

Volumetrische Bestimmung der Calcium- und Phosphationen neben Eisen(III)-Aluminium- und anderen Ionen

Von L. SZEKERES, E. KARDOS und G. L. SZEKERES

Inhaltsübersicht

Es wird ein einfaches Verfahren zur schnellen Bestimmung des Calcium- und Phosphatgehaltes der Rohphosphate und der Superphosphatkunstdünger beschrieben.

Die angesäuerte Rohphosphat-(Superphosphat)-Lösung wird mit Triäthanolamin und Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) versetzt, mit einer NH_3 -Lösung alkalisiert und der ÄDTA-Überschuß in Gegenwart von Thymolphthalexon mit MgCl_2 -Lösung zurücktitriert. Anschließend gibt man zur titrierten Lösung NH_4Cl und Äthanol und setzt die Titration mit MgCl_2 fort. Es fällt ein $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Niederschlag aus. Die Endpunkte beider Bestimmungen werden vom Indikator mit blauer Farbe angezeigt.

Zur Bestimmung der Phosphationen schlugen HAHN und MEYER¹⁾ erstmalig eine Fällungsmethode vor, deren Prinzip folgendes ist:

Die Phosphationen können — in Gegenwart von NH_4OH — NH_4Cl -Pufferlösung und Quinalizarin als Indikator — mit MgSO_4 -Maßlösung titriert werden, wobei $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Niederschlag entsteht. An Stelle von Quinalizarin wurden später Brompyrogallolrot, Methylthymolblau, Pyrocatechinviolett²⁾ und Eriochromschwarz T³⁾ als Indikatoren vorgeschlagen. Das so modifizierte Verfahren von HAHN und MEYER¹⁾ wurde auch zur Untersuchung der Superphosphatkunstdünger⁴⁾ und Rohphosphate³⁾ eingesetzt.

Das Prinzip der Untersuchung der Rohphosphate und Superphosphatkunstdünger besteht darin, daß die Metallionen mit DCyTA-Lösung maskiert werden und der Überschuß der maskierten Lösung mit einer MgCl_2 -Lösung — mit einem Medium von pH 10 — in Gegenwart von Eriochromschwarz T titriert wird. Anschließend gibt man die Farbe des Indikators mit ein bis zwei Tropfen ÄDTA-Lösung zurück und führt die Titration der Phosphationen in Gegenwart von Äthanol nach HAHN und MEYER durch.

¹⁾ F. L. HAHN u. H. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** B, 975 (1927).

²⁾ L. SZEKERES u. E. KARDOS, Annali di Chimica (Roma) **52**, 844 (1962).

³⁾ E. BAKÁCS-POLGÁR, Z. analyt. Ch. **167**, 353 (1959).

⁴⁾ L. SZEKERES u. E. B. POLGÁR, J. Agricultural and Food Chemistry **8**, 417 (1960).

Dieses Verfahren ermöglicht die Bestimmung der Calcium- und Phosphationen nebeneinander in einer Lösung von Superphosphatkunstdüngern und Rohphosphaten nicht, weil das DCyTA die Eisen(III)-Aluminium- und Calciumionen maskiert. Bei dem Zurücktitrieren des DCyTA bestimmt man also den gesamten Komplexon-IV-Verbrauch sämtlicher Metallionen.

Die volumetrische Bestimmung der Calcium- und Phosphationen nebeneinander in Gegenwart von Fe^{3+} -, Al^{3+} -, SO_4^{2-} - und F^- -Ionen in einer Lösung ist sehr leicht durchzuführen, wenn man Thymolphthalexon⁵⁾6) als Indikator verwendet.

Versetzt man die schwach saure Lösung der zu untersuchenden Substanz mit Triäthanolamin und einer ÄDTA-Lösung und alkalisiert die Lösung mit NH_3 -Lösung, dann werden die Fe^{3+} - und Al^{3+} -Ionen durch Triäthanolamin, die Calciumionen durch ÄDTA maskiert. Nachher kann der ÄDTA-Überschuß mit einer MgCl_2 -Lösung zurücktitriert werden. Die Bestimmung wird durch SO_4^{2-} - und F^- -Ionen nicht gestört. Aus dem Ergebnis der Titration kann die Menge der Calciumionen berechnet werden. Im allgemeinen funktionieren Metallindikatoren in Gegenwart von Triäthanolamin-Eisen(III)-Komplexen nicht.

