

313. A. Grupe und B. Tollens: Vorläufige Mittheilung über das Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammoniak.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Bestimmung der sogenannten löslichen und halblöslichen Phosphorsäure in Phosphaten bedient man sich bekanntlich nach dem Vorgange von Fresenius, Neubauer und Luck, von Joulie und Anderen, der besonders von Petermann ¹⁾ weiter ausgebildeten Methode der Extraktion mit einer Lösung von Citronensäure in überschüssigem Ammoniak.

Dieses basisch citronensaure Ammon löst, wie von den meisten Autoren behauptet wird, nur oder vorzugsweise den sogenannten neutralen oder zweibasisch phosphorsauren Kalk (das Dicalciumphosphat oder CaHPO_4), während der dreibasisch phosphorsaure Kalk ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) nicht oder schwer angegriffen werde.

Aus dieser Lösung wird nach Petermann durch direktes Ausfällen mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure als Tripelphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Zur näheren Aufklärung der Reaktionen dieser schnell und gut auszuführenden Methode haben wir eine Untersuchung angestellt, über deren erste Resultate wir vorläufig berichten möchten, um uns das Recht der weiteren Bearbeitung zu wahren.

Besonders zwei Fragen drängen sich dem Untersuchenden auf:

1) „Worauf beruht die lösende Wirkung des citronensauren Ammons, und ist ein principieller Unterschied in dem Verhalten dieser Flüssigkeit gegen verschiedene Phosphate vorhanden?“

2) „Ist die Bestimmung der Phosphorsäure durch direkte Fällung aus dieser Lösung mittelst Magnesiamixtur hinreichend genau?“

Als Antwort auf die erste Frage glauben wir gefunden zu haben, dass die Phosphate, welche sich in dem genannten Reagens lösen, in citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium umgewandelt werden; ersteres wird darauf von dem Ueberschuss der Lösung aufgenommen, während letzteres bekanntlich schon in Wasser leicht löslich ist. Als Stütze dieser Annahme führen wir die Beobachtungen an, dass beim längeren Stehen oder beim Abdampfen solcher Lösungen von Phosphaten in citronensaurem Ammon citronensaures Calcium (zuweilen etwas ammonhaltig s. u.) herauskrystallisirt, dass gleich aussehende, mikroskopische Krystalle sogleich entstehen, wenn man viel Phosphat mit citronensaurem Ammon übergiesst, dass citronensaures Calcium mit grosser Leichtigkeit sich in citronensaurem Ammon löst und Alkohol aus einer solchen Lösung Doppelsalze von citronensaurem Calcium mit citronensaurem Ammon fällt.

¹⁾ Siehe Colson, Bull. soc. chim. II t. 83 S. 153.

Das citronensaure Calcium, welches aus der Phosphatlösung krystallisirte, war (mit Ausnahme einer Darstellung, bei welcher weniger Calcium neben etwas Ammonium gefunden wurde), nach der Formel $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ constant zusammen gesetzt, für das mit Alkohol aus der Lösung von Dicalciumphosphat in alkalischem Ammoniumcitrat gefällte Doppelsalz können wir dagegen keine Formel aufstellen und führen nur die Durchschnittszahlen der Analysen an, welche auf ein Gemenge verschiedener Verbindungen deuten:

C	28.51 pCt.
H	3.98 -
N	4.30 -
Ca	17.06 -
O	46.15 -
	<hr/>
	100.00 pCt.

Das bezeichnete Salz fiel zuerst flüssig aus, wurde allmählig fest und wurde nach Entfernung der überstehenden Lösung durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser, Fällen mit verdünntem Alkohol, sowie Pressen nach Tränkung mit verdünntem Alkohol gereinigt, wobei es seide, so lange die Mutterlauge nicht völlig entfernt war, sehr grosse Löslichkeit in Wasser fast völlig verlor. Nach dem Trocknen theilte es damit digerirtem Wasser und verdünntem Alkohol noch saure Reaktion mit.

In unseren Versuchen löste sich zwar das Dicalciumphosphat, $\text{Ca HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, mit grösserer Leichtigkeit als Tricalciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, in Ammonicitrat, aber auch von dem letzteren Phosphat gingen stets nicht unbedeutende Quantitäten in Lösung, besonders, wenn es nicht in hoher Temperatur getrocknet war. Bei 35° ist das Lösungsvermögen des Citrats grösser als bei gewöhnlicher Temperatur.

Es lösen sich also sowohl das Diphosphat als auch das Triphosphat, ein principieller Unterschied existirt folglich nicht, und die Differenzen der Löslichkeit mögen z. Th. auf dem verschiedenen Gehalt an gebundenem Wasser beruhen, welches die Angreifbarkeit erleichtert, oder auch auf verschiedener Cohäsion der Theilchen, somit auf äusseren Ursachen, welche dem Verhältniss zwischen Phosphorsäure und Kalk fern liegen, und vielleicht beruhen auch hierauf die übrigens stets nur gradweisen Verschiedenheiten der natürlichen Phosphate gegen die Lösung von citronensaurem Ammon.

Ob sich dies weiter bestätigen wird, ob man vielleicht doch statt des Ammonicitrats eine dünne Lösung von Citronensäure anwenden kann, muss weitere Untersuchung lehren; freie Citronensäure würde den Vortheil bieten, phosphorsaures Magnesium oder phosphorsaures Ammonium-Magnesium¹⁾, welches Salz doch als Pflanzennährstoff jeden-

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 19. B., S. 142 (1880).

falls eine grosse Rolle spielt und bei der jetzigen Anwendung von citronensaurem Ammon seine Phosphorsäure nicht oder kaum in Lösung gehen lässt, so dass sie übersehen wird, zu berücksichtigen.

