

#### 428. R. Finkener: Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Phosphorsäure und Molybdänsäure lassen sich in verschiedenen Verhältnissen zu Säuren verbinden. Die an Molybdänsäure reichste bildet mit Ammon den auf die bekannte Weise entstehenden gelben Niederschlag, und ist durch Zersetzen desselben mit Königswasser von Debray dargestellt, aber nicht richtig analysirt worden. Man erhält sie durch Zusammenbringen von Phosphorsäurehydrat und Molybdänsäurehydrat in wässriger Lösung. Nach dem Concentriren derselben durch Eindampfen scheidet sich beim Erkalten die fragile Säure in gelben, einfach brechenden, an der Luft verwitternden Octaedern aus. Dieselben enthalten auf  $1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 24 \text{ MoO}_3$  und  $61 \text{ H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen bis  $140^\circ$  verlieren die Krystalle  $58 \text{ H}_2\text{O}$ , bei allmählig erhöhter Temperatur auch die übrigen  $3 \text{ H}_2\text{O}$ , aber in mehr als 3 Absätzen. Schwaches Glühen führt die bis dahin gelbe Farbe des Rückstandes, ohne dass ein weiterer Gewichtsverlust eintritt, in eine grau-grünliche über. Beim Zersetzen dieser Masse durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali tritt kein Wasser auf.

Aus einer concentrirten Lösung der Säure scheiden sich nach reichlichem Zusatz von Salpetersäure doppelt brechende Krystalle aus, die auf  $1 \text{ P}_2\text{O}_5$  ebenfalls  $24 \text{ MoO}_3$ , aber nur etwa  $32 \text{ H}_2\text{O}$  enthalten.

Die Säure bildet verschiedene, leicht lösliche Natronsalze, die in einfach brechenden Octaedern krystallisiren. Dieselben sind gelb, verwittern an der Luft und enthalten auf  $1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 24 \text{ MoO}_3$ ,  $(3 - x) \text{ Na}_2\text{O}$  und  $(58 + x) \text{ H}_2\text{O}$ . Bei allmählig gesteigerter Temperatur verlieren sie nach und nach sämtliches Wasser. Die durch Natronbestimmungen bis jetzt ermittelten Werthe für  $x$  sprechen gegen die Annahme, dass die Säure dreibasisch ist.

Die verschiedenen mehr oder weniger sauren Salze, welche die Säure mit Kali, Ammon etc. bildet, erhält man als Niederschläge, welche in Salpetersäure in verschiedenem Grade schwer löslich sind, am schwersten wohl die Thalliumoxydsalze. Da speciell über die Zusammensetzung der Ammon- und Kalisalze einander widersprechende Angaben existiren, so habe ich derartige Niederschläge in Lösungen abgeschieden, die wechselnde Mengen von Phosphorsäure, Molybdänsäure, Ammon und Salpetersäure enthielten. Die Niederschläge, mögen sie nun deutlich krystallinisch sein, so dass sich unter dem Mikroskop einzelne Krystalle erkennen lassen, oder so fein, dass sie amorph erscheinen, enthalten immer auf  $1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 24 \text{ MoO}_3$ . Sie variiren nur, und zwar in weiten Grenzen, im Gehalt an Ammon und Wasser. Auch eine Fällung bei erhöhter Temperatur änderte darin

Nichts, und ein Ersatz des Ammons in der Lösung durch Kali hatte auch nur den Ersatz des Ammons im Niederschlag durch Kali zur Folge.

Es existiren einige Natronsalze, welche auf  $1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 18 \text{ MoO}_3$ ,  $(3 - x) \text{ Na}_2\text{O}$  und  $(25 + x) \text{ H}_2\text{O}$  enthalten. Dieselben sind gelb und leicht löslich. Die Lösung bleibt auf Zusatz von salpetersaurem Ammon klar, durch darauf folgendes Vermischen mit viel Salpetersäure scheidet sich ein gelber Niederschlag aus; aber auch dieser enthält auf  $1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 24 \text{ MoO}_3$ .

Die Analysen der einzelnen Substanzen lieferten für das Verhältniss von  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu  $\text{MoO}_3$  Zahlen, die zwischen 23.68 und 24.04 liegen, und sind nach Methoden ausgeführt, welche vorher durch Anwendung auf Untersuchung von fein krystallisirtem Phosphorsalz, von molybdänsaurem Ammon und von Gemengen beider Salze geprüft waren.

