

günstigt, also gerade die Maßnahme, die vorher als schädlich gekennzeichnet wurde, nötig. Das Beste aber wäre die Beseitigung der ausgeschiedenen Salze etwa durch Abgießen der überstehenden klaren Lösung.

Es sind nun Bestrebungen im Gange, einmal die Waschwirkung der gestreckten Seifen zu erhöhen, gar das Streckungsmittel Wasserglas ganz zu vermeiden und zu ersetzen, und vielleicht gleichzeitig damit auch eine Dispergierung der in hartem Wasser durch die Wirkung der Seife sich ausscheidenden Kalkseife herbeizuführen, in der Hoffnung, diese wenigstens zu einem Teil für den Waschprozeß zu gewinnen. Das erwähnte Ziel kann nur durch Zusatz bestimmter Stoffe zur Seife erreicht werden, die die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, also capillaraktiv sind, und daher auch eine bedeutende Emulgierfähigkeit besitzen. Ein abschließendes Urteil über die Wirkung dieser Stoffe kann und darf aber noch nicht gefällt werden.

Ein Reagens sei aber zum Schluß erwähnt, welches den Handelsnamen **Calgon**¹⁾ trägt und entweder primäres Natriumphosphat oder Natriummetaphosphat enthält²⁾. Dieses

¹⁾ Vgl. hierzu *Steiner*, diese Ztschr. 48, 406 [1935].

²⁾ Auch die Chemische Fabrik Budenheim bei Mainz stellt ein ähnliches Präparat her.

Präparat hat entsprechend seiner chemischen Zusammensetzung die Eigenschaft, durch lösliche Kalksalze nicht gefällt zu werden, da primäres Calciumphosphat löslich ist. Diese Stoffe haben die merkwürdige Eigenschaft, wenn sie mit Seife zugleich, wenn sie also der Seife zugesetzt waren, in hartes Wasser gelangen, dort die Ausscheidung von Kalkseife zu verhindern, also den Seifenverlust durch hartes Wasser zu vermeiden. Wenn sie auch aus einer Seifenlösung freie Fettsäure ausscheiden, lassen sie sich doch ohne Schaden den festen Seifen beimengen, ohne diese Reaktion zu geben. Wenn sich die Anwendung dieser Stoffe allgemein einführen sollte, so wäre man nicht mehr auf die vorherige Enthärtung des Waschwassers angewiesen. Vorläufig scheint noch der hohe Preis dieser allgemeinen Anwendung hindernd im Wege zu stehen.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß Zusatz von Wasserglas zur Seife in der Höhe, wie er heute gemacht wird, der Wäsche nicht schädlich zu sein scheint, doch ist das letzte Wort in dieser Beziehung noch nicht gesprochen. Die Bestrebungen, an Stelle des Wasserglases andere Zusatzmittel zu verwenden, die keine schädigende Wirkung haben, sondern sogar den Waschprozeß fördern, sind zu begrüßen und zu unterstützen. [A. 129.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die Anwendbarkeit konduktometrischer Verfahren

mit visueller Beobachtung bei Untersuchungen in Lösungen mit viel indifferentem Fremdelektrolyt:

Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in perchlorsauren Lösung als Wismutphosphat.

Von DR. J. HARMS und PROF. DR. G. JANDER

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

(Eingeg. 21. November 1935.)

I. Vorbemerkungen.

In den älteren Abhandlungen und Monographien über Leitfähigkeitstitrationsen findet sich oft der Hinweis, daß die Gegenwart größerer Mengen von Fremdelektrolyt, besonders von starken Säuren und Basen, bei konduktometrischen Titrationsen zu vermeiden sei, da sonst die Leitfähigkeitsänderung während der Titration im Verhältnis zur Gesamtleitfähigkeit zu gering für eine ausreichend genaue Messung werde. Wie jedoch die größere Empfindlichkeit der modernen Meßverfahren¹⁾ einerseits die Ausführung von Mikrobestimmungen²⁾ ermöglicht hat, so bietet auch die Gegenwart von viel indifferentem Fremdelektrolyt³⁾ jetzt keine Schwierigkeiten mehr. Dadurch eröffnen sich für die Konduktometrie zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten, wie u. a. das im folgenden beschriebene Beispiel der Titration des Phosphations zeigt⁴⁾.

