Über Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode.

Von

H. NEUBAUER,

Assistenten an der agrikulturchemischen Versuchsstation Breslau.

Seit Veröffentlichung meiner Beobachtungen über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode¹ hatte ich sehr häufig Gelegenheit, die von mir vorgeschlagene Ausführungsweise der Molybdänmethode auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Es hat sich dabei herausgestellt, daß, wenn man nach meinen Angaben verfährt, die Größe der von mir vorgeschlagenen und graphisch dargestellten Korrektion des Analysenbefundes im allgemeinen mit der Wahrheit übereinstimmt, jedoch nur, wenn man von sehr hohen Analysenbefunden absieht, die über 0.27 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ hinausgehen. Für Werte, die diese Grenze überschreiten, giebt die Tabelle zu hohe Korrektionszahlen an. Was der Grund für diese Abweichung sein mag, konnte mit voller Sicherheit nicht festgestellt werden. Es scheint indessen, als ob die Ursache zumeist darin zu suchen ist, daß bei den ersten Versuchen freie Phosphorsäure, bei den folgenden ein Phosphat als Ausgangsmaterial diene. Die chemische Zusammensetzung des Molybdänniederschlags und damit auch die Ammonsalzmenge, die beim Fällen mit Magnesia vorhanden ist, scheint verschieden zu sein, je nach der Anwendung freier oder gebundener Phosphorsäure.

Da nach der Molybdänmethode Niederschläge, welche mehr als 0.27 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ betragen, überhaupt etwas schwierig zu behandeln sind, zieht man meist die Anwendung einer geringeren Substanzmenge für die Analyse vor. Obwohl man also selten in die Lage kommen wird, von den hohen Korrektionswerten Gebrauch zu machen, halte ich mich doch zur Richtigstellung derselben verpflichtet.

Ich erhielt abweichend von meinen ersten Resultaten folgende Beziehungen zwischen angewandter Phosphorsäuremenge, Verlust bei der Analyse und flüchtiger P_2O_5 :

¹ Diese Zeitschr. 2, 45—50; 4, 251—266.

Zur Bestimmung verwandt	Gewicht des geglühten Niederschlages	Verlust bei der Analyse	Zunahme des mit MgO versehenen Deckels	
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P_2O_5 entsprechend $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
0.2718	0.2675	0.0043	0.0028	0.0043
0.3138	0.3086	0.0052	0.0032	0.0050
0.3366	0.3309	0.0057	0.0038	0.0059
0.3620	0.3560	0.0060	0.0040	0.0062

Berücksichtigt man diese Richtigstellung der Korrektionswerte, so weicht die daraus konstruierte Kurve so wenig von der Geraden ab, daß man die von vornherein sehr nahe liegende Annahme als die wahrscheinlichste hinstellen muß, daß die geringen Abweichungen von der Geraden nur durch Beobachtungsfehler zu erklären sind und der durch die Flüchtigkeit eines Teiles der Phosphorsäure bedingte Analysenfehler sich proportional der gefundenen Phosphorsäuremenge ändert. Findet man bei der Analyse 0.07 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, so ist die flüchtige $\text{P}_2\text{O}_5 = 0$, findet man 0.35 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, so ist sie, als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ausgedrückt, 0.0060 g. Es besteht also zwischen der Korrektionszahl x (zu addierende mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) und den bei der Analyse gefundenen mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ n die Beziehung:

$$\frac{x}{n-70} = \frac{6}{350-70},$$

woraus sich ergibt: $x = (n-70) \cdot 0.021$.

Subtrahiert man von den gefundenen mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 70 mg und multipliziert die Differenz mit 0.021, so erhält man die zu addierenden mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Zur Erlangung ganz einwandfreier Resultate möchte ich jedoch empfehlen, der Berechnung des Korrektionswertes, besonders bei größeren Phosphorsäuremengen, wenn irgend möglich, die direkte Bestimmung derselben mit Hilfe eines mit einem dünnen Magnesiumoxydüberzug versehenen Tiegeldeckels¹ vorzuziehen. Die Handhabung desselben ist so einfach, daß sie keine besondere Übung voraussetzt, und die an sich unbedeutende Erhöhung der Arbeit fällt deswegen besonders nicht ins Gewicht, weil die Molybdänmethode

¹ An verschiedenen Stellen, wo meine Arbeit über die Molybdänmethode erwähnt ist, findet sich die durchaus unzutreffende Bezeichnung „mit Magnesia ausgefütterter Tiegeldeckel.“

meist nur dann herangezogen wird, wenn der Rücksicht auf Erlangung eines durchaus zuverlässigen Resultats gegenüber die auf Bequemlichkeit der Ausführung etwas zurücktritt.

Da aber das Verfahren im Vergleich zu den Methoden von FRESSENIUS,¹ WAGNER,² und vielleicht auch von MÄRKER³ immerhin etwas umständlich ist, so müßte ihm, wenn es nicht in Bezug auf Exaktheit die bisherigen Methoden übertrifft, die Existenzberechtigung abgesprochen werden.

