

## Zur Bestimmung der Calciumphosphate

Von **Hans Trapp**

(Eingegangen am 30. Oktober 1935)

Zur Trennung des Calciums von der Phosphorsäure wird in der Literatur allgemein empfohlen, zunächst den Kalk aus alkoholischer Lösung als Gips bzw. noch besser durch Zusatz von Natriumsulfat als Glauberit auszufällen und im Filtrat in der üblichen Weise Phosphorsäure und eventuell Tonerde, Eisenoxyd usw. zu bestimmen. Nach Lösung des Calciumsulfats in Salzsäure wird die Fällung als Oxalat in bekannter Weise vorgenommen.

Auch in solchen Fällen, in denen nur geringe Mengen Schwermetalle vorhanden sind, bzw. in denen überhaupt reine Calciumphosphate vorliegen, wird diese recht umständliche Methode empfohlen.

Man kann wohl sagen, daß die Umständlichkeit dieser analytischen Methode dazu beigetragen hat, daß das saure Aufschlußverfahren zur Herstellung technischer Phosphorsäure und deren Salze in seinen Einzelheiten so wenig durchforscht und fast ganz empirisch aufgebaut wurde.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen des Verfassers auf diesem Gebiet veranlaßten auch eine Überprüfung der analytischen Methodik.

Bei Gelegenheit anderer unveröffentlichter Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die mineralsauren Alkalien und Erdalkalien sich im Sinne eines heterogenen Gleichgewichts mit Oxalsäure zu Oxalaten und freier Mineralsäure umsetzen in dem Sinne, daß mit steigender Mineralsäurekonzentration steigende Mengen Oxalat in Lösung gehen, bis bei etwa 12% Mineralsäure (bei Phosphorsäure liegt diese kritische Konzentration wesentlich höher) das System invariant wird. Weitere zugesetzte Säure reagiert nun ohne Erhöhung der Mineralazidität mit dem

Bodenkörper und erst, wenn dieser völlig zersetzt ist, steigt bei weiterem Zusatz jene wieder an.

Auf dieses Verhalten des Systems ist übrigens auch bei Fällungen aus essigsaurer oder oxalsaurer, also nicht ammoniakalischer Lösung Rücksicht zu nehmen, worauf in der Literatur leider nicht hingewiesen wird.

Macht man eine mineralsaure Kalksalzlösung ammoniakalisch und fügt dann Oxalsäure bis zur sauren Reaktion zu, so kann mineralsaure Azidität auftreten, der ein größeres Löslichkeitsvermögen für Calciumoxalat entspricht als freier Essigsäure oder Oxalsäure.

Die Reaktionsgleichung:



stellt also für Konzentrationen (mit Ausnahme von Phosphorsäure, die eine höher liegende kritische Aziditätskonzentration hat) unterhalb 12% (bei Zimmertemperatur) Mineralsäure ein konzentrations- und temperatur-abhängiges Gleichgewicht dar. Demgemäß fallen auch die Oxalate der Alkalien und Erdalkalien gleichgewichtsmäßig (also nicht quantitativ) beim Zusammenbringen der Chloride mit Oxalsäure aus.

Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob dieses Verhalten zur Vereinfachung der analytischen Bestimmung benutzt werden kann.

Zur komplizierteren Gipstrennung von Kalk und Phosphorsäure sei noch bemerkt, daß bei einer großen Anzahl einmal systematisch nachgeprüfter Endprodukte ( $\text{CaCO}_3$  nach dem Glühen und Wägen) bis höchstens 1 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei etwa 0,3 g Auswaage festgestellt werden konnten.

Weiterhin wurde in den vorliegenden Untersuchungen die auch nicht übliche Fällung des Kalkes als Tricalciumphosphat einbegriffen.

Entsprechend den neueren Erkenntnissen der Krystallophysik, nach denen die Gitterordnung eine temperaturabhängige Zeitreaktion ist, die, bevor sie das stabilste System erreicht, Stadien geringerer, niederer Ordnung durchläuft, in denen das Produkt nicht nur kristallographisch, sondern auch chemisch noch nicht hinreichend geordnet ist, wurden alle Fällungen zur Erzielung dieses Ausgleiches einige Stunden auf dem Wasserbad gehalten und noch über Nacht stehen lassen.