Die Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes von Phosphaten gründet sich fast ausschließlich auf die Fällung entweder als Magnesiumammoniumphosphat oder als Ammoniumphosphormolybdat. Diese Methoden sind aber ziemlich zeitraubend und die davon abgeleiteten maßanalytischen Verfahren meist nicht sehr genau. Außerdem stören einige in technischen Produkten zusammen mit der Phosphorsäure häufig vorkommende Basen und Säuren bei den Analysenmethoden, so daß oft eine Trennung von diesen

Stoffen der Bestimmung der Phosphorsäure vorauszugehen hat. Eine schnell und einfach auch in Gegenwart der Begleitstoffe auszuführende Titrationsmethode für das Phosphation dürfte daher von allgemeinem Interesse sein⁵⁾.

II. Die Grundlage des Verfahrens.

Das Wismutphosphat BiPO_4 ist im Gegensatz zu fast allen anderen Metallphosphaten auch in Mineralsaurer Lösung schwer löslich. Die Titration der Phosphorsäure sollte daher ohne vorherige Abtrennung der Begleitstoffe, also in Gegenwart der meisten Metalle, vorgenommen werden können. Die wenigen Basen, die ebenfalls in Mineralsaurer Lösung schwer lösliche Phosphate bilden, wie z. B. Zinn,

⁵⁾ Der Bestimmung der Phosphorsäure als Wismutphosphat gingen Versuche voraus, die Fällung des Bleiphosphats als Grundlage für ein konduktometrisches Titrationsverfahren zu verwenden. Es ergab sich dabei, daß die Titration von reinen Natriumphosphatlösungen in siedender, schwach essigsaurer Lösung mittels Bleiacetatlösung leicht und schnell durchzuführen ist. Zwischen vorgelegter Phosphatmenge und dem Reagensverbrauch herrschte Proportionalität. Dabei ist aber bemerkenswert, daß das aus der Titration für den Niederschlag ermittelte molekulare Verhältnis von Blei zu Phosphorsäure nicht 3:2 ist — entsprechend der Verbindung $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ —, sondern den Wert 5:3 zeigt. Eine Analyse des Niederschlags selbst ergab ebenfalls die gleiche Verhältniszahl. Da im Niederschlag außerdem Essigsäure deutlich nachzuweisen ist, ist anzunehmen, daß unter den Bedingungen der Leitfähigkeitstiteration in siedender Lösung eine dem Pyromorphit entsprechende Verbindung von der Zusammensetzung $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ausfällt. Bei der Titration bei Zimmertemperatur jedoch bildet sich das normale Bleiphosphat $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, die Leitfähigkeit stellt sich jedoch unter diesen Bedingungen etwas weniger schnell ein. Die Bestimmung des Phosphats mit Bleiacetat verliert jedoch dadurch sehr an Wert, daß viele Metalle und ebenfalls Kieselsäure und Schwefelsäure bei der Titration stören, da sie in schwach essigsaurer Lösung mitgefällt werden, daß aber in stärker saurer Lösung das Bleiphosphat löslich ist. Diese Schwierigkeiten sind bei der Bestimmung als Wismutphosphat weitgehend beseitigt.

¹⁾ G. Jander u. O. Pfundt, Leitfähigkeitstitrationsen und Leitfähigkeitsmessungen; visuelle und akustische Methoden. II. Aufl., Stuttgart 1934 (Bd. 26 der Sammlung „Die chemische Analyse“).

²⁾ G. Jander u. J. Harms, diese Ztschr. 48, 267 [1935].

³⁾ G. Jander u. A. Ebert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 790 [1935].

⁴⁾ Hierüber wurde bereits kurz in einer Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft berichtet, vgl. diese Ztschr. 48, 267, Anm. 3 [1935].

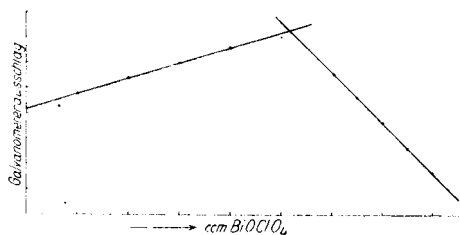


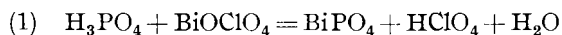
Abb. 1.

