

167. Friedrich L. Hahn, Karl Vieweg und Helmut Meyer: Die gewichtsanalytische Bestimmung des Magnesiums und der Phosphorsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M., Anorgan. u. analyt. Abteil.]

(Eingegangen am 12. März 1927.)

Über die Vorgänge beim Fällen von Magnesium-ammonium-phosphat und Verglühen dieser Fällung zu Pyrophosphat liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Die in ihnen niedergelegten Befunde und Ansichten widersprechen sich zum Teil recht erheblich, und von den auf sie gegründeten Arbeitsvorschriften erfreut sich keine allgemeiner Anerkennung und Beliebtheit. Es mag daher gewagt erscheinen, die Vorschriften gleich um zwei neue zu vermehren; aber die Gedankengänge, die zu diesen geführt haben, stützen sich nur auf einige wenige, anscheinend unwidersprochene Beobachtungen und auf eine einzige, wie es scheint, allgemein anerkannte Annahme, und die Vorschriften selbst haben sich so vorzüglich bewährt (die eine in mehreren Hunderten von Bestimmungen), daß sie völlig gesichert erscheinen.

Der Grundgedanke war der folgende: Von allen Phosphaten des Magnesiums hat das krystalline Magnesium-ammonium-phosphat die geringste Löslichkeit; gelingt es, in der Fällungslösung zunächst einige Keime davon zu erzeugen und weiterhin den Niederschlag sich sehr langsam vermehren zu lassen, so muß es rein ausfallen. Geeignet hierfür erscheint das Verfahren der „Fällung bei extremer Verdünnung“, das vor einigen Jahren zur Fällung des Bariumsulfats angegeben wurde und sich dabei vorzüglich bewährt hat¹⁾. Der Erfolg hat diese Erwartung voll bestätigt: Bei 20 Bestimmungen an reinem Magnesiumsulfat wurde im Mittel 0.02% zu viel gefunden²⁾; die größte Abweichung eines Einzelwertes betrug 0.22%. Auch bei Gegenwart sehr großer Mengen von Alkalisalzen wird die Bestimmung noch außerordentlich genau, wie die folgende Übersicht zeigt.

NaNO ₃ mit	82.43	70.13	48.42	31.98	19.02	13.53	7.27	3.77	2.55%	MgSO ₄
Gefunden:										+ 7 H ₂ O
Höchstwert	82.61	70.33	48.61	32.07	19.12	13.60	7.34	3.79	2.58%	„
Mindestwert	82.39	70.05	48.34	31.96	19.04	13.54	7.30	3.76	2.56%	„
Mittel	82.51	70.15	48.47	32.03	19.09	13.58	7.31	3.78	2.57%	„

KNO ₃ mit	79.77	66.65	44.10	28.35	11.62	6.18	3.19%	MgSO ₄ + 7 H ₂ O
Gefunden:								
Höchstwert	79.91	66.57	44.25	28.46	11.69	6.24	3.23%	„
Mindestwert	79.68	66.35	44.08	28.26	11.65	6.22	3.22%	„
Mittel	79.80	66.45	44.16	28.36	11.67	6.23	3.22%	„

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **126**, 157 [1923].

²⁾ Gegen die Bestimmung durch Wägen von wasser-freiem MgSO₄. Später wurden die Lösungen auch nach Schaffgott-Gooch (Ztschr. anorgan. Chem. **58**, 427 [1908]), Schmitz (Ztschr. analyt. Chem. **45**, 521 [1906]) und Woy (Chem.-Ztg. **21**, 442, 469 [1897]) verglichen. Da die Abweichungen kaum die unvermeidlichen Wägefehler überschreiten, kann dahingestellt bleiben, ob die Einstellung oder unsere Bestimmungen um diese 0.02% „falsch“ sind. Einzelheiten der Versuchsanordnung enthält die Dissertation von Karl Vieweg, Frankfurt a. M. 1926.

