

Bestimmung von Phosphorsäuren

Von H. ESCHMANN und R. BROCHON

Kantonales Laboratorium Bern

I. Allgemeines

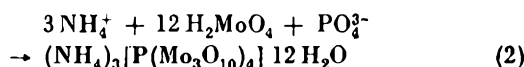
Die hervorragende Bedeutung, die dem Element Phosphor in der analytischen Praxis zukommt, wird besonders in den letzten Jahren durch eine große Anzahl Publikationen betont. Die Untersuchung von biologischem Material steht dabei an erster Stelle. Bei vielen Stoffwechselvorgängen nehmen die Phosphorverbindungen dank ihrer Reaktionsfähigkeit eine Schlüsselstellung ein. Dementsprechend ist der Phosphorgehalt von Nahrungsmitteln von großer Wichtigkeit. Der Phosphorgehalt kann als Ganzes oder in besonderer Bindungsform eine charakteristische Zahl für die Beurteilung eines bestimmten Nahrungsmittels abgeben. Wegen der leichten Spaltbarkeit der organischen Phosphorverbindungen kann zudem die Feststellung der relativen Bindungsverhältnisse Auskunft über den Zustand des Lebensmittels, d. h. der Frische oder der Verderbnis des Produkts geben. Da der Phosphorgehalt vieler Nahrungsmittel durch den Phosphatgehalt des Ackerbodens beeinflusst wird, ist in der Agrarkulturchemie die Kenntnis des Phosphatgehaltes von Böden und Düngemitteln notwendig. Zu erwähnen ist außerdem die wichtige Rolle der Phosphate in der modernen Seifen- und Kosmetikindustrie.

Im Prinzip beruht die Bestimmung der Phosphorsäure auf folgenden Umsetzungen:

- a) Fällung der Orthophosphate als Magnesiumammoniumphosphat mit anschließender gravimetrischer oder maßanalytischer Bestimmung:



- b) Fällung als Ammoniumphosphormolybdat und gravimetrische oder maßanalytische Bestimmung des Niederschlages:



- c) Direkte oder indirekte maßanalytische Bestimmung durch Fällern als Silbersalz:



- d) Kolorimetrische Bestimmung durch Reduktion in den Phosphormolybdänblaukomplex.

Daneben gibt es eine Anzahl weniger häufig angewandte Verfahren, wie z. B. Fällung als Phosphor-Strychnin-Molybdän-Komplex. Die wichtigsten Methoden sind im folgenden kurz besprochen.

II. Übersicht über die verschiedenen Verfahren

A. Gravimetrische Methoden

Magnesiumammoniumphosphat: Wir haben bei der Entwicklung der komplexometrischen Bestimmungsart Versuche mit der klassischen Fällung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat¹ mit anschließender Verbrennung des Niederschlages und Bestimmung als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ausgeführt. Einmal mehr zeigte sich, daß diese Methode äußerst genaue Resultate liefert. Der große Zeitaufwand hat jedoch diese Bestimmungsform aus den meisten Laboratorien verbannt. Eine ganze Reihe von Wissenschaftlern versuchte deshalb die gravimetrischen Methoden zu vereinfachen.

So schlägt LEDERLE² vor, die Magnesiumammoniumphosphat-Fällung mit Aceton zu trocknen und anstelle der Überführung in Pyrophosphat direkt als $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu wägen. Zur Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes dient ein empirisch ermittelter Faktor. UHL³ bezeichnet die bei der Überprüfung dieser Methode erhaltenen Resultate trotz Abweichungen bis 1,4% von den Werten der Glühmethode als sehr zufriedenstellend.

TERLET und BRIAN⁴ fällen die Phosphorsäure mit Magnesiumammoniumphosphat in Gegenwart von Ammoniumcitrat. Auch H. und W. BILTZ⁵ benützen das Citratverfahren. Die Citronensäure hat die Aufgabe, das Mitfällen von Eisen und Aluminium zu verhindern, d. h. dreiwertige Metalle komplex zu binden. Wie wir später sehen wer-

¹ F. P. TREADWELL, *Quantitative Analyse II*, Verlag Deuticke, Leipzig/Wien 1922.

² P. LEDERLE, *Z. anal. Chem.* 121 (1939) 241.

³ F. A. UHL, *Z. anal. Chem.* 122 (1940) 398.

⁴ H. TERLET und A. BRIAN, *Ann. Falsific.* 27 (1934) 541.

⁵ H. und W. BILTZ, *Ausführung quantitativer Analysen*, Verlag Hirzel, Leipzig 1930.

den, ist diese Komplexbildung bei Anwesenheit von Calcium ungenügend, und der Niederschlag nicht frei von Fremdionen.

Ammoniumphosphormolybdat: Schon sehr früh wurde der Vorschlag gemacht, die Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat zu fällen. Grundlegend sind die Arbeiten von WOY⁶, JORGENSEN⁷ und von KITAJIMA⁸. WOY weist speziell darauf hin, daß bei der Molybdatmethode die Phosphorsäure in Anwesenheit von Metallen gefällt werden kann. Dies bedingt allerdings eine Umfällung und in der Folge eine verlängerte Analysenzeit.

SARUDI⁹ untersuchte die gravimetrische Methode von WOY sehr ausführlich und bringt folgende Korrekturen an: Der Niederschlag muß länger als eine Viertelstunde stehengelassen werden und soll durch ein Porzellan-A2-Filter filtriert werden, da nach seiner Beobachtung 1G4-Glasfiltertiegel leicht durchlässig sind. Dabei erhält er gegenüber TREADWELL eine stärkere Annäherung des Faktors zum theoretischen Wert.

