

Notizen über die Titration der Phosphorsäure und Borsäure.

Von

WILHELM BILTZ und E. MARCUS.

Die Titration der Phosphorsäure in Anwesenheit von Calciumsalzen ist bei ihrer Bedeutung in der Düngemittelanalyse häufig geprüft worden. Ob Magnesiumsalze hierbei gleich reagieren, ist unseres Wissens noch nicht zum Gegenstande besonderer Untersuchung gemacht worden, wenngleich ein ausdrücklicher Unterschied im Verhalten beider auch in der neuesten Literatur nicht angemerkt wird.¹ Was die gemeinsame Titration von Phosphorsäure und Borsäure betrifft, so äußert sich CLASSEN in seiner „Maßanalyse“ ohne nähere Angaben beizufügen dahin, daß die Titration der Borsäure durch jene „gestört“ werde.² Die in der vorstehenden Mitteilung beschriebene Analyse des Lüneburgits, der Phosphorsäure, Borsäure und Magnesium nebeneinander enthält, gab uns Veranlassung, den angedeuteten analytischen Fragen in einigen Versuchen näherzutreten.

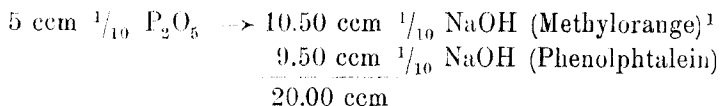
Als Stammlösung diente eine $\frac{1}{10}$ -molekularnormale P_2O_5 -Lösung, von der also 10 ccm bei Verwendung von Phenolphthalein³ als Indikator 40 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH entsprechen. Ferner eine für B_2O_3 $\frac{1}{10}$ -molekularnormale Lösung (10 ccm = 20 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH bei Verwendung von Phenolphthalein und Mannit) und gewichtsanalytisch kontrollierte, zehntelmolekularnormale Magnesiumchlorid- und Calciumchloridlösungen. Die Ausscheidung von Niederschlägen in den Neutralpunkten beeinträchtigte in bekannter Weise die Genauigkeit der Einstellung, weswegen in diesen Fällen die Ansprüche nicht allzu hoch sein dürfen.

Daß freie Phosphorsäure mit Methylorange einbasisch, mit Phenolphthalein zweibasisch titriert wird, ist eine sehr geläufig gewordene Tatsache. Bei unseren Versuchen erwies sich indessen der Laugenverbrauch bei der ersten Staffel der Absättigung stets ein wenig größer als bei der zweiten.

¹ A. CLASSEN, Maßanalyse, 1912, S. 225.

² A. CLASSEN, Maßanalyse, 1912, S. 247.

³ 1 : 200 Teilen 50 %igen Alkohols; je 4—5 Tropfen.



Ganz ebenso gestaltete sich das Verhältnis bei Gegenwart von Metallchloriden, worüber weiter unten reichliches Material beigebracht ist.

Phosphorsäure-Borsäuregemische lassen sich so titrieren, daß man zunächst mit Methylorange, dann mit Phenolphthalein und zuletzt mit Phenolphthalein und Mannit bei der Neutralisierung arbeitet.

Tabelle 1.

Angewandt $\frac{1}{10}$ P ₂ O ₅	5 ccm	5 ccm	10 ccm
„ $\frac{1}{10}$ B ₂ O ₃	5 „	10 „	5 „
Gefunden $\frac{1}{10}$ NaOH (Methylorange)	10.50	10.50	20.50
„ $\frac{1}{10}$ NaOH (Phenolphthalein)	10.30	11.00	20.00
„ $\frac{1}{10}$ NaOH (Phenolphthalein + Mannit)	9.30	18.60	9.40
	30.10	40.10	50 20

Man verbraucht auch hier für das erste Wasserstoffäquivalent der Phosphorsäure mehr als die berechnete Menge Lauge; für das zweite Äquivalent verschwindet indessen nicht der entsprechend niedrigere Betrag, sondern mehr, weil auch bei Abwesenheit von Mannit die freie Borsäure zu einem, wenn auch geringen Teile neutralisiert wird. Der für die Titration mit Mannit übrig bleibende Teil weicht demzufolge mehr oder minder stark nach unten von dem theoretischen Werte ab. Die Summe aller Beträge deckt sich indessen innerhalb kleiner Fehler mit dem berechneten.

