

UNTERSUCHUNG DES FEHLERS BEI DER SUKZESSIVEN PHOSPHAT- UND SULFATFÄLLUNGSTITRATION

S.SCHOLLE* und E.TRPIŠOVSKÁ**

Technische Hochschule für Chemie, Pardubice

Eingegangen am 1.März 1971

Die Phosphat- und Sulfatmaßanalyse nach Bakáčz-Polgár und Szekeres liefert für Phosphat günstige Ergebnisse, die Sulfatbestimmung ist jedoch mit einem positiven Fehler von 3–8% behaftet. Es wird eine zu guten Ergebnissen führende Modifizierung dieser Methode vorgeschlagen. Das Verfahren wurde bei der Analyse eines Calciumsalzgemisches unter Verwendung eines Ionenaustauschers herangezogen.

Zur Schnellbestimmung des Gehaltes an P_2O_5 - und SO_3 -Komponenten in Nitrophosphatdüngemitteln bieten sich die Verfahren nach Bakáčz-Polgár und Szekeres an, von denen das Phosphat¹- und Sulfation² in einer das entsprechende Alkalisalz allein und in einer beide Salze^{3,4} gleichzeitig enthaltenden Lösung und im technischen Superphosphat maßanalytisch bestimmt werden. Von den Autoren werden Ergebnisse für verschiedene Gemische von KH_2PO_4 (0,001 bis 0,07 g) und K_2SO_4 (0,02 bis 0,17 g) angeführt.

Die erwähnte Methode³ wurde von uns reproduziert und aus den eigenen Ergebnissen sowie aus denen der ungarischen Autoren wurden von uns für beide zu untersuchenden Komponenten die mittleren Relativfehler $e(\%)$ und die Standardabweichungen s berechnet. Es wurden n Ergebnisse verarbeitet, von denen jedes als Mittelwert m von Parallelbestimmungen anzusehen ist. Aus den Daten von Bakáčz-Polgár und Szekeres berechneten wir $\bar{e}(P_2O_5) = -0,218$ [$s = 0,319$]; $\bar{e}(SO_3) = +0,428$. [$s = 1,300$]; $n = 8$, $m = 3$. Aus unseren Ergebnissen ermittelten wir $\bar{e}(P_2O_5) = +1,024$ [$s = 0,544$]; $\bar{e}(SO_3) = -3,584$ [$s = 3,790$]; $n = 7$, $m = 3$. Die Übereinstimmung der Phosphatbestimmung erwies sich als zufriedenstellend, unsere Ergebnisse bei der Sulfatbestimmung waren jedoch unrichtig und gleichzeitig ziemlich unpräzise. Die Schwierigkeiten bei der direkten Sulfattitration mit Bariumsalzlösung und umgekehrt unter Zusatz von Magnesiumchelatonat und Eriochromschwarz sind zur Genüge bekannt (z.B.^{5,6}). Die vorhergehende Phosphatbestimmung erfordert jedoch die Indikation mit diesen Reagentien, wobei verlässlichere Methoden zur Sulfatbestimmung⁵ nicht verwendbar sind. Wie aus dem geringfügigen Unterschied der Konstanten $\log K(MgY^{2-}) = 8,7$ und $K(BaY^{2-}) = 7,8$ hervorgeht, kann

* Derzeitige Adressen: Východočeské chemické závody Synthésia, Pardubice.