NYDAHL¹⁰ schrieb eine grundsätzliche Arbeit über die Ammoniumphosphormolybdatmethode. Außer einer speziellen Untersuchung über den Einfluß der Konzentration des Molybdäns weist diese Arbeit ein sehr umfangreiches Literaturverzeichnis auf.

SPENGLER¹¹ untersuchte die Veränderungen der Molybdatfällungen beim Filtrieren und Auswaschen mit Aceton sowie beim Trocknen. Der Molybdatniederschlag scheint auf äußere Einflüsse viel leichter zu reagieren als der Magnesiumammoniumniederschlag. Normale Werte werden nur beim Absaugen mit reduziertem Vakuum von 15 bis 20 mm Hg erhalten, während höhere Drucke höhere Werte liefern. Zudem enthält der Niederschlag 5 Moleküle Aceton an Stelle von Wasser und 1 Molekül NH_3 mehr, als normalerweise angenommen wird.

Die Temperatureinflüsse bei der Fällung sind Gegenstand der Untersuchungen von FREY¹².

Weitere Methoden: Daß die Variationen der Molybdatmethode nicht immer zu befriedigenden Resultaten führten, ergibt sich aus den Versuchen von EMDEN¹³, der die gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphor-Strychnin-Molybdän-Komplex vornimmt. Der Vorteil, eine stöchiometrische Zusammensetzung des Niederschlages zu erhalten, wird durch folgende Nachteile wieder aufgehoben: Die Ermittlung eines Blindwertes ist unumgänglich. Die Art des Aufschließens von biologischem Material ist von starkem Einfluß. Selenkatalysatoren und Perhydrol können erhebliche Fehler verursachen.

Auch KESCHAN¹⁴ versuchte neue Wege zu gehen und fällt die Phosphorsäure mit basischem Wismutnitrat in salpetersaurer Lösung. Diese Methode nimmt sehr viel Zeit in Anspruch, wird doch die Bestimmung in zwei Abschnitten, einer Haupt- und einer Nachfällung ausgeführt. Zudem besteht der Nachteil, daß Erdalkali- und Alkalimetalle zum Teil mitgerissen werden.

Als letzte Möglichkeit der gravimetrischen Bestimmung möchten wir die schwerlösliche Verbindung von Ammoniummolybdat und Oxin nach SCHARRER¹⁵ erwähnen.

B. Maßanalytische Methoden

Daß Versuche angestellt wurden, durch titrimetrische Verfahren schneller und ebenso genau wie mit den gravimetrischen Methoden zu arbeiten, versteht sich von selbst. So versuchte LEITHE¹⁶ eine direkte Titration der mineralsauren Lösung mit Natronlauge bei Anwesenheit eines Ca-Ionenüberschusses und einem Mischindikator, der sowohl die Umwandlung der Phosphorsäure in Dihydrogenphosphat als auch dessen Umwandlung in Hydrogenphosphat anzeigt. Wie bei manchen andern Methoden stören Eisen und Aluminium die Bestimmung.

FLATT und BRUNISHOLZ¹⁷ haben mit Erfolg zwei titrimetrische Analysengänge ausgearbeitet. Entweder wird die Phosphorsäure, die als Anion vorliegt, bei einem pH von 9,2 bis 9,3 (Boraxpuffer) mit AgNO_3 titriert oder in Anlehnung des Verfahrens von KOLTHOFF¹⁸ mit überschüssigem AgNO_3 gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Überschuß an AgNO_3 zurücktitriert.

NEU¹⁹ fällt die Phosphorsäure zuerst als MgNH_4PO_4 und dann das überschüssige Magnesium mit einem Überschuß an Arsenat. Die Fällung wird in HCl gelöst und das Arsenat jodometrisch bestimmt. Eine weitere Titrationmethode arbeitet mit Bismutylchloratlösung²⁰. Im neuen schweizerischen Seifenbuch²¹ finden wir u. a. eine praktische maßanalytische Bestimmung des Gesamtphosphatgehaltes in Seifen und seifenhaltigen Waschmitteln. Man fällt in der Hitze mit einer Ammoniummolybdatlösung, filtriert den Niederschlag ab, löst die Fällung mit NaOH auf und titriert die überschüssige Lauge mit HCl zurück.

Sowohl HUDITZ und FLASCHKA²⁴ als auch SCHWARZENBACH^{22, 23} bestimmen das Phosphat auf komplexometrischem Wege. Sie fällen die Orthophosphate nach der

¹⁴ A. KESCHAN, *Z. anal. Chem.* 125 (1943) 6.

¹⁵ K. SCHARRER, *Biochem. Z.* 261 (1933) 444.

¹⁶ W. LEITHE, *Mikrochim. Acta* 33 (1947) 200.

¹⁷ R. FLATT und G. BRUNISHOLZ, *Anal. Chim. Acta* 1 (1947) 124.

¹⁸ M. KOLTHOFF, *Die Maßanalyse II*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1931.

¹⁹ R. NEU, *Fette u. Seifen* 52 (1950) 298.

²⁰ W. RATHJE und W. THISTLETHWAITE, *Analyst* 77 (1952) 48.

²¹ Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, *Seifen und Waschmittel*, Verlag Huber, Bern 1955.

²² *Die Komplexe*, Broschüre der Siegfried AG, Zofingen 1953.

²³ G. SCHWARZENBACH, *Die komplexometrische Titration*, Verlag Enke, Stuttgart 1955.