Der Einfluß von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid wurde einmal bei der Titration der beiden Säuren für sich und dann bei der Titration der Gemische untersucht.

Tabelle 2.

Mole B ₂ O ₃ : MgCl ₂ od. CaCl ₂	B ₂ O ₃ ccm	MgCl ₂ od. CaCl ₂ ccm	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH gefunden	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH berechnet
1 : 1	5	5	10.0	10.0
1 : 2	5	10	10.0	10.0
1 : 3	5	15	10.0	10.0
1 : 4	5	20	10.0	10.0
1 : 6	5	30	10.0	10.0

¹ 1 : 1000 Wasser; je 1—2 Tropfen.

I. Die Titration der Borsäure mit Natronlauge bei Anwesenheit von Mannit und Phenolphthalein wird selbst durch sehr stark gesteigerte Überschüsse der beiden Chloride nicht beeinflusst (vgl. Tabelle 2). Die Lösungen blieben völlig klar und die Borsäure titriert sich ohne merkliche Fehler einbasisch.

Tabelle 3.

Mole P_2O_5 : $MgCl_2$	P_2O_5 ccm	$MgCl_2$ ccm	NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenol- phthalein)	NaOH Gesamt- verbr.	NaOH berechnet	MgCl ₂ nachträglich zugesetzt			NaOH Gesamt- verbr.
							NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenol- phthalein)	NaOH n. $MgCl_2$ Zusatz	
1 : 1	5	5	10.5	10.05	20.55	20.0	10.5	9.5	0.7	20.7
1 : 2	5	10	10.5	10.1	20.6	20.0	10.5	9.5	0.65	20.65
1 : 3	5	15	10.45	10.0	20.45	20.0	10.5	9.5	0.65	20.65
1 : 4	5	20	10.5	9.95	20.45	20.0	10.5	9.5	0.7	20.7
1 : 10	5	50	10.5	10.4	20.9	20.0	10.5	9.5	1.1	21.1

II. Gegenüber der Phosphorsäure verhält sich Calciumchlorid und Magnesiumchlorid verschieden. In Tabelle 3, Spalte 4 u. 5, sind zuerst die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ NaOH angegeben, die bei wachsenden Mengen von Magnesiumchlorid unter Verwendung von Methylorange als Indikator verbraucht wurden; daneben die mit Phenolphthalein erhaltenen. Die ersten liegen ebenso, wie die von Tabelle 1 etwas über den berechneten Werten; bei der Titration blieb die Lösung jedesmal klar. Die zweiten Werte sind niedriger; aber die Summen beider sind durchweg, wenn auch nur wenig größer, als die Rechnung verlangt. Ähnlich verlief der Versuch, als zu völlig neutralisierter Phosphorsäure nachträglich Magnesiumchlorid zugefügt wurde (Tabelle 3, Spalte 8—11): die Rotfärbung verschwand; es bedurfte einiger Zehntelkubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH, um sie wieder herzustellen. Die Phosphorsäure titriert sich hier also im großen Ganzen auch zweibasisch unter Bildung von löslichem $MgHPO_4$. Eine kleine Menge reagiert aber dreibasisch, worauf der Mehrverbrauch an Lauge deutet, und wie ferner die Trübung anzeigt, die stets zum Schlusse der Neutralisation auftrat. Der Grad der Abweichung ist nur wenig von der Menge des anwesenden Magnesiumchlorids abhängig, wohl aber von der Zeit, während der die Mischung in der Nähe des Neutralpunktes verbleibt. So sind die Summenwerte von Spalte 11 durchweg etwas höher, als die von Spalte 6, und, als man Proben der trüben, neutralisierten Mischungen 1 Stunde unter Luftabschluß sich selbst überließ, waren sie ent-

färbt und deutlich sauer. Es vollzieht sich also langsam die Reaktion:



