

M 79 1907

С. В. Моренштейн

Моргенштерн

ИЗЪ МАГАРАЧСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.

1892г.

ВНИИ ЛДВ
МАГАРА
Научная библиотека

Объ опредѣленіи фосфорной кислоты въ винѣ.

Моргенштерна и Павлинова.

Съ недавняго времени для быстрого опредѣленія фосфорной кислоты въ удобренияхъ и другихъ матеріалахъ рекомендуется такъ называемая „цитратъ-метода“ Глазера, Меркера и др. Описание этой метода въ ея первоначальной формѣ находится у Фрезениуса въ „Anleit. z. quantitativ. chemisch. Analyse“, 6-е Auflage, В. II, 694 s. *). Въ послѣдніе 2—3 года разработкой цитратнаго способа занимаются въ лабораторіи Меркера и многихъ другихъ членовъ „Verbands Landwirtschaft. Versuch-Stationen im Deutschen Reiche“, причемъ оказывается, по крайней мѣрѣ для суперфосфатовъ различнаго происхожденія, что результаты, получаемые по этому способу, почти не отличаются отъ тѣхъ, которые даетъ молибденовая метода **). Меркеромъ даны также рецепты, выработанные въ его лабораторіи, для примѣненія цитратнаго способа къ фосфорнокислымъ удобрениямъ и почвамъ ***). Въ нашей лабораторіи недавно также была примѣнена цитратная метода къ анализу суперфосфатовъ и шлака Томаса, причемъ были получены вполне удовлетворительные результаты.

*) Ср. также Zeitschr. f. analyt. Chemie 1885 (В. 24), 178 s.; 1886 (В. 25), 416 s.

**) Die Landwirtschaft. Vers.-Stat. В. XXXIX, 383 и В. XL, 51 s. Ср. также В. XXXVII, 291; XXXVIII, 281 s.

***) Die Landwirtschaft. Verst.-Stat. В. XXXVII, s. 301.

Для Магарацкой лабораторіи наибольшій интересъ представляетъ то, примѣнимъ-ли цитратный способъ къ опредѣленію фосфорной кислоты въ винѣ, вслѣдствіе чего однимъ изъ насъ (Моргенштерномъ) и было сдѣлано нѣсколько сравнительныхъ опытовъ. Фосфорная кислота въ винѣ опредѣляется обыкновенно по молибденовой методѣ въ азотнокислой вытяжкѣ изъ зола экстракта *). Мы примѣнили цитратный способъ сначала къ этой вытяжкѣ, сравнивая какъ тутъ, такъ и въ дальнѣйшихъ опытахъ, полученные результаты съ цифрой, которую дала молибденовая метода, какъ самая точная. Были выпарены 800 к. с. бѣлаго муската урожая 1886 г., экстрактъ озолень и приготовлено 240 к. с. азотнокислой вытяжки, которая была раздѣлена на 4 равныя части. Въ двухъ изъ нихъ фосфорная кислота (P_2O_5) была опредѣлена по молибденовому способу (опыты I и II), въ третьей порціи (III) по цитратной методѣ, а въ четвертой, ради сравненія, уксуснокислымъ ураномъ, вѣсовымъ способомъ; въ этомъ случаѣ растворъ былъ сначала сдѣланъ уксуснокислымъ прибавленіемъ уксуснокислаго натра и уксусной кислоты. Результаты получились слѣдующіе:

№ опыта	Вѣсъ $Mg_2P_2O_7$	Вѣсъ P_2O_5 въ 100 к. с. вина	Разность
I } по молибден. способу	0.1070	0.0342	—
II } по цитратн. способу . . .	0.1060	0.0339	
III по цитратн. способу . . .	0.1045	0.0335	+0.0006

Анализъ четвертой порціи, какъ и слѣдовало ожидать, далъ слишкомъ высокій результатъ: въ 100 к. с. оказалось фосфорной кислоты 0.0543 гр. **).

*) См. Borgmann. Anleit. z. chem. Analyse des Weines s. 78.