²⁴ F. HUDITZ und H. FLASCHKA, *Z. anal. Chem.* 135 (1952) 333.

⁶ R. WOY, *Chem.-Ztg.* 21 (1897) 442.

⁷ G. JORGENSEN, *Z. anal. Chem.* 107 (1936) 161 und 108 (1937) 190.

⁸ S. KITAJIMA, *Chem. Zbl.* 1932, I, 1270.

⁹ J. SARUDI, *Z. anal. Chem.* 129 (1948) 100.

¹⁰ F. NYDAHL, *Lantbruks Högskolans Ann.* 10 (1942) 109.

¹¹ W. SPENGLER, *Z. anal. Chem.* 124 (1942) 241.

¹² M. FREY, *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 685.

¹³ G. EMDEN, *Z. physiol. Chem.* 113 (1921) 138.

klassischen Methode als Magnesiumammoniumphosphat, lösen den Niederschlag in Säure auf, gehen eine genau bekannte Menge Komplexon zu und titrieren bei pH 10 das überschüssige Komplexon mit einer Magnesiumstandardlösung zurück. Das Verfahren ist im III. Abschnitt Gegenstand einer näheren Untersuchung.

C. Kolorimetrische Methoden

Durch die Möglichkeit, die Phosphorsäure als Molybdänblaukomplex kolorimetrisch zu bestimmen, wurde der Analysengang bedeutend verkürzt²⁵. Dieser Zeitgewinn geht allerdings auf Kosten der Genauigkeit. Einen primären Fehler, denjenigen der ungenauen Ablesung, eliminiert THEORELL²⁶ weitgehend durch Anwendung des PULFRICH-Spektrophotometers. Auch ZINDZADZE²⁷ und andere Autoren²⁸ weisen darauf hin, daß sich bei der erforderlichen großen Verdünnung kleinste Meßabweichungen bereits zu Fehlern von mehreren Prozenten bei der Berechnung des Endresultates ausweiten. RINGBOM²⁹ untersuchte die möglichen Fehler der kolorimetrischen Methoden und gibt fünf grundsätzliche Schwierigkeiten an: Meß- und Wägefehler bei der Herstellung der Lösungen – ungewisser chemischer Verlauf der Reaktion – ungenaues Verhalten der Farblösung gegenüber dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz – Unkonstanz der Lichtintensität – Fehler bei der Ablesung.

In einer Reihe von Laboratorien^{30–34} wurde versucht, die Genauigkeit der kolorimetrischen Bestimmung zu erhöhen. E. und E. TSCHOPP³⁵ z. B. entwickeln den Molybdänblaukomplex unter stets gleichbleibenden Bedingungen im siedenden Wasserbad, während WUHRMANN und HÖGL³⁶ in der Kälte entwickeln und nach genau 13 Minuten die Ablesung im Pulfrich vornehmen. Auch bei dieser Vorschrift ist jedoch mit Fehlern von mehreren Prozenten zu rechnen.

Neueren Datums sind die Versuche von GERICKE und KURMIES³⁷ über eine kolorimetrische Bestimmung mit Vanadat-Molybdat. Ihre Behauptung, daß dadurch die LORENTZ-Methode³⁸ auch in bezug auf Genauigkeit ersetzt werden kann, wird allerdings von SCHEFFER und PANJEMKAMP³⁹ scharf zurückgewiesen. EPPS⁴⁰ bestimmt

den Gehalt an wasser- und citratlöslicher Phosphorsäure durch ein direktes, spektralphotometrisches Verfahren, unter Anlehnung an die übliche USA-Vorschrift⁴¹ und die Vanadomolybdatmethode von BARTON⁴². Auch WINKLER⁴³ empfiehlt zur Bestimmung des Eigehaltes von Lebensmitteln eine Vanadomolybdänmethode. Die Färbung entsteht in stark saurem Milieu und gibt mit dem Zeiß-Spektralphotometer gute Werte.

Zusammenfassend lassen sich die Vor- und Nachteile bei den bisher bekannten Methoden folgendermaßen umschreiben:

1. Die Fällung als Magnesiumammoniumphosphat ist sehr exakt, darf jedoch nur in reinen Lösungen angewendet werden. Mehrwertige Kationen, speziell Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} stören. Praktische Anwendung findet sie heute noch bei der Beurteilung von Düngemitteln (Thomasmehl) und in den offiziellen Laboratorien, in denen kein Photometer zur Verfügung steht.

2. Der Niederschlag bei der Molybdatmethode ist schwer mit einer genau definierten Zusammensetzung zu erhalten, und die darin enthaltenen Phosphate entsprechen nicht genau dem theoretischen Wert. Es muß deshalb mit einem empirischen Faktorgerechnet werden. Der Vorteil dieser Fällungsart liegt in ihrer Unempfindlichkeit gegen störende Kationen. Bei Boden und Düngemittelanalysen wird deshalb oft mit Molybdat gefällt, der erhaltene Niederschlag wieder aufgelöst und die Phosphorsäure nach der Magnesiumammoniumphosphatmethode bestimmt.

3. Die Kolorimetrie bringt einen großen Zeitgewinn, der aber auf Kosten der Genauigkeit geht. Ein wichtiger Vorteil der Kolorimetrie liegt in der Möglichkeit, kleinste PO_4^{3-} -Mengen (einige γ) wie sie in Böden und Ernteprodukten auftreten, ohne Schwierigkeiten zu bestimmen. In den meisten offiziellen Laboratorien der Schweiz wird nach einem kolorimetrischen Verfahren gearbeitet.