Zirkon, Thor, Titan, Hafnium, kommen in den Auflösungen der üblicherweise zu untersuchenden Phosphate selten vor. Von den Anionen bildet nur das der Arsensäure ein in mineralaurer Lösung etwa ebenso schwerlösliches Salz mit dem Wismut wie das Phosphation. Das Arsen ist daher — wie auch bei den anderen Phosphorsäurebestimmungsmethoden — vor der Titration zu entfernen.

Wismutsalze in wäßrigen Lösungen hydrolysieren zu schwer löslichen basischen Salzen und sind nur in Gegenwart von verhältnismäßig viel überschüssiger freier Säure beständig. Der Gehalt an freier Säure macht jedoch solche Lösungen als Reagenzien für konduktometrische Titrations un verwendbar, da der durch die freie Säure des Reagens bewirkte starke Leitfähigkeitsanstieg den Ablauf der wesentlichen Reaktion nicht erkennen läßt. Als ein in Wasser ohne Zusatz überschüssiger Säure leicht und klar lösliches Wismut Salz erwies sich jedoch das Bismutylperchlorat (BiOClO_4), das von *Fichter* und *Jenny*⁶⁾ beschrieben worden ist. Es erschien uns daher für konduktometrische Titrations sehr geeignet.

Das Ansäuern der vorgelegten Phosphatlösungen erfolgte mit Perchlorsäure, da Salzsäure die Fällung des Wismutphosphates infolge Bildung komplexer Wismutchlorosäuren⁷⁾ verhindert und auch Schwefelsäure und Salpetersäure merklich unter Komplexsalzbildung mit dem Wismut reagieren. Perchlorsäure hingegen zeigt hier wie in vielen anderen Fällen selbst bei sehr großem Überschuß keine merkliche Neigung zu derartigen Reaktionen.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve bei der Titration phosphorsäurehaltiger Lösungen mit Bismutylperchlorat wird im wesentlichen durch eine Änderung der $[\text{H}^+]$ während der Titration bedingt und ist stark von der Acidität der vorgelegten Lösung abhängig. In einer an Überchlorsäure etwa $\frac{n}{2}$ Lösung — wie sie etwa bei der Ausführung der Titrations vorhanden war — liegen zum größten Teil undissoziierte Phosphorsäure bzw. Anionen von der Art $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ vor, so daß sich also während der Titration etwa folgende Reaktionen abspielen werden:



Bei der Fällung tritt also an die Stelle der nicht dissoziierten Phosphorsäure bzw. ihrer Anionen $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ das Anion der Perchlorsäure $(\text{ClO}_4)^-$ (Gleichung 1), wodurch ein schwacher Anstieg der Leitfähigkeit verursacht wird. Das im Überschuß hinzugesetzte Bismutylperchlorat setzt sich je nach der Acidität der Lösung mit der Überchlorsäure der Vorlageflüssigkeit gegebenenfalls zu weniger basischen Salzen um (Gleichung 2), wodurch ein Verbrauch an Wasserstoffionen und somit ein starkes Sinken der Leitfähigkeit eintritt. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen weist die Titrationskurve einen schwach ansteigenden und

einen steiler abfallenden Ast auf, wie die Abb. 1 zeigt, in der ein Proportionales der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Reagenszusatz aufgetragen ist. In essigsaurer Lösung ist der Verlauf ein anderer: Nach einem schwachen Ansteigen der Leitfähigkeit während der Fällung erfolgt ein steilerer Anstieg durch den Überschuß des Bismutylperchlorats. In essigsaurer Lösung tritt offenbar keine wesentliche Umsetzung des Bismutylperchlorats mit der Säure ein.