** Okresní ústav národního zdraví, ústřední laboratoř, Kolín.

ohne Schwierigkeiten auch die Rücktitration des Bariumsalzüberschusses mit Chelaton 3 nicht zur Anwendung gelangen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Als Phosphat- und Sulfatstandardsubstanz wurden von uns Kaliumdihydrogenphosphat (p.a.) und Kaliumsulfat (p.a.) herangezogen; beide Salze wurden aus Wasser umkristallisiert. Die Vorratslösungen enthielten 2,01 mg P_2O_5 /ml und 16,6 mg SO_3 /ml. Die 0,0824M $MgCl_2$ -Lösung wurde durch Lösen von Magnesiumoxid in Chlorwasserstoffsäure hergestellt; die Lösungsazidität wurde mit Ammoniak gepuffert. Die 0,0988M $BaCl_2$ -Lösung wurde durch Lösen des Salzdihydrats gewonnen. Als Reagentien dienten durchwegs Präparate der Firma Lachema, Brno. Bei den Konzentrationsdaten handelt es sich um den Mittelwert mehrerer gravimetrischer Bestimmungen mit Hilfe der Magnesiumpyrophosphat- und Bariumsulfatmethode; sie stimmten mit den aus den Einwaagen berechneten Werten gut überein.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Durchführung der Kontrollversuche geht aus den weiter unten angeführten Arbeitsvorschriften klar hervor; es wird eine konstante Alkohol- und Indikatorkonzentration vorausgesetzt. Zur Fällung von a mol Sulfat dienen b mol Bariumchlorid. Es werden g mol Magnesiumchelatonat eingebracht und bei der Rücktitration des Bariumsalzüberschusses d mol Chelaton 3 verbraucht. Der Bestimmungsfehler wird bei K_{opt} auskompensiert. Es wurde der Relativfehler der Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes $e(SO_3)$ sowie der überstöchiometrischen Bariumchloridmenge $e(BaCl_2)$ untersucht, wo

$$K = g : (b - a) ; e(SO_3) = 100(b - a - d) : a$$

$$e(BaCl_2) = 100(a - b + d) : (b - a) .$$

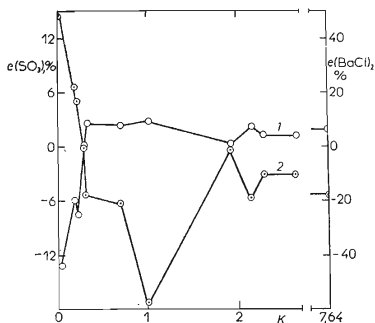


ABB. 1

Abhängigkeit des Versuchsfehlers vom Verhältnis der Substanzmenge des eingebrachten Magnesiumchelatonats und des Bariumsalzes Relativfehler der Bestimmung: 1 von Sulfat $e(SO_3)$, 2 Überschuss an Fällungsmittel (Bariumchlorid) $e(BaCl_2)$. $K = [MgY^2] : [BaY^{2-}]$.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, erweist sich der Relativfehler der Bestimmung des überschüssigen Bariumsalzes im bestimmten Konzentrationsbereich fast linear abhängig vom angenommenen Reagentienverhältnis, nicht aber von der Gesamt- ausgangskonzentration des Magnesiumchelatonats. Unter Heranziehung der angeführten Werte, $K_{\text{opt}} = 0,29$, wurden von uns die für die vorgeschlagenen Werte geeigneten Grenzen der Komponentenkonzentration untersucht (Tab. I). In Übereinstimmung mit den Autoren³ wurde von uns festgestellt, daß die Phosphatbestimmung in Grenzen von 0,05 bis 0,5 mmol P_2O_5 korrekt ist. Zuzufolge der in der zitierten Arbeit angeführten Ergebnisse kann Sulfat in Grenzen von 0,1 bis 0,5 mmol SO_3 bestimmt werden. Auf Grund unserer Erkenntnisse beim unter 0,3 mmol liegenden SO_3 -Gehalt steigt der Versuchsfehler fühlbar an, und zwar beträgt er bei 0,2 mmol SO_3 +2%. Gemäß des von uns geänderten Verfahrens kann noch bei einem Gehalt von 1,25 mmol SO_3 ein richtiges Ergebnis erzielt werden (Tab. II).

TABELLE I

Korrektheit der Phosphat- und Sulfatbestimmung beim Optimalverhältnis des Magnesiumchelatonats gegenüber dem Bariumsalzüberschuß

Bei allen Versuchen gegeben 0,142 mmol P_2O_5 , gefunden 0,141 mmol P_2O_5 ($c = -0,7\%$, $g = 0,041$ mmol Magnesiumchelatonat).

