

ciumoxalates erhalten wird. Durch die Notwendigkeit, den Calciumoxalatniederschlag vollständig auswaschen zu müssen, büßt aber diese sog. Restmethode ihren Hauptvorzug, die rasche Durchführbarkeit, ein. Zieht man außerdem in Betracht, daß man zur Ausführung dieses Bestimmungsverfahrens im Besitz zweier richtig stehender Normallösungen sein muß, zur Ausführung der direkten oxydimetrischen Bestimmungsmethode aber nur eine einzige und noch dazu sehr titerbeständige Normallösung benötigt, die auch sonst noch in der technischen Analyse ausgedehnte Anwendung findet, so dürfte man das letztgenannte Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Calciums wohl in jedem Falle bevorzugen.

Freiberg i. Sa.

Kgl. Bergakademie (Laboratorium für angewandte Chemie).

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Von Dr. M. Popp.

(Mittellung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Oldenburg.)

(Eingeg. 19./8. 1913.)

In seinem Handbuch der Quantitativen Analyse gibt A. Clasen auf S. 42 der 5. Auflage zur Fällung der Phosphorsäure aus Natriumphosphat folgendes an: „Um genaue und übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, die Fällung unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen zu bewirken.“ Vergleicht man die von ihm angewandten Mengen von Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniak mit den Mengen, die allgemein bei der Düngemittelanalyse benutzt werden, so findet man fast genau die gleichen Mengenverhältnisse, vorausgesetzt, daß die Magnesiamicshung im Liter 55 g Magnesiumchlorid, 70 g Chlorammonium und 45 g Ammoniak (NH_3) enthält.

Da die meisten der untersuchten Düngemittel in den zur Analyse verwendeten Lösungen größere oder geringere Mengen Kalk enthalten, benutzt man seit Glaser (1885) einen Zusatz von citronensaurem Ammoniak, wodurch die Hauptmenge des Kalkes in Lösung gehalten wird. Geringe Kalkmengen fallen allerdings stets mit aus, und zwar wohl als Tricalciumphosphat. Dafür entzieht sich aber eine geringe Menge Phosphorsäure der Ausfällung. (Vgl. hierzu Landw. Vers.-Stat. 62, 3 [1905], wo umfangreiche Literaturangaben.) Da die hierdurch entstehenden Fehler sowohl positiv, wie negativ sind, gleichen sie sich nahezu vollkommen aus; die Citratmethode ist also eine Kompensationsmethode.

Lfd. Nr.	Lorenz- Methode	Eisencitrat- methode nach Popp	Salzsäureverf. mit SiO_4 - Abscheidg.	nach Lorenz im Niederschlag	
				der Eisencitrat- methode	der Methode der SiO_4 - Abscheidg.
1	20,08	20,46	20,49	19,75	19,76
2	13,16	13,36	13,50	12,98	12,94
3	19,11	19,40	19,49	18,89	18,85
4	13,67	13,87	13,97	13,36	13,40

H. Neubauer hat nun vorgeschlagen, die Citratmethode insbesondere für die Untersuchung der Thomasmehle fallen zu lassen und dafür die Lorenz'sche Methode einzuführen. (Landw. Vers.-Stat. 82 [1913].) Er glaubt, bewiesen zu haben, daß die Citratmethode stets zu hohe Werte liefert. Denn wenn er den Magnesium-Ammonium-Phosphatniederschlag in Salpetersäure auflöst und die Lösung nach Lorenz fällt, findet er Werte, welche nied-

riger sind, als die durch die Magnesiafällung erzielten, aber mit den direkt nach Lorenz erhaltenen übereinstimmen.

Ich habe seine Versuche nachgeprüft, kann die Resultate jedoch nicht bestätigen. Beispielsweise fand ich bei einigen Thomasmehlen vorstehende Werte (Tabelle) für den Prozentgehalt an löslicher Phosphorsäure.

Demnach sind die Werte, welche nach Lorenz in den Citratmagnesianiederschlägen gefunden werden, nicht nur niedriger als die bei den Magnesiafällungen erhaltenen, sondern sie sind auch niedriger als die ersten Lorenzbestimmungen. Die Differenzen betragen 0,18—0,34%.

Man erhält aber auch geringere Werte, wenn man die aufgelösten Magnesianiederschläge nochmals mit Citratmagnesiamicshung fällt. Diese Befunde waren auch zu erwarten. Denn da in der Tat etwas Phosphorsäure bei der Magnesiafällung gelöst bleibt, muß man bei einer zweiten Fällung in Lösungen, die ganz anders zusammengesetzt sind als vorher, andere, niedrigere Resultate erhalten.

Daß das Ausfallen von Kalk nicht die einzige Fehlerquelle bei den Magnesiafällungen bildet, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Rund 16 g Dinatriumphosphat wurden zu 1 l gelöst. 50 ccm dieser Lösung wurden mit 4 ccm 50%iger Citronensäurelösung und mit steigenden Mengen kohlensäurem Kalk versetzt; nach Eintritt der Lösung des Kalkes wurde mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt. Der Kalkzusatz entsprach 0—50 g CaO, was einem Gehalt von 0—50% löslichem Kalk in einem Thomasmehl mit rund 16% Phosphorsäure gleichkam. In je 50 ccm dieser Lösungen wurde die Phosphorsäure gefällt, und zwar nach der Eisencitratmethode in der von mir angegebenen Ausführung. Die Resultate sind im Mittel die folgenden:

CaO %	P_2O_5 %	CaO %	P_2O_5 %
0	16,14	30	16,32
10	16,22	35	16,33
15	16,27	40	16,36
20	16,29	45	16,33
25	16,30	50	16,44

Man erkennt also ein deutliches Ansteigen der Werte bei wachsendem Kalkzusatz. Nach Lorenz wurde in der kalkfreien Lösung 16,36% gefunden. Hieraus geht hervor, daß die mit Magnesiafällung erhaltenen Werte erst dann mit den nach der Lorenzschen Methode erhaltenen übereinstimmen, wenn die Lösung größere Mengen Kalk enthält. Es muß also zwischen Kalk und Phosphorsäure eine Kompensation stattfinden. Wenn man ferner eine Citratlösung anwendet, welche die doppelte Menge Citronensäure als gewöhnlich enthält, so findet man zu niedrige Werte, z. B. in einer kalkfreien Lösung nach Lorenz 16,34%, bei Magnesiafällung mit gewöhnlicher Citratlösung 16,25% und mit doppelter Menge Citronensäure in der Citratlösung 16,01%. Bei einer Lösung mit 50% Kalk wurden gefunden nach Lorenz 16,37%, mit der schwächeren Citratlösung 16,46% und mit der stärkeren Citratlösung 16,22%.

Auch Magnesia kann leicht aus der Magnesiamicxtur mit ausgefällt werden, so daß der Niederschlag durchaus nicht die gleichmäßige Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphates besitzt. Gleichwertige Resultate wird man darum nur dann erhalten, wenn man die Phosphorsäurefällung stets unter ganz genau gleichen Bedingungen ausführt.

Durch alle diese Ausführungen dürfte erwiesen sein, daß die Citratmagnesiafällung der Phosphorsäure eine Kompensationsmethode ist. Wenn nun aber trotzdem übereinstimmende Werte mit der Lorenzschen Methode gefunden werden, wie in unserem ersten Beispiel, so ist dies ein Zeichen dafür, daß nach Lorenz zu wenig Phosphorsäure gefunden wird.

[A. 169.]