Nach der Titration mit MgCl_2 wird die Lösung mit kristallisiertem NH_4Cl und Äthanol versetzt. Dabei wird die im Endpunkt blaugefärbte Lösung farblos oder blaßgrau. Dann setzt man die Titration mit der MgCl_2 -Maßlösung fort. Während der Titration bildet sich weißes kristallisiertes $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Im Endpunkt der Titration färbt sich die kristallinische Mischung deutlich blau. Aus dem Ergebnis der zweiten Titration ist die Menge der Phosphationen zu berechnen.

Im Laufe unserer Modellversuche wurden Na_2HPO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und NaF -Lösungen von bekannten Titern und Volumen vermischt, und die Mengen der Calcium- sowie Phosphationen wurden bestimmt. Wie Tab. 1 zeigt, erlangten wir annehmbare Resultate.

Mit der geschilderten Methode wurde der Calcium- und P_2O_5 -Gehalt einiger natürlichen Rohphosphate (Gaffsa, Kola, Israel, Fluorapatit) untersucht. Der P_2O_5 -Gehalt wurde gravimetrisch nach WINKLER⁷⁾ und WOY⁸⁾, kontrolliert. Wie Tab. 2 zeigt, erlangten wir zufriedenstellende Ergebnisse.

⁵⁾ J. KÖRBL u. R. PŘIBIL, Coll. Czech. chem. Comm. **23**, 1213 (1958).

⁶⁾ R. PŘIBIL, J. KÖRBL, B. KYSIL u. J. VOBORA, Coll. Czech. chem. Comm. **24**, 1799 (1959).

⁷⁾ L. WINKLER, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Stuttgart (1931). Ferdinand Enke Verlag. S. 145—146.

⁸⁾ R. WOY, Chem.-Ztg. **21**, 441, 469 (1897); vgl. F. P. TREADWELL, Lehrbuch d. analyt. Chemie, 11. Aufl., Bd. II, S. 372.

Experimenteller Teil

Reagenzien: 20proz. Triäthanolaminlösung, Thymolphthalexon als Indikator mit KNO_3 im Verhältnis 1:100 verrieben, 0,1 m MgCl_2 -Lösung, 0,1 m ÄDTA-Lösung, NH_4OH -Lösung, Äthanol und kristallisiertes NH_4Cl .

A. Die Bestimmung des Phosphatgehaltes der Alkaliphosphate in Gegenwart von Eisen- und Aluminium-Verunreinigungen

10 cm^3 schwach saurer, etwa 0,1 m Alkaliphosphatlösung werden mit 5 cm^3 20proz. Triäthanolaminlösung versetzt und der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Zur klaren Lösung gibt man 0,5 g NH_4Cl und 15 cm^3 NH_4OH -Lösung und vermischt wie nach 10–15 Minuten langem Stehen mit 5 cm^3 Äthanol. Zuletzt werden 1–2 cg des Thymolphthalexon-Indikators hinzugegeben und die Mischung mit 0,1 MgCl_2 -Lösung titriert.

Zunächst wird die Hälfte des zu erwartenden MgCl_2 -Maßlösungsverbrauches in die Lösung gegeben und 1–2 Minuten lang geschüttelt, um die Kristallisation des $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Gang zu setzen. Die durch das MgCl_2 hervorgerufene blaue Farbe verschwindet vollständig, und der weiße Niederschlag ist gut zu sehen. Danach kann die Titration im üblichen Tempo fortgesetzt werden. Im Endpunkt färben sich die weißen Kristalle sichtbar blau. Man beendet die Titration, und in einer Minute (nach dem schnellen Absetzen der Kristalle) wird auch die blaue Farbe der Lösung sichtbar. Der Endpunkt ist ausgezeichnet wahrzunehmen.

B. Die Bestimmung des Calcium- und Phosphatgehaltes im Calciumphosphat in Gegenwart von Fe^{3+} -, Al^{3+} -, SO_4^{2-} - und F^- -Ionen

Zu unseren Modellversuchen wurden in Gegenwart von etwas HCl , Na_2HPO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_2SO_4 und NaF -Lösungen an Hand der in Tab. 1 genannten Proportionen vermischt. Die Volumen der Mischungen waren 20–30 cm^3 . Letzteres ist deshalb wesentlich, weil am Ende der Bestimmung (bei den angegebenen Phosphatmengen) das Endvolumen der Mischung etwa 60 cm^3 übersteigt und die Resultate ungenau werden.

Dann wurde die Lösung mit 5 cm^3 20proz. Triäthanolamin versetzt und der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen HCl gelöst. Zur klaren Lösung wurden 10–15 cm^3 0,1 m ÄDTA-Lösung und 15 cm^3 NH_4OH -Lösung gegeben und nach 10–15 Minuten langem Stehen, in Gegenwart von 1–2 cg Thymolphthalexon als Indikator, der Überschuß der ÄDTA-Lösung mit 0,1 m MgCl_2 -Lösung titriert.