III. Die Bereitung der Lösungen.

Die Darstellung des Bismutylperchlorats^{7a)} geschieht nach *Fichter* und *Jenny*⁶⁾, indem Wismutoxyd in kleinen Portionen in heiße, etwa 40—60%ige Überchlorsäure eingetragen wird, bis das Verhältnis von Wismut zu Perchlorsäure etwa 1:3 bis 1:2 ist. Aus der filtrierten, sehr konzentrierten Lösung scheidet sich das Bismutylperchlorat im Exsiccator in schönen großen Kristallen aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Kristalle wurden abfiltriert und durch Zentrifugieren von den Resten der anhaftenden Mutterlauge befreit. Die Analyse des Salzes, bei der das Wismut als Phosphat und das Perchlorat mit Nitron gravimetrisch bestimmt wurde, ergab ein Verhältnis von Wismut zum Perchlorsäurerest gleich 1:1. Durch Lösen des Salzes in Wasser wurde eine an Wismut etwa $\frac{m}{2}$ Lösung hergestellt, und der genaue Titer durch gravimetrische Bestimmung des Wismuts als Phosphat und als Oxyd ermittelt.

Als Phosphatlösung wurde eine etwa $\frac{m}{20}$ Lösung von sekundärem Natriumphosphat verwendet, deren genauer Gehalt durch Bestimmung als Magnesiumammoniumphosphat ermittelt worden war.

IV. Die Apparatur.

Für die Leitfähigkeitstitrations benutzten wir die Apparaturen⁸⁾ und Methoden mit visueller Beobachtung, wie sie bereits früher mehrfach^{1) 9)} beschrieben worden sind. Das diesen Methoden Gemeinsame besteht in dem Ersatz des Telefons bei der bekannten *Wheatstoneschen* Brückenschaltung durch ein Zeigerinstrument, an dem direkt Proportionale der Änderung der Leitfähigkeit während der Titration abgelesen werden können. Das bei der Telefonmethode nach jedem Reagenszusatz erforderliche Aufsuchen des Tonminimums wird also vermieden. Als Meßinstrument dient entweder ein Drehspulgalvanometer unter Verwendung eines Gleichrichters oder auch ein empfindliches Wechselstromgalvanometer. Die hier beschriebenen Versuche wurden vornehmlich mit einer Apparatur⁶⁾ mit Wechselstromgalvanometer ausgeführt.

Da bei den Titrations in perchlorsauren Lösung im Leitfähigkeitsgefäß extrem gut leitende Lösungen vorliegen, wurden die Widerstände der einzelnen Zweige der Brückenschaltung diesen Verhältnissen angepaßt, also nicht zu hoch gewählt. Der Vergleichswiderstand betrug etwa 20 Ω , die Meßbrücke hatte einen Widerstand von 15—20 Ω , und der innere Widerstand des Wechselstromgalvanometers war 24 Ω . Die Wechselstromquelle lag zwischen Leitfähigkeitsgefäß und Vergleichswiderstand einerseits und dem Brückenschleifkontakt andererseits, das Galvanometer zwischen den Enden des Brückendrahtes. Außerdem wurde die Spannung an den Enden der Brückenschaltung so gering wie möglich gewählt, um Störungen durch Stromwärme im Elektrolyten, durch Polarisationserscheinungen und durch übermäßige Belastung der Apparatur zu vermeiden. Bei der von uns benutzten Apparatur waren 1—2 V erforderlich, um genügende Ausschlagsänderungen des Galvanometers zu erzielen.

Die Leitfähigkeit der überchlorsauren Lösung des Phosphats ist so groß, daß bei Verwendung der üblichen Form der Leitfähigkeitsgefäße mit seitlich angeordneten Elektroden¹⁰⁾

^{7a)} Bismutylperchlorat ist von der Firma Schering-Kahlbaum A.-G. Berlin, zu beziehen.

⁸⁾ Die hier beschriebenen Apparaturen haben wir von der Firma Gebr. Ruhstrat A.-G., Göttingen, bezogen, die auch die übrigen Zubehöriteile liefert.

⁹⁾ G. Jander u. Mitarbeiter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 206 [1929]; Chem. Fabrik **2**, 184 [1929]; diese Ztschr. **45**, 701 [1932]; Chem. Fabrik **5**, 9, 19 [1932].

¹⁰⁾ G. Jander u. O. Pfundt, l. c.

⁶⁾ F. Fichter u. E. Jenny, Helv. chim. Acta **6**, 229 [1923]; vgl. auch eine demnächst in der Z. anorg. allg. Chem. erscheinende Arbeit von M. Prytz u. P. Nagel „Über die Hydrolyse und die Eigenschaften der Wismutperchlorate“.

