

## Zur Bestimmung der Phosphorsäure.

Von

**A. Isbert und A. Stutzer.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium der landw. Versuchsstation in Bonn.)

In der Chemiker-Zeitung No. 16 veröffentlichten wir eine vorläufige Mittheilung über die Vereinfachung der Methode, Phosphorsäure direct aus der Menge des Molybdänniederschlages zu bestimmen mit dem Bemerken, dass eine ausführliche Veröffentlichung demnächst erfolgen würde. Unsere damals mitgetheilten Beobachtungen haben sich inzwischen vollkommen bestätigt und führten, abgesehen von dem erwähnten, in Nachstehendem ausführlich beschriebenen Verfahren — das Ammoniak des gelben Niederschlages nach Zusatz von Natronlauge und unter Vorlage von titrirter Schwefelsäure zu destilliren und hieraus die Phosphorsäure zu berechnen — zu einer andern Vereinfachung der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, welche hauptsächlich bei in grösserer Menge auszuführenden Analysen von Thomasschlake und anderen Düngemitteln von Vortheil sein dürfte. Es besteht diese wesentliche Vereinfachung, welche wir zunächst besprechen wollen, darin, dass man den Molybdänniederschlag statt mit Ammoniumnitrat oder Ammoniummolybdat mit kaltem Wasser auswaschen und in Folge dessen nach dem Aufschliessen der Düngemittel mit Salzsäure oder Königswasser die Abscheidung der Kieselsäure umgehen kann, weil die gelbe Verbindung von Kieselsäure mit Ammoniak und Molybdänsäure im Wasser als vollkommen löslich sich erwies, dagegen nur wenig oder gar nicht in Ammoniumnitrat. Auffälliger Weise sind in der gesammten Litteratur keine Angaben zu finden über Versuche den gelben Niederschlag mit Wasser auszuwaschen, trotzdem schon seit langer Zeit die Schwerlöslichkeit des phosphormolybdänsauren Ammons in kaltem Wasser nachgewiesen ist. Eggertz gibt an, dass von dem gelben Niederschlage (welcher bei 100° getrocknet nur 3 bis 4 % Phosphorsäure enthält) ein Theil in 10 000 Theilen kaltem Wasser löslich sei.

Wir führten folgende Versuche aus:

1) Ungefähr 20 g reines phosphorsaures Natron wurden in Wasser gelöst, die Lösung zu 1 l verdünnt, hiervon je 25 cc mit Magnesia-mischung gefällt und die Phosphorsäure in üblicher Weise bestimmt. Es wurden erhalten an pyrophosphorsaurer Magnesia:

a = 0,1520 g, entsprechend 0,1944 g  $P_2O_5$  in 50 cc der Lösung,

b = 0,1524 „ „ 0,1946 „ „ „ „ „ „ „ „

Sodann sind zur Controle wiederholt je 50 cc der Natriumphosphatlösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht worden. Aus der Menge des Natriumpyrophosphates berechneten wir die Phosphorsäure und überzeugten uns von der Richtigkeit vorstehender Zahlen.

2) Weitere 25 cc füllten wir mit Molybdänlösung. Nachdem sich der Niederschlag bei einer Temperatur von circa  $70^0$  abgesetzt hatte, wurde er nach dem Erkalten filtrirt, mit einer Lösung von Ammonnitrat ausgewaschen und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

a = 0,1518 g, entsprechend 0,1943 g  $P_2O_5$  in 50 cc der Lösung,

b = 0,1526 „ „ 0,1948 „ „ „ „ „ „ „ „

3) Statt mit Ammoniumnitrat wurde der Molybdänniederschlag mit Wasser ausgewaschen und im Uebrigen genau ebenso verfahren wie beim vorhergehenden Versuche.

a = 0,1522 g  $Mg_2P_2O_7$ , entsprechend 0,1947 g  $P_2O_5$  in 50 cc der Lösung,

b = 0,1518 „ „ „ „ „ 0,1942 „ „ „ „ „ „ „ „

4) 25 cc derselben Lösung wurden ebenso behandelt wie beim Versuche 3, mit dem Unterschiede, dass wir zum Auswaschen des Molydänniederschlags verschiedene Mengen Wasser anwandten, und zwar: bei a 300 cc, bei b 400 cc, bei c 500 cc und bei d 1 l.