Den Endpunkt zeigt eine intensive Blaufärbung an. Es kann auch vorkommen, daß sich die Lösung nur vorübergehend blau färbt und sich dann wieder entfärbt. Dann titriert man langsam bis zur bleibenden blauen Färbung. Im Endpunkt kann sich die blaugefärbte Lösung gleichzeitig etwas trüben, weil der erste überschüssige Tropfen der MgCl_2 -Lösung die Kristallisation des $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Gang setzt.

Aus dem Ergebnis der Titration ist die Menge des Calciums (bzw. wenn die Lösung auch Magnesium enthält, die Gesamtmenge des Calciums und Magnesiums) zu berechnen.

Dann wurden zur titrierten Lösung 1 g NH_4Cl und 10 cm^3 Äthanol gegeben (die Lösung verliert die blaue Farbe) und die Phosphationen in der unter A. angegebenen Weise titriert (s. Tab. 1).

Tabelle 1

Es wurden 10 ml 97,96 mg Na_2HPO_4 enthaltender Lösung vorgesetzt und in Gegenwart von etwas HCl mit den anderen Salzlösungen vermischt

Nr.	Vorgesetzte mg				Volumen der Lösung ml	0,1 m ÄDTA-Lösung ml	Zum Zurücktitrieren der ÄDTA-Lösung verbrauchte 0,1 m MgCl_2 -Lösung ml	Zur Phosphatitration verbrauchte 0,1 m MgCl_2 -Lösung ml	Gefundene $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mg	Gefundene Na_2HPO_4 mg	
	FeCl_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	NaF	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$							K_2SO_4
1	16,22	10,75	—	86,55	—	20	10,0	4,62	6,90	88,23	97,96
2	16,22	10,75	—	86,55	—	20	10,0	4,72	6,90	86,55	97,96
3	16,22	21,50	—	86,55	—	20	10,0	4,73	6,95	86,43	98,67
4	16,22	10,75	—	56,08	—	20	10,0	6,58	6,90	56,08	97,96
5	16,22	21,50	—	56,08	—	20	10,0	6,48	6,95	57,73	98,67
6	16,22	21,50	2,10	56,08	—	20	10,0	6,44	6,92	58,38	98,25
7	16,22	10,75	2,10	86,55	—	20	10,0	4,62	6,92	88,23	98,25
8	16,22	21,50	4,20	86,55	—	20	10,0	4,68	6,90	87,25	97,96
9	32,44	10,75	2,10	56,08	—	20	10,0	6,58	6,84	56,08	97,11
10	32,44	10,75	—	86,55	—	20	10,0	4,70	6,88	86,92	97,68
11	32,44	10,75	2,10	86,55	—	20	10,0	4,70	6,90	86,92	97,96
12	32,44	21,50	4,20	86,55	—	20	10,0	4,72	6,90	86,55	97,96
13	32,44	10,75	4,20	86,55	—	20	10,0	4,70	6,93	86,92	98,39
14	16,22	10,75	2,10	56,08	—	20	10,0	6,58	6,85	56,08	97,25
15	—	21,50	4,20	56,08	—	20	10,0	6,56	6,85	56,42	97,25
16	16,22	21,50	2,10	159,40	—	25	15,0	5,28	6,85	159,40	97,25
17	16,22	21,50	4,20	159,40	—	25	15,0	5,30	6,85	159,08	97,25
18	16,22	10,75	2,10	86,55	87,00	25	10,0	4,72	6,90	86,55	97,96
19	16,22	21,50	2,10	86,55	87,00	25	10,0	4,70	6,90	86,92	97,96
20	16,22	21,50	4,20	86,55	87,00	25	10,0	4,70	6,90	86,55	97,96
21	32,44	21,50	4,20	86,55	87,00	25	10,0	4,67	6,95	87,41	98,67
22	32,44	10,75	2,10	86,55	87,00	25	10,0	4,68	6,90	87,25	97,96
23	—	21,50	2,10	86,55	87,00	25	10,0	4,72	6,85	86,55	97,25
24	16,22	10,75	2,10	159,40	87,00	30	15,0	5,28	6,90	159,40	97,96