SO_3 mmol		BaCl_2 mmol	ÄTDE mmol	K	$\epsilon(\text{BaCl}_2)$ %	$\epsilon(\text{SO}_3)$ %
gegeben	gefunden					
0,207	0,212	0,348	0,137	0,292	+2,8	+1,9
0,415	0,418	0,558	0,140	0,289	+2,1	+0,7
0,415	0,415	0,558	0,143	0,287	0	0
0,829	0,826	0,969	0,143	0,293	-2,1	-0,4
0,829	0,824	0,969	0,145	0,293	-3,6	-0,6
1,037	1,043	1,181	0,138	0,286	-4,2	-0,6
1,452	1,452	1,582	0,130	0,317	0	0

Arbeitsgang

Der vorgeschlagene Arbeitsgang stimmt bei der Bestimmung der Komponente P_2O_5 im wesentlichen mit³ überein. Die SO_3 -Bestimmung wird entsprechend geändert.

Pipettiert werden 5–10 ml einer Alkaliphosphat und -sulfat enthaltenden Lösung, gegebenenfalls mit einem Gehalt an Chloriden und Nitraten; sie enthält 0,01–0,1 g PO_4^{3-} und 0,03–0,13 g SO_4^{2-} , 2 ml einer üblich verwendeten ammoniakalischen Pufferlösung und soviel Äthanol, um eine Konzentration von 15–20 Vol. % zu erreichen. Nach Zugabe von zwei Tropfen Methylrot und 0,015–0,020 g Eriochromschwarz-Kaliumchloridgemisch (1:100) wird mit einer 0,1M- MgCl_2 -Lösung titriert. Nach beiläufigem Zusatz der Hälfte der vorausgesetzten Menge wird intensiv gemischt, bis sich nach ungefähr einer Minute ein Niederschlag ausscheidet und die

Lösung sich grünblau färbt. Es wird in der Titration bei Normalgeschwindigkeit unter Rühren bis zur Rotviolett färbung fortgefahren; der Farbumschlag ist scharf. Zur titrierten Lösung werden 0,50 ml 0,1M-MgCl₂ zugegeben und mit einer Lösung von 0,05M Chelaton 3 wird bis zur grünblauen Färbung rüchtitriert, wobei 0,1M Magnesiumchelatonatlösung zugegeben werden kann. Der Äthanolgehalt wird dann so erhöht, daß er im Äquivalenzpunkt 60 Vol. % erreicht. Das Gesamtvolumen beider Äthanolzusätze muß auch bei den nachfolgenden Titrationen präzise eingehalten werden. Es wird mit 0,1M-BaCl₂-Lösung bis zur hellroten Färbung titriert; der Farbübergang vollzieht sich schleppend, der Verbrauch beträgt B_1 ml. Nach Farbeinstellung wird der Bariumsalsüberschuß mit einer Lösung von 0,05M Chelaton 3 bis zur grünblauen Färbung rüchtitriert; der Verbrauch beträgt D_1 ml. Es wird der Unterschied $B_1 - 0,5 D_1 = A_1$ bestimmt. Im Wert $A_1 : 10$ ist die erste Näherung des SO₃-Gehaltes in der Probe (mmol) zu erblicken. Das erwünschte Verhältnis beider Chelatonate im Äquivalenzpunkt wird durch den Überschuß $L = 1,71 \cdot c_{\text{MgCl}_2} \cdot c_{\text{BaCl}_2}$ ml 0,1M-BaCl₂ gegenüber der zum Ausfällen des Bariumsulfats erforderlichen Bariumsalmenge erreicht.