4. Die Argentometrie ist auf reine Lösungen beschränkt. Die Phosphatlösung soll keine andern mit Silberion fällbaren Anionen enthalten. An Kationen dürfen nur die Ionen der Alkalimetalle und das Wasserstoffion zugegen sein. Zudem muß der Silberphosphatniederschlag vor Licht geschützt werden.

III. Die komplexometrische Phosphorsäurebestimmung

Die von HUDITZ und FLASCHKA²⁴ beschriebene Methode gab nach der Einführung verschiedener Modifikationen recht gute Resultate. Das Prinzip der Analyse ist dabei folgendes:

Bei einem pH von ungefähr 8,5 bis 9,0 wird das PO_4^{3-} als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Damit die andern in der Lösung vorhandenen mehrwertigen Kationen nicht auch als Phosphate oder Hydroxyde aus-

²⁵ M. FISKE-SUBBAROW, *J. Biol. Chem.* 66 (1925) 375.

²⁶ T. THEORELL, *Biochem. Z.* 230 (1931) 1.

²⁷ R. ZINDZADZE, *Z. anal. Chem.* 82 (1930) 383.

²⁸ M. POPP und H. WESTERHOFF, *Z. Bodenkunde, Pflanzenernährung* 4 (1937) 19.

²⁹ A. RINGBOM, *Z. anal. Chem.* 115 (1938/39) 332.

³⁰ R. KITSON und M. MELLON, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* 16 (1944) 379.

³¹ G. KORTÜM, M. KORTÜM-SEILER und B. FINK, *Z. angew. Chem.* 58 (1945) 37.

³² M. ZIMMERMANN, *Z. angew. Chem.* 55 (1942) 29.

³³ G. HEDRICH, *Die Wärme* 67 (1944) Nr. 4/5.

³⁴ W. HOLMAN und A. POLLARD, *Handbook of Colorimetric Chemical Analytical Methods*, Tintometer Ltd. 1953.

³⁵ E. und E. TSCHOPP, *Helv. Chim. Acta* 15 (1932) 793.

³⁶ H. WUHRMANN und O. HÖGL, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 35 (1944) 273.

³⁷ S. GERICKE und B. KURMIES, *Z. anal. Chem.* 137 (1952/53) 15.

³⁸ M. LORENTZ, *Anal. Falsific.* (août 1934).

³⁹ F. SCHEFFER und H. PANJEMKAMP, *Z. anal. Chem.* 138 (1953) 266.

⁴⁰ A. EPPS, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1062.

⁴¹ USA Assoc. Off. Agr. Chemists, *Official and Tentative Methods of Analyses*, 1945.

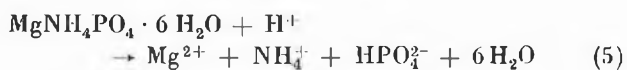
⁴² J. BARTON, *Anal. Chem.* 20 (1948) 1068.

⁴³ O. WINKLER, *Z. Lebensmittelunters. Forsch.* 100 (1955) 111.

fallen, wird eine genügend große Menge Komplexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) zugesetzt, um die störenden Metalle als lösliche Komplexe zu binden:



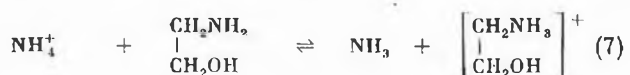
Von allen in Betracht fallenden Komplexen ist der Magnesiumkomplex am schwächsten, so daß überschüssiges Magnesium frei in Lösung bleibt und mit dem Phosphat entsprechend Gleichung (1) unter Bildung von MgNH_4PO_4 reagieren kann. Der Phosphatniederschlag wird abfiltriert, in einer starken Säure gelöst und das Magnesium komplexometrisch, durch indirekte Titration bestimmt.



Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß die Fällung des MgNH_4PO_4 nach TREADWELL⁴⁴ die besten Resultate liefert. Bei einer Einwaage von 140 mg KH_2PO_4 wurden maximale Abweichungen von 0,2 mg, d. h. 1,5⁰/₁₀₀ erhalten. Die Methode hat allerdings zwei grundsätzliche Nachteile: Die Fällung muß in der Hitze erfolgen und lange stehengelassen werden.

In der Literatur wurde ein Verfahren gefunden⁴⁵, das in der Kälte eine rasche, vollständige Fällung aus homogener Lösung gestattet. Unter Zugrundelegung dieser Fällungsart wurde die komplexometrische Phosphorsäurebestimmung modifiziert. Durch die Fällung in der Kälte, durch die Anwendung eines speziellen kombinierten Fällungs- und Filtriergerätes, die Beseitigung von störendem Eisen und Aluminium mit einer einfachen Extraktion und durch die Verschärfung des Indikatorumschlages wurde eine komplexometrische Phosphatbestimmung ausgearbeitet, die bei größerer Präzision eine wesentliche Zeitersparnis bringt und die recht allgemeine Anwendbarkeit besitzt.

Prinzip des modifizierten Verfahrens: Das Magnesiumammoniumphosphat wird bei Zimmertemperatur aus der schwach sauren Lösung mit Aminoäthanol gefällt. Die pH-Änderung durch das Aminoäthanol nimmt einen Verlauf, wie er in den Abb. 1 und 2 grafisch dargestellt ist. Auf Grund der Reaktionen 7, 8 und 9 steigt bei Zusatz



von Aminoäthanol das pH bis zu dem für die Fällung günstigen Wert. Bei größeren Mengen von Phosphor-

säure (100–150 mg) beginnt die Fällung bei pH 6,5 und ist bei pH 9 beendet. Der Beginn der Fällung zeichnet sich durch einen pH-Sprung aus (Abb. 2). Kleine Mengen von PO_4^{3-} (1–3 mg) ergeben eine Verzögerung der Fällung, die erst bei pH 8–8,5 beginnt.