⁷⁾ Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, 8. Aufl. (1927), System-Nr. 19 (Wismut), S. 136ff.; vgl. auch Z. anorg. allg. Chem. **219**, 238 [1934].

der Widerstand des Gefäßes nur etwa 5 Ω beträgt. Dadurch treten bei der Durchführung der Titrationen leicht Störungen durch Polarisation ein, die nur durch sorgfältigste Platinierung der Elektroden zu verhindern sind. Um zwischen den Elektroden des Gefäßes einen größeren Widerstand zu erhalten, ohne dabei den schnellen Ausgleich der Konzentration während der Titration zu behindern, wurde für diese besonders gut leitenden Lösungen die Form des Leitfähigkeitsgefäßes verwendet, die in Abb. 2 abgebildet ist.

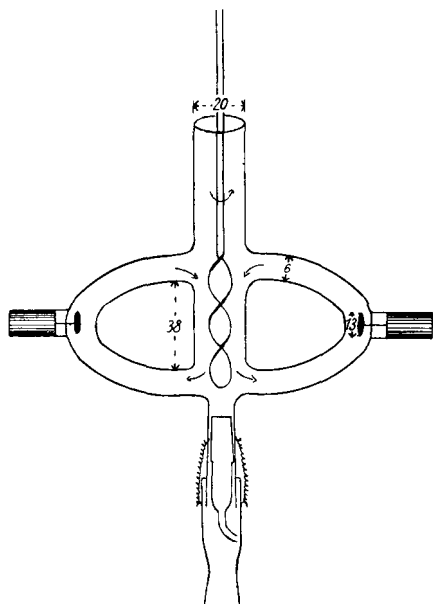


Abb. 2.

Die Elektroden sind dabei in seitlich angebrachten Henkeln eingeschmolzen. Ihr Abstand kann auf diese Weise beliebig vergrößert werden, ohne daß das Volumen der Flüssigkeit unerwünscht groß wird. Der Widerstand des Gefäßes, der außer vom Abstand der Elektroden besonders von der Weite der angesetzten Rohre abhängt, kann dadurch weitgehend den verschiedensten Verhältnissen angepaßt werden. Der Konzentrationsausgleich nach dem jeweiligen Reagenszusatz wird durch einen spiralförmigen Rührer, dessen Anordnung aus der Abbildung ersichtlich ist, momentan bewirkt, indem er die Lösung in lebhaftes Zirkulation versetzt. Zum Ablassen der titrierten Lösung hat das Gefäß unten einen eingeschliffenen Stöpsel. Ein solches Gefäß, dessen Längenverhältnisse zueinander aus der Abb. 2 ersichtlich sind, hatte ein Fassungsvermögen von ungefähr 40 cm³ und bei den meisten der hier beschriebenen, in etwa $n/2$ perchlorsauren Lösung durchgeführten Titrationen noch einen Widerstand von etwa 100 Ω , so daß in allen Fällen eine bequeme Messung möglich war.

V. Die Durchführung der Titrationen.

Für die Titrationen wurden Mengen von 5–30 cm³ der etwa $m/20$ Natriumphosphatlösung in das Leitfähigkeitsgefäß eingemessen, mit 5–10 cm³ 2 n-Überchlorsäure angesäuert und mit Wasser auf etwa 40 cm³ verdünnt. Aus einer 5 cm³ fassenden, in Hundertstel cm³ unterteilten Bürette mit Vorratsgefäß wurde sodann die Bismutylperchloratlösung anteilmäßig zugelassen, wobei die zu einer Capillare ausgezogene Spitze der Bürette in die zirkulierende Lösung eintauchte. $1/2$ –1 min nach jedem Reagenszusatz war der Ausschlag des Galvanometers konstant und wurde abgelesen. Die so erhaltenen Werte wurden in der üblichen Weise in Abhängigkeit von der zugesetzten Reagensmenge graphisch aufgetragen. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich als Schnittpunkt der durch die Meßpunkte gelegten beiden Geraden. Es genügt, je eine Reihe von Ablesungen vor und nach dem Äquivalenzpunkt vorzunehmen, wobei die Punkte nach dem Äquivalenzpunkt nicht in zu weiten Abständen