Daß der Niederschlag tertiäres Magnesiumphosphat ist, erwies die Gewichtsanalyse einer abgesaugten, aber nicht gewaschenen Probe. Ein aliquoter Teil davon ergab 0.1300 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für MgO) und 0.0828 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für P_2O_5). $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MgO} = 1 : 3.14$. Daß aber die ausgefällte Menge tertiären Phosphats gegenüber dem in Lösung verbliebenen sekundären Phosphat gering ist, bestätigte die Gewichtsanalyse eines Gemisches, das durch Neutralisation von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. P_2O_5 und 40 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. MgCl_2 erhalten war. Aus dem Niederschlage erhielten wir 0.0354 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für MgO) und 0.0225 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für P_2O_5). $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MgO} = 1 : 3.15$. Die Lösung lieferte 0.1850 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für P_2O_5), also 89.2% der Gesamtmenge. Nur 10.8% titrieren sich also dreibasisch statt zweibasisch, was bei der angewandten Menge von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. P_2O_5 einen Verbrauch an Natronlauge von 42.2 ccm, statt 40.0 ccm bedingen würde. Verbraucht waren in Wirklichkeit 42.4 ccm. Das gewichtsanalytische Ergebnis deckt sich also mit dem titrimetrischen.

Bei Anwesenheit von Calciumsalzen fällt im Gegensatze hierzu ein sehr wesentlicher Teil oder das gesamte Metall als tertiäres Phosphat; bei einem Überschusse von Calciumchlorid titriert sich, wie bekannt,¹ die Säure mit Phenolphthalein glatt als dreibasisch.

Tabelle 4.

Mole $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{CaCl}_2$	P_2O_5 ccm	CaCl_2 ccm	NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenol- phthalein)	NaOH Gesamt- verbr.	NaOH ber.	Gesamtverbr. NaOH für 10 ccm P_2O_5 gefunden	Gesamtverbr. NaOH für 10 ccm P_2O_5 berechnet
1 : 0	5	—	10.5	9.5	20.0	20.0	40.0	40.0
1 : 0.5	10	5	21.0	22.6	43.6	43.3	43.6	43.3
1 : 1	5	5	10.5	12.5	23.0	23.3	46.0	46.7
1 : 2	5	10	10.5	15.6	26.1	26.7	52.2	53.3
1 : 2.667	3.75	10	7.9	12.6	20.5	21.7	54.7	57.8
1 : 3	6.66	20	14.5	24.7	39.2	40.0	58.9	60.0
1 : 6	6.66	40	14.6	24.9	39.5	40.0	59.3	60.0
1 : 12	6.66	80	14.6	25.3	39.9	40.0	59.9	60.0
1 : 18	6.66	120	14.7	25.2	39.9	40.0	59.9	60.0

In der Tabelle 4 ist in Spalte 1 das Verhältnis von $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{CaCl}_2$, in Spalte 2 u. 3 die Anzahl verwendeter Kubikzentimeter, in Spalte 4 u. 5 die

¹ BONGARTZ, *Arch. d. Pharm.* 222 (1884), 846.

verbrauchte Menge NaOH im einzelnen und in Spalte 6 als Summe angegeben; in Spalte 8 der Gesamtverbrauch bezogen auf 10 ccm P_2O_5 . Die berechneten Werte der Spalten 7 und 9 sind unter der Annahme erhalten, daß alles vorhandene Calcium, soweit nur die anwesende Phosphorsäure dazu reicht, als tertiäres Phosphat fällt. Wie Spalte 8 u. 9 am übersichtlichsten zeigt, trifft dies nur für die extremen Werte der Versuchsreihe zu, während in den mittleren Versuchen weniger Natronlauge verbraucht wurde, als sich unter dieser Annahme berechnet; ein wechselnder, aber kleiner Teil der Phosphorsäure bleibt somit als sekundäres Phosphat in Lösung.

Der Verbrauch von Natronlauge bis zum Neutralpunkte gegen Methylorange wird, wie Spalte 4 anzeigt, durch die Anwesenheit des Calciumchlorids nicht betroffen; die Lösungen blieben völlig klar.

