

Beiträge zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Phosphorsäuremengen

von

Dr. Adolf Jolles und Dr. Friedrich Neurath.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1888.)

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure sind mannigfache Methoden vorgeschlagen worden. Für gewichtsanalytische Bestimmungen sucht man sie im Allgemeinen in einer Form abzuscheiden, in der man sie schliesslich als phosphorsaures Ammonmagnesium fällen und als pyrophosphorsaures Magnesium wägen kann. Dabei ist meistens vorher eine Abscheidung der Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung durch molybdänsaures Ammon nothwendig, wie sie zuerst von Sonnenschein (J. pr. Ch., 53, 339) für die quantitative Bestimmung empfohlen wurde. Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon ist vorerst von Svanberg und Struve beobachtet (J. pr. Ch., 44, 256; 61, 449) und von diesen und vielen anderen analysirt worden. Die Bedingungen seiner Bildung hat Hundeshagen (Z. an. Ch., 1889, 141) methodisch festgestellt und die Ursachen aufgeklärt, welche bei seiner Abscheidung einen störenden Einfluss nehmen können. Später hat Dr. Woy (Ch. Z., 1897, 440) angegeben, dass Ammonnitrat nicht etwa nur die Ausfällung dieses Niederschlages begünstige, sondern bei derselben absolut nothwendig sei, während Herting (Ch. Z., 1897, 137) gefunden hat, dass die Anwesenheit von Ammonnitrat gar keine Vortheile bietet. Für das Nachwaschen des Niederschlages empfiehlt derselbe (Ch. Z., 1897, 138) saures schwefelsaures Ammon [$10(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 + 20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ conc. und } 1 \text{ l H}_2\text{O}$], während Wagner und Andere (Z. an. Ch., 19, 444) der verdünnten Fällungsflüssigkeit,

Stünkel, E. Richters und Andere (Z. an. Ch., 1882, 263) einer schwach mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Ammon sich bedienen. Die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdän- und Magnesiamethode liefert wohl genaue und zuverlässige Resultate, sie ist jedoch langwierig und für sehr geringe Phosphorsäuremengen kaum verwendbar. Zu ihrer Vereinfachung wurde directe Wägung des Molybdänniederschlag in Vorschlag gebracht, so von Eggertz (Z. pr. Ch., 79, 496), Meineke (Rep. an. Ch., 5, 153) und Anderen, doch scheitern diese Methoden daran, dass schwer ein Niederschlag von constanter Zusammensetzung erhalten wird. Weitere Methoden beruhen darauf, dass man in dem Molybdänniederschlag den Gehalt an Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Titration mit Schwefelsäure bestimmt (Z. an. Ch., 26, 583). Auch eine colorimetrische (Z. an. Ch., 1882, 512) und Titrationsmethode ist in Vorschlag gebracht worden, über deren Zuverlässigkeit wir in der Literatur keine befriedigenden Angaben finden. Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht, Methoden zu finden, welche bei einfacher und kurzer Ausführung besonders geeignet sind, sehr geringe Mengen von Phosphorsäure zu ermitteln, und erlauben uns, nachstehend über unsere Versuchsergebnisse zu berichten.

Versuch I.

Princip: Lösung des gelben Niederschlages von phosphormolybdän-saurem Ammon in kohlsaurem Natron, und colorimetrische Bestimmung des Ammons.

Die Angaben über die Zusammensetzung des gelben Niederschlages sind verschiedene, das Verhältniss von Ammoniak zu Phosphorsäure jedoch geben die verschiedenen Autoren gleich an. Wir haben denselben nach dieser Richtung hin analysirt und die Thatsache bestätigt gefunden, dass darin 6 Mol. Ammoniak 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid entsprechen. Wir suchten jedes andere Ammonsalz ausser dem zur Fällung nothwendigen molybdänsauren Ammon zu vermeiden, besonders aber das Naschwaschen des gelben Niederschlages ohne Ammonsalze durchzuführen. 100 cm^3 einer Natriumphosphatlösung, welche 0.1 g P_2O_5 enthielten, wurden mit

100 cm^3 einer Lösung von molybdänsaurem Ammon gefällt. (Die Lösung wurde bereitet, indem 150 g krystallisirtes Salz in 1 l Wasser gelöst und diese Flüssigkeit in 1 l reine Salpetersäure gegossen wurde.)

