen mit pulverisiertem Ferrocyanalkalium reagiert. Das sofortige Titrieren der heißen Lösung ist hier darum möglich, weil kein Calciumphosphat zugegen ist, und so eine Abscheidung von sekundärem Calciumphosphat nicht eintreten kann.

Die Anwendung dieser Methode scheint auch zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten mit Eisen und Aluminium möglich, wenn man, statt das gefällte Magnesiumammoniumphosphat durch Glühen in Pyrophosphat überzuführen, mit Uranylacetatlösung titriert.

Die Titerstellung der Uranylacetatlösung zur Bestimmung der Magnesia erfolgt in der Weise, daß man eine Lösung mit bekanntem Magnesiagehalt in gleicher Weise behandelt wie die Probe, d. h. mit Phosphat nach B. Schmitz fällt und das erhaltene Magnesiumammoniumphosphat titriert.

Wie bei allen Tüpfelmethoden ist es auch hier zur Erzielung guter Werte notwendig, beim Titrieren der Probe und des Titers gleiche Bedingungen, besonders gleiches Volumen einzuhalten.

Die Methode wurde natürlich vor ihrer praktischen Anwendung eingehend geprüft. Die Resultate der Bestimmung des Magnesiagehaltes in einigen Magnesiasalzen werden in folgendem angegeben.

Der Titer für die Uranylacetatlösung wurde mit Magnesiumammoniumphosphat, aus Magnesiumsulfat erhalten, ermittelt.

10 g  $\text{MgSO}_4$ , 7 aq. wurden zu 500 ccm gelöst und 50 ccm dieser Lösung nach der Methode B. Schmitz mit Ammoniumphosphat gefällt.

Erhaltenes  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,4504 \text{ g} = 0,1632 \text{ g MgO}$ .

Die ebenfalls aus 50 ccm Lösung erhaltene Menge  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  wurde mit Uranylacetatlösung titriert, und es wurden 49,8 ccm  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  verbraucht:

	theoretische Menge	nach B. Schmitz	Volumtr.
Magnesiumcarbonat . . .	47,82% MgO	47,51% MgO	47,49%
Magnesiumchlorid . . .	25,56% Mg	25,49% Mg	25,41%
Magnesiumhydroxyd . . .	69,11% MgO	69,00% MgO	68,98%
Magnesiumoxyd . . .	60,34% Mg	60,21% Mg	60,25%

Die Vorteile dieser Methode bestehen darin, daß man durch die schnell auszuführende Titration die Zeit des Veraschens erspart und auch den häufig auftretenden Fehler unvollständiger Umwandlung des Magnesiumammoniumphosphats vermeidet.

Die Verarbeitung der Uranrückstände macht die an und für sich jetzt etwas kostspielige Methode zum großen Teil billiger. [A. 67.]