

Die Säure ist beim Erhitzen für sich unzersetzt flüchtig. Ihr Silbersalz giebt bei der Destillation ein Oel, welches mit Alkohol und Natrium die Reaction des Methylphenyltriazons giebt und vermuthlich als Phenylsotriazon anzusprechen ist.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die Säure im Gegensatz zum Osotriazon durch Natriumamalgam in der Kälte unter Bildung basischer Producte, darunter Anilin, gesprengt wird. Diese Reaction muss noch eingehender studirt werden. Nicht uninteressant erscheint es, hier hervorzuheben, dass die Festigkeit notorisch ringförmiger Gebilde gegen Reductionsmittel durch den Eintritt von Carboxylgruppen gelockert wird, und ich erinnere daran, dass in dieser Beziehung ein vollständiger Parallelismus zwischen Methylphenylsotriazon und der daraus entstehenden Carbonsäure einerseits und z. B. Picolin und Picolinsäure andererseits an den Tag tritt.

Hrn. Dr. A. Nieme spreche ich für die Unterstützung, welche er mir mit hingebendster Ausdauer gewährt hat, meinen besten Dank aus.

508. A. Grete: Titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Molybdänsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, welche zu dem Zweck an gestellt war, die Bedingungen zu finden, unter denen der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon von constanter Zusammensetzung erhalten werden könnte, zeigte sich bei der Analyse von Knochenmehlen, in denen die organische Substanz nicht vollständig zerstört war, besonders nach Zusatz der ersten Tropfen der Molybdänsäurelösung eine weisse flockige Fällung, die bei fortgesetztem Zusatz sich in den gewöhnlichen gelben Niederschlag umzuwandeln schien.

Die Vermuthung, dass jener weisse Niederschlag durch Anwesenheit von Leim hervorgerufen sei, bestätigte sich vollkommen, da es gelang, die gesammte Phosphorsäure einer Lösung nach Zusatz von genügenden Leimmengen in Form dieses flockigen, bei grösserer Concentration der Lösungen käsigen Niederschlages auszufällen. Dagegen schlugen alle Versuche, in der Kälte auf diese Weise constant zusammengesetzte Niederschläge zu erhalten; fehl; je mehr Leim vorhanden war, desto mehr nehmen sie offenbar davon auf. Auch in der Hitze

zeigte schon das Aeussere des Niederschlages dessen wechselnde Zusammensetzung bei verschiedenen Leimmengen.

Für die damals eingeschlagene Untersuchungsmethode (die darin bestand, die erhaltenen gelben Niederschläge in Ammoniak aufzulösen und das spezifische Gewicht der Lösung zu bestimmen) musste demnach das Vorhandensein von Leim in Phosphorsäurelösungen hinderlich sein. Nach dieser neuen Methode, die anderen Orts ausführlicher besprochen werden soll, waren bei gewöhnlichen Phosphorsäurelösungen Zahlen gefunden, die dem anderweitig constatirten Phosphorsäuregehalt jeweils der Art entsprachen, dass aus dem gefundenen spezifischen Gewicht der ammoniakalischen Lösung des gelben Niederschlages aus einer Tabelle direct der Gehalt der angewandten Lösung an Phosphorsäure abgelesen werden konnte.

Die ausserordentlich grosse Unlöslichkeit der Phosphorsäure-Molybdänsäure-Leimverbindung, sowie die Beobachtung, dass dieselbe unter gewissen Umständen in der Hitze ziemlich feinkörnig wird und sich sehr rasch in der klaren Flüssigkeit zu Boden setzt, veranlassten mich zu dem Versuch, die Schärfe jener Reaction titrimetrisch zu verwerthen.

Der Erfolg war so überaus günstig, dass ich nicht anstehe, schon jetzt die wichtigsten Resultate hier mitzuthellen.

Das Verfahren ist folgendes:

Eine abgemessene Menge einer Phosphorsäure haltenden Lösung wird im Becherglase unter Anwendung von Methylorange neutralisirt, ev. eine schwache Fällung mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder gelöst. Sodann fügt man ein der Phosphorsäurelösung etwa gleiches Volumen einer concentrirten Lösung von Ammonitrat (75 procentig), sowie ungefähr 1 g Natriumsulfat nebst 1 ccm einer Leimlösung (siehe später) hinzu und erhitzt auf ca. 80—90°. Die so zubereitete Flüssigkeit wird nun mit der später beschriebenen Molybdatlösung unter häufigem Umschwenken direct titrirt, bis die klare Flüssigkeit nach Zufügen eines Tropfens keine Fällung in Form einer dunklen Wolke mehr zeigt.

Der bei Beginn der Titration erzeugte dicke weisse Niederschlag wird nach Zufügen grösserer Molybdänsäuremengen allmählich käsiger und gelber, so dass sich auf diesem Untergrunde neue Fällungen, die anfangs weiss sind, sehr gut abheben. Nach tüchtigem Umschwenken der Flüssigkeit probirt man von neuem, indem man von Zeit zu Zeit nur so lange wenig Leimlösung zufügt, als diese allein noch Trübung hervorruft, und erkennt an der abnehmenden Stärke der Reaction das herannahende Ende der Operation. Lässt sich eine Fällung durch Einfall der Titerflüssigkeit in die Phosphorsäurelösung nicht mehr von oben erkennen und ruft zugefügte Leimlösung keine weisse Trübung

mehr hervor, so erhitzt man die möglichst heiss gehaltene Flüssigkeit so lange unter Umrühren, bis der käsige Niederschlag feinkörnig wird. In der klaren Flüssigkeit lässt sich nun beim Hindurchsehen von der Seite selbst die geringste durch Molybdänlösung hervorgerufene Trübung beobachten, nach deren Entstehen jeweils die Flüssigkeit wieder durch Umschwenken geklärt wird.