NaCl mit	87.22	77.33	57.70	40.54	21.45	15.41	12.02	6.39	4.35	3.30%	MgSO ₄
Gefunden:											+ 7 H ₂ O
Höchstwert	87.37	77.59	57.83	40.70	21.56	15.51	12.12	6.42	4.37	3.33%	„
Mindestwert	87.22	77.42	57.54	40.61	21.46	15.47	12.06	6.39	4.37	3.32%	„
Mittel	87.29	77.49	57.68	40.66	21.51	15.49	12.09	6.41	4.37	3.33%	„
KCl mit	84.25	72.80	51.69	34.90	24.50	13.97	6.27	4.27	3.24%	MgSO ₄	
Gefunden:											+ 7 H ₂ O
Höchstwert	84.39	72.96	51.80	35.07	24.58	14.09	6.32	4.31	3.27%	„	
Mindestwert	84.16	72.64	51.55	34.94	24.53	13.98	6.29	4.30	3.27%	„	
Mittel	84.27	72.78	51.72	35.00	24.56	14.02	6.30	4.30	3.27%	„	
K ₂ SO ₄ mit	82.07	69.60	47.80	31.42	18.62%	MgSO ₄ + 7 H ₂ O					
Gefunden:											
Höchstwert	82.29	69.91	47.99	31.54	18.79%	„					
Mindestwert	81.93	69.52	47.72	31.37	18.75%	„					
Mittel	82.16	69.55	47.89	31.44	18.78%	„					
Na ₂ SO ₄ + 10 H ₂ O mit	67.70	51.17	31.90	17.33	9.49	6.53	4.98%	MgSO ₄ + 7 H ₂ O			
Gefunden:											
Höchstwert	68.04	51.40	32.06	17.45	9.56	6.56	5.00%	„			
Mindestwert	67.55	51.23	31.93	17.36	9.51	6.56	5.00%	„			
Mittel	67.82	51.32	31.99	17.40	9.55	6.56	5.00%	„			

Arbeitsvorschrift.

In einem Becherglas von 600—800 ccm Inhalt werden 100 ccm 2-n. NH₄Cl und 100 ccm 3-n. NH₄ OH zum Sieden erhitzt und weiterhin gerade eben im Sieden gehalten. Aus 2 Büretten läßt man die Magnesiumsalz-Lösung und die ihr gleichstarke Natrium-ammonium-phosphat-Lösung langsam (in etwa 30 Min.) eintropfen³⁾. Um ein schönes, weißes Pyrophosphat zu erhalten, ist es nötig, die zum Regeln des Zutropfens benutzten Hähne so weit wie möglich aus der warmen Zone zu bringen, da sich sonst stets geringe Mengen des Hahnfettes lösen und beim Abfiltrieren in den Niederschlag gelangen. Durch Einfügen eines ca. 20—25 cm langen Rohrstückes zwischen Hahn und Becherglas läßt sich die Erwärmung des Hahnnes leicht vermeiden. Das erste sichtbare Magnesium-ammonium-phosphat erscheint nach etwa 5 Min., wenn ca. 3 ccm Magnesium-sulfat-Lösung eingetropt sind. Nach Zulauf der beiden Lösungen wird die Magnesium-Bürette noch 3-mal mit insgesamt 50 ccm destilliertem Wasser nachgespült und aus der Phosphat-Bürette nochmals dieselbe Menge Lösung wie vorher in 5—10 Min. zutropfen lassen. Darauf werden noch 100 ccm 3-n. Ammoniak in einem Gusse zugegeben und die Fällung sich selbst überlassen. Beim Abkühlen scheidet sich das Magnesium-ammonium-phosphat in sehr großen Krystallen ab. Dieselben, meist strahlig angeordnet, erreichen öfters eine Länge von 5 mm. (Amorphe Fällungen wurden niemals beobachtet.) Das Magnesium-ammonium-phosphat wird nach Stehen über Nacht durch einen Porzellan-Tiegel mit porösem Boden abgesaugt und mit 2-n. Ammoniak gewaschen. Darauf wird im elektrischen Ofen langsam erhitzt und bis zur Gewichtskonstanz, welche meist nach 5—10 Min. starken Glühens erreicht ist, geglüht und gewogen.