Der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche, der viele vergleichende Phosphorsäurebestimmungen nach der Molybdänmethode ausgeführt hat, liefs auch meiner Ausführungsweise die Ehre einer Prüfung zuteil werden.⁴ Es stellte sich dabei heraus, dafs beim Verfahren nach meinen Angaben auch meine Beobachtungen über die Flüchtigkeit der Phosphorsäure bestätigt wurden und die Bestimmungen zu befriedigenden Resultaten führten. Andererseits erhielt man aber noch bessere Resultate, wenn man jedem der an der Untersuchung beteiligten Analytiker die Art der Ausführung der Molybdänmethode ganz überliefs. Der Schlufs liegt nun sehr nahe, dafs es nicht geraten ist, dem Analytiker eine ihm nicht geläufige Methode zuzumuten, sondern dafs es im Gegenteil zur Erlangung genauer Resultate nötig ist, die Ausführung in jedes Belieben zu stellen.

Die guten Resultate dieser im Jahre 1894 ausgeführten Bestimmungen stehen sehr im Gegensatz zu denen der früheren gemeinsamen Untersuchungen des Verbandes der Versuchsstationen im Jahre 1893. Damals war genaues Innehalten sehr eingehender Vorschriften nach den Methoden von FRESSENIUS, MÄRKER und WAGNER Bedingung, und die Ergebnisse fielen sehr wenig befriedigend aus.⁵ Die folgende tabellarische Übersicht läfst dies deutlich erkennen. In dieselbe sind auch die entsprechenden, auf meine Methode bezüglichen Zahlen eingefügt, die sich bei der letztjährigen gemeinsamen Untersuchung ergaben.⁶

Vom richtigen Wert abweichende Resultate in Prozenten der Analysenzahl:

¹ *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*, 6 Aufl. 2 Bd. S. 692.

² *Zeitschr. anal. Chem.* **19**, 444.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* **12**, 239.

⁴ *Landw. Versuchsst.* **45**, 363 ff.

⁵ *Landw. Versuchsst.* **43**, 344 ff.

⁶ *Landw. Versuchsst.* **45**, 363.

Nach der Methode von	FRESENIUS	MÄRCKER	WAGNER	NEUBAUER
Um 0—1 mg P_2O_5	38	66	56	59
„ 1—2 „ „	41	28	44	41
„ 2—3 „ „	21	6	—	—

Abweichung der höchsten von der niedrigsten Bestimmung
— mg P_2O_5 :

FRESENIUS	MÄRCKER	WAGNER	NEUBAUER
6.1	5.4	4.2	3.1

Man kann sich nun beim Überblicken der Resultate, die beim Innehalten sehr spezialisierter Vorschriften nach den Methoden von FRESENIUS, MÄRCKER und WAGNER erhalten wurden, schwer des Gedankens erwehren, ob nicht den betreffenden Methoden eigentümliche Fehlerquellen einen Hauptteil der Schuld an der mangelhaften Übereinstimmung der Resultate tragen. Denn es ist kaum einzusehen, weshalb ein mit irgend einer Modifikation der Molybdänmethode vertrauter, geübter Analytiker nicht nach einer anderen, doch relativ wenig abweichenden Vorschrift richtige Resultate erhalten sollte, wenn dieselbe auf richtiger Grundlage beruht. Andererseits kann man, wie die letztjährigen Untersuchungen zeigen, nach diesen Methoden auch sehr gute, richtige Resultate erlangen. Es gewinnt dadurch den Anschein, als ob die einzelnen Methoden in der Hand desjenigen, der sie lange geübt hat und über große Routine verfügt, eine Kompensation einschließen, die aber wohl eben nur unter obigen günstigen Verhältnissen sicher eintritt und sicher funktioniert. Die Zahl derjenigen aber, die nicht lange, spezielle Erfahrung die Klippen der bisherigen Methoden mit Gewissheit vermeiden gelehrt hat, bedarf einer Methode, die so einfache Verhältnisse zeigt, daß ihre Ausführung auch dem Analytiker gelingt, der zum ersten Male an sie herantritt.

Obwohl nun meine Methode bei der Prüfung durch den Verband der Versuchsstationen fast ganz unbekannt an die Öffentlichkeit trat und „sich nicht alle Versuchsteilnehmer genau an die Vorschrift gebunden haben“,¹ übertreffen ihre Resultate doch an Genauigkeit die der bisherigen Methoden, wie die oben gegebene Zusammenstellung beweist. Für beachtenswert bei Beurteilung der Zahlen halte ich auch den Umstand, daß bei der Prüfung der drei ersten Methoden die angewandte P_2O_5 -Menge 0.1311 g, bei der der letzten 0.1512 g, also 0.02 g mehr betrug. In Proz. der angewandten

¹ Landw. Versuchsst. 45, 365.

P_2O_5 -Menge ausgedrückt, weicht der höchste vom niedrigsten Befund ab bei FRESSENIUS um 4.6%, MÄCKER um 4.1%, WAGNER um 3.2%, NEUBAUER um 2.1%.