In diesem Zusammenhange möchten wir eine Angabe von GERHARDT¹ nicht unwidersprochen lassen, nach der freie Phosphorsäure beim Schütteln mit Calciumkarbonat in Lösung bleibt. Die Resultate dieses Autors lauten sehr bestimmt, konnten aber durchaus nicht bestätigt werden. Nach unseren Erfahrungen wird vielmehr die Phosphorsäure sehr weitgehend ausgefällt: 1. 50 ccm einer Lösung von 0.4570 g P_2O_5 -Gehalt wurden mit 0.85 g Calciumkarbonat zuerst in offenem, dann in geschlossenem Gefäße $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt. Aus der Hälfte des Filtrats resultierten 0.0202 g $Mg_2P_2O_7$. Berechnet 0.3582 g. 2. Bei einem gleichen Versuche ließ man das Calciumkarbonat über Nacht einwirken und schüttelte dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde. Man fand statt 0.3582 g diesmal nur 0.0152 g $Mg_2P_2O_7$. Die Hauptmenge der Phosphorsäure war demnach ausgefällt. Das verwandte Calciumpräparat war das reinste der Kahlbaumschen Fabrik. Ein dritter Versuch, bei dem die Lösung mit Calciumkarbonat gekocht wurde, führte zu einer Lösung, in der titrimetrisch Phosphorsäure überhaupt nicht mehr nachweisbar war.

III. Das Verhalten der Gemische der drei Komponenten: Phosphorsäure, Borsäure und Magnesium- oder Calciumchlorid ließ sich vorhersehen. Wie die Tabellen 5 und 6 zeigen, findet man bei Gegenwart von Magnesiumchlorid die verwendete Phosphorsäure und Borsäure ziemlich genau wieder. Ohne das Magnesiumsalz würde der auf Borsäure entfallende Betrag (vgl. S. 132) zu klein erscheinen; da das Metallsalz aber, wie wir sahen, einen Plusfehler bedingt, so

¹ *Chem. Zeitg.* 29 (1905), 178. — A. CLASSEN, *Maßanalyse*, 1912, S. 225.

heben sich die beiden Einflüsse einander nahezu auf. Die Analyse des Lüneburgits führte somit zu brauchbaren Werten.

Tabelle 5.

Mole $P_2O_5:B_2O_3:MgCl_2$	P_2O_5 ccm	B_2O_3 ccm	$MgCl_2$ ccm	NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenolphth. + Mannit)	NaOH Gesamt- verbr.	NaOH ber.
1 : 1 : 3	5	5	15	10.6	19.7	30.3	30.0
1 : 1 : 4	5	5	20	10.75	19.5	30.25	30.0
1 : 1 : 5	5	5	25	10.7	19.5	30.2	30.0
1 : 1 : 6	5	5	30	10.65	19.6	30.25	30.0
1 : 1 : 10	5	5	50	10.65	19.75	30.4	30.0

Tabelle 6.

Mole $P_2O_5:B_2O_3:CaCl_2$	P_2O_5 ccm	B_2O_3 ccm	$CaCl_2$ ccm	NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenolphth. + Mannit)	NaOH Gesamt- verbr.	NaOH ber.
1 : 1 : 0.5	10	10	5	21.0	42.5	63.5	63.3
1 : 1 : 1	5	5	5	10.45	22.6	33.05	33.3
1 : 1 : 2	5	5	10	10.45	25.85	36.3	36.7
1 : 1 : 2.667	5	5	13.33	10.5	28.1	38.6	38.9
1 : 1 : 3	5	5	15	10.5	28.6	39.1	40.0
1 : 1 : 12	5	5	60	10.5	29.3	39.8	40.0

Bei Anwesenheit von Calciumchlorid läßt sich die Titration, wie die Tabelle 6 zeigt, mit leidlicher Genauigkeit berechnen, wenn man, wie vorher, stets die Annahme zugrunde legt, die Phosphorsäure titriere sich dreibasisch, soweit anwesendes Metallchlorid die Bildung tertiären Salzes gestattet.

Clausthal i. H., Kgl. Betriebslaboratorium.

Bei der Reaktion eingegangen am 25. Mai 1912.