Die gesamte Bestimmung wird wiederholt, die Titration mit Bariumchloridlösung wird jedoch durch langsames Zusetzen von $(A_1 + L)$ ml 0,1M-BaCl₂ ersetzt. Nach Stabilisierung der Färbung wird mit Chelaton 3 rüchtitriert. Der Verbrauch beträgt D_2 ml. Durch Rechnung ergibt sich $(A_1 + L) - 0,5D_2 = A_2$. Der weitere Vorgang ist offensichtlich. Allgemein werden bei i -maligem

TABELLE II

Maßanalytische Phosphat- und Sulfatbestimmung mittels der Approximationsmethode

Gegeben: A—D: 20,10 mg P₂O₅ (als KH₂PO₄); A: 48,19; B: 58,16; C: 66,78; D: 99,70 mg SO₃ (als K₂SO₄).

Approximation <i>i</i>	Komponente Relativ- fehler	Gefunden			
		A	B	C	D
1	P ₂ O ₅	20,06	20,06	20,12	20,12
	<i>e</i>	-0,2	-0,2	+0,1	+0,1
	SO ₃	44,93	51,70	62,30	96,22
	<i>e</i>	-6,8	-12,5	-6,7	-3,5
2	P ₂ O ₅	20,12	20,18	20,64	20,18
	<i>e</i>	+0,1	+0,4	+2,7	+0,4
	SO ₃	46,64	53,91	66,11	97,84
	<i>e</i>	-3,2	-7,3	-1,0	-1,9
3	P ₂ O ₅	20,06	20,12	20,12	20,12
	<i>e</i>	-0,2	+0,1	+0,1	+0,1
	SO ₃	47,75	55,90	66,43	98,07
	<i>e</i>	-1,5	-3,9	-0,5	-1,6
4	P ₂ O ₅	20,06	20,18	20,18	20,06
	<i>e</i>	-0,2	+0,4	+0,4	-0,2
	SO ₃	49,38	58,44	66,27	99,00
	<i>e</i>	+2,5	+0,5	-0,8	-0,9

Wiederholen ($A_{i-1} + L$) ml 0,1M-BaCl₂ zuzufügen gelassen, bei der Rücktitration werden D_i ml 0,05M Chelaton 3 verbraucht und im Wert $A : 10$ ist die i -te Näherung des SO₃-Gehaltes (mmol) in der Probe zu erblicken. Auf Grund unserer Erfahrungen sind vier Wiederholungen angezeigt. Der Analysenverlauf von vier Lösungen, deren Zusammensetzung dem Experimentierenden erst nach Beendigung der Analyse mitgeteilt wurde, wird in Tabelle II angeführt. Wie sich zeigte, erfolgt nach vier Verfahrensschritten der Übergang in den Bereich der Zufallsfehler; bei $i = 4$ war der Fehler der Sulfatbestimmung zweimal positiv und zweimal negativ, während er bei den vorhergehenden Verfahrensschritten stets positiv war. Bei praktischen Analysen wird von uns parallele Verarbeitung vier gleicher Volumina ein- und derselben Lösung bis zum Stadium der Endregulierung des Alkoholgehaltes empfohlen; Sulfat wird dann in den einzelnen Proben durch den angedeuteten Iterationsvorgang bestimmt. Bei dieser Regelung dauert die Gesamtanalyse ungefähr eine Viertelstunde. Ist der Sulfatgehalt in der Probe annähernd bekannt, kann die zur Orientierung dienende Titration mit Bariumsulfat ($i = 1$) weggelassen und die Analysendurchführung weiter beschleunigt werden.

LITERATUR

1. Bakác-Polgár E.: Z. Anal. Chem. 147, 123 (1955).
2. Bakác-Polgár E.: Z. Anal. Chem. 148, 229 (1955/56).
3. Bakác-Polgár E., Szekeres L.: Z. Anal. Chem. 166, 406 (1959).
4. Bakác-Polgár E., Szekeres L.: Z. Anal. Chem. 182, 456 (1961).
5. Schwarzenbach G., Flaschka H.: *Die Komplextometrische Titration*, S. 177. Russische Übersetzung Chimija, Moskau 1970.
6. Přibil R.: *Komplexometrie*, I. Teil, S. 39. Herausgegeben von SNTL, Prag 1957.

Übersetzt von K. Grundfest.