Durch qualitative Versuche lässt sich leicht zeigen, dass Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure die Entstehung des gelben Niederschlags verhindern oder verzögern, und dass gelöste Molybdänsäure und Ammonsalze die Abscheidung desselben herbeiführen oder beschleunigen. Chlorwasserstoffsäure in der Lösung wirkt energischer als Salpetersäure, und salpetersaures Ammon mehr als Chlorammonium. Zu den folgenden Versuchen ist eine Molybdänsäurelösung benutzt, die im Liter 33 g  $\text{MoO}_3$ , 141 g  $\text{N}_2\text{O}_5$  und 19.4 g  $\text{NH}_3$  enthält.

Beim Füllen der Phosphorsäure muss die Menge der freien Salpetersäure immer grösser sein, als nothwendig ist, um zu verhindern, dass sich auch bei Abwesenheit von Phosphorsäure ein Niederschlag bildet, es kann aber zur Herbeiführung der Abscheidung eine erhebliche Menge von salpetersaurem Ammon in der Flüssigkeit aufgelöst werden. Die Krystalle, welche sich aus einer durch Vermischen von Salpetersäure und Ammoniak erhaltenen Lösung nach dem Concentriren ausscheiden, sind hinreichend rein. Ein Gemisch von 37 ccm Molybdänsäurelösung, 9 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4, 62 ccm Wasser und 40 g salpetersaurem Ammon, blieb 24 Stunden klar; aus einem zweiten gleichen Gemisch, dem 0.01 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  zugesetzt waren, hatte sich nach 24 Stunden ein deutlicher Niederschlag abgesondert.

Liegt kein aussergewöhnlicher Fall vor, so wird die Phosphorsäure in weniger als 12 Stunden zum Zweck ihrer Bestimmung genügend ausgefällt, wenn man erstens der Lösung so viel Molybdänsäurelösung zusetzt, dass dieselbe das vierfache Volumen der Phosphorsäurelösung oder mehr einnimmt und höchstens bis zu zwei Drittel durch die vorhandene Phosphorsäure zersetzt wird, und wenn man zweitens in je 100 ccm des Gemisches 25 g salpetersaures Ammon auflöst.

Zum Auswaschen des Niederschlags eignet sich eine starke (20 pCt.) Lösung von salpetersaurem Ammon, die man zu Anfang mit etwa  $\frac{1}{30}$  Volumen Salpetersäure vermischt, um sicher das Ausscheiden einer schwer löslichen, in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung zu verhindern. Diese bildet sich beim Vermischen der zum Fällen benutzten Molybdänsäurelösung mit einer grösseren Menge einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon und enthält auf  $9 \text{ MoO}_3 : 1 \text{ Am}_2\text{O}$  und  $3 \text{ H}_2\text{O}$ . Das Auswaschen ist beendet, wenn die ablaufende Lösung durch Ferrocyankalium nicht mehr sofort gefärbt wird.

Die Ueberführung des Niederschlags in eine hinreichend constant zusammengesetzte wägbare Verbindung lässt sich durch folgende Operationen erreichen. Nach Entfernung des grössten Theils des salpetersauren Ammons durch etwas Wasser spritzt man den Inhalt des Filters in einen gewogenen Porzellantiegel, löst das dem Papier Anhaftende in etwas warmem, verdünntem Ammoniak auf, concentrirt diese Lösung durch Eindampfen, setzt Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, bringt diese Lösung schnell in den Porzellantiegel, entfernt die Flüssigkeit durch Abdampfen und darauf das salpetersaure Ammon durch gelindes Erhitzen über einer durch Drahtnetze abgekühlten Flamme. Die beendigte Verflüchtigung des salpetersauren Ammons lässt sich daran erkennen, dass ein frisch aufgelegtes Uhrglas nicht mehr beschlägt. Eine Zersetzung des phosphormolybdänsauren Ammons findet dabei, wenn eine unnöthig hohe Temperatur vermieden wird, nur in so weit statt, als das Krystallwasser ausgetrieben und ein Theil des basischen Wassers durch Ammon ersetzt wird. Der Rückstand ist hygroskopisch, und muss deshalb nach dem Erkalten über concentrirter Schwefelsäure im bedeckten Tiegel schnell gewogen werden. Nochmaliges Durchtränken desselben mit salpetersaurem Ammon u. s. w. ändert das Gewicht nur unbedeutend, etwa um 0.1 pCt. Ein so behandelter Niederschlag enthält auf  $3 \text{ P}_2\text{O}_5 : 72 \text{ MoO}_3, (9 - x) \text{ Am}_2\text{O}$  und  $x \text{ H}_2\text{O}$ . Bei der Berechnung des Phosphorsäuregehalts kann  $x = 1$  gesetzt werden, wenn die dafür gefundenen Werthe auch etwas kleiner als 1 sind. Der Niederschlag enthält unter dieser Voraussetzung 3.794 pCt.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Bestimmt man die Menge des Niederschlags, welche aus einer Lösung mit einem bekannten Gehalt an Phosphorsäure resultirt, so findet man, dass dieselbe in geringem Maasse abnimmt mit steigendem procentischen Gehalt der Lösung an Phosphorsäure und Salpetersäure und mit abnehmendem procentischen Gehalt an Molybdänsäure. Diese Schwankungen sind indessen nicht grösser, als sie z. B. bei der Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum vorkommen.