1. Die Kalkfällung aus  $P_2O_5$ -haltiger essigsaurer Lösung

Die Fällungsmethode ist auf den Untersuchungen des Verfs.<sup>1)</sup> aufgebaut, nach denen es gelingt, Phosphate (selbst das in 10-prozent. Schwefelsäure unlösliche bis jetzt nur alkalisch aufschließbare Zirkonphosphat) mit Oxalaten in schwach saurer Lösung quantitativ in Oxalate überzuführen.

Zur Einwaage wurde das gut definierte  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (Kahlbaum) verwendet, das analytisch durch Glühverlust,  $P_2O_5$ - und  $CaO$ -Bestimmung in guter Übereinstimmung mit der Formel gefunden wurde.

Es sei aber an dieser Stelle bemerkt, daß nach noch nicht veröffentlichten Arbeiten des Verfs. das Material beim Auswaschen mit Wasser, in erster Linie mit heißem Wasser eine Veränderung in dem Sinne erfährt, daß der Bodenkörper basischer, die Lösung aber saurer wird, als dies dem molaren Verhältnis im Dicalciumphosphat entspricht. Bei Verwendung zur Einwaage muß also immer eine analytische Kontrolle vorausgehen.

Die Einwaage wurde auf dem Wasserbad mit 30 ccm 30-prozent. Essigsäure digeriert, darauf mit 1 ccm  $HCl$  (1,19) versetzt, wobei alles in Lösung geht und auf 400 ccm verdünnt. Diese Lösung wird kochend heiß mit 4 g Ammonoxalat gefällt. Nach dem Verglühen bis zur völligen Verbrennung der Kohle wird der Rückstand mit Ammoncarbonat in  $CaCO_3$  übergeführt und als solcher gewogen.

Die Tab. 1 zeigt die erhaltenen befriedigenden Werte:

Tabelle 1

Nr. des Versuchs	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ eingew. in g	$CaCO_3$ gef. in g	% $CaO$ ber.	g $P_2O_5$ in der Fällung gef.	Fehler gegen theor. Wert
1	0,5083	0,2970	32,74	0,0001	+ 0,17
2	0,6815	0,3959	32,55	0,0001	- 0,02
3	0,4311	0,2516	32,71	gesch. dass.	+ 0,14
4	0,4218	0,2460	32,68	"	+ 0,11
5	0,4839	0,2808	32,51	"	- 0,06
6	0,3838	0,2225	32,49	"	- 0,08
7	0,4131	0,2398	32,52	"	- 0,05
8	0,2147	0,1243	32,44	"	- 0,13
9	0,1078	0,0623	32,39	"	- 0,18
10	0,1119	0,0649	32,48	Spur	- 0,09

Theoretischer Wert: 32,57%  $CaO$ .

<sup>1)</sup> Vgl. Trapp, Chem. Ztg. 52, 365 (1928).

## 2. Die Kalkfällung aus $P_2O_5$ -haltiger ammoniakalischer Lösung

Wie in einer noch unveröffentlichten Arbeit gezeigt werden konnte, sind die Calciumphosphate in primären Alkalisalzlösungen in dem Sinne zersetzlich, daß sie sauerere  $CaO.P_2O_5$ -Gemische an die Lösung abgeben, wobei sie selbst basischer werden. Derartige Lösungen bilden mit den Bodenkörpern heterogene Gleichgewichte. Die Zersetzung des Bodenkörpers führt dabei bis zur Bildung von  $4CaO.P_2O_5$ . Bei sekundären Alkaliphosphaten findet die Zersetzung nicht statt. Diese Tatsache mutet zunächst eigenartig an, da man annehmen sollte, daß das alkalische Medium gerade die Tendenz zur Abspaltung eines saueren Anteiles  $CaO.P_2O_5$  unterstützen sollte. Der Grund liegt darin, daß in rein sekundären Lösungen Ca-Ionen nicht existenzfähig sind. Es ist also bei den nacherwähnten Fällungen stets darauf zu achten, daß die Lösung schwach ammoniakalisch bleibt, während sie auf dem Wasserbad gehalten wird.

Zur Fällung wurde wieder  $CaHPO_4.2H_2O$  eingewogen, dies in Salzsäure gelöst, mit heißem Wasser auf etwa 250 ccm verdünnt und tropfenweise mit Ammoniak gefällt, bis die Lösung phenolphthaleinrot erscheint. Darauf werden noch 25 ccm 10-prozent. Ammoniak zugegeben, mit Uhrglas bedeckt einige Stunden auf dem Wasserbad und dann über Nacht stehen lassen. Der anfangs transparente schleimige Niederschlag wird bald dicht, setzt sich zu Boden und die überstehende Lösung wird klar. Dieser Niederschlag ist nun ohne Schwierigkeiten sehr gut filtrierbar. Er wird mit heißem Wasser ausgewaschen. Bei dem Versuch, ihn mit ammoniakalischem Wasser auszuwaschen, gingen leicht geringe Anteile kolloidal durch.