a ergab  $\left. \begin{matrix} 0,1520 \\ 0,1524 \end{matrix} \right\}$  g  $Mg_2P_2O_7$ , entsprechend 0,1947 g  $P_2O_5$  in 50 cc der Lösung,

b „  $\left. \begin{matrix} 0,1518 \\ 0,1520 \end{matrix} \right\}$  „ „ „ „ „ 0,1944 „ „ „ „ „ „ „ „

c „  $\left. \begin{matrix} 0,1526 \\ 0,1518 \end{matrix} \right\}$  „ „ „ „ „ 0,1948 „ „ „ „ „ „ „ „

d „  $\left. \begin{matrix} 0,1520 \\ 0,1514 \end{matrix} \right\}$  „ „ „ „ „ 0,1940 „ „ „ „ „ „ „ „

5) Um die Wirkung vorhandener Kieselsäure auf das Resultat der gewichtsanalytischen Phosphorsäurebestimmung bei Anwendung von kaltem Wasser zum Auswaschen des Molybdänniederschlags festzustellen, erwärmten wir 5 cc einer concentrirten Wasserglaslösung längere Zeit im Wasserbade mit 50 cc Salzsäure und 500 cc Wasser, filtrirten und setzten 25 cc des Filtrats zu 25 cc der Lösung von phosphorsaurem Natron. Die Flüssigkeit wurde wie oben angegeben mit Ammonmolybdat gefällt und der Niederschlag mit kaltem Wasser bis auf  $\frac{1}{2}$  l Gesamtflüssigkeit ausgewaschen.

Gefunden:  $Mg_2P_2O_7$   $\left. \begin{matrix} a. 0,1514 \\ b. 0,1522 \end{matrix} \right\}$  g = 0,1942 g  $P_2O_5$  in 50 cc der Lösung.

Es dürfte, wenn man die Uebereinstimmung der bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Zahlen betrachtet, wohl kaum noch zu bezweifeln sein, dass man einestheils den gelben Molybdänniederschlag statt mit den bis jetzt angewandten Waschflüssigkeiten einfach mit Wasser auswaschen kann, da derselbe hierin so gut wie unlöslich ist und dass ferner anderntheils bei dieser Art des Auswaschens die Kieselsäure nicht abgeschieden zu werden braucht, indem das sich bildende Doppelsalz der Kieselsäure mit Ammonmolybdat in Wasser ziemlich leicht löslich ist und das Waschwasser gelb färbt. Die Richtigkeit dieser Annahmen haben wir weiter durch sehr zahlreiche Analysen bestätigt gefunden, welche in unserem Laboratorium von verschiedenen Chemikern mit Thomasschlacke und anderen Rohphosphaten ausgeführt wurden, indem einmal die Kieselsäure durch Verdunsten der Phosphatlösung und Erhitzen auf  $120^{\circ}$  etc. in üblicher Weise abgeschieden und der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak mit Ammonnitratlösung ausgewaschen und andererseits in vorstehend beschriebener Weise verfahren wurde.

Die Analyse der Rohphosphate kann demgemäss in folgender Weise ausgeführt werden: 5 g der Untersuchungssubstanz werden mit Salzsäure, respective Königswasser, in einem  $\frac{1}{2}$  Literkolben erwärmt, nach dem Erkalten direct mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, filtrirt, 50 cc des Filtrats mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt. Der gelbe Niederschlag wird nach völligem Absitzen in der Wärme (bei  $60-70^{\circ}$  C. scheidet sich derselbe schon in 15 Minuten vollkommen aus) erkalten lassen und kann nun sofort filtrirt werden, indem man zunächst die überstehende Flüssigkeit durch's Filter giesst, den gelben Niederschlag mit Wasser wiederholt decantirt, denselben dann auf's Filter bringt und mit Wasser auswäscht. Die Menge des Waschwassers betrage ungefähr  $\frac{1}{4}$  l.

Nach Feststellung dieser Thatsachen gehen wir zur Beschreibung der titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure über. Das Verfahren ist folgendes: Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Wasser sammt Filter in eine Destillationsflasche (am besten eine Erlenmeyersche von  $\frac{3}{4}$  l Rauminhalt) gebracht und mit überschüssiger Natronlauge unter Vorlage von titrirter Schwefelsäure destillirt. Bei gleichmässiger Behandlung des Niederschlages erhält man, wie nachstehende Daten beweisen, vollkommen übereinstimmende Resultate.