zu nehmen sind, um einen unnötig großen Überschuß an Bismutylperchlorat und dadurch verursachtes Abbiegen der Meßpunkte von der Geraden infolge Einsetzens von Nebenreaktionen zu vermeiden. Das sich an den Glaswandungen und teilweise auch an den Elektroden während einer Titration absetzende Wismutphosphat braucht vor Beginn der nächsten nicht entfernt zu werden. Es stört die Bestimmung nicht. Die platinieren¹⁾ 11) Elektroden dürfen aber nie trocken an der Luft stehen.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einer Serie von Titrationen, die auf die oben beschriebene Art durchgeführt wurden, zusammengestellt. Der Reagensverbrauch ist der vorgelegten Menge Phosphat proportional und die gefundenen Werte stimmen sowohl untereinander als auch mit den aus der gravimetrischen Bestimmung ermittelten überein.

Tabelle 1.

Vorgelegte 0,0482 m- Na ₂ HPO ₄ -Lsg. in cm ³	Verbrauch an 0,433 m- BiOClO ₄ -Lsg. in cm ³	Mittelwert	Aus der gravime- trischen Be- stimmung be- rechnete cm ³
5	0,56; 0,56	0,56	0,557
10	1,115; 1,11; 1,12	1,115	1,114
20	2,22; 2,23; 2,23	2,227	2,228
30	3,34; 3,35	3,345	3,342

Um die Verwendbarkeit der Methode bei praktischen Untersuchungen zu ermitteln, wurden nun Mischungen von Natriumphosphat mit wechselnden Zusätzen titriert. In Tabelle 2 ist eine Reihe von Titrationen zusammengestellt, die bei Gegenwart von verschiedenen Kationen und Anionen in meistens etwa dem Phosphat äquimolaren Mengen erhalten wurden. Um zunächst den Einfluß der Anionen auszuschalten, wurden die Metalle als Perchlorate, dargestellt durch Auflösen der Oxyde in etwa der berechneten Menge Perchlorsäure, zugesetzt. Es zeigte sich, daß von den untersuchten Metallen nur das Silber und besonders das Blei die Bestimmung insofern stören, da sie offenbar zum Teil als Phosphate mitgefällt werden. Dadurch wird bei der Titration zu wenig Phosphat gefunden. Wie jedoch aus Tabelle 2 hervorgeht, beeinflußt die Gegen-

Tabelle 2.

Es wurden je 10 cm³ einer 0,0501 m-Lösung von Natriumphosphat vorgelegt. Aus der gravimetrischen Bestimmung errechnet sich hierfür ein Verbrauch von 1,046 cm³ Bismutylperchlorat.

Zusätze: Je 10 cm ³ einer $m/20$ Lsg. von	Verbrauch an 0,479 m- BiOClO ₄ - Lsg. in cm ³	Zusätze	Verbrauch an 0,479 m- BiOClO ₄ - Lsg. in cm ³
Mg ⁺⁺	1,045	10 cm ³ $m/20$ Fe ⁺⁺	1,045
Ca ⁺⁺	1,045; 1,05	20 cm ³ $m/20$ Fe ⁺⁺	1,05
Cu ⁺⁺	1,04	6 cm ³ $m/20$ Fe ⁺⁺⁺	1,05
Zn ⁺⁺	1,04; 1,048	10 cm ³ $m/20$ Fe ⁺⁺⁺	1,10
Ni ⁺⁺	1,04	10 cm ³ $m/20$ Pb ⁺⁺	0,935
Mn ⁺⁺	1,045	2 cm ³ $m/20$ Pb ⁺⁺	0,97
Al ⁺⁺⁺	1,05	1 cm ³ $m/20$ Pb ⁺⁺	0,98
Ag ⁺	1,00; 1,02	5 cm ³ 2 n-HClO ₄	1,045
Cl ⁻	1,04	10 cm ³ 2 n-HClO ₄	1,045
NO ₃ ⁻	1,05	20 cm ³ 2 n-HClO ₄	1,05
SiO ₃ ⁻⁻	1,05		

wart von Magnesium-, Calcium-, Kupfer-, Zink-, Nickel-, Ferro-, Mangan-, Aluminiumion und in geringerer Menge auch die von Ferriion die Bestimmung in keiner Weise. Die Gegenwart von Ferriion in einer Konzentration, die etwa der Hälfte des Phosphats entspricht, verhindert nur