Das zweite Verfahren sucht die Verminderung der Konzentration der reagierenden Ionen nicht durch einen technischen, sondern durch einen chemischen Kunstgriff zu erreichen. Wenn es gelingt, in einer Lösung, die alle an der Reaktion beteiligten Stoffe enthält, entweder die Phosphorsäure oder das Magnesium in einen unbeständigen Komplex über-

³⁾ Es sollen in gleichen Zeiten ungefähr äquivalente Mengen der beiden Lösungen eintropfen; da dies nur dann möglich ist, wenn man den Gehalt der zu analysierenden Lösung wenigstens ungefähr bereits kennt, wurde durch besondere Versuche festgestellt, daß ohne Schaden die Phosphat-Lösung in 1¹/₂-facher Menge zutropfen kann.

zuführen und dadurch die Konzentration der Phosphat- oder der Magnesium-Ionen so weit zu verringern, daß die Löslichkeitsprodukte der amorphen Phosphate nicht erreicht werden, das des Magnesium-ammonium-phosphats aber gerade überschritten wird, dann muß dieses aus einer solchen Lösung allmählich und völlig rein auskrystallisieren. Es sind Erscheinungen bekannt, die auf die Möglichkeit einer solchen Komplexbildung und ihre günstige Wirkung hindeuten; bei der Phosphorsäure: Aus der ammoniakalischen Lösung eines Ammonium-molybdophosphat-Niederschlags werden viel leichter gute Magnesium-Niederschläge erhalten, als sonst. Beim Magnesium: Aus citrat- oder tartrat-haltiger Lösung erhält man besonders leicht auffallend große und gut ausgebildete Krystalle von Magnesium-ammonium-phosphat, und die Fällung kleinster Magnesium-Mengen kann durch gleichzeitige Anwesenheit von Aluminium und Tartrat sogar völlig verhindert werden⁴⁾. Wenn man also bisher den Lösungen nur dann Tartrat zusetzte, wo es galt, Aluminium, Eisen usw. in Lösung zu halten, haben wir jetzt versucht, allgemein durch diesen Zusatz die Abscheidung des Niederschlages zu regeln. Das ist vollkommen gelungen. Es müssen nur leicht einhaltbare Konzentrations-Grenzen der reagierenden Stoffe beobachtet werden, dann kann man die Lösungen in einem Guß zusammengeben und, ohne daß es je zu einer amorphen Fällung kommt, allmählich das prachtvoll krystalline Phosphat herauskommen sehen. Überläßt man diese Fällung 1 Stde. sich selbst, so werden die Krystalle so groß und haften so fest an der Glaswand, daß ihre Weiterverarbeitung erschwert wird; außerdem schreitet die Ausfällung unter diesen Bedingungen nur sehr langsam weiter. Man rührt daher zweckmäßig die Lösung gut um, sobald genügend Krystallisationskeime vorhanden sind, das ist nach etwa $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen der Fall. Die erhaltenen Mengen Pyrophosphat wichen um $+3\%$ bis -2% und im Durchschnitt von 11 Bestimmungen um $+0.8\%$ von der berechneten Menge ab.

Blieb der Niederschlag nach der Fällung nicht über Nacht stehen, so wurde regelmäßig zu wenig gefunden, zum Unterschied gegen ältere Angaben, nach denen bei zu kurzem Stehen zwischen Fällung und Filtrieren die Ergebnisse unsicher, aber dabei bald zu hoch, bald zu niedrig werden. Dies ist durchaus erklärlich, denn im Gegensatz zu den früheren Arbeitsbedingungen kann zu kurze Wartezeit hier nicht falsch zusammengesetzte Niederschläge, sondern nur unvollständige Abscheidung bewirken. Diese muß sich aber vermeiden lassen, wenn man nach der Fällung, während des Abkühlens, Lösung und Niederschlag kräftig bewegt, so daß mechanische Bewegung statt der Diffusion die Zufuhr von noch übersättigter Lösung zu den Krystallen übernimmt. Denn offenbar beruht die überaus lange Abscheidungs-

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 142 [1925]. — In der Zwischenzeit konnte durch die Farbreaktion auf Magnesium (B. **57**, 1394 [1924]; vergl. a. die S. 975 folgende Mitteilung) nachgewiesen werden, daß es sich hierbei nicht um eine maßlos verzögerte Abscheidung des Magnesiums handelt, sondern daß in Lösungen, die zugleich Aluminium und Tartrat enthalten, das Magnesium weitgehend maskiert ist; der andersartige Befund in der ersten Mitteilung über diese Farbreaktion beruhte vermutlich darauf, daß der verwendete Alaun Spuren von Magnesium enthielt, die zwar mit jeder anderen Reaktion nicht mehr nachweisbar waren, aber hier zum Vorschein kamen. Eine völlig gleichartige Erscheinung hat Hellmut Fischer beim Beryllium beobachtet (Wissenschaftl. Veröff. aus d. Siemens-Konzern **4**, 158 [1926]).

