

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 22.

Über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen mittels freier Citronensäure.

Von

M. Passon.

Mittheilung von der Versuchsstation Posen.

Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach Wagner mittels der von ihm angegebenen Lösung hat infolge der grossen Menge Citronensäure, die dieselbe enthält, wenn man anstatt der Molybdänmethode die kürzere Oxydationsmethode nach Mach und Passon¹⁾ anwendet, den einen Nachtheil, dass man 100 cc des Filtrates, dem noch 25 cc Salpeter- und Schwefelsäure zugesetzt werden, im 200 cc-Kölbchen einkochen muss, wobei leicht ein Übersäumen des Kolbeninhaltes eintritt, so dass zur Vermeidung dieses für den Analytiker eine gewisse Aufmerksamkeit nothwendig wird, die immerhin mit Zeitverlust verbunden ist. Um diesem Übelstande abzuhelpen, suchte ich eine concentrirtere Lösung der citratlöslichen Phosphorsäure zu erhalten, um mich mit 50 cc der weiter zu analysirenden Lösung begnügen zu können.

Durch die Arbeit von Gerlach und Passon²⁾, in der nachgewiesen wird, dass eine dünne 1,4 proc. Lösung von freier Citronensäure fast allgemein dieselben Werthe gibt, wie sie mittels der Wagner'schen Lösung erhalten werden, die sonstigen Verhältnisse der Wagner'schen Methode innegehalten, schien ein Mittel in die Hand gegeben zur Herstellung einer concentrirteren Lösung der citratlöslichen Phosphorsäure. Von diesem Gedanken ausgehend, liess ich nun nicht 5 g, sondern 10 g Thomasmehl im $\frac{1}{2}$ Liter nicht mit 1,4 proc., sondern mit 2,8 proc. Citronensäure-Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde im Rotirapparat auf einander einwirken. Von der so erhaltenen Phosphatlösung wurden 50 cc, entsprechend 0,5 g Thomasmehl, in einen 200 cc-Kolben pipettirt, 15 cc conc. Salpeter- und 10 cc conc. Schwefelsäure und ein Tropfen Quecksilber hinzugefügt, hierauf über mässiger Flamme eingekocht, wobei ein Übersäumen nicht mehr zu befürchten war,

und somit auch die Aufmerksamkeit des Analytikers entbehrt werden konnte. Die Operation war in 25 bis 30 Minuten beendet, es wurden nun 20 cc einer 10 proc.

Tabelle I.