**) Въ другомъ опытѣ, сдѣланномъ позже, съ другимъ виномъ, при опредѣленіи въ вытяжкѣ изъ зола по цитратной методѣ было получено 0.03021 P_2O_5 въ 100 к. с., а по молибденовой—0.03104 грам.

Хотя опредѣленіе фосфорной кислоты уже въ вытяжкѣ изъ зола экстракта идетъ по цитратному способу гораздо скорѣе, чѣмъ по молибденовому, тѣмъ не менѣе было желательно еще болѣе ускорить и упростить дѣло, опредѣляя фосфорную кислоту *прямо въ винѣ*; при этомъ нѣтъ надобности выпаривать вино и озолать экстрактъ, что весьма важно, такъ какъ послѣдняя операція, особенно при сладкихъ винахъ, отнимаетъ много времени. Для этой цѣли вина сначала подвергались окисленію при кипяченіи, затѣмъ нейтрализовались амміакомъ и, по прибавленіи раствора лимоннокислаго аммонія, осаждались прямо магnezіальной смѣсью. Нѣсколько сравнительныхъ опытовъ убѣдили, что результатъ почти не зависитъ отъ того, окисляется вино одной крѣпкой азотной кислотой, или азотной кислотой и бертолетовой солью. Такъ при окисленіи вина азотной кислотой уд. в. 1.38 изъ 200 к. с. было получено 0.06495 гр. пиромагnezіальной соли; при окисленіи дымящейся азотной кислотой—0.06450; при окисленіи азотн. кисл. у. в. 1.38 и бертолетовой солью—0.06555 гр. пиро-соли. Въ другомъ случаѣ, при окисленіи вина одной азотной кислотой у. в. 1.38, было получено 0.0465 пиро-соли, а при окисленіи вмѣстѣ и бертолетовой солью получилось 0.0460. Сверхъ того при употребленіи бертолетовой соли приходится долгое время удалить хлоръ; вслѣдствіе чего наиболѣе удобнымъ является способъ окисленія одной азотной кислотой у. в. 1.38, который исключительно и примѣнялся во всѣхъ, приводимыхъ далѣе, опытахъ. Было изслѣдовано шесть винъ, причемъ во всѣхъ случаяхъ готовились азотнокислая вытяжки изъ зола экстракта, въ которыхъ фосфорная кислота осаждалась по молибденовому способу; въ то-же время всѣ эти вина, въ количествѣ 200 или 100 к. с., были окислены азотной кислотой у. в. 1.38 и затѣмъ производилось опредѣленіе въ нихъ фосфорной кислоты по цитратной методѣ. Результаты получились слѣдующіе:

В и н а	№№ опытовъ	Вѣсъ $Mg_2 P_2 O_7$	Вѣсъ $P_2 O_5$ въ 100 к. с. вина	Разность
1. <i>Красное столовое 1886 г.</i> Взято для опытовъ по 200 к. с.	Оп. IV по молибден. спос.	0.1252	0.0401	—
	Оп. V по цитратн. спос.	0.1220	0.0390	+0.0011
2. „ <i>Выборгъ</i> “ (бѣлое столовое) 1886 г. Тоже по 200 к. с.	Оп. VI по молибден. спос.	0.0905	0.0290	—
	Оп. VII по молибден. спос.	0.0890	0.0285	—
	Оп. VIII по цитратн. спос.	0.0895	0.0286 сред. 0.0287	+0.0001
3. <i>Бѣлый мускатъ</i> (купажъ 85 и 86 г.) Сладкое. Тоже по 200 к. с.	Оп. IX по молибден. спос.	0.1035	0.03312	—
	Оп. X по цитратн. спос.	0.1080	0.03456	+ 0.00144
4. <i>Черный мускатъ 1889 года.</i> Бралось вина по 100 к. с.	Оп. XI по молибден. спос.	0.0485	0.03104	—
	Оп. XII по цитратн. спос.	0.0465	0.02976	+0.00128
5. <i>Кабернэ 1891 года.</i> По 100 к. с.	Оп. XIII по молибд. спос.	0.0420	0.0270	—
	Оп. XIV по цитратн. спос.	0.0450	0.0290	+ 0.0020
6. <i>Красное 1889 года.</i> Тоже по 100 к. с. Въ опытѣ XVII только 50 к. с.	Оп. XV по молибден. спос.	0.0480	0.03072	—
	Оп. XVI по цитратн. спос.	0.0451	0.02886	+0.00186
	Оп. XVII — тоже.	0.0228	0.02918	+0.00154