¹¹⁾ Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 5. Aufl. 1931, S. 619; F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik 16. Aufl., 1930, S. 30 u. 545.

zu Beginn der Titration die Fällung des Wismutphosphats, offenbar infolge der Bildung von stark komplexen Ferriphosphorsäuren. Das Ergebnis der Titration wird jedoch dadurch nicht beeinflusst. Man beginnt mit den Ablesungen nach dem ersten Ausfallen des Niederschlages. Größere Mengen von Ferrisalzen müssen reduziert werden. Das geschieht sehr einfach durch ein Stückchen Zink, das der perchlorsauren Lösung zugesetzt wird.

Wie bereits erwähnt wurde, dürfen große Mengen an Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bei der Titration nicht zugegen sein. Aus der Tabelle 2 ergibt sich jedoch, daß die Titration noch ohne Schwierigkeiten durchzuführen ist, wenn Chloride und Nitrate in Mengen vorliegen, die etwa dem Phosphat äquimolar sind. Im Gegensatz zu den meisten Phosphatbestimmungsmethoden kann die Titration als Wismutphosphat auch in Gegenwart von Kieselsäure¹²⁾ ohne Schwierigkeit durchgeführt werden, sie beeinflusst das Ergebnis nicht.

Tabelle 2 enthält außerdem Titrationen von reinen Natriumphosphatlösungen, die mit wechselnden Mengen Überchlorsäure angesäuert wurden. Es ergibt sich daraus, daß selbst in einer an Überchlorsäure 1 n-Lösung die Titration noch richtige Werte liefert.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse von Titrationen zusammengestellt, die mit Auflösungen von verschiedenen, Phosphor enthaltenden technischen Produkten vorgenommen wurden. Die Düngemittel wurden mit 70%iger Perchlorsäure bzw. mit einer Mischung von 25 cm³ 70%iger Perchlorsäure¹³⁾ und 10 cm³ konzentrierter Salpetersäure aufgeschlossen, indem sie auf dem Luftbad erhitzt wurden, bis starke Dämpfe von Perchlorsäure entwichen. Die Phosphorkupferlegierung wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und mit Perchlorsäure abgeraucht. Von dem Reinigungsmittel „Imi“ der Firma Henkel & Cie. wurde eine wäßrige Lösung her-

löslichen erforderlich gewesen wäre, aliquote Mengen in das Leitfähigkeitsgefäß einpipettiert. Bei dem Mischdünger wurde das darin in großer Menge enthaltene Sulfat vor der Titration als Bariumsulfat gefällt.

In den Auflösungen der beiden Thomasmehlproben ließ sich die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure mit derselben Leichtigkeit durchführen. Das darin enthaltene Ferrisalz bewirkte lediglich, daß die Fällung des Wismutphosphates erst nach einem gewissen Reagenszusatz begann. Die gute Übereinstimmung der Phosphorwerte aus dem Verbrauch an Bismutylperchloratlösung untereinander ist aus Tabelle 3 ersichtlich. Die Übereinstimmung mit den auf gravimetrischem Wege ermittelten Phosphorsäurewerten war gut; für die Phosphorkupferlegierung z. B. wurden gravimetrisch 15,40% Phosphor gefunden.

Bei der Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehl wird die Fällung des Wismutphosphats durch die Citronensäure verhindert, die daher vor der Titration entfernt werden muß. Citronensäure kann prinzipiell nach einer Oxydation als Aceton abdestilliert, als Pentabromaceton gefällt oder durch Titrieren mit Kaliumpermanganat vollständig oxydiert werden. Für den vorliegenden Zweck hat es sich als günstig erwiesen, die zu titrierende Menge mit Perchlorsäure abzurauchen, wodurch die Citronensäure zerstört wird.

Um eine leichte und sichere Handhabung der konduktometrischen Titration zu gewährleisten, sei auf folgende, bei der Durchführung der Titrationen zu beachtende Tatsachen hingewiesen.