Die Tab. 2a und 2b zeigen die Ergebnisse von 2 Versuchsreihen.

Auch hier sind mithin die Werte als durchaus befriedigend zu betrachten. Die Fällungen 1—3 wurden zur Kontrolle nochmals in Salzsäure gelöst, eingedampft mit 3 ccm konz. Schwefelsäure, 2 g  $Na_2SO_4$  versetzt und mit 50 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser als Glauberit gefällt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2b zusammengestellt.

Tabelle 2a

Nr. des Versuchs	CaHPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O eingew. in g	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> gef. in g	% CaO ber.	Fehler gegen theor. Wert
1	0,6612	0,3967	32,60	+ 0,03
2	1,0075	0,6010	32,84	- 0,23
3	0,5514	0,3290	32,35	- 0,22
4	0,4620	0,2766	32,46	- 0,11
5	0,3485	0,2077	32,31	- 0,26
6	0,3304	0,1987	32,60	+ 0,03
7	0,1897	0,1134	32,41	- 0,16
8	0,1004	0,0601	32,29	- 0,28
9	1,0078	0,6034	32,44	- 0,13
10	0,9439	0,5636	32,37	- 0,20

Tabelle 2b

Nr. des Versuchs	Fällung aus Vers.-Nr. Tab. 2a	CaCO <sub>3</sub> in g	% CaO ber. auf 1 Einw.	Fehler gegen theor. Wert
1	1	0,3848	32,61	+ 0,04
2	2	0,5802	32,27	- 0,30
3	3	0,3160	32,11	- 0,46

Das Mittel der Werte aus Tab. 2a beträgt . 32,42% CaO

Der Glühverlust beträgt . . . . . 26,37% H<sub>2</sub>O (2,5 Mol. H<sub>2</sub>O)

Für P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bleibt mithin als Rest . . . . . 41,21% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Aus diesen Werten ergibt sich das molare Verhältnis:



### 3. Die direkte azidimetrische Titration von CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O

Zur Untersuchung von Spaltungsvorgängen an Calciumphosphaten erschien es wünschenswert, das sekundäre Calciumsalz für sich oder in Gemischen mit basischeren Salzen azidimetrisch zu titrieren. Wie die folgenden Ergebnisse zeigen, läßt sich die Titration sehr gut durchführen, wenn man zunächst n/10-NaOH im Überschuß zugibt und diesen dann mit Säure zurücknimmt. Die Schwierigkeit bei Gegenwart von Kalksalzen liegt in erster Linie darin, daß das ausgefällte Tricalciumphosphat mit großer Hartnäckigkeit NaOH auf seiner Oberfläche okkludiert und diese nur sehr langsam und in geringem Grade an die Lösung wieder abgibt, so daß ein geringerer Gehalt an Azidität leicht vorgetäuscht wird. Man kann bei diesen Titrationen oft beobachten, daß die eben entfärbte

Lösung nach längerem Stehen auf dem Wasserbad wieder schwach rötlich erscheint. Diese, wenn auch sehr schwachen Nachfärbungen sind unbedingt zu berücksichtigen, wenn ein genaues Resultat erzielt werden soll. Dadurch gestaltet sich die Titration etwas langwierig, sie soll aber trotzdem hier mitgeteilt werden, da sie sowohl für wissenschaftliche Zwecke, als auch als Betriebsverfahren und zur Kontrolle der Fertigprodukte wertvolle Dienste leistet.

Die Titrationsreaktion verläuft nach der folgenden Gleichung:



Es entsprechen mithin 1000 ccm n/10 - NaOH  $\frac{3}{2}$  Mol.  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Da die ersten Ergebnisse in der Weise erhalten wurden, daß in der gewöhnlichen Art bis zum Verschwinden der Rotfärbung der Lösung Säure zugegeben wurde, die hartnäckige Okkludierung durch den Niederschlag also nicht hinreichend berücksichtigt wurde, ist zu wenig NaOH zurücktitriert worden, wodurch das Äquivalent an  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu groß gefunden wurde. Die entsprechenden Werte sind mit den errechneten Fehlern in der folgenden Tab. 3 zusammengestellt.