Die Fällungen wurden auf dem Wasserbade bei circa 60° vorgenommen und nach mehrstündigem Stehen filtrirt; es wurde theils mit, theils ohne Zusatz von Ammonnitrat gearbeitet und der Niederschlag, wie bisher üblich, mit einer Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Molybdänlösung gewaschen, in Ammoniak gelöst, durch Magnesiamischung gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Unsere zahlreichen Vergleichsanalysen haben im Mittel ergeben:

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 100 cm^3 Phosphatlösung, direct mit Magnesiamixtur gefällt | 0·097 g P_2O_5 |
| 100 cm^3 Phosphatlösung bei Anwesenheit von Ammonnitrat als Molybdat und dann mit Magnesiamixtur gefällt. | 0·0967 g |
| 100 cm^3 Phosphatlösung, direct mit Molybdat und dann mit Magnesiamixtur | 0·0966 g |

In zweiter Linie handelte es sich darum, ein Waschmittel für den Niederschlag zu finden, das kein Ammonsalz enthält und überdies das überschüssige molybdänsaure Ammon auswäscht. Es wurde versucht: Warmes und kaltes Wasser, eine 10%ige Salpetersäure und endlich eine Mischung aus gleichen Theilen eines 45%igen Alkohols und einer 10%igen Salpetersäure, wobei sich, wie folgende Daten zeigen, das Letztere am besten dewährte.

| | P_2O_5 |
|----------------------------------------------------|----------|
| Ursprüngliche Lösung enthielt | 0·0961 g |
| Nach Waschen mit kaltem Wasser resultirte. | 0·0855 g |
| » » » warmem Wasser resultirte | 0·0831 g |
| » » » verdünnter Salpetersäure resultirte | 0·0918 g |
| » » » Salpetersäure-Alkohol resultirte. . | 0·0946 g |

Der gelbe Niederschlag wurde so lange mit Salpetersäure-Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Ammoniakreaction mehr zeigte und überhaupt keinen Abdampfdruckstand

mehr hinterliess. Der so gewaschene Niederschlag wurde mit einer 10%igen Sodalösung von 60° C., welche absolut ammoniakfrei war, aufgelöst und im Filtrate mit Nessler'schem Reagens die Ammoniakreaction angestellt.

Resultate.

| In der Lösung vorhanden: P ₂ O ₅ | Gefunden P ₂ O ₅ | Differenz | |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ |
| 0·005 g | 0·0035 g | 0·0015 g | 30% |
| 0·001 | 0·0007 | 0·0003 | 30 |
| 0·0005 | 0·00035 | 0·00015 | 30 |
| 0·0004 | 0·0003 | 0·0001 | 25 |
| 0·0003 | 0·00025 | 0·00005 | 16·6 |
| 0·0001 | 0·00007 | 0·00003 | 30 |
| 0·00005 | 0·000025 | 0·000025 | 50 |

Diese Methode ergibt somit nicht ganz befriedigende Resultate, so dass wir dieselbe, abgesehen davon, dass ihre Durchführung relativ viel Zeit erfordert, nicht empfehlen können.

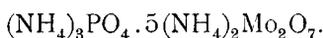
Versuch II.

Princip: Lösen des gelben Phosphormolybdat-Niederschlages in Ammoniak, Abdampfen auf dem Wasserbade und colorimetrische Ammoniakbestimmung in dem wiedergelösten Rückstande.