Eine Reihe praktischer Versuche⁴⁶ hat bewiesen, daß die Fällung unter einem pH von 8,5 noch unvollständig ist. Leider haben wir in diesem pH-Bereich keinen günstigeren Indikator als Phenolphthalein und sind deshalb gezwungen, Aminoäthanol bis zur starken Rotfärbung zuzusetzen.

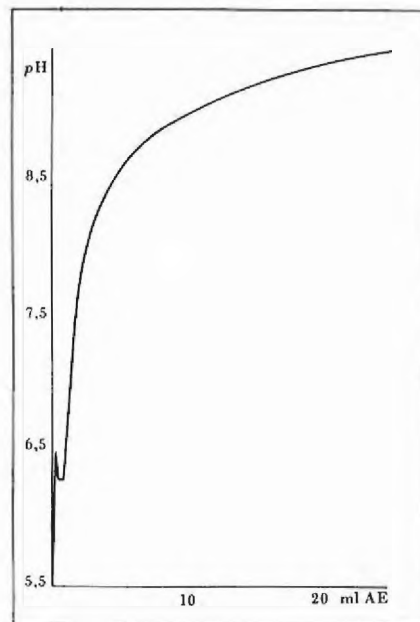


Abb. 1. Verlauf des pH-Wertes bei Zugabe von Aminoäthanol während der Fällung von MgNH_4PO_4

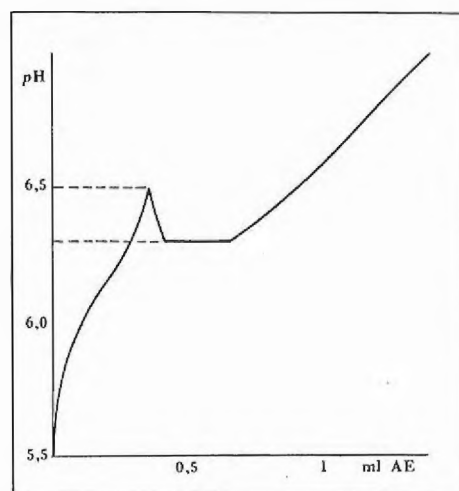


Abb. 2. pH-Verlauf beim Beginn der Ausfällung von MgNH_4PO_4

Die Pufferwirkung des NH_4Cl zeigt Abb. 3. Je mehr NH_4Cl vor der Fällung der Lösung zugesetzt wurde, desto langsamer steigt das pH an.

⁴⁴ W.D.TREADWELL, *Tabellen zur quantitativen Analyse*, Verlag Deuticke, Wien 1947.

⁴⁵ ST-CHAMANT und R.VIGIER, *Bull. Soc. Chim. France* 1954, 180.

⁴⁶ H.ESCHMANN und R.BROCHON, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 47 (1956) (im Druck).

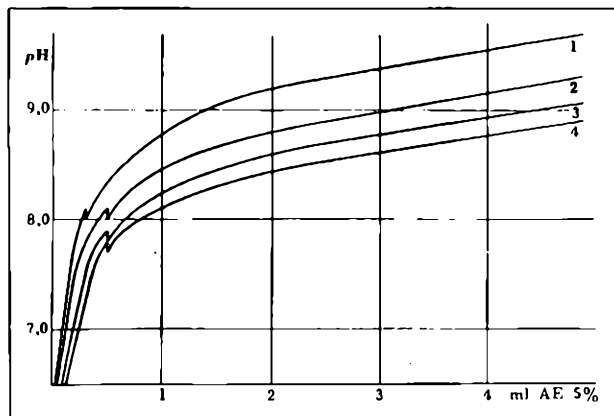


Abb. 3. Einfluß der NH_4Cl -Konzentration auf den pH-Verlauf bei der Fällung von MgNH_4PO_4 mit Aminoäthanol (1 = 0 g; 2 = 0,35 g; 3 = 0,70 g; 4 = 1,0 g NH_4Cl)

Um das Überführen des Niederschlages auf einen Glasfiltertiegel und die damit evtl. verbundenen Verluste zu vermeiden, haben wir in Abänderung des bei der komplexometrischen Zuckerbestimmung benützten Filterkolbens nach POTTERAT und ESCHMANN⁴⁷ einen ähnlichen Filterkolben* mit flachem Boden konstruiert (Abb. 4). Darin kann die Fällung mit Hilfe eines Magnetrührers leicht vorgenommen werden und Verluste bei der Filtration sind praktisch ausgeschlossen.

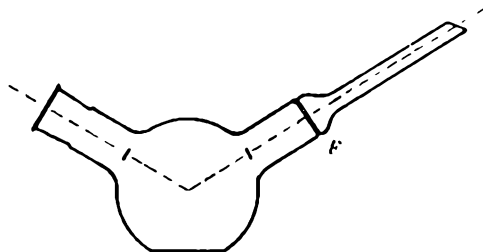


Abb. 4

Der in Salzsäure gelöste Niederschlag wird im Kolben mit einer bekannten Menge Äthylendiamintetracessigsäure (AcDTE) versetzt, alkalisch gemacht und das überschüssige Komplexon mit Magnesiumsulfat zurücktitriert. Zu dieser Komplexontitration benützt man als Indikator Erio-T-Schwarz. Bei der Halbmikro- und Mikrotitration ist der Umschlag von Blau nach Violett oft nur undeutlich wahrnehmbar. Eine wesentliche Verschärfung des Umschlages erhält man jedoch durch Hinzufügen von 6 bis 8 Tr. Methylrot. Die Titrationslösung bekommt dadurch eine grüne Farbe und der Umschlag nach Rotviolett ist sehr deutlich sichtbar.