Die zur Rücktitration verwendete Säure ist in Abrechnung gebracht, also nicht mit in die Tabelle aufgenommen.

Zur Titration wurde die Einwaage mit 50 ccm Wasser versetzt, nach Zugabe der NaOH etwa 12 Stunden auf dem Wasserbad gehalten und heiß zurücktitriert.

Tabelle 3

Nr. des Versuchs	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingew. in g	n/10-NaOH verbr. in ccm	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gef.	Diff. geg. Einw. in g	Diff. in % der Einw.	Diff. NaOH
1	0,2978	12,80	0,3211	+0,0233	7,8	0,93
2	0,5882	24,80	0,6221	+0,0339	5,8	1,35
3	0,5454	22,08	0,5539	+0,0085	1,6	0,34
4	0,3780	15,55	0,3901	+0,0121	3,2	0,48
5	0,4755	19,37	0,4859	+0,0104	2,2	0,50
6	0,7378	30,85	0,7739	+0,0361	4,9	0,44

Die in der folgenden Tab. 4 zusammengestellten Werte sind schon befriedigender. Bei der Ausführung dieser Untersuchungen wurde eben besondere Sorgfalt auf das völlige Ver-

schwinden auch der schwächsten Rosafärbung gelegt, in höchster Konzentration gearbeitet, also ohne Zusatz von Wasser, und darauf geachtet, daß auch nach 1-stündigem Stehen auf dem Wasserbad keine Rosafärbung mehr auftritt. Erst wenn auf alle diese Punkte geachtet wird, können brauchbare Ergebnisse erzielt werden. Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist weiterhin noch zu berücksichtigen, daß die Fehlergrenze besonders hoch ist, da  $\frac{1}{10}$  ccm bereits 2,5 mg  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Daher ergibt sich eine recht hohe Streuung der Werte. Schließlich läßt sich auch durch Übung der persönliche Fehler herabdrücken. Die Schwierigkeit besteht eben darin, daß gleichgewichtsmäßig vom Bodenkörper die okkludierte Natronlauge abgegeben wird und daß diese Reaktion Zeit braucht.

Tabelle 4

Nr. des Ver- suchs	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingew. in g	n/10-NaOH verbr. in ccm	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gef.	Diff. geg. Einw. in g	Diff. in % der Einw.	Diff. NaOH
1	0,3780	14,92	0,3853	+ 0,0073	1,9	0,28
2	0,4755	18,75	0,4842	+ 0,0087	1,8	0,33
3	0,4676	17,75	0,4588	- 0,0086	1,9	0,33
4	0,5989	22,86	0,5901	- 0,0088	1,5	0,34

Die Umsetzung ist stark abhängig von der Verdünnung und der Temperatur. In der Kälte (Zimmertemperatur) ist die Umsetzung sehr gering, was verständlich ist, wenn man bedenkt, daß das entstehende Tricalciumphosphat das noch nicht umgesetzte Material einhüllt und vor weiterer Umsetzung schützt.

In der folgenden Tab. 5 sind 3 Werte zusammengestellt, die drei extrem verschiedene Zeiten unter öfterem Umrühren standen.

Tabelle 5

Nr. des Versuchs	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingew. in g	n/10-NaOH verbr.	% der Einw. umges.	Zeit der Einw.
1	0,4074	4,78	30,3	2 Stdn.
2	0,4630	10,32	57,6	24 „
3	0,6365	15,74	63,9	24 „

Aus der Umsetzungsmenge und der Zeit könnte die Ordnung der zugrunde liegenden Reaktion berechnet werden.

Es wurde aber darauf verzichtet, da zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse dauernd hätte geschüttelt werden müssen.

Die Ergebnisse sind z. B. bei Betriebstitrations kalkhaltiger Phosphorsäuren zu berücksichtigen. Man nimmt allgemein an, daß die Ausfällung des Kalkes als Tricalciumphosphat sehr leicht vor sich geht. Das ist aber nach den vorliegenden Untersuchungen durchaus nicht der Fall, vielmehr besteht eine starke Temperatur- und Zeitabhängigkeit. Allerdings ist weiterhin außer der angegebenen Titrationsreaktion noch die bereits angedeutete Einwirkung von Alkaliphosphaten auf Erdalkaliphosphate, also deren spaltende und teillösende Wirkung zu berücksichtigen, die wieder im Sinne des Gesamtverlaufs begünstigend wirkt.