| Lfd. No. | Molybdänmethode | Oxydationsmethode von Mach und Passon | |
|----------|--|--|---|
| | in Wagner's Lösung l6sl. P ₂ O ₅ g Mg ₂ P ₂ O ₇ | in Wagner's Lösung l6sl. P ₂ O ₅ g Mg ₂ P ₂ O ₇ | 10 g Thomasmehl im $\frac{1}{2}$ l mit 2,8 procentig. Citronensäurelösung ausgelaugt g Mg ₂ P ₂ O ₇ |
| 1 | 0,1387 | 0,1367 | 0,1360 |
| 2 | 0,0473 | 0,0465 | 0,0467 |
| 3 | 0,1150 | 0,1151 | 0,1137 |
| 4 | 0,1325 | 0,1305 | 0,1320 |
| 5 | 0,1136 | 0,1135 | 0,1120 |
| 6 | 0,1233 | 0,1225 | 0,1232 |
| 7 | 0,1194 | 0,1193 | 0,1200 |
| 8 | 0,1015 | 0,1004 | 0,1022 |
| 9 | 0,1009 | 0,0997 | 0,0995 |
| 10 | 0,1070 | 0,1061 | 0,1066 |
| 11 | 0,1178 | 0,1177 | 0,1181 |
| 12 | 0,1284 | 0,1289 | 0,1283 |
| 13 | 0,1282 | 0,1296 | 0,1298 |
| 14 | 0,0928 | 0,0920 | 0,0902 |
| 15 | 0,1272 | 0,1270 | 0,1256 |
| 16 | 0,1100 | 0,1103 | 0,1083 |
| 17 | 0,1114 | 0,1114 | 0,1091 |
| 18 | 0,1243 | 0,1243 | 0,1245 |
| 19 | 0,1355 | 0,1355 | 0,1358 |
| 20 | 0,1306 | 0,1306 | 0,1309 |
| 21 | 0,1236 | 0,1236 | 0,1248 |
| 22 | 0,1264 | 0,1280 | 0,1293 |
| 23 | 0,1258 | 0,1256 | 0,1277 |
| 24 | 0,1297 | 0,1302 | 0,1304 |
| 25 | 0,1306 | 0,1306 | 0,1306 |
| 26 | 0,1302 | 0,1301 | 0,1320 |
| 27 | 0,1002 | 0,1020 | 0,1018 |
| 28 | 0,1210 | 0,1217 | 0,1237 |
| 29 | 0,1185 | 0,1192 | 0,1206 |
| 30 | 0,1085 | 0,1095 | 0,1095 |
| 31 | 0,1030 | 0,1038 | 0,1022 |
| 32 | 0,1061 | 0,1056 | 0,1036 |
| 33 | 0,1122 | 0,1120 | 0,1104 |
| 34 | 0,1043 | 0,1034 | 0,1025 |
| 35 | 0,1278 | 0,1260 | 0,1270 |
| 36 | 0,1200 | 0,1197 | 0,1205 |
| 37 | 0,1242 | 0,1230 | 0,1247 |
| 38 | 0,1070 | 0,1051 | 0,1054 |
| 39 | 0,1072 | 0,1060 | 0,1066 |
| 40 | 0,1024 | 0,1020 | 0,1002 |
| 41 | 0,1181 | 0,1185 | 0,1193 |
| 42 | 0,1190 | 0,1194 | 0,1186 |
| 43 | 0,1208 | 0,1190 | 0,1195 |
| 44 | 0,1100 | 0,1111 | 0,1121 |
| 45 | 0,1043 | 0,1034 | 0,1035 |
| 46 | 0,1260 | 0,1265 | 0,1277 |
| 47 | 0,0981 | 0,0991 | 0,0988 |
| 48 | 0,1085 | 0,1092 | 0,1096 |
| 49 | 0,1019 | 0,1023 | 0,1027 |
| 50 | 0,1020 | 0,1010 | 0,1021 |

¹⁾ d. Z. 1896 Heft 5 u. 1896 Heft 10.

²⁾ Chemztg. 1896 No. 11.

NaCl-Lösung zugesetzt, abgekühlt, aufgefüllt, durch ein Faltenfilter gegossen und 100 cc des Filtrats mit 100 cc der gewöhnlichen Citratlösung und 25 cc Magnesiamixtur versetzt, 5 Minuten ausgerührt und der Niederschlag in den Goochtiigel gebracht. Dabei fand ich, wie vorstehende Tabelle I zeigt, bei 50 untersuchten Thomasmehlen ausnahmslos die Wagner'schen Zahlen wieder.

Da ich meine Vermuthung so allgemein bestätigt fand, so suchte ich noch concentrirtere Lösungen darzustellen und wandte

Am praktischsten aber scheint mir folgendes Verfahren: 10 g Thomasmehl werden im $\frac{1}{2}$ Liter mit 2,8 proc. Citronensäure ausgelaugt. Von der Phosphatlösung werden 75 cc im 300 cc-Kolben mit 20 cc Salpeter und 15 cc Schwefelsäure und dem Tropfen Quecksilber eingekocht, mit 20 cc 10 proc. Kochsalzlösung versetzt und vom 2. Filtrat 100 cc wie sonst zur Bestimmung verwendet. In diesem Falle kann man über starkem Feuer einkochen, ohne dass ein Übersäumen zu befürchten ist.

Tabelle II.