Tabelle 2

Rohphosphat Stamm- lösung 10 ml	0,1 m ÄDTA Lö- sung ml	Zur Zurücktitration der ÄDTA-Lösung verbrauchte 0,1 m MgCl ₂ -Lösung		Zur Calciumtitra- tion verbrauchte 0,1 m ÄDTA-Lösung		Zur Phosphatittra- tion verbrauchte 0,1 m MgCl ₂ -Lösung		Gefundene				
		ml	M. w.	ml	M. w.	ml	M. w.	Ca mg	P ₂ O ₅ mg	Ca %	P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ % gravi- metrisch
Kola I	15	3,80		11,20		6,30		44,97	44,50	35,70	35,33	35,28
		3,80	3,78	11,20	11,22	6,26	6,27					
		3,75		11,25		6,26						
Kola II	15	3,23		11,77		6,06		47,17	42,80	37,70	34,21	35,08
		3,22	3,23	11,78	11,77	6,01	6,03					
		3,24		11,76		6,01						
Gaffsa I	15	4,58		10,42		4,56		41,80	32,36	33,19	25,69	25,83
		4,56	4,57	10,44	10,43	4,55	4,56					
		4,56		10,44		4,57						
Gaffsa II	15	4,38		10,62		4,56		42,44	32,36	33,76	25,74	25,88
		4,43	4,41	10,57	10,59	4,57	4,56					
		4,43		10,57		4,55						
Israel I	15	4,23		10,77		5,19		43,40	36,69	35,41	29,94	30,70
		4,14	4,17	10,86	10,83	5,19	5,17					
		4,14		10,86		5,24						
Israel II	15	4,18		10,82		5,24		43,40	37,19	36,15	30,98	30,80
		4,18	4,17	10,82	10,83	5,33	5,24					
		4,14		10,86		5,14						
Fluorapatit	20	4,58		15,42		9,36		61,76	66,22	36,82	39,49	39,32
		4,60	4,59	15,40	15,41	9,33	9,33					
		4,59		15,41		9,31						

C. Bestimmung des Calcium- und Phosphatgehaltes in mineralischen Phosphaten

Es wurden 2,5185 g Kola (I), 2,5018 g Kola (II), 2,5185 g Gaffsa (I), 2,5142 g Gaffsa (II), 2,4507 g Israel (I), 2,4009 g Israel (II), 3,3538 g Fluorapatit Mineralphosphatproben eingewogen und mit HCl wiederholt trocken gedampft. Der Rest wurde in 20 cm³ n HCl heiß gelöst, filtriert und die unlöslichen Teile mit heißer 0,1 n HCl wiederholt gewaschen. Das Filtrat wurde mit destilliertem Wasser auf 200 cm³ ergänzt. Von der so erlangten Stammlösung wurden Teile von 10 cm³ untersucht.

10 cm³ der Stammlösung wurden mit 5 cm³ 20proz. Triäthanolamin versetzt und der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen HCl gelöst. Dann wurden 15 cm³ 0,1 m ÄDTA-Lösung und 10 cm³ NH₄OH hinzugegeben und nach 10–15 Minuten langem Stehen (in Gegenwart von Thymolphthalexon als Indikator) mit 0,1 m MgCl₂-Lösung bis zum Erscheinen der bleibenden Blaufärbung titriert.

Zur titrierten Lösung wurden 1 g NH₄Cl und 10 cm³ Äthanol gegeben und die Phosphationen in der unter A. beschriebenen Weise titriert. Die Resultate wurden in Tab. 2 dargestellt.

Zusammenfassung

Die Calcium- und Phosphationen können in Gegenwart von Fe³⁺-, Al³⁺-, -SO₄²⁻- und F⁻-Ionen wie folgt bestimmt werden:

Zur schwach sauren Lösung der zu untersuchenden Substanz gibt man zur Maskierung des Eisens und des Aluminiums Triäthanolamin und löst den sich eventuell bildenden Niederschlag mit einigen Tropfen HCl. Zur klaren Lösung gibt man ÄDTA-Lösung von bekanntem Volumen und Titer, alkalisiert die Mischung mit NH₄OH-Lösung und titriert den ÄDTA-Überschuß mit MgCl₂-Maßlösung in Gegenwart von Thymolphthalexon als Indikator bis zum Erscheinen der bleibenden blauen Farbe. Dann versetzt man die Lösung mit NH₄Cl und Äthanol, worauf die blaue Farbe verschwindet und titriert die Phosphationen mit MgCl₂-Maßlösung. Während der Titration entsteht ein MgNH₄PO₄ · 6 H₂O-Niederschlag. Im Endpunkt färbt sich der Niederschlag blau.

Aus dem Ergebnis der ersten Titration ist der Calcium-, aus dem der zweiten der Phosphatgehalt zu berechnen.

Hiermit danken wir der Prager Firma Chemapol für das uns zur Verfügung gestellte Thymolphthalexon-Indikator-Muster.

Budapest, Institut für Chemie der Tierärztlichen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1964.