Im Zusammenhang damit soll noch die folgende Versuchserie erwähnt werden, die den gleichzeitigen Einfluß von  $\text{CaCO}_3$  auf die Titration sehr deutlich zeigt. Die Untersuchungen mußten angestellt werden innerhalb einer Arbeit, die die Aufspaltbarkeit von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  mit  $\text{CO}_2$ , wie wir sie von den entsprechenden Alkalien her kennen, zum Gegenstand hatte. Da bei eventuell verlaufender Aufspaltung bei gewöhnlicher Temperatur, diese nach angestellten Versuchen auf dem Wasserbad wieder rückwärts verläuft, so war zu prüfen, ob bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{NaOH}$  die Titrationsreaktion mit so viel höherer Geschwindigkeit verläuft, daß die Titration in der Hitze durchgeführt werden kann. Es zeigte sich, daß das nicht möglich ist, daß vielmehr in direkter Abhängigkeit von der  $\text{CaCO}_3$ -Menge die rückläufige Reaktion rascher verläuft. Die Werte sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Nr. des Versuchs	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingew. in g	$\text{CaCO}_3$ zugew. in g	n/10-NaOH verbr.	% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gef.
1	0,5916	0,5072	13,16	54,9
2	0,3455	0,7732	5,53	41,3
3	0,6060	0,1735	18,81	80,2

Die Titrationsen wurden so durchgeführt, daß zu dem Phosphat das Carbonat zugewogen und ohne Wasserzusatz die berechnete Menge  $\text{NaOH}$  + etwa 15—20% Überschuß zu-

gegeben wurde. Nach 2-stündigem Stehen auf dem Wasserbad wurde mit etwa 30 ccm verdünnt und mit n/10-Säure zurückeritriert unter Beachtung der oben gemachten Erfahrungen.

#### 4. Die $P_2O_5$ -Bestimmung als Phosphormolybdat und Wägung des dunkelblauen Niederschlags

Diese bekannte Bestimmungsform des Phosphors stellt wohl mit Bezug auf den Umrechnungsfaktor insofern eine extrem günstige Methode dar, als einer kleinen Menge Phosphorsäure eine große Auswaage gegenübersteht. Der Phosphorsäuregehalt des Niederschlages beträgt nur 4%. Vermeidet man bei den notwendigen kleinen Einwaagen hochprozentiger Substanzen größere Einwaagefehler dadurch, daß man höhere Einwaagen durch Abwägen aliquoter Teile teilt, so lassen sich zunächst theoretisch sehr geringe Fehlergrenzen erzielen. Leider steht dem praktisch die Tatsache gegenüber, daß der ausgewogene Körper nicht genau die theoretische Zusammensetzung hat. Die Abweichung ist derart, daß sie sich erst bei hohen Prozentgehalten bemerkbar macht.

Gelegentlich der Untersuchungen des Verfassers über Reaktionen der Erdalkaliphosphate mit Alkaliphosphaten, die durch die Veränderung des molaren Verhältnisses  $CaO:P_2O_5$  angezeigt wurden, und die sich durchweg auf hochprozentige Substanzen bezogen, war es wichtig über die Fehlergrenzen der Bestimmungsformen orientiert zu sein. Die Teilung der Einwaagen wurde, zumeist durch Wägung, so durchgeführt, daß ihre Fehler sich nur in der zweiten Stelle nach dem Komma bemerkbar machten.

In einer sehr großen Anzahl untersuchter Substanzen, über deren genaue Zusammensetzung neben der direkten Analyse noch andere Kontrollmomente vorhanden waren, konnte die Fehlergrenze bei einer Auswaage von etwa 0,7 g Phosphatomolybdat und 40—50%  $P_2O_5$  auf  $\pm 0,1\%$  annäherungsweise bestimmt werden. Der Fehler der Einwaage beträgt bei diesen Untersuchungen nur etwa  $\frac{1}{10}$  davon. Der Mittelwert von 5 Bestimmungen derselben Stammeinwaage von  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  mit einem theoretischen Gehalt von 41,27%  $P_2O_5$  wurde zu 41,00% gefunden. Der tatsächliche Wert dürfte etwas tiefer

als der theoretische liegen, aus Gründen, die oben angedeutet wurden (Veränderung saurer Phosphate durch Auswaschen).