Löst man den gelben Niederschlag in Ammoniak und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ab, so bleibt ein weisses Salz zurück, dessen Analyse ergab:

| | |
|-----------------------------------------|---------|
| NH ₃ | 11·852% |
| P ₂ O ₅ | 3·801 |
| MoO ₃ | 77·826 |
| H ₂ O | 6·521, |

dem somit die Formel zukommen dürfte:



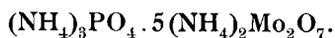
Für diese Formel ergibt sich aus der Berechnung folgende procentige Zusammensetzung:

| | |
|-----------------------------------------|---------|
| NH ₃ | 11·952% |
| P ₂ O ₅ | 3·84 |
| MoO ₃ | 77·87 |
| H ₂ O | 6·32. |

In ammoniakalischer Lösung verhält sich dieses Salz als Mischung von phosphorsaurem und molybdänsaurem Ammon, wissen wir doch, dass Magnesiamixtur daraus direct und quantitativ die Phosphorsäure fällt. Aus concentrirten ammoniakalischen Lösungen dieses Salzes krystallisirt molybdänsaures Ammon in schönen monoclinen Krystallen aus. Wird die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, so bleibt das erwähnte weisse Salz zurück, das saure Eigenschaften zeigt und dessen Ammoniakgehalt 11·952% beträgt. In Lösungen mit geringem Gehalte an Natriumphosphat haben wir die Fällung mit molybdänsaurem Ammon vorgenommen und den gelben Niederschlag mit Alkohol von 60%, nicht aber mit Salpetersäure gewaschen, weil sonst beim Lösen mit Ammoniak salpetersaures Ammon entstehen würde. Der so gewaschene Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Nessler's Reagens auf Ammoniak geprüft. Auch diese Methode gab nicht zufriedenstellende Resultate, wie aus einigen nachstehend angegebenen Beleganalysen hervorgeht.

| <u>P₂O₅</u> | <u>Gefunden</u> | <u>Differenz</u> | <u>P₂O₅</u> |
|-----------------------------------|-----------------|------------------|-----------------------------------|
| 0·005 g | 0·004 g | 0·001 g | 20% |
| 0·001 | 0·0008 | 0·0002 | 20 |
| 0·0005 | 0·00045 | 0·00005 | 10 |
| 0·0004 | 0·0003 | 0·0001 | 25 |
| 0·0005 | 0·00025 | 0·00005 | 16·6 |

Eigenschaften des Salzes von der Zusammensetzung



Das durch Auflösen des gelben Niederschlages in Ammoniak und Abdampfen der Lösung erhaltene weisse Salz zeigt sehr interessante Eigenschaften, die, soweit wir aus der Literatur

entnommen haben, als bisher nicht bekannt anzusehen sind. Zunächst war eine Reihe sehr empfindlicher Farbenreactionen zu beobachten, welche eine circa 0·1% ige wässrige Lösung des Salzes mit den Salzen der meisten Schwermetalle ergibt, Reactionen, die das phosphorsaure Ammon ebensowenig wie das molybdänsaure Ammon für sich allein zeigen. Durch diese Beobachtung wird gleichzeitig bestätigt, dass das von uns analysirte Salz von obiger Zusammensetzung nicht als ein moleculares Gemisch, sondern als eine chemische Verbindung anzusehen ist. In nachstehender Tabelle sind die charakteristischen Farbenreactionen dieses Salzes verzeichnet, und die bekannten Reactionen mit phosphorsauerm Ammon und molybdänsauerm Ammon vergleichsweise angeführt, welche Beobachtungen in Reagensgläschen, und zwar in Schichten von circa 20 cm^3 gemacht wurden.

Lösung A = 0·1% ige Lösung des weissen Salzes.

Lösung B = 0·1% ige Lösung von phosphorsauerm Ammon.