Hydrolyse von Meta- und Pyrophosphat: Damit das Phosphat quantitativ gefällt werden kann muß es in der Lösung als Orthophosphat vorliegen. Bei der Verbrennung von organischem Material können Meta- und

Pyrophosphate entstehen. Ausführliche Versuche⁴⁸ zeigten, daß diese durch Kochen mit Schwefelsäure in Orthophosphat übergeführt werden können. Als einfaches praktisches Hilfsmittel hat sich dabei ein Acetylierungskolben von 150 ml Inhalt mit NS 12 und einem aufgesetzten Rohr von 50 cm Länge erwiesen. (Abb. 5). Zur Hy-



Abb. 5

drolyse wird die Lösung mit H_2SO_4 1-n versetzt und innert weniger Minuten auf 4–5 ml eingedampft. Der Rückstand enthält jetzt nur noch Orthophosphate.

Beseitigung störender Ionen: Das wichtigste Problem bei der Fällung der Phosphorsäure liegt in der Eliminierung von störenden Kationen. Bei Anwesenheit mehrwertiger Metalle ist der Niederschlag nicht rein. Auch wird die Bestimmung des Kationengehaltes durch eine Vortitration bei Gegenwart von Eisen gestört. Um störende Kationen abzutrennen oder zu binden, gibt es folgende Möglichkeiten:

- a) Der Niederschlag wird umgefällt (JORGENSEN⁴⁹, LORENTZ³⁸, WOY⁶ AOAC⁴¹).
- b) Die Kationen werden mit Hilfe von Ionenaustauschern abgetrennt (SAMUELSON⁴⁰, GOUDIE und RIEMANN⁵⁰, KLEMENT⁵¹, SALMON⁵²).
- c) Die störenden Kationen werden als Komplexe gebunden:
 1. mit Hilfe von Ammoniumcitrat. Dieses hat allerdings den Nachteil, daß anwesendes Calcium als Calciumcitrat ausgefällt werden kann.
 2. Mit Komplexon. Sie lassen sich zum Teil jedoch mit Komplexon nur ungenügend binden und können eventuell als Hydroxyde oder Phosphate ausfallen.

⁴⁸ R. BROCHON und H. ESCHMANN, *Mitt. Lebensm. Hyg.* (im Druck).

⁴⁹ O. SAMUELSON, *Svensk. Kem. Tidskr.* 54 (1942) 124, zit. bei G. BRUNISHOLZ, *Chimia* 9 (1955) 97.

⁵⁰ A. J. GOUDIE und W. RIEMANN, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1067.

⁵¹ R. KLEMENT, *Z. anal. Chem.* 127 (1944) 2.

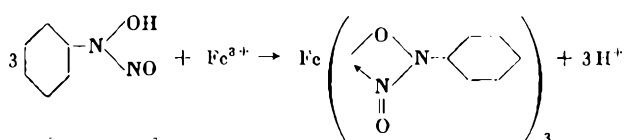
⁵² J. E. SALMON, *J. Chem. Soc.* 1952, 2316.

* Wird in Lizenz von der Firma C. Kirchner AG, Bern, hergestellt.

⁴⁷ M. POTTERAT und H. ESCHMANN, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 45 (1954) 329.

3. Mit Milchsäure können kleine Mengen von Eisen und Aluminium (unter 9 mg) maskiert werden. Bei der Vortitration dürfen allerdings nicht mehr als 100 γ Eisen vorhanden sein, da sonst der Farbumschlag schleppend wird.

- d) Eisen und Aluminium werden als Kupferronkomplex extrahiert. Große Mengen an Eisen und Aluminium lassen sich in sehr eleganter Weise durch das Ausschütteln mit Kupferron⁵³⁻⁵⁷ abtrennen. Das Kupferron (Nitrosophenylhydroxylamin) bildet mit Eisen und Aluminium eine in H_2O schwer lösliche Verbindung, die normalerweise abfiltriert und zur Eisen- oder Aluminiumbestimmung verascht wird. Die Kupferronverbindungen der beiden Metalle sind in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther oder Essigester gut löslich und lassen sich durch einmaliges Ausschütteln im Scheidetrichter praktisch weitgehend abtrennen.



In wenigen Minuten wird auf diese Art eine Lösung erhalten, in der sich die Phosphorsäure ohne Schwierigkeiten bestimmen läßt. Restliche Spuren von Eisen (maximal 20 γ) werden mit Hilfe der Milchsäure gebunden.

IV. Experimentelles

Die Methode wurde bei Anwesenheit von folgenden Ionen ausprobiert:

K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^-

A. Reagenzien

Die große Empfindlichkeit der Komplexonmethode bedingt ein genaues Beachten des Reinheitsgrades der Reagenzien. Prinzipiell sind nur Reagenzien *pro analysi* zu verwenden. Für die Lösungen benützt man bidestilliertes oder Ionenaustauschwasser.

HCl 1-n und evtl. H_2SO_4 1-n

NH_4OH 2-n

Milchsäure 90 %

Methylrot 0,5 %

Phenolphthalein 1 %

Kupferron 0,2-m: 0,31 g Kupferron + 10 ml H_2O durch Kohlefilter filtrieren.

