

ÜBER DIE BESTIMMUNG
DER PHOSPHORSÄURE

ALS

MAGNESIUMAMMONIUMPHOSPHAT

UND ALS

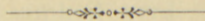
AMMONIUMPHOSPHOMOLYBDAT

VON

GUNNER JØRGENSEN

CAND. PHARM.

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. II. 4



KØBENHAVN

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1905

I.

Einleitung.

Es gibt sicherlich keine quantitative Bestimmung, welche öfters Gegenstand der Behandlung der Analytiker gewesen ist als die der Phosphorsäure. Die Ursache ist teils die, dass keine der jetzigen Methoden so sichere Resultate gibt, dass man sich hat einigen können, eine bestimmte Methode als in allen Fällen völlig zuverlässig zu betrachten, teils, dass sich so viele Analytiker täglich mit diesen Bestimmungen beschäftigen, weil ihre Anwendung in den Handelslaboratorien so allgemein ist, und wegen der grossen Bedeutung, sowohl der Exaktheit als der Geschwindigkeit und Handbarkeit, haben sich viele Chemiker bemüht, Änderungen und Verbesserungen in diesen Richtungen anzugeben, um die Genauigkeit zu steigern oder die Arbeit zu beschleunigen und zu vermindern.

Das Resultat erscheint teils in einer ausserordentlich grossen Menge verschiedener Methoden, teils in sehr vielen Abänderungen der am häufigsten verwendeten Methoden, von welchen

Die Magnesiummethode,
Die Molybdän-Magnesiummethode,
Die Molybdänmethode und
Die Zitratmethode

gegenwärtig so gut wie ausschliesslich benutzt werden, und auch nur diese habe ich durchgearbeitet.

Da ich es aber nicht für ausgeschlossen halte, dass vielleicht einzelne der anderen Methoden mehr Aufmerksamkeit verdienen, als ihnen zu Teil geworden ist, will ich es nicht unterlassen, hier eine objektive Besprechung dieser Methoden zu geben. Hierzu scheint mir um so mehr Veranlassung zu sein, als die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure nicht allein wissenschaftliche Bedeutung hat, sondern mit diesen Analysen zugleich wesentliche ökonomische Interessen verknüpft sind; es gilt daher, die genaueste, geschickteste und billigste Methode ausfindig zu machen.

Es wäre sicherlich am besten, die Frage in der Weise zu lösen, dass eine oder ganz einzelne internationale Methoden für die Analysen der Handelsprodukte angenommen würden; aber keine der jetzt üblichen Modifikationen der allgemein

verwendeten Methoden scheint mir so einwandfrei, dass sie das Vertrauen verdiente, das mehreren von ihnen oft geschenkt wird; über die anderen Methoden kann ich kein durch Zahlen begründetes Urteil fällen, weil ich sie nicht durchgeprüft habe.

Weil mir nur ein beschränkter Teil der Litteratur zur Verfügung gestanden hat, können die historischen Übersichten nicht Vollständigkeit beanspruchen, sie geben jedoch einen genügenden Einblick in die mannigfaltigen Variationen der Methoden der Phosphorsäurebestimmung.

II.

Übersicht über andere Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure.

A. Die Phosphorsäure wird in eine konstant zusammengesetzte Verbindung übergeführt.

1. Durch Gewichtsanalyse.

a. Als Uranylpyrophosphat, $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

W. KNOP¹⁾ hat vorgeschlagen, die Phosphorsäure aus kochender, essigsaurer Lösung mittels Uranylacetats zu fällen und den Niederschlag nach Auswaschen und Glühen als Uranylpyrophosphat zu wägen. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisen fällt sich zugleich etwas davon.

C. SCHUMANN²⁾ hat auch die Methode geprüft, und er gibt an, dass der sehr schleimige Niederschlag sich schwierig auswaschen lässt. R. FRESENIUS hat deswegen zum Auswaschen eine Lösung von Ammoniumnitrat empfohlen, und er teilt³⁾ eine Analyse mit, die statt 1·000 (als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 0·996 gab. R. FRESENIUS, C. NEUBAUER und E. LUCK⁴⁾ finden, dass die Methode gute Resultate gibt, wenn nicht Ferri- oder Aluminiumsalze vorhanden sind, während F. JEAN⁵⁾ das Mitausfällen dieser Verbindungen durch Zusatz von Zitronensäure verhindert.

b. Als Silberphosphat, Ag_3PO_4 .