zeit für die letzten Niederschlagsmengen darauf, daß sich um die Krystalle herum Flüssigkeitsschichten bilden, die trennend zwischen Krystallkeimen und noch übersättigter Lösung lagern. Auch diese Überlegung hat sich bewährt; wenn man die Lösung nach dem Entfernen vom Wasserbad unter mechanischem Rühren erkalten läßt, kann man den Niederschlag unmittelbar nach völligem Erkalten filtrieren und erhält auf diese Weise in viel kürzerer Zeit unbedingt zuverlässige Ergebnisse.

Arbeitsvorschrift.

Die zu fällende Magnesium- oder Phosphat-Lösung wird so stark verdünnt, daß sie ungefähr $\frac{1}{100}$ -molar ist (das entspricht 100–150 Milligramm Magnesium-pyrophosphat, die aus je 100 ccm Lösung entstehen sollen). Dazu kommen auf je 100 ccm dieser Lösung 0.5 g Natrium-ammoniumphosphat bzw. 0.6 g kryst. Magnesiumsulfat und 5 g Ammoniumbitartrat. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasserbad-Temperatur gebracht und in einem Guß mit 40 ccm 10-proz. Ammoniaks von 60–70° für je 100 ccm Lösung versetzt. Hierbei soll im ersten Augenblick kein Niederschlag entstehen. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stde. wird das Reaktionsgemisch mit dem Glasstab gut ungerührt. Nach 1-stdg. Stehen auf dem Wasserbad werden der Lösung nochmals 50 ccm des gleichen Ammoniaks zugefügt. Dann bleibt die Lösung entweder über Nacht stehen, oder sie wird unter mechanischem Rühren erkalten lassen. Der Niederschlag wird dann abfiltriert, mit verd. Ammoniak gewaschen, getrocknet und konstant geglüht. Wird der Niederschlag nicht durch einen Filter-Tiegel, sondern auf einem Papierfilter abfiltriert, so ist es ratsam, ihn zuletzt mit einem Gemisch aus 3 Tln. 10-proz. Ammoniaks und 2 Tln. Methanol auszuwaschen; man erhält dadurch viel leichter ein pulveriges und rein weißes Glühprodukt.

Sind mäßige Mengen Alkalien in der Fällungslösung zugegen, so fällt bei der ersten Zugabe von Ammoniak sofort ein geringer Niederschlag aus. Sollte dieser nach 1-stdg. Stehen auf dem Wasserbad nicht vollständig kristallin geworden sein, so fügt man noch etwas Ammoniak (30–40 ccm) hinzu, läßt das Ganze noch $\frac{1}{2}$ Stde. stehen und gibt nach Entfernen vom Wasserbad nochmals 50 ccm Ammoniak zu.

Niederschläge aus stark alkalisch-haltiger Lösung sind auch nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbad immer noch deutlich amorph. Sie bleiben über Nacht stehen, werden dann durch eine Glasnutsche⁵⁾ filtriert und in verd. Säure gelöst. Die Lösung wird mit $\frac{2}{3}$ der bei der ersten Fällung zugefügten Phosphat- bzw. Magnesium-Menge und der vollen Tartrat-Menge versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt und dieses Gemisch wie oben angegeben weiter verarbeitet.

Ist von vornherein bekannt, daß der Alkali-Gehalt groß ist, so genügt es bei der ersten Fällung 2 g Bitartrat zuzugeben. Man erhält auf diese Weise einen Niederschlag, der zwar amorph ist, sich aber gut filtrieren läßt und nach dem Umfällen richtige Werte liefert.