Aminoäthanol 5 %: 10 ml Äthanolamin puriss «Fluka» werden mit H_2O auf 200 ml verdünnt.

Ammoniakalische Waschlösung: 5 g NH_4Cl + 80 ml NH_4OH_{konz} pro Liter (NH_4Cl m/10 + NH_4OH n/1).

⁵³ Organische Reagenzien für die anorganische Analyse, Merck, Darmstadt, Verlag Chemie, Weinheim 1952.

⁵⁴ A. PINKUS und E. BELCHE, *Bull. Soc. Chim. Belgique* 36 (1927) 277.

⁵⁵ R. FRESenius und G. JANDER, *Handbuch der analytischen Chemie*, 3. Teil, Band III, Springer-Verlag, Berlin 1942.

⁵⁶ H. FURNAN, B. MASON und S. PEKOLA, *Anal. Chem.* 21 (1948) 1325.

⁵⁷ E. GASTINGER, *Z. anal. Chem.* 139 (1953) 1.

Erio T in fester Verdünnung 1 : 100: 5 g NaCl werden in einem Mörtel fein zerrieben und mit 50 mg Erio T vermischt. Der Indikator ist in einem gut verschlossenen Glas aufzubewahren.

0,1-m Komplexon: 37,21 g Komplexon III «Siegfried» werden in 1 Liter Wasser gelöst. Besonders nach längerem Aufbewahren ist es empfehlenswert, das Produkt 6 bis 8 Stunden bei 50°C zu trocknen.

0,01-m-Komplexon: 3,721 g Komplexon III pro Liter Wasser.

0,1-m- $MgSO_4$ -Lösung: 24,649 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ werden in 1 Liter Wasser gelöst. Das Salz ist sehr oft nicht formelrichtig zusammengesetzt. Es wird deshalb folgendermaßen kontrolliert: 1 g werden in einen Platintiegel genau eingewogen und je 1 Stunde bei 105°C, 130°C und 200°C getrocknet und anschließend in einen regulierbaren Ofen gebracht und eine Stunde bei 450°C belassen. Den Platintiegel bringt man in einen Vakuumexsikkator, läßt $\frac{1}{2}$ Stunden unter Vakuum abkühlen und wägt in einem verschlossenen Glas. Die Trocknung wird bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

0,01-m- $MgSO_4$ -Lösung: 2,4649 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ pro Liter Wasser.

B. Bestimmung der Faktoren der Maßlösungen

Es ist empfehlenswert, die Faktoren der Komplexon- und Magnesiumsulfatlösungen zu bestimmen. Unerlässlich ist jedoch die Ermittlung eines Blindwertes, wie im folgenden beschrieben:

25 ml Komplexon III 0,01-m werden mit 10 ml HCl 1-n, 20 ml NH_4OH 2-n und 100 ml H_2O versetzt, und mit der 0,01-m- $MgSO_4$ -Lösung nach Zugabe einer Spatelspitze Erio T (10–30 mg) und 6–8 Tr. Methylrot zurücktitriert.

C. Geräte

An speziellen Geräten benützt man:

Filterkolben mit flachem Boden, oder

100-ml-Recherglas und Filtertiegel G 4,

25-ml-Büretten (wenn möglich mit automatischer Nullpunkt-einstellung),

Magnetrührwerk,

Absaugflasche nach Witt.

D. Analysengang

Die Lösung soll in 20 ml 0–20 mg PO_4^{3-} und maximal 100 γ Eisen enthalten.

1. *Bestimmung der Azidität:* Diese Operation ist notwendig, um eine bekannte Menge NH_4^+ -Ionen in der Lösung zu haben. Ist also der Gesamtsäuregehalt unbekannt, so muß zuerst mit einem aliquoten Teil die Azidität bestimmt werden. 20 ml Lösung sollen einen Überschuß von etwa 10 ml 1-n-Säure enthalten.

2. *Entfernung von Eisen und Aluminium.* Enthält die Lösung viel Aluminium und Eisen, so wird dieses auf folgende Weise entfernt: Die Lösung wird auf 5 bis 10 ml eingedampft und je nach Azidität zuerst mit einer starken Lauge und dann mit 2-n-Ammoniak, oder direkt mit 2-n-Ammoniak auf Methylrot neutralisiert (hier beginnt Eisen auszufallen). Dann fügt man 1 ml 1-n-HCl zu und bringt die Lösung zusammen mit 20 ml Äther in einen kleinen Scheidetrichter und fügt aus einer Bürette tropfenweise Kupferron zu. Beim Schütteln löst sich die ausgefallene Kupferronverbindung im Äther. Der Prozeß wird solange wiederholt, bis sich in der wäßrigen Phase kein Niederschlag mehr bildet. Die beiden Phasen werden getrennt, und der Äther noch dreimal mit 3 ml Wasser gewaschen. Die Lösung gibt man anschließend in einer Schale eine Viertelstunde aufs siedende Wasserbad und darauf in einen 50- oder 100-ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf.