Verglichen mit den sonst üblichen Fehlergrenzen sind die Werte als durchaus befriedigend zu betrachten, während andererseits wieder bei dem ausnehmend günstigen Faktor und bei Vermeidung anderer Fehlerquellen weit günstigere Resultate erzielt werden müßten. Da die Kalkbestimmung mit größeren Fehlern behaftet ist, wäre bei binären  $\text{CaO—P}_2\text{O}_5$ -Verbindungen die genaueste Definition durch eine  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmung zu erreichen, wenn es gelänge, diese Fehlergrenze so herabzudrücken, wie es durch die günstigen Faktorverhältnisse gegeben ist. Eventuell wäre der theoretische Faktor durch einen empirischen zu ersetzen.

In der vorliegenden Arbeit soll ein solcher Vorschlag noch nicht gebracht werden.

Aus den zahlreichen veröffentlichten Arbeiten auf diesem Gebiet geht hervor, daß bei Einhaltung gewisser Kautelen die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Fällung quantitativ und mit Bezug auf das molare Verhältnis  $\text{MoO}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  absolut konstant ist. Die Veränderungen sind auf das Glühen zurückzuführen. Es treten Reduktionen zu niederen Oxyden auf, deren genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist. Die Reduktion tritt sehr leicht ein. Schon beim Glühen der Fällung ohne Anwesenheit reduzierender Körper wie z. B. Filterfasern tritt Blaufärbung auf. Als reduzierendes Agens wirkt hierbei das Ammoniak der Verbindung selbst. So versagen auch alle Oxydationsmittel, die in Form von Ammonsalzen angewendet werden, wie Ammonnitrat oder Ammonpersulfat. Einer intermediären Gelbfärbung des Niederschlages durch die ersten sauerstoffreichen Zersetzungsprodukte dieser Verbindungen folgt bei höherem Erhitzen wieder Blaufärbung. Versuche, die Oxydation mit Quecksilberoxyd durchzuführen, scheiterten daran, daß auch reinstes Quecksilberoxyd kleine Rückstände (Lösung von Quecksilberoxyd in Quecksilbermetall?) hat, die sich erst verflüchtigen, wenn auch gleichzeitig schon die Gefahr der  $\text{MoO}_3$ -Verflüchtigung besteht. Auch konz. Salpetersäure zeigte keine befriedigende Resultate.

Beim Erhitzen an der Luft über kleiner Flamme nehmen die Tiegelinhalte unter gleichzeitiger Aufhellung zu. Die Zunahme ist jedoch kleiner, als erwartet werden müßte, auch

dann, wenn man durch stundenlanges Glühen die Fällung sehr stark aufhellt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die eigentliche Gewichtszunahme teilweise wieder kompensiert wird durch  $\text{MoO}_3$ -Verflüchtigungen. Diesbezügliche Untersuchungen wurden jedoch noch nicht angestellt. Für niedere Prozentgehalte braucht man jedenfalls bezüglich des Glühens nicht so ängstlich zu sein, die Werte nehmen eher zu wie ab.

Einwaagen von etwa 0,7 g erreichten maximale Zunahmen von etwa 2 mg d. i. bei 40% etwa 0,05—0,10%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Bei stärkerem Erhitzen im Platintiegel bis zum Schmelzen und gerade auftretenden  $\text{MoO}_3$ -Nebeln, wobei eine strahlig-krystalline weißgelbe erstarrte Schmelze zurückblieb, betrug die Gewichtsabnahme bei denselben Verhältnissen etwa 2,8 mg.

Über diese Phosphorsäurebestimmung sollen gelegentlich umfangreichere systematische Untersuchungen vorgenommen werden. Vorläufig seien noch zwei ausführlichere Analysen der geglühten Phosphatomolybdate mitgeteilt.

Es handelt sich um gesammelte Niederschläge, die unsortiert, also so, wie sie anfielen, mehr oder weniger hochgeglüht, in der Reibschale gut zerrieben und zur Analyse verwendet wurden.