Magnesium neben Alkalien: Kleine Mengen Alkalisch sind ohne jeden Einfluß, bei größeren wird allmählich steigend zu viel gefunden. Es wurden gemischte Lösungen analysiert, die Salzgemischen mit 25% bis herab zu 1.7% $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Bis herab zu 14% Mg-Sulfat und 86%

⁵⁾ Schott & Gen., Jena; Körnung.

an NaCl, KCl oder K_2SO_4 und 2.5% Mg-Sulfat und 97.5% $NaNO_3$ erreichten die Fehler nicht ganz 1%. Bei höheren Gehalten an Alkalisalzen wurde die erste Fällung in Salzsäure gelöst und nochmals abgeschieden; die Fehler betragen dann höchstens $\pm 0.25\%$.

Beleganalysen⁶⁾.

Magnesium allein:

Gefunden: mg $Mg_2P_2O_7$	205.1	226.1										310.1
	240.6	205.4	226.3									310.7
	176.4	186.0	190.0	176.5	240.4	205.9	226.3	233.1	94.3	311.0		
	110.0	176.7	186.6	189.9	176.5	240.8	205.3	225.8	233.1	94.4	310.2	
	109.8	176.6	186.4	191.1	176.7	240.7	205.6	226.4	232.9	94.2	311.2	
Mittel	109.9	176.6	186.3	190.3	176.6	240.6	205.4	226.2	233.0	94.3	310.7	
Berechnet	110.0	176.0	186.0	190.5	176.4	240.1	205.1	226.6	232.8	94.1	310.3	
Fehler: mg	-0.1	+0.6	+0.3	-0.2	+0.2	+0.5	+0.3	-0.4	+0.2	+0.2	+0.4	
°/oo	-1.0	+3.4	+1.6	-1.1	+1.1	+2.1	+1.5	-1.8	+0.9	+2.1	+1.3	

Phosphat allein:

Gefunden: mg $Mg_2P_2O_7$													210.0
													210.9
	204.5	205.6	193.0	172.7	175.2	253.6	210.3	210.8	178.9	227.9	204.4		204.3
	204.4	205.9	192.8	173.1	174.6	253.0	210.3	210.9	178.7	227.8	204.2		
	204.6	205.2	193.1	173.1	175.7	252.2	210.6	210.0	179.2	227.5	204.2		
Mittel	204.5	205.6	193.0	173.0	175.2	252.9	210.4	210.5	178.9	227.7	204.3		
Berechnet	203.6	205.7	192.3	172.4	174.4	252.5	210.1	210.8	178.7	226.7	204.4		
Fehler: mg	+0.9	-0.1	+0.7	+0.6	+0.8	+0.4	+0.3	-0.3	+0.2	+1.0	-0.1		
°/oo	+4.5	-0.5	+3.7	+3.5	+4.6	+1.6	+1.4	-1.4	+1.3	+4.4	-0.5		

168. Friedrich L. Hahn und Helmut Meyer:

Maßanalytische Bestimmung von Phosphat und von Magnesium.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M., Anorgan. u. analyt. Abteil.]

(Eingegangen am 12. März 1927.)

Die Fällung von Ammonium-magnesium-phosphat und der kürzlich angegebene Farbnachweis für Magnesium mit 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon¹⁾ sind in ammoniumsalz-haltiger, ammoniakalischer Lösung von ungefähr gleicher Konzentrations-Empfindlichkeit, nämlich 6—10 γ /ccm²⁾. Man sollte daher erwarten, daß eine über Magnesium-ammonium-phosphat als Bodenkörper stehende, mit dem Farbstoff versetzte Lösung bei geringem Phosphat-Überschuß rötlich, bei ebenso geringem Magnesium-Überschuß blau gefärbt sei. Tatsächlich schlägt eine solche Lösung mit wenigen Tropfen $\frac{1}{10}$ -molarer Magnesium- oder Phosphat-Lösung so scharf um, daß der Gedanke nahe liegt, hierauf eine maßanalytische Bestimmung zu gründen. Zweifelhaft erschien nur, ob es gelingen würde, die

⁶⁾ Einzelheiten enthält die Dissertation von Helmut Meyer, Frankfurt a. M. 1927.

¹⁾ Fr. L. Hahn, H. Wolf und G. Jäger, B. 57, 1394 [1924].

²⁾ 1 γ = 1 Mikro-gramm = 0.001 mg = 10^{-6} g; die früher verwendete Bezeichnung μ g ist zu Gunsten der von Emich angewandten γ aufgegeben.