Lösung C = 0·1% ige Lösung von molybdänsauerm Ammon.

| 1 cm^3 einer 1% igen Lösung von | 10 cm^3 der Lösung A | 10 cm^3 der Lösung B | 10 cm^3 der Lösung C |
|-----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Cobaltnitrat | braunrothe Färbung ohne Niederschlag | violblauer Niederschlag | Farbe des Cobaltsalzes |
| Nickelsulfat | hellgrüne Färbung ohne Niederschlag | grünlichweisser Niederschlag | Farbe des Nickelsalzes |
| Bleinitrat | stark opalisirende Trübung | weisser Niederschlag | stark opalisirend |
| Manganchlorid | bräunlichgelbe Färbung ohne Niederschlag | bräunlichweisser Niederschlag | bräunliche Trübung |
| Zinksulfat | gelbgrüne Färbung ohne Niederschlag | weisser Niederschlag | Trübung |
| Eisensulfat | blaugrüne Färbung ohne Niederschlag | grünlicher Niederschlag | grünlicher Niederschlag |
| Eisenchlorid | intensive gelbe Färbung | rothbrauner Niederschlag | |
| Kupfersulfat | Smaragdgrüne Färbung | grüner Niederschlag | Kupferfärbung |

Die empfindlichste Reaction ist die blaugrüne Färbung mit Ferrosalzen, auf welche wir, wie nachstehend unter Versuch III ausgeführt ist, eine quantitative colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure zu basiren versuchten. Von der wässerigen Lösung des weissen Salzes möchten wir noch vorher erwähnen, dass sie mit Formaldehyd gekocht einen gelben flockigen Niederschlag gibt, der mit Acetaldehyd und Benzaldehyd nicht zu beobachten war, und dass sie organischen Säuren gegenüber ein eigenthümliches Verhalten zeigt. Während sie nämlich mit Ameisensäure und deren Homologen, mit Oxalsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure erwärmt, Gelbfärbung gibt, zeigt sie dieselbe mit Äpfel-, Wein-, Citronensäure und anderen Oxysäuren nicht, so dass anzunehmen ist, dass Oxysäuren überhaupt sich darin zu den anderen Säuren anders verhalten. Zu bemerken ist, dass die Salicylsäure auffallenderweise eine besonders intensive Gelbfärbung gibt.

Versuch III.

Princip: Lösen des gelben Phosphormolybdat-Niederschlages in Ammoniak, Abdampfen auf dem Wasserbade und colorimetrische Bestimmung des wiedergelösten Rückstandes mit Eisenoxydulsalz.

Die Abscheidung des gelben Niederschlages, das Nachwaschen mit Alkohol, Lösen mit Ammoniak und Abdampfen wurde gleichwie bei Versuch II vorgenommen. Ein Nachwaschen mit Salpetersäure musste vermieden werden, weil Ammoniumnitrat, das beim nachherigen Auflösen des Niederschlages mit Ammoniak entstehen würde, die Farbenreaction mit Eisenoxydulsalzen stark beeinträchtigt. Die Abdampfrückstände verschiedener Bestimmungen wurden in gleich weiten Gläsern auf 20 cm^3 gelöst und mit 1 cm^3 einer 5%igen Ferrosulfatlösung versetzt. Die vergleichenden Bestimmungen wurden mit einer $\frac{1}{2}$ %igen und noch verdünnteren Lösungen des dargestellten Salzes angestellt. Das weisse Salz löst sich zu circa 2·3% im Wasser, derartige Lösungen sind nicht lange haltbar, erst Lösungen mit höchstens $\frac{1}{2}$ % halten sich in dunklen Flaschen einige Wochen unverändert. Die Resultate waren nicht genau genug, und zwar ist die Bestimmung dadurch beeinträchtigt, dass die blaugrüne Färbung sich leicht verändert,

wobei die von der Flüssigkeit angenommene Farbennüance das Gesamtergebn schon wesentlich zu beeinträchtigen vermag, doch bleibt die Farbenreaction des Salzes mit Eisenoxydulsalzen eine für colorimetrische Bestimmungen verwendbare in dem Falle, wenn es sich darum handelt, im Wasser oder dem Mineralwasser Eisenoxydulsalze auf schnellem Wege an Ort und Stelle zu bestimmen.

Die Empfindlichkeit der Reaction ist nämlich eine sehr bedeutende und beträgt $0\cdot00004\text{ g P}_2\text{O}_5$ in 20 cm^3 Wasser.