Содержаніе фосфорной кислоты въ винѣ, какъ и другихъ составныхъ частей, обыкновенно выражаютъ въ граммахъ на 100 куб. с. съ точностью до мг. Приведенныя выше цифры, полученныя по цитратному способу, какъ въ золь экстракта (оп. I—III), такъ и непосредственно въ винѣ, отличаются отъ соответствующихъ данныхъ, добытыхъ по молибденовому способу, всего на 1—2 мг, или даже только на нѣсколько десятыхъ мг (оп. III и VIII); влѣдствіе этого намъ кажется, что цитратная метода, и притомъ въ ея простѣйшей формѣ, т.-е. примененная непосредственно къ окисленному вину, можетъ давать вполне надежные результаты при анализѣ винъ, по крайней мѣрѣ—вполнѣ достаточные въ тѣхъ случаяхъ, когда дѣло идетъ о цѣломъ рядѣ сравнительныхъ опредѣленій фосфорной кислоты. Въ то-же время эта метода имѣетъ весьма большія преимущества предъ молибденовой, какъ по быстротѣ, съ которой можно работать, такъ и по дешевизнѣ применяемыхъ матеріаловъ. Съ настоящаго времени въ нашей лабораторіи предполагается постоянно пользоваться цитратной методой при анализѣ винъ, въ первое время опредѣляя фосфорную кислоту, ради сравненія, также и по молибденовому способу.

При сдѣланныхъ по настоящее время опредѣленіяхъ выяснилось, между прочимъ, что вина при цитратномъ способѣ, какъ и при молибденовомъ, можно брать гораздо меньше 200 куб. с.; можно ограничиваться даже 50 к. с. Въ такомъ случаѣ соответственно уменьшается, конечно, и количество реактивовъ. Въ этомъ отношеніи одинъ изъ опытовъ показалъ, что количество лимоннокислаго аммонія, по крайней мѣрѣ въ предѣлахъ отъ 25 до 50 к. с. на 100 вина, почти не вліяетъ на результатъ: при 50 к. с. раствора лимоннокислаго аммонія было получено 0,02259 гр. фосфорной кислоты въ 100 к. с. вина, при 25 к. с.—0.02208 гр. Далѣе, изъ сравнительныхъ опытовъ выяснилось, что полное осажденіе амміачномagneзійно-фосфорной соли происходитъ примѣрно чрезъ 12 часовъ. Такъ при фильтрованіи осадка чрезъ часъ послѣ осажденія получилось 0.0608 гр. ниро-соли изъ 200 к. с. вина, чрезъ 12 ча-

совъ — 0.0642 и, наконецъ, чрезъ сутки (полное осаждение) 0.0650 гр.

На практикѣ при опредѣленіи фосфорной кислоты въ винѣ по цитратному способу поступаютъ слѣдующимъ образомъ: помѣтивъ 100 к. с. вина въ коническій стаканъ, кипятятъ нѣкоторое время для удаленія большей части спирта и затѣмъ приливаютъ по частямъ 10 к. с. азотной кислоты у. в. 1.38, продолжая кипяченіе до удаленія бѣлой части окисловъ азота. По охлажденіи нейтрализуютъ амміакомъ почти до средней реакціи, затѣмъ къ *вполнѣ* остывшей жидкости приливаютъ 25 к. с. раствора лимоннокислаго аммоніа, приготовленнаго по Меркеру*), и по каплямъ, при постоянномъ взбалтываніи, 15 к. с. магнезіальной смѣси. Осадокъ фосфорноамміачно-магнезіальной соли образуется почти тотчасъ, явно кристаллическій и хорошо промывается; фильтровать его можно чрезъ 12 часовъ послѣ осажденія. Получаемая послѣ прокаливанія ниро-соль имѣетъ вполнѣ бѣлый цвѣтъ.