Hat man aus Versehen viel Molybdänlösung einfließen lassen, so kann nach Zufügen von einigen Cubikcentimetern Phosphorsäurelösung durch erneutes Hervorrufen der Endreaction der Fehler ausgebessert werden.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen ist hervorzuheben, dass Anwesenheit von Ammonnitrat in steigenden Mengen die Resultate erniedrigt, dass sie bei Anwendung der oben angegebenen Verhältnisse und bei mehr Ammonnitrat constant werden. Umgekehrt erhöhen schwefelsaure Salze die Resultate um etwas, bis sie schliesslich ebenfalls constant werden. In gleicher Weise wirken wechselnde Mengen Säure, die daher vorher abgestumpft werden muss, dagegen scheint die mit der Titerflüssigkeit hiuzukommende Säure nicht die Vergleichbarkeit der Resultate zu stören, vielleicht weil deren Menge dem zugefügten Flüssigkeitsquantum proportional ist, event. zufällig nur so viel betrug, als zur Bildung des Niederschlages erforderlich war. Chlorverbindungen haben in geringer Menge keinen merklichen Einfluss auf das Resultat. Genaueres über diese Verhältnisse sowie über andere Einzelheiten zur Kenntniss der Methode muss ich einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Die nöthigen Lösungen.

1. Molybdänsäurelösung. 1 kg Ammonmolybdat in ammoniakalischem Wasser gelöst und 100 g Gelatine mit Wasser und wenig Salpetersäure einige Zeit gekocht, werden gemischt und die schwach alkalische, gelbe Flüssigkeit in ca. 3 Liter concentrirter Salpetersäure (Spec. Gewicht 1.2) gegossen. Die Mischung wird auf 10 Liter gebracht und mehrere Tage unter Umschütteln aufbewahrt. Es setzt sich bald ein phosphorsäurehaltiger, flockiger Niederschlag ab, nach dessen Entfernung die Lösung vollkommen klar und haltbar ist (während ohne Leimzusatz bekanntlich gelbe Ausscheidungen sich bilden).

2. Concentrirte Lösung von Ammonnitrat, 75 procentig, welche pro Liter ca. 40 g Natriumsulfat enthält.

3. Leimlösung. 100 g Gelatine werden mit Wasser und etwa 50 ccm Salpetersäure gekocht auf 1000 ccm aufgefüllt. Einige Cubikcentimeter dieser Lösung genügen zur Ausfällung von 0.1 g P_2O_5 . Enthält die Leimlösung Phosphorsäure, wie sehr häufig, so muss diese vorerst entfernt werden.

Analytische Belege.

Die von mir benutzte Titerflüssigkeit vermochte im Mittel pro 1 ccm 0.00295 g Phosphorsäureanhydrid auszufällen, wie durch mehrfache Analysen einer Normallösung festgestellt war.

Bei den verschiedensten Lösungen von Phosphaten, die in meinem Laboratorium analysirt waren, wurden sehr gut stimmende Resultate erhalten, von denen ich einige hier wiedergebe:

	Angewendet ccm	Nach gewöhnlicher Molybdänmethode bestimmt P_2O_5 g	Mit Molybdänsäurelösung titirt	
			Gebraucht ccm	entsprechend P_2O_5 g
1. Superphosphat .	25	0.2093	70.9	0.20915
2. Thomasphosphat	50	0.1796	60.85	0.1795
3. Kalkphosphat . .	25	0.0880	29.75	0.08776
»	25	0.0880	29.7	0.0876
4. Somme phosphat	25	0.1467	49.75	0.14676
5. Superphosphat .	50	0.0912	31.1	0.09174

Aus diesen wenigen Daten erhellt, dass die verbrauchte Anzahl der Cubikcentimeter den angewandten Phosphorsäuremengen proportional ist. Es ist dies, obwohl für die Genauigkeit der Methode nothwendig, um so auffallender, als keineswegs die gesammte Menge Molybdänsäure sich im Niederschlag findet, demnach der nicht unbedeutende Rest in Lösung bleibt. Bis jetzt konnte festgestellt werden, dass dieser letztere wenigstens sehr angenähert der Menge des Niederschlages proportional ist und zwar scheinbar auch bei wechselndem Flüssigkeitsquantum. Genaueres hierüber konnte bis jetzt auf Grund der ausgeführten Molybdänsäurebestimmungen jedoch noch nicht ermittelt werden.

Bei einiger Uebung lässt sich eine quantitative Bestimmung nach dieser Methode in 20 bis 30 Minuten ausführen, wobei es einer Vortitrirung bedarf. Da jeweils das Absitzenlassen des Niederschlages etwa 1 Minute erfordert, so lassen sich in angenähert der gleichen Zeit ganz gut mehrere Analysen ausführen.

Zürich, 13. August 1888. Laboratorium der Schweiz. agriculturchem. Untersuchungsstation.