Versuch IV.

Prinzip: Directe colorimetrische Bestimmung mit Kalium- oder Natriummolybdat.

Colorimetrische Bestimmungen der Phosphorsäure sind bereits mit Ammonmolybdat vorgeschlagen worden, und zwar von Nördlinger (Pharm. Centralh. 35, 170) und von Lepierre (Bull. Soc. Chin. 15, 1213—17), doch haben dieselben nach unseren Versuchen den Nachtheil, dass sie nicht empfindlich genug und überdies schwer zu differenzieren sind, weil bei denselben die Färbungen schon nach kurzer Zeit Trübungen zeigen, die die Beobachtung sehr erschweren, und weil ferner eine Erhöhung der Temperatur, mit welcher die Farbenintensität und damit die Empfindlichkeit der Methode zunehmen soll, den Eintritt der Trübung beschleunigt.

Es entstehen hingegen mit Kalium- und Natriummolybdat bei geringer Menge von phosphorsauren Salzen nur gelbe Färbungen, welche mit der Temperatur an Intensität zunehmen.

Beide Salze erweisen sich als sehr empfindlich, und erreichen die Färbungen bei circa 80° das Maximum an Intensität; in einer Flüssigkeitsmenge von 20 cm^3 sind noch $0\cdot000025\text{ g P}_2\text{O}_5$ in der Kälte und $0\cdot0000025\text{ g P}_2\text{O}_5$ in der Wärme erkennbar, und hat es sich gezeigt, dass die durch das Kaliumsalz hervorgerufenen Färbungen voller und schärfer hervortreten und reiner in der Färbung sind als die mit Natriummolybdat. Zur Ausführung der colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure geht man am besten in der Weise vor, dass man von der zu untersuchenden farblosen Flüssigkeit 20 cm^3

in ein Reagensglas bringt und mit Lösungen, deren Phosphorsäuregehalt in 20 cm^3 bekannt ist,¹ vergleicht, nachdem man die gleiche Menge Reagens zugesetzt und gleichmässig auf circa 80° C . erwärmt hat. Diese Methode gestattet genau Differenzirungen zwischen $0\cdot001$, $0\cdot00075$, $0\cdot0005$, $0\cdot00025$, $0\cdot0001$, $0\cdot000075$, $0\cdot00005$, $0\cdot000025$, $0\cdot00001$, $0\cdot0000075$, $0\cdot000005$ und $0\cdot0000025$.

Enthält die Lösung mehr als $0\cdot001\text{ g P}_2\text{O}_5$ in 20 cm^3 , dann tritt nach kurzem Stehen eine Trübung ein, so dass für Phosphorsäuremengen von über $0\cdot001\text{ g P}_2\text{O}_5$ in 20 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit die Methode nicht mehr oder erst nach entsprechender Verdünnung verwendbar ist. Mit Rücksicht darauf, dass die Methode nur zur Bestimmung so geringer Phosphorsäuremengen dienen soll, deren gewichtsanalytische Bestimmung sehr zeitraubend und nicht einwandfrei erscheint, glauben wir, die Methode zur Bestimmung von Phosphorsäuremengen unter $0\cdot001\text{ g P}_2\text{O}_5$ als eine schnell ausführbare und genügend zuverlässige Methode empfehlen zu können. Nach unseren bisherigen Versuchen dürfte die Methode ganz gute Dienste leisten zur Bestimmung der P_2O_5 im Blute *intra vitam*, wo nur sehr geringe Blutmengen leicht entnommen werden können, ferner zur Bestimmung der P_2O_5 in Nahrungsmitteln, die nur geringe Mengen davon enthalten, wie z. B. in Bier, Wein und Milch etc., endlich zur Bestimmung der Phosphorsäure im Wasser, in dem sie ebenfalls in der Regel nur in minimalen Mengen vorhanden ist. Die Bedingungen für die Verwendbarkeit der Methode zu speciellen Zwecken des Näheren festzustellen, behalten wir uns noch vor und werden zur Zeit darüber berichten.