Wird die Phosphorsäure in einer durch Eindampfen concentrirten Lösung nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 auf die angegebene Weise bestimmt, so beträgt der Fehler bei einem

Gewicht des Niederschlags von 1 g höchstens 5 mg, bei einem Gewicht von 10 mg höchstens 2 mg.

Ist neben Phosphorsäure Arsensäure vorhanden, so geht letztere zum Theil in den Niederschlag ein; eine geringe Menge gelöster Kieselsäure ist ohne merklichen Einfluss, wenn man mit dem Filtriren nicht über 24 Stunden wartet. Einen Arsensäure enthaltenden Niederschlag löst man in überschüssigem Ammoniak, sättigt die Lösung vollständig mit reinem Schwefelwasserstoff, erhalten durch Zersetzen von Schwefelnatrium, erwärmt nach Zusatz von in Schwefelammonium gelöstem Schwefel, fällt mit Chlorwasserstoffsäure, dampft das Filtrat ein und fällt nochmals mit Molybdänsäurelösung. Schwefelwasserstoff, aus käuflichem Schwefeleisen entwickelt, enthält mehr oder weniger Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff. Gegenwart von Eisenchlorid scheint bei der Fällung nur so zu wirken, wie etwa die entsprechende Menge Chlorwasserstoffsäure. Der Gehalt des Niederschlags an Eisenoxyd ist nicht so beträchtlich, dass er einen erheblichen Einfluss auf das Resultat ausübt.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen übergiesst man das gepulverte Material mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4, erhitzt bis die Zersetzung vollendet ist, dampft die Lösung in einem Porzellantiegel bis zur Trockniss ab, glüht den Rückstand schwach, löst denselben in starker Chlorwasserstoffsäure auf und behandelt die filtrirte Lösung auf die angegebene Weise.

In den „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, April 1877“ ist in der Abhandlung „Preisgekrönte Lösung der Aufgabe über die Bestimmung des Phosphorgehalts in Eisenerzen, Roheisen und schmiedbarem Eisen, von O. Korschelt“ zur Bestimmung der Phosphorsäure das Verfahren angegeben, dieselbe aus Weinsteinensäure enthaltender Lösung bei erhöhter Temperatur als phosphormolybdänsaures Kali abzuscheiden und zu wägen. Wenn nun auch der Ersatz des Ammons durch Kali, so wie der Zusatz von Weinsteinensäure die Abscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure verzögert oder verhindert, so mag es doch möglich sein, bei Anwendung von Kalisalzen und Weinsteinensäure die Phosphorsäure richtig zu bestimmen, aber bei Befolgung der von O. Korschelt gegebenen Vorschrift findet man in einem Eisen, welches 0.1 pCt. Phosphor enthält, nicht einmal die Gegenwart desselben.

---

#### 429. G. Lunge: Zur Darstellung von salpetriger Säure.

(Eingegangen am 21. August.)

Im Anschluss an meine Mittheilung in diesen Berichten XI, 1229 habe ich festzustellen gesucht, unter welchen Bedingungen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure und Stärke sich vor-