

CALCIUMOXALATLÖSLICHKEIT IN WÄSSRIGEN PHOSPHORSÄURELÖSUNGEN

H. KOHOUTOVÁ

*Institut für physikalische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 23. Juni 1971

Es wurde die Calciumoxalatlöslichkeit im quaternären System Phosphorsäure–Calciumoxalat–Wasser bei Temperaturen von 25° bis 80°C im Konzentrationsbereich von 6 bis 65. Gew.% Phosphorsäure gemessen. Die Löslichkeit ist in diesem Fall um ca. eine Größenordnung niedriger als in Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Säurekonzentration zeigt, wie dies bei den Salpetersäure enthaltenden Systemen der Fall ist, im gegebenen Konzentrationsbereich keine Maxima.

Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um den Bestandteil eines ausgedehnteren, die Kunstdüngererzeugung betreffenden Forschungsbereich. Das in Betracht gezogene Gleichgewicht wurde, soweit uns bekannt ist, bisher nicht untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien. Sämtliche Chemikalien waren analysenreine Präparate. Zur Herstellung der Lösungen gelangte mittels Ionenaustauschers nachgereinigtes destilliertes Wasser zur Anwendung.

Löslichkeitsbestimmung. Ungefähr 20 ml Säurelösung wurden mit überschüssigem Calciumoxalatmonohydrat in zugeschmolzenen Reagenzgläsern während 4 bis 8 Stunden im Thermostaten gemischt, dessen Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ aufrechterhalten wurde. Im angeführten Zeitintervall wurde ein Einfluß der Zeit des Lösens auf die Gleichgewichtseinstellung nicht beobachtet. Danach wurden die Reagenzgläser bei der gemessenen Temperatur 12 bis 16 Stunden abstehen gelassen, bis die Suspension sedimentierte. Die klare Lösung wurde mittels einer Injektionsspritze aufgenommen und in drei Teile geteilt, in denen Calcium, Oxalat und Phosphorsäure bestimmt wurden. Die feste Phase wurde entnommen, mit Aceton, bzw. Äthanol gewaschen und bei 105°C getrocknet.

Analyse der Proben. Die Bestimmung der Calciumionen wurde zur Vermeidung der gleichzeitigen Fällung des Calciumphosphats nach Fällen des Oxalats aus der zuerst mit Ammoniak neutralisierten und dann mit Oxalsäure angesäuerten Lösung permanganometrisch durchgeführt¹. Die Oxalate wurden direkt mit Kaliumpermanganat titriert. Wie festgestellt wurde, wird diese Bestimmung durch Phosphorsäure bei den angeführten Konzentrationen in Grenzen der Versuchsfehler nicht beeinflusst. Die Phosphorsäure wurde mit Natriumhydroxid unter Verwendung von Phenolphthalein titriert.

ERGEBNISSE

Die Calciumoxalatlöslichkeiten sind in Abb. 1 veranschaulicht. Im Bereich der Phosphorsäurekonzentration von 6 bis 66 Gew.% und bei Temperaturen von 25° bis 80°C bewegt sich die Löslichkeit in Grenzen von 0,05 bis 0,9 Gew.% Calciumoxalat (0,4 bis 27 g auf 1000 g Wasser). Der Unterschied der aus der Calcium- und Oxalatbestimmung berechneten Löslichkeiten ist zum Unterschied von den Salpetersäure enthaltenden Systemen² statistisch ohne Bedeutung. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die bei der Reaktion des Calciumoxalats mit Phosphorsäure entstehende Oxalsäure im wesentlichen nicht in die feste Phase mitgerissen wurde.

Die gemessenen Daten können durch die empirische Gleichung

$$\log y = -754,7/T + 0,5258 + 0,9227 \lg x, \quad (I)$$

ausgedrückt werden, wo y , x die Grammzahl des Calciumoxalats, bzw. der Phosphorsäure auf 1000 g Wasser und T die absolute Temperatur in K bedeuten. Die Schätzung der Standardabweichung y beträgt $\pm 0,19$ g Oxalat auf 1000 g Wasser. Die Löslichkeit des Calciumoxalats in Phosphorsäure ist um ungefähr eine Größenordnung niedriger als in Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure^{2,3}. Mit Rücksicht darauf, daß die Löslichkeitskurven keine außerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegenden Knicke aufweisen, konnte erwartet werden, daß sich die feste Gleichgewichtsphase im untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich nicht ändert. Diese Voraussetzung wurde auch durch mikroskopische Überprüfung der festen Phase (Vergrößerung 675) unterstützt, die bei allen Systemen durchgeführt und bei der nur ein einziger Typ von Kristallen beobachtet wurde. Für Konzentrationen von 10 und 60 Gew.% Phosphorsäure bei 80°C wurden die Röntgendiffraktionsspektren der festen Phase auf-

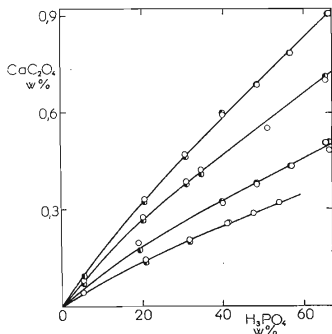


ABB. 1

Calciumoxalatlöslichkeit in Phosphorsäure
○, ● Die aus der Calcium-, bzw. Oxalationenbestimmung berechneten Daten.

genommen, durch die die Gegenwart des Calciumoxalatmonohydrates nachgewiesen wurde; weder Kristalle des primären Calciumphosphats noch die des Dihydrats der Oxalsäure wurden beobachtet. Ebenso wurden höhere Hydrate des Calciumoxalats nicht festgestellt, und zwar in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß sich diese Hydrate erst bei höheren pH-Werten zeigen⁴; die Gegenwart des wasserfreien Salzes, dessen Spektrum dem des Monohydrats sehr nahe ist, erscheint unter den Versuchsbedingungen wenig wahrscheinlich.

Abschließend spreche ich der Abteilung der Zentrallaboratorien bei der technischen Hochschule für Chemie in Prag für die Aufnahme der Röntgenspektren meinen Dank aus.

LITERATUR

1. Tomiček O.: *Kvantitativní analýza*, S. 77. Herausgegeben von Zdravotnické nakladatelství, Prag 1950.
2. Holub R., Podnecká I., Ivantyšin R.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
3. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Syst.-N. 28, Teil B, S. 1001, 1006. Verlag Chemie, Weinheim 1961.
4. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Syst. N. 28, Teil B, S. 999. Verlag Chemie, Weinheim 1961.

Übersetzt von K. Grundfest.