Was die allgemeine Ausführung dieser Methode betrifft, bedienen wir uns einer salpetersauren Lösung von reinstem Kaliummolybdat (bezogen von E. Merck in Darmstadt), hergestellt durch Auflösen von 8 g des Salzes in 50 cm^3 Wasser und Vermischen dieser Lösung mit 50 cm^3 einer chemisch reinen Salpetersäure von $1\cdot2$ specifischem Gewicht; 100 cm^3

¹ Beim Aufbewahren im Dunklen halten sich diese Vergleichslösungen einige Zeit unverändert.

dieser Lösung sind nothwendig für $0.1 \text{ g P}_2\text{O}_5$, so dass für Mengen unter 0.001 g 1 cm^3 des Reagens genügt. Die auf P_2O_5 zu prüfenden Lösungen müssen farblos und klar sein. Die zu prüfende Flüssigkeit wird in einem Reagensgläschen auf 20 cm^3 gefüllt, 1 cm^3 des Reagens zugefügt und auf circa 80° erwärmt. In gleichen Gläschen desselben Querschnittes wurden je 20 cm^3 Natriumphosphatlösung, deren Gehalt an P_2O_5 aufeinanderfolgend beträgt: 0.001 , 0.00075 , 0.0005 etc., mit je 1 cm^3 der Lösung versetzt und zugleich in einem für die gleichzeitige Erwärmung einer Reihe von Reagensgläsern geeigneten Wasserbade auf circa 80° erwärmt und dann die zu untersuchende Flüssigkeit mit den Vergleichslösungen der Reihenfolge nach verglichen. Aus der Vergleichung resultirt leicht, ob die Farbnuance vollkommen mit einer der Gläschen übereinstimmt, oder ob dieselbe, im Falle sie zwischen zwei aufeinanderfolgende Färbungen zu liegen kommt, der einen oder der anderen näher oder ungefähr in der Mitte liegt. Man ist nach dieser Methode im Stande, den Phosphorsäuregehalt innerhalb der erwähnten Grenzen mit ziemlicher Genauigkeit festzustellen.

Von unseren zahlreichen Versuchen erlauben wir uns einige Beleganalysen bekannt zu geben:

| Vorhanden P_2O_5 in Gramm | Gefunden P_2O_5 in Gramm | Differenz in Gramm |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 0.001 | 0.001 | 0 |
| 0.00085 | zwischen 0.001 und 0.00075, näher zu 0.00075 0.000812 | 0.000038 |
| 0.00061 | zwischen 0.00075 und 0.0005 in der Mitte 0.000625 | 0.000015 |
| 0.0005 | 0.0005 | 0 |
| 0.0004 | zwischen 0.0005 und 0.00025 näher zu 0.0005 0.000437 | 0.000037 |
| 0.0003 | zwischen 0.0005 und 0.00025 näher zu 0.00025 0.000312 | 0.000012 |

| Vorhanden P_2O_5 in Gramm | Gefunden P_2O_5 in Gramm | Differenz in Gramm |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 0·00022 | 0·00025 | 0·00003 |
| 0·00016 | zwischen 0·00025 und 0·0001 näher zu 0·0001 0·000138 | 0·000022 |
| 0·0001 | 0·0001 | 0 |
| 0·00006 | zwischen 0·000075 und 0·00005 0·0000625 | 0·0000025 |

Wie aus diesen Daten hervorgeht, liefert unsere Methode genügend genaue Resultate.

Wir machen darauf aufmerksam, dass die Gegenwart von anorganischen Salzen, wie sie z. B. meist nur in kleinen Mengen in einem natürlichen Wasser vorzukommen pflegen, auf die Farbennüance keinen Einfluss ausübt, hingegen konnte bei Wässern, welche sehr reich sind an anorganischen Salzen, namentlich an Eisen und Kieselsäure, eine Beeinträchtigung der Genauigkeit der Methode constatirt werden.