Въ заключеніе, ради полноты, считаемъ нужнымъ привести другіе наши опыты опредѣленія фосфорной кислоты въ винахъ, осаждаемая непосредственно магнезіальной смѣсью безъ прибавленія раствора лимоннокислаго аммоніа. Къ окисленному азотной кислотой вину (200 куб. с.) и нейтрализованному амміакомъ была прибавлена одна магнезіальная смѣсь въ количествѣ 25 к. с. Получились результаты**): вѣсъ $Mg_2P_2O_7$ 0.0953 (0.0897), грам. P_2O_5 на 100 к. с. 0.0305 (0.0287), отношеніе полученнаго результата къ таковому-же, добытому по молибденовому способу, если второй принять за 100, равно 100 : 106,18. Точно такой-же опытъ съ другимъ виномъ далъ: вѣсъ $Mg_2P_2O_7$ 0.1130 (0.1035), грам. P_2O_5 на 100 к. с. — 0.0362 (0.0331), отношеніе = 100 : 109,18. Въ третьемъ случаѣ, тоже не при-

*) Меркеръ рекомендуетъ готовить тотъ растворъ (въ большихъ количествахъ) такъ: 1500 гр. лимонной кислоты растворить въ водѣ, прибавить 5 литровъ 24% амміака и долить водою до 15 литровъ. — Landwirtsch. Stat. B. XXXVII, s. 391.

***) Въ скобкахъ даны соответствующія цифры, полученные по молибденовому способу.

бавляя лимоннокислаго аммоніа, было получено 0.0725 гр. ниро-соли вмѣсто 0.0655. Затѣмъ было сдѣлано два опыта съ *неокисленнымъ* виномъ, къ которому была прилита тоже *одна* только магнезіальная смѣсь; въ первомъ опытѣ было мало амміаку, во второмъ послѣдній былъ прибавленъ въ избыткѣ. Получились результаты въ 1-мъ опытѣ: вѣсъ $Mg_2P_2O_7$ — 0.0960 (0.0897), грам. P_2O_5 на 100 к. с. вина 0.03072 (0.0287), отношеніе = 100 : 106,96; во 2-мъ опытѣ вѣсъ $Mg_2P_2O_7$ былъ вдвое больше, чѣмъ слѣдуетъ. Въ обоихъ случаяхъ осадка получились аморфные, легко отфильтровывавшіеся, послѣ прокаливанія были желтовато-сѣраго цвѣта. Какъ видно изъ приведенныхъ результатовъ эти комбинаціи при опредѣленіи фосфорной кислоты вполнѣ не пригодны и безъ прибавленія лимоннокислаго аммоніа обойтись нельзя. Нѣсколько лучшіе результаты (впрочемъ только въ одномъ опытѣ) получились при осажденіи магнезіальной смѣсью неокисленнаго вина въ присутствіи лимоннокислаго аммоніа, но такой приемъ на практикѣ вполнѣ непримѣнимъ потому, что получаемый осадокъ отфильтровывается крайне медленно, въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ. Результаты были получены слѣдующіе: (въ красномъ винѣ) вѣсъ ниро-соли ($Mg_2P_2O_7$) 0.1160 (0.1252), грам. P_2O_5 на 100 к. с. 0.0371 (0.0401), отношеніе = 100 : 92.6; въ бѣломъ винѣ: $Mg_2P_2O_7$ 0.0920 (0.0897), грам. P_2O_5 на 100 к. с. вина 0.0294 (0.0287), отношеніе = 100 : 102.5.

Магарачъ.
1892.

МАГАРАЧЪ
105
Научная библиотека