1. Polarisationserscheinungen können, wie bereits erwähnt, an gut leitenden Lösungen bei Verwendung von niederfrequentem Wechselstrom auftreten und äußern sich in einer Inkonzanz der Leitfähigkeit und im Abweichen der Meßpunkte von der Geraden. Sie lassen sich aber leicht vermeiden durch sorgfältiges Platinieren¹¹⁾ der Elektroden, geringe Stromdichte und geeignete Wahl der Brückenwiderstände und eines Leitfähigkeitsgefäßes mit hoher Widerstandskapazität.

2. Temperaturschwankungen beeinflussen bekanntlich die Leitfähigkeit. Infolge der kurzen Dauer der Titration ist es jedoch nur nötig, das Leitfähigkeitsgefäß gegen direkten Luftzug und Wärmestrahlung zu schützen und Lösungen zu benutzen, die genau die Temperatur des Raumes haben.

3. Allzu große Verdünnung der Titrierflüssigkeit durch den Reagenszusatz beeinflusst den Kurvenverlauf ungünstig. Man titriert daher aus einer Mikrobürette mit einer entsprechend konzentrierten Bismutylperchloratlösung.

4. Der Zeichenmaßstab, in dem der Galvanometerausschlag und der Reagenszusatz aufgetragen werden, ist der Genauigkeit der zugrunde liegenden Messungen anzupassen. Auf der Reagensachse ist unter den hier beschriebenen Verhältnissen ein Maßstab von 10 cm für 1 cm³ Reagens gerechtfertigt.

VI. Zusammenfassung.

Es wird eine konduktometrische Titration der Phosphorsäure in perchlorsauren Lösung mit Bismutylperchlorat beschrieben. Das Verfahren ermöglicht eine Bestimmung der Phosphorsäure in Gegenwart der meisten Kationen und Anionen. Es wird die Titration neben Magnesium, Calcium, Kupfer, Zink, Nickel, Ferroeisen, Mangan, Aluminium und nicht zu großen Mengen Ferrieisen, Nitrat, Chlorid und Kieselsäure sowie in einer Reihe von Düngemitteln und phosphorhaltigen Produkten durchgeführt. Die Bestimmung eines in Lösung vorliegenden Phosphats dauert 10–15 min.

[A. 2.]

Tabelle 3.

In Lösung gebracht war	Von der Auflösung wurden vorgelegt cm ³	Verbrauch an BiOClO ₄ -Lsg. in cm ³	Daraus berechneter Gehalt der vorgelegten Substanz
Thomasmehl	10	1,135	18,80% P ₂ O ₅
Thomasmehl	20	2,28	18,80% P ₂ O ₅
Thomasschlacke	10	0,950	15,70% P ₂ O ₅
Thomasschlacke	20	1,90	15,70% P ₂ O ₅
Thomasschlacke	20	1,88	15,53% P ₂ O ₅
Thomasmehl gelöst in 2%iger Citronensäure	10	1,05	18,20% P ₂ O ₅
Thomasmehl gelöst in 2%iger Citronensäure	20	2,115	18,31% P ₂ O ₅
Fluorapatit	10	1,08	24,53% P ₂ O ₅
Fluorapatit	20	2,12	24,07% P ₂ O ₅
Mischdünger	10	0,615	5,22% P ₂ O ₅
Mischdünger	20	1,22	5,18% P ₂ O ₅
Mischdünger	30	1,78	5,04% P ₂ O ₅
Phosphorkupfer	5	1,035	15,30% P
Phosphorkupfer	5	1,05	15,52% P
Phosphorkupfer	10	2,08	15,38% P
Phosphorkupfer	10	2,07	15,30% P
„Imi“	10	0,69	11,56% P ₂ O ₅
„Imi“	20	1,38	11,56% P ₂ O ₅

gestellt. Die Lösungen wurden alle auf 100 cm³ aufgefüllt. Hiervon wurden, ohne daß stets ein Abfiltrieren vom Un-

¹²⁾ Vgl. hierzu die Erörterungen über das Verhalten der Kieselsäure von G. Jander u. W. Heukeshoven, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 361 [1931].

¹³⁾ Wie Versuche ergaben, kann an Stelle der analysenreinen Perchlorsäure hierfür, wie auch für alle anderen Operationen, die billigere „technische“ Perchlorsäure — z. B. handelsübliche 60%ige Säure — benutzt werden.