Je 50 cc einer Natriumphosphatlösung hinterliessen nach dem Verdunsten und Glühen:

0,3850 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   
 0,3845 „ „  
 0,3848 „ „

Mittel . 0,3848 g = 0,2052 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Es wurden 25 cc der Phosphatlösung mit Molybdänlösung gefällt und 20 Minuten im Wasserbade bei circa 70° erwärmt, der gelbe Niederschlag nach dem Erkalten abfiltrirt und, nach völligem Auswaschen mit Wasser, das Ammoniak mit Natronlauge abdestillirt. Zum Zurücktitriren der vorgelegten Schwefelsäure wurden gebraucht vom:

Chemiker A.	Chemiker B.
23,4 cc Barytwasser,	23,4 cc Barytwasser,
23,4 „ „	23,5 „ „
23,4 „ „	23,4 „ „

Von der vorgelegten Schwefelsäure neutralisirten 25 cc 42,8 cc Barytwasser und entsprachen 0,1370 g Stickstoff, es wurden demnach durch obige 23,4 cc 0,0621 g Stickstoff angezeigt. Da zur Bestimmung des  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  50 cc, zur Stickstoff-Bestimmung dagegen nur 25 cc Natriumphosphatlösung verwendet wurden, muss die Zahl verdoppelt werden, wenn man das Verhältniss von N:  $\text{P}_2\text{O}_5$  berechnen will. Dieses Verhältniss ist demnach 0,1242 N:0,2052  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder 1 N zeigt an 1,653  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ein zweiter Versuch ergab Folgendes: 50 cc einer Natriumphosphatlösung enthielten 0,1950 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  (als  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  bestimmt). 25 cc dieser Phosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und in der angegebenen Weise der Stickstoff des gelben Niederschlages ermittelt. Die Analysen ergaben dreimal übereinstimmend: 0,11786 g Stickstoff, entsprechend 50 cc Phosphatlösung; das Verhältniss von N:  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist demnach 1:1,654, also mit den früheren Analysen genügend übereinstimmend. Weitere in derselben Art ausgeführte Versuche ergaben das gleiche Resultat.

Unter Annahme dieses Factors erhielten wir bei nachstehenden Bestimmungen im Vergleich zu der zur selben Zeit ausgeführten gewichtsanalytischen Methode folgende Zahlen:

	gewichtsanalytische Methode a	Destillations- methode b
Phosphorit . . . . .	25,70 %	25,74 %
Guano . . . . .	21,41 „	21,45 „
Knochenmehl . . . . .	25,10 „	25,03 „

	gewichtsanalytische Methode a	Destillations- methode b
Doppelsuperphosphat . .	42,60 %	42,66 %
Thomasphosphat . . .	16,76 «	16,69 «
Knochenmehl . . . .	21,35 «	21,44 «
Phosphorit . . . . .	23,76 «	23,74 «
Phosphorit . . . . .	20,90 «	21,01 «
Guano . . . . .	10,37 «	10,43 «
Ammoniak-Superphosphat	9,22 «	9,24 «
Salpeter-Superphosphat .	10,88 «	11,01 «
Knochenkohlesuperphosphat	17,15 «	17,13 «
Thomasphosphat . . .	15,42 «	15,51 « etc.

Für die Anwendbarkeit der Methode sind diese Zahlen wohl der beste Beweis. Dieselbe empfiehlt sich ihrer Einfachheit und der Schnelligkeit ihrer Ausführung wegen hauptsächlich bei der Betriebs-Controle in Düngerfabriken an Stelle der früher allgemein angewandten, aber längst als unzuverlässig erkannten Uran-Titrimethode. Für diese Analysen liefert die Methode vollkommen befriedigende Resultate. Für Untersuchungen jedoch, wie sie von Versuchstationen verlangt werden, bei denen absolute Genauigkeit nöthig ist und die Fehlergrenze höchstens nur 0,1 % betragen darf, möchten wir nach wie vor der allerdings zeitraubenderen, dagegen absolut sicheren gewichtsanalytischen Methode den Vorzug geben.

Anschliessend an diese Mittheilungen erlauben wir uns noch darauf aufmerksam zu machen, dass als Indicator beim Zurücktitriren der Schwefelsäure bei Stickstoff-Bestimmungen am besten ein selbst hergestelltes Corallin (Rosolsäure) benutzt wird. Mit dem Corallin des Handels werden nicht genügend scharfe Uebergänge beim Titriren erzielt. Die Bereitung des Corallins ist sehr einfach. 100 g krystallisirte Carbonsäure werden mit 50 cc concentrirter Schwefelsäure und 60 g krystallisirter Oxalsäure in einem Kolben auf der Flamme erhitzt bis die Flüssigkeit stark gefärbt ist. Es sind hierzu ungefähr 15 Minuten erforderlich. Man verdünnt dann mit  $\frac{1}{4}$  l Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade, lässt erkalten und giesst die überstehende Flüssigkeit fort. In gleicher Weise wird noch zweimal das harzartige Corallin durch Erwärmen mit Wasser gereinigt und schliesslich in einer reichlichen Menge Alkohol gelöst.