Digiert man das blaue Material mit Ammoniak, so geht ein Teil farblos in Lösung. Der zurückbleibende Teil ist tief blau gefärbt. Durch Erhitzen an der Luft gelingt es, diesen Rückstand durch Oxydation weiter aufzuschließen, so daß bei abermaliger Behandlung mit Ammoniak weitere Teile, unter Umständen alles in Lösung geht. Zum Schluß verbleibt dann noch ein geringer nicht weiter aufschließbarer Rest, der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält. Auch  $\text{SiO}_2$  konnte darin nachgewiesen werden. Dieser Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und die  $\text{P}_2\text{O}_5$  zur Bestimmung der molaren Verhältnisse gefällt. Das blaue Rückstandsmaterial löst sich bei längerem Stehen mit Ammoniak an der Luft, wenn auch sehr langsam, besser in ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd oder in gelbem Schwefelammon. Am sichersten aber war die Oxydation durch Erhitzen an der Luft mit kleiner Flamme.

Es interessierte bei diesen Analysen zunächst nur der Gehalt des Gemenges an dem tiefblauen Material, die Zusammensetzung, also die Verteilung von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  in

Löslichem und Unlöslichem und die sich aus Mengen und Zusammensetzung ergebende Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Die vorliegende Methodik ist nicht ausreichend, um aus den Ergebnissen einen empirischen Faktor abzuleiten.

1. Analyse: Bei 4-stündigem Erhitzen im Trockenschrank auf  $120^{\circ}\text{C}$  ergab sich ein mittlerer Verlust von  $0,67\%$ .

6,2515 g, wurden bei Zimmertemperatur mit 100 ccm 15-prozent. Ammoniak im Erlenmeyer über Nacht stehen gelassen, durch einen gewogenen Glastiegel filtriert und der Rückstand getrocknet. Er wog 0,2276 g. In einem aliquoten Teil der Lösung wurde  $\text{MoO}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  dadurch bestimmt, daß zunächst Schwefelammon im Überschuß zugegeben, mit Salzsäure ausgefällt und diese Operation wiederholt wurde. Diese doppelte Fällung erwies sich als notwendig, da auch dann im ausgewogenen  $\text{MoO}_3$  noch  $\text{P}_2\text{O}_5$  festgestellt werden konnte, das jeweils bestimmt und in Rechnung gesetzt werden mußte. Das molare Verhältnis in der Lösung war  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3 = 1:24,31$ .

Der durch gelbes Schwefelammon aufgeschlossene Rückstand ging zunächst nicht vollständig in Lösung, so daß der Rest nochmals aufgeschlossen werden mußte. Das ergab unter Einrechnung der  $\text{P}_2\text{O}_5$  des  $\text{MoO}_3$ -freien Rückstandes zwei weitere molare Verhältnisse und zwar vom ersten Aufschluß (0,1145 g)  $1:21,10$  und vom zweiten Aufschluß (0,0914 g)  $1:17,00$ . Die molaren Verhältnisse dieser sehr geringen Ausgangsmaterialien sind natürlich mit recht großen Fehlern behaftet. Die Summe der gewonnenen  $\text{MoO}_3$  einerseits, der zugehörigen  $\text{P}_2\text{O}_5$  andererseits in Rechnung gesetzt, ergeben  $1:24,00$ .

2. Analyse: Die Methode war im wesentlichen dieselbe, nur wurden die blauen Rückstände ausschließlich durch Erhitzen aufgeschlossen. Angewandt wurden 8,5640 g ungetrocknetes Material. Die Hauptlösung hatte die molare Zusammensetzung  $1:25,87$ . Ein Rückstand von 0,5807 g nach dem Glühen erst gewogen, ergab wieder zwei Lösungen mit den molaren Verhältnissen  $1:18,74$  und  $1:18,80$ . Die endgültige Zusammensetzung war  $1:24,90$ .

Eine Deutung des blauen Körpers kann aus diesen Untersuchungen noch nicht gegeben werden. Wie zu erwarten war,

ist sein Anteil am Gesamtgewicht je nach dem Glühen wechselnd. Jedenfalls läßt sich mit Sicherheit nur das sagen, daß er phosphorsäurereicher ist als die Anteile, die mit Ammoniak in Lösung gehen. Durch die reduzierenden Wirkungen des Glühens tritt also eine Aufspaltung des Ausgangsmateriales in zwei inkongruente Anteile ein, deren Verhältnis die Genauigkeit der Bestimmung insofern regelt, als der Sauerstoffverlust der niederen Oxyde ein zu geringes Gewicht anzeigt. Dadurch wird die Genauigkeit bei hohen Prozentgehalten mehr beeinträchtigt, als es dieser an sich analytisch günstigsten aller uns bekannten Methoden ihrem Wesen nach entspricht.

Berlin-Charlottenburg.