Die zweite oben angeführte Frage, nämlich diejenige nach der Bestimmung der Phosphorsäure in der Citratlösung glauben wir durch zahlreiche Versuche dahin beantworten zu können, dass bei gewissem Verhältniss zwischen Magnesiamixtur und Phosphorsäure die Resultate stets genau werden, dass jedoch doppelte Fällung erforderlich ist, wenigstens falls man das von Brunner¹⁾ angegebene Verhältniss von 2 g Phosphat und 100 ccm Ammoncitrat zu 500 ccm Lösung anwendet.

Wie Petermann mittheilt, muss man bedeutend mehr Magnesiamixtur zusetzen, als der vorhandenen Phosphorsäure entspricht, um den Uebergang der letzteren in den Niederschlag zu sichern, und auch wir haben dasselbe gefunden; erst bei dem dreifachen der berechneten Menge Magnesiamixtur bleibt nur so wenig Phosphorsäure in Lösung, dass sie in dem eingedampften, mit Salpeter geglühten und wieder gelösten Filtrate mit Molybdänsäure noch eben nachweisbar ist, bei zu grossem Ueberschusse bleibt dagegen wieder etwas mehr Phosphorsäure in Lösung.

Aber es fällt (wenigstens bei den von Brunner angegebenen Verhältnissen) stets Kalk mit aus und es wird das Gewicht des Niederschlages hierdurch erhöht²⁾; ferner geht bei einem zu grossen Ueberschuss an Magnesiamixtur mehr Magnesia, als dem Tripelphosphat entspricht, in den Niederschlag.

Löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und fällt mit Ammoniak, so findet man regelmässig im Filtrate dieses zweiten Niederschlages mit oxalsaurem Ammon Kalk, und häufig erhält man mit phosphorsaurem Natrium einen Niederschlag von Tripelphosphat, während Magnesiamixtur das Filtrat klar lässt.

Es mögen zuweilen die niedrigeren Mengen Kalk und Magnesia und die bei gewissem Zusatz von Magnesiamixtur in Lösung gebliebene Phosphorsäure sich einigermassen compensiren. Ob der durch mehrmalige Fällung leicht entstehende Verlust an Phosphorsäure zu verhindern oder zu vernachlässigen sein wird, muss weitere Untersuchung lehren.

¹⁾ Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen, Bd. 24, S. 328.

²⁾ Brunner (Zeitschr. f. anal. Chemie, 19. B., S. 144, 1880) giebt an, mit der Citratmethode nicht weniger, sondern etwas mehr Phosphorsäure gefunden zu haben, als mittelst der Molybdänsäuremethode. Es scheint, dass auch hier Kalk mit ausgefallen ist. Siehe ferner Ogilvie, Jahresber. d. Chem. 1875, S. 929; Joulie, ebendas., 1873, S. 922; Parnell, ebendas., 1875, S. 929; Johnson, ebendas., 1875, S. 931 u. s. w.

Um die oben genannten Fragen zu lösen, haben wir nicht nur mit Lösungen von phosphorsaurem Calcium gearbeitet, sondern besonders mit solchen von phosphorsaurem Kalium, KH_2PO_4 , welche 1.5826 g des Salzes oder die 2 g Dicalciumphosphat entsprechende Menge Phosphorsäure, nebst 100 ccm Ammoncitrat auf 500 ccm enthielten. Mit der 3-fachen Menge Magnesiamixtur wurden die richtigen Zahlen für die Phosphorsäure erhalten, mit mehr Mixtur (wir sind bis zum $12\frac{1}{2}$ -fachen gegangen) dagegen zu viel. War die obige Lösung mit soviel Chlorcalcium versetzt, wie der Phosphorsäure als Dicalciumphosphat entspricht, so wurde auch hier Kalk mit niedrigerissen, welcher bei der zweiten Fällung (zuweilen bis auf unmerkliche Spuren, welche wieder präcipitirt wurden) in Lösung blieb.

Aehnliche Resultate haben Versuche ergeben, in denen die Lösung von phosphorsaurem Kalium mit resp. Eisenchlorid oder Alaun in Mengen versetzt war, welche phosphorsaurem Eisenoxyd oder phosphorsaurer Thonerde entsprachen. Stets fällt Eisenoxyd resp. Thonerde mit aus, und dies sogar bei der zweiten Fällung; es findet jedoch nicht mehr statt, wenn man bei der zweiten Fällung etwas citronensaures Ammon zusetzt. Wir sind beschäftigt zu untersuchen, ob ein bei dieser doppelten Fällung bei Gegenwart von Citrat entstandener Verlust durch Zusatz von etwas Magnesiamixtur vermieden werden kann.

Wir werden, sobald wir in den genannten Fragen völlige Sicherheit erlangt haben, natürliche und künstliche Phosphate in den Kreis der Untersuchung ziehen und hoffen in ausführlicher Abhandlung dann näher darüber zu berichten.

Göttingen, 25. Juni 1880. Agricultur-chem. Laboratorium.

314. K. Birnbaum und Jul. Gaier: Ueber die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze einiger zweibasischer Säuren der Fettsäurereihe.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Frage, ob die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der organischen Säuren ähnliche Produkte liefere, wie die Elektrolyse der Salze dieser Säuren, eine Frage, welche einer von uns früher ¹⁾ in Bezug auf das Silberacetat zu beantworten suchte, veranlasste uns die Wirkung von Jod auf die Silbersalze einer Reihe von zweibasischen Säuren zu studiren. Die Silbersalze von Oxalsäure, Malon-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152. 111.