| Lfd. No. | Nach der Molybdänmethode | Nach der Oxydationsmethode von Mach und Passon | | | | | |
|-------------|--------------------------------------|--|--|---|---|--|---|
| | In Wagner's Lösung lösl. P_2O_5 | In Wagner's Lösung lösl. P_2O_5 | I. 2,5 g Thomas mit 0,7 Proc. fr. Citronensäure im $\frac{1}{2}$ l. ausgelaugt | II. 5 g Thomas mit 1,4 Proc. fr. Citronensäure im $\frac{1}{2}$ l. ausgelaugt | III. 10 g Thomas mit 2,8 Proc. fr. Citronensäure im $\frac{1}{2}$ l. ausgelaugt | IV. 20 g Thomas mit 5,6 Proc. fr. Citronensäure im $\frac{1}{2}$ l. ausgelaugt | V. 25 g Thomas mit 7 Proc. fr. Citronensäure im $\frac{1}{2}$ l. ausgelaugt |
| | g $Mg_2P_2O_7$ | g $Mg_2P_2O_7$ | g $Mg_2P_2O_7$ | g $Mg_2P_2O_7$ | g $Mg_2P_2O_7$ | g $Mg_2P_2O_7$ | g $Mg_2P_2O_7$ |
| 1 | 0,1150 | 0,1151 | 0,1147 | 0,1142 | 0,1137 | 0,1136 | 0,1137 |
| 2 | 0,1136 | 0,1135 | 0,1152 | 0,1152 | 0,1128 | 0,1122 | 0,1126 |
| 3 | 0,1233 | 0,1225 | 0,1202 | 0,1219 | 0,1232 | 0,1214 | 0,1218 |
| 4 | 0,1194 | 0,1193 | 0,1200 | 0,1202 | 0,1200 | 0,1190 | 0,1197 |
| 5 | 0,1015 | 0,1004 | 0,1004 | 0,0998 | 0,1022 | 0,1010 | 0,1015 |

20 g Thomasmehl und 5,6 proc. Lösung von Citronensäure an. Es wurden nur noch 25 cc der erhaltenen Lösung im 200 cc-Kolben eingekocht und die Phosphorsäure aus 100 cc des zweiten Filtrats ausgefällt; ich erhielt wieder, wie Tabelle II Reihe IV zeigt, die Wagner'schen Werthe.

Weiterhin wandte ich 25 g Thomasmehl und 7 proc. Citronensäurelösung an. Es wurden diesmal 50 cc der erhaltenen Lösung im 250 cc-Kolben mit 25 cc conc. Salpeter- und 25 cc conc. Schwefelsäure nebst dem Tropfen Quecksilber eingekocht und in 50 cc des zweiten Filtrates die Phosphorsäure wie sonst bestimmt; auch hier fand ich, wie Tabelle II Reihe V zeigt, die Wagner'schen Zahlen.

Schliesslich machte ich des Vergleiches halber auch einen Versuch mit schwächerer Lösung als 1,4 proc. Citronensäure. Ich wandte 2,5 g Thomasmehl und 0,7 proc. Citronensäure an. Es wurden von der so erhaltenen Phosphatlösung 200 cc im $\frac{1}{2}$ Liter-Kolben und dem gewöhnlichen Säuregemisch eingekocht, dann nach dem Versetzen mit Kochsalzlösung in einen 200 cc-Kolben gespült und 100 cc des Filtrats zur Analyse verwendet. Auch so fand ich, wie Tabelle II Reihe I zeigt, die Wagner'schen Werthe wieder³⁾.

Wirft man einen Blick auf die Tabelle II, so findet man sofort heraus, dass die Mengenverhältnisse von Thomasmehl zu Citronensäure sich verhalten wie 5 : 7, und diese Thatsache berechtigt zu dem Schlusse, dass von den verschiedensten Mengen ausgegangen werden kann, wenn sie nur immer in dem Verhältniss von 5 : 7 stehen, es somit eine unendliche Menge Lösungen von freier Citronensäure gibt, welche die Wagner'schen Werthe zu liefern vermögen. Es leuchtet ohne Weiteres ein und ist auch zahlenmässig festgestellt, dass bei einer Änderung des Verhältnisses andere Mengen Phosphorsäure in Lösung gehen.

So will ich auch nicht unerwähnt lassen, weil es mir theoretisch von Wichtigkeit scheint, dass 1,4 proc. Citronensäure aus 10 g Thomasmehl erheblich weniger Phosphorsäure löst wie aus 5 g und auch bei den anderen Concentrationen der Citronensäure trifft der Fall zu, dass aus der doppelten Menge Thomasmehl weniger gelöst wird. Ich bin damit beschäftigt, diese merkwürdige Erscheinung theoretisch aufzuklären und werde, falls meine Vermuthungen zutreffen, s. Z. darüber weiter berichten.

keineswegs scharf, ergaben bald höhere, bald niedrigere Werthe als die Wagner'schen und Differenzen bis zu 1,5 Proc. Phosphorsäure.

³⁾ Auch mit doppelter Wagner-Lösung, d. h. 400 cc conc. Wagner'sche Lösung + 100 cc Wasser und 10 g Thomasmehl im $\frac{1}{2}$ Liter wurde ein Versuch gemacht; die erhaltenen Zahlen waren jedoch