3. *Komplexometrische Vortitration:* 5 ml der aufgefüllten Lösung werden mit 0,5 ml 0,1-m- $MgSO_4$ und 100 ml H_2O ver-

setzt, mit NH_4OH 2-n auf Methylrot neutralisiert und 5 ml Pufferlösung pH 10 zugegeben. Nach Zusatz einer Spatelspitze Erio T wird mit 0,1-m-Komplexon die Summe der Kationen bestimmt. Bei der Fällung der Phosphorsäure gibt man die vierfache Menge Komplexon 0,1-m zur vollständigen Bindung sämtlicher Fremdionen zu. Enthält die Lösung Kupfer, Kobalt oder Nickel, so müssen die Kationen durch indirekte Titration bestimmt werden, d. h. man fügt zuerst eine bekannte Menge Komplexon zu und titriert den Überschuss, mit der 0,1-m- MgSO_4 -Lösung zurück.

4. Die Bestimmung der Phosphorsäure: 20 ml Lösung, die zwischen 0 und 20 mg PO_4^{3-} enthalten soll, werden in einen flachen Filterkolben abpipettiert. Man fügt 5 ml MgSO_4 0,1-m, 0,5 ml Milchsäure und das aus der Vortitration ermittelte Quantum Komplexon 0,1-m zu. Hierauf wird zuerst unter ständigem Umrühren (Magnetrührer) mit 2-n- NH_4OH auf

Tab. 1

Zugesetzte Kationen	mg PO_4^{3-} vorgelegt	mg PO_4^{3-} gefunden	Differenz in mg
	19,00	19,02	+ 0,02
	9,50	9,49	- 0,01
	9,50	9,50	0
	4,75	4,72	- 0,03
	4,75	4,80	+ 0,05
	1,90	1,85	- 0,05
5 mg Ca^{2+}	9,50	9,49	- 0,01
10 mg Ca^{2+}	9,50	9,47	- 0,03
20 mg Ca^{2+}	9,50	9,43	- 0,07
5 mg Cu^{2+}	9,50	9,46	- 0,04
10 mg Cu^{2+}	9,50	9,47	- 0,03
2,5 mg Mn^{2+}	9,50	9,47	- 0,03
5 mg Mn^{2+}	9,50	9,45	- 0,05
2,5 mg Fe^{3+}	9,50	9,42	- 0,08
5 mg Fe^{3+}	9,50	9,46	- 0,04
1 mg Al^{3+}	9,50	9,47	- 0,03
2 mg Al^{3+}	9,50	9,32	- 0,18
10 mg Ca^{2+} + 5 mg Cu^{2+} + 2,5 mg Mn^{2+} + 2,5 mg Fe^{3+} + 1 mg Al^{3+}	9,50	9,52	+ 0,02
20 mg Ca^{2+} + 5 mg Cu^{2+} + 2,5 mg Mn^{2+} + 2,5 mg Fe^{3+} + 1 mg Al^{3+}	9,50	9,43	- 0,07

Methylrot neutralisiert, dann werden 2 Tr. Phenolphthalein zugefügt. Schließlich läßt man aus einer Bürette tropfenweise Aminoäthanol 5 % bis zur starken Rotfärbung zufließen (etwa 5 ml $\rightarrow$ pH 9).

Der Niederschlag wird 20 bis 30 Minuten stehengelassen, darauf abfiltriert und dreimal mit etwa 10 ml ammoniakalischer Waschlösung ausgewaschen. Anschließend gibt man 5 ml HCl 1-n in den Filterkolben, erhitzt, löst den Niederschlag auf, und filtriert mittels des WITTschen Absaugtopfes in einen Erlenmeyer-Kolben. Zuerst wird einmal mit 20 ml H_2O + 5 ml HCl 1-n und darauf einige Male mit heißem Wasser, dem man 1 Tr. HCl 1-n beifügt, nachgewaschen.

Falls keine Fällung erhalten wurde, wiederholt man die Operation indem man 10 ml 0,01-m- KH_2PO_4 -Lösung zufügt.

Zur titrimetrischen Bestimmung wird aus einer Bürette 25 ml Komplexon 0,01-m zugegeben, mit 20 ml NH_4OH 2-n alkalisch gemacht (pH 9,5-9,7), 6 bis 8 Tropfen Methylrot und eine Spatelspitze Erio T (10-30 mg) zugefügt und mit der eingestellten 0,01-m- MgSO_4 -Lösung der Komplexonüberschuss zurücktitriert.

5. Berechnung: 1 ml 0,01-m-Komplexon entspricht:

0,3098 mg P

0,9498 mg PO_4

0,7098 mg P_2O_5

6. Beleganalysen: Tab. 1 gibt Beleganalysen mit reinen Phosphatlösungen sowie mit Phosphatlösungen, denen verschiedene mehrwertige Kationen in bekannten Mengen zugesetzt wurden. In Tab. 2 werden Phosphatbestimmungen in einigen Lebensmitteln nach der modifizierten komplexometrischen Methode mit der kolorimetrischen Methode nach WUHRMANN und HÖGL³⁶ verglichen.

Tab. 2

Lebensmittel	% PO_4^{3-} gefunden (nach obiger Methode)	% PO_4^{3-} gefunden (kolorimetrisch ³⁶)
Eipulver	2,43	2,34
Diätkäse	3,05	3,17
Milch	0,26	0,26
Ruchmehl	0,87	0,95
Weißmehl	0,56	0,50
Zichorie	0,83	0,83

Résumé

Les auteurs présentent d'abord une étude critique des diverses méthodes de dosage de l'ion PO_4^{3-} . Ils arrivent à la conclusion que le procédé le plus adéquat consiste en une précipitation sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, suivie d'une titration complexométrique du magnésium contenu dans le précipité. Le mode opératoire proposé est une combinaison de la précipitation à froid selon ST-CHAMANT-VIGIER et du titrage complexométrique selon HUDITZ-FLASCHKA.