

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Eine oxydimetrische Bestimmung des $\text{PO}_4$ -Ions.

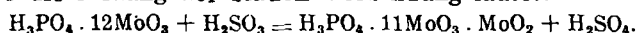
Von LEOPOLD BRESTAK und ORVILLE A. DAFERT,

Laboratorium der Pulverfabrik Skodawerke-Wetzler A.-G., Werk Moosbierbaum (N.-Österr.).

(Eingeg. 18. Januar 1930.)

Aus den zahlreichen, gerade auch in der letzten Zeit veröffentlichten Arbeiten über die Ermittlung des Gehaltes einer Lösung an  $\text{PO}_4$ -Ionen ist das besondere Streben zu ersehen, die Analysenverfahren zu vereinfachen und so die Dauer einer Bestimmung abzukürzen. Im Vordergrund stehen hierbei die zum Teil bereits früher vielfach angewandten kolorimetrischen Methoden, die sich mit wenigen Ausnahmen auf die Bildung gefärbter Verbindungen des Molybdäns gründen. Die in der Literatur angeführten, älteren maßanalytischen Methoden sind ungenau oder so umständlich, daß ihnen die exakte gravimetrische Bestimmung vorzuziehen ist. Denigés<sup>1)</sup> beschrieb die erste, allerdings nur für geringe Mengen Phosphorsäure anwendbare, aber immerhin brauchbare, colorimetrische Bestimmungsmethode. Sie beruht darauf, daß die mit Hilfe von Aluminiumfolie reduzierte Phosphormolybdänsäure als „stabiles Molybdänblau“ durch Ausäthern von den anderen Reduktionsprodukten der Molybdänsäure, vom „instabilen Molybdänblau“, getrennt wird und so bestimmt werden kann. Zur Massenanalyse, namentlich bei größerem Gehalt an Phosphorsäure, wie er z. B. den Superphosphaten eigen ist, versagt das Verfahren, denn das „instabile Molybdänblau“ läßt keine oxydimetrische Bestimmung zu. Es mußte daher ein Reduktionsmittel gefunden werden, das einerseits nur auf den Phosphormolybdänsäurekomplex einwirkt, und dessen Überschuß andererseits leicht entfernt werden kann. Sonst ist es unmöglich, das an Molybdän gebundene  $\text{PO}_4$ -Ion durch Titration, z. B. mit einer gestellten Kaliumpermanganatlösung, rasch und exakt zu ermitteln. Unsere Versuche haben ergeben, daß die schweflige Säure unter gewissen Bedingungen, namentlich in statu nascendi, diesen Anforderungen genügt.

Versetzt man eine annähernd neutrale Lösung eines Phosphates zuerst mit Natriumsulfit und hierauf mit Ammonmolybdat, und säuert mit Schwefelsäure an, so tritt durch die sich entwickelnde schweflige Säure Reduktion und damit Blaufärbung der Lösung ein. Nach dem Verkochen des Überschusses an schwefliger Säure wird mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung bis zur Schwachrosa-Färbung titriert. Die Reaktionsgleichung für die Bildung der blauen Verbindung lautet:



Es entspricht daher 1 cm<sup>3</sup> 0,1-n-Permanganatlösung 0,003552 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die für die Bestimmung notwendigen Lösungen sind:

1. Eine 3%ige Ammonmolybdäatlösung nach Woy<sup>2)</sup>,
2. eine kaltgesättigte Natriumsulfitlösung mit etwa 160 g Natriumsulfit im Liter, 3. eine annähernd 2-n-Schwefelsäure, 4. eine 0,1- oder 0,01-n-Kaliumpermanganatlösung.

Die Herstellung der Lösungen 1, 2 und 3 geschieht nach folgender Vorschrift:

1. 120 g käufliches Ammonmolybdat (frei von Phosphor und Arsen)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  werden in destilliertem Wasser gelöst, und die Lösung wird auf 4 Liter verdünnt. Es entspricht 1 cm<sup>3</sup> dieser Lösung ungefähr 0,001 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 2. Chemisch reines Natriumsulfit, Original Kahlbaum oder Merck, wird für diese Bestimmung so oft durch Umkristallisieren gereinigt, bis es, wenn man es zu

einer Ammonmolybdatlösung hinzufügt, nach dem Ansäuern der Lösung und nach dem Verkochen der schwefligen Säure, keine Blaufärbung hervorruft. 160 g des so gereinigten Sulfites, werden in einem Liter kalten Wassers gelöst. 3. Etwa 200 g konzentrierte Schwefelsäure (frei von Eisen und Arsen!) werden mit Wasser auf 1 Liter verdünnt.

#### Ausführung der Analyse.

Beispiel 1. Von einer Lösung von Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , enthaltend 3,53 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Liter, wurden mit einer geeichten Pipette 5 cm<sup>3</sup> in einem 250 cm<sup>3</sup> fassenden Becherglas nacheinander mit 30 cm<sup>3</sup> gesättigter Natriumsulfitlösung (2), dann mit 40 cm<sup>3</sup> Ammonmolybdatlösung (1) und hierauf mit 62 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (3) versetzt. Dann haben wir langsam bis zum Kochen erhitzt und schließlich die überschüssige schweflige Säure verkocht. Die blau gewordene Lösung wurde mit Kaliumpermanganat, und zwar bei  $n_{10}$ -Lösung mit genau 5 cm<sup>3</sup> bei  $n_{100}$  mit 50 cm<sup>3</sup>, auf schwach rosa austitriert. Die Bestimmung der Phosphorsäure in diesen 5 cm<sup>3</sup> der Lösung ergab einen Gehalt von 0,01775 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Wichtig ist, daß für 0,01 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  mindestens 1,5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oder etwa 10 cm<sup>3</sup> der Lösung (2) zugegeben werden. Ein Überschuß ist nicht von Nachteil.

Beispiel 2. 20 g Superphosphat wurden in einem Stohmann-Schüttelkolben mit 1 l Wasser 30 min lang rotiert und dann abfiltriert. Wir verfahren, wie oben beschrieben, erhitzten langsam zum Kochen und erhielten so lange im Kochen, bis alle schweflige Säure vertrieben war. Der Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung schwankte bei einem Gehalt des Superphosphates von 18% löslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$ , zwischen 5 und 6 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$  oder 50–60 cm<sup>3</sup>  $n_{100}$ -Kaliumpermanganatlösung. Die Dauer einer Bestimmung beläuft sich samt dem Einwiegen, Schütteln und Filtrieren auf rund 50 min. Daraus ist ersichtlich, daß sich diese Methode ohne weiteres zu Serienanalysen eignet.

Im nachstehenden seien einige Beleganalysen von verschiedenen Superphosphaten angeführt:

Prozentgehalt wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Nach der Citrat- methode gravimetrisch	Oxydimetrisch	Gravimetrisch nach Molybdänmethode
16,84	16,65	—
17,67	17,40	—
17,83	17,75	—
15,31	15,27	—
17,73	17,75	—
18,28	18,28	—
16,68	16,69	—
17,48	17,75	17,71
16,46	16,54	16,53
17,26	17,14	—
16,68	16,67	—
16,17	16,33	16,28
15,31	15,27	—
17,80	17,75	—
15,47	15,37	—
17,93	17,93	—

#### Zusammenfassung:

Es wurde eine oxydimetrische Bestimmungsmethode des  $\text{PO}_4$ -Ions, unter Verwendung von schwefliger Säure in statu nascendi zur Reduktion der Phosphormolybdänsäure gefunden.

[A. 12.]

<sup>1)</sup> Chem. Zentrbl. I, 1928, 98.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 21, 442 u. 469 [1897].