Die Fehlerquellen der einzelnen Methoden, besonders der von FRESSENIUS und WAGNER, sind bei geringen Phosphorsäuremengen nicht vorhanden. Bei einem Befund von 0.07 g $Mg_2P_2O_7$ ist nach meiner Ausführungsweise, die bis auf das anhaltende Glühen im wesentlichen mit der WAGNER'schen übereinstimmt, keine Phosphorsäure flüchtig, auch bei einem solchen von 0.16 g $Mg_2P_2O_7$ beträgt die flüchtige P_2O_5 -Menge erst 1.2 mg und die entsprechende, dem Niederschlag fehlende Menge MgO 0.7 mg. Vermeidet der mit der Methode Vertraute noch überdies ein langes, starkes Glühen des Niederschlags, so wird die Verflüchtigung der an sich schon geringen P_2O_5 -Menge auf ein Minimum reduziert, die dem Niederschlag fehlende MgO-Menge ist erst recht unbedeutend, das Resultat ist richtig. Und doch beruht das Verfahren auf nicht ganz exakter Grundlage, wie sich bei Verwendung je größerer Phosphorsäuremengen zur Analyse desto deutlicher zeigen muß. Erhält man 0.26 g $Mg_2P_2O_7$, so fehlt dem Niederschlag schon 1.4 mg MgO, das einer Menge von 2.6 mg flüchtigem P_2O_5 entspricht. Ein Teil des letzteren ist schon beim Glühen über dem Bunsenbrenner nicht mehr in dem Niederschlag zurückzuhalten, und das Gewicht der fehlenden Menge MgO kann höchstens durch geringe Mengen Molybdänsäure, die nicht ausgewaschen wurden, oder dergl. scheinbar teilweise ersetzt werden. Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit der Methode sind also vor allem Versuche mit größeren Phosphorsäuremengen zu empfehlen.

Die Fehlerquelle der WAGNER'schen Methode ist in noch etwas verstärktem Maße bei der von FRESSENIUS vorhanden, da durch das Neutralisieren der ammoniakalischen Lösung des gelben Niederschlags und den erneuten Zusatz von Ammoniak vor dem Fällen der Niederschlag in einer freien Ammoniak enthaltenden Lösung entsteht, die im Vergleich zu der entsprechenden Lösung beim WAGNER'schen Verfahren an Ammonsalzen absolut und auch relativ reicher ist, da nach WAGNER des Volumen der Flüssigkeit beim Fällen ca. 100 ccm, nach FRESSENIUS 70—75 ccm betragen soll.

In betreff der Fehlerquellen der für die Erklärung etwas komplizierten MÄCKER'schen Methode, muß ich auf meine früheren Ausführungen verweisen.¹ Daß man nach dieser Methode richtige

¹ Diese Zeitschr. 4, 258 ff.

Resultate erhalten kann, habe ich ausdrücklich hervorgehoben, aber auch, daß diese Wahrscheinlichkeit für den mit dem Verfahren nicht speziell Vertrauten nicht sehr groß ist, der sich mit den Schwierigkeiten desselben schwer abzufinden weiß.

Indem ich hoffe, daß weitere Versuche die Frage der exakten Phosphorsäurebestimmung erledigen werden, hebe ich noch einmal die Punkte hervor, auf die bei Ausführung meiner Bestimmungsweise vor allem geachtet werden muß.

Der gelbe Niederschlag wird in 100 ccm $2\frac{1}{2}\%$ iger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Die Fällung geschieht mit der üblichen Magnesiamischung (55 g kryst. Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid auf 21 $2\frac{1}{2}\%$ Ammoniak) langsam unter Umrühren (Zufügen von 10 ccm Magnesiamischung soll mindestens 1 Minute in Anspruch nehmen).

Die Anwendung des Goochtiegels ist nicht ratsam.

Will man die flüchtige P_2O_5 direkt mit dem MgO-Deckel bestimmen, so ist das Filter bei möglichst niedriger Temperatur zu verbrennen, bei Steigerung der Hitze, auch wenn der Niederschlag noch nicht völlig weiß ist, der Deckel aufzulegen, da sich schon bei mittlerer Glut etwas P_2O_5 verflüchtigt.

Das Glühen ist etwa 1 Stunde lang über einem starken Terquem- oder Teclubrenner fortzusetzen. Besonders bei größeren Niederschlägen empfiehlt es sich, durch weiteres $\frac{1}{2}$ stündiges Glühen sich von der Gewichtskonstanz des Niederschlags zu überzeugen. Der ganze Tiegel muß sich in voller Glut befinden und nicht bloß der untere Teil desselben, wie oft über einem schwachen Gebläse oder bei einem im Thondreieck befindlichen Tiegel. Ein leichter Tiegel verdient vor einem schweren den Vorzug.

Durch Anstellung eines, dem wirklichen ganz analogen, blinden Versuchs muß man sich auf das sorgsamste davon überzeugen, daß der mit MgO versehene Deckel nicht schon unter dem Einfluß des verbrennenden Gases allein an Gewicht zunimmt. An Schwefelverbindungen reiches Gas ist zu verwerfen, Statt dessen kann vorteilhaft Spiritus in einem geeigneten Brenner angewandt werden.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1895.