Nach TH. SCHLÖSING⁶⁾ werden die mit Kieselsäure gemischten Phosphate in Kohlenoxyd geglüht, und die Phosphorsäure entweder durch den Gewichtsverlust oder durch Überdestillierung des Phosphors in eine Silbernitratlösung bestimmt. Um Silberphosphat zu gewinnen, wird das Destillat mit Salpetersäure versetzt, zu

Trocknis verdampft und erhitzt, bis sich der Überschuss an Säure verflüchtigt hat. Nach Ausziehen mit Wasser bleibt das Silberphosphat übrig. Später hat SCHLÖSING⁷⁾ bei Analysen von Phosphoreisen die Methode dahin geändert, dass das Phosphoreisen in Chlor geglüht, das verflüchtigte Phosphorchlorid mit Salpetersäure abgedampft und die Phosphorsäure als Silberphosphat bestimmt wird. Durch Zusatz von Kaliumchlorid wird das Verdampfen des Eisenchlorids verhindert. Schliesslich ist die Methode von SCHLÖSING⁸⁾ zum Gebrauch bei Phosphaten ausgearbeitet worden, welche durch Glühen mit Ferrosilikat und Kohlen in einem kohlengefütterten Tiegel reduziert werden, wonach das gebildete Phosphoreisen wie oben weiter behandelt wird.

c. Als Wismutphosphat, BiPO_4 .

Die Methode von G. CHANCEL⁹⁾: Fällung mittels Wismutnitrats einer nur schwach salpetersauren Lösung der Phosphorsäure, die weder Sulfate noch Chloride enthalten darf, wird von O. BÄBER, R. FRESENIUS, KRAUT und A. GIRARD¹⁰⁾ als unzuverlässig bezeichnet.

d. Als Bleiphosphat, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Durch Fällung einer stark essigsäuren Phosphorsäurelösung mittels Bleiazetats und Wägung des ausgeschiedenen Bleiphosphats hat I. K. FISCHER¹¹⁾ in Vorschlag gebracht Phosphorsäurebestimmungen auszuführen.

e. Als Kalziumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Nach H. TZSCHUCKE¹²⁾ wird durch Fällung mittels Ammoniaks einer salzsauren Lösung von Kalziumphosphat, die einen nicht zu grossen Überschuss von Kalziumsalzen enthalten darf, das normale Kalziumphosphat ausgeschieden, welches sogleich abfiltriert und weiter behandelt wird.

2. Durch Massanalyse.

a. Titration mittels Urans.

Im Allgemeinen wird die siedende, essigsäure Lösung der Phosphorsäure, die nur kleine Mengen von Eisen- und Aluminiumverbindungen enthalten darf, mit Urannitrat- oder Uranazetatlösung versetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit eben Ferrocyankalium fällt. So verfahren LECONTE¹³⁾, PINCUS¹⁴⁾, BÖDEKER¹⁵⁾, F. STOHMANN¹⁶⁾, KUBEL¹⁷⁾, C. SCHUMANN²⁾, O. ABESSER, W. JANL, M. MÄRCKER¹⁸⁾, A. PAVEC¹⁹⁾, und auch nach den Beschlüssen der Halleversammlung^{18/12 1881}²⁰⁾ kann die Methode bei Superphosphaten Verwendung finden, die bis 1% Phosphorsäure als Ferri- oder Aluminiumphosphat enthalten, diese Verbindungen sind aber zuerst abzufiltrieren und zu wägen. P. GRÄSER²¹⁾ führt an, dass beim Zusatz von Zitronensäure auch eisen- und aluminiumhaltige Phosphorite sich titrieren lassen, dieses wird aber von K. BIRNBAUM und C. CHOJNACKI²²⁾ und von R. FRESENIUS, C. NEUBAUER und E. LUCK^{4a)} gelehrt. C. MOHR²³⁾ versetzt die Lösung mit Ferrocyankalium

und titriert ohne Rücksicht auf das gebildete Berlinerblau. M. A. v. REIS²⁴⁾ konnte indessen bei diesem Verfahren keine befriedigende Resultate erreichen, weil das ausgefällte Berlinerblau die Beobachtung des Farbübergangs sehr erschwerte. K. BIRNBAUM und C. CHOJNACKI²²⁾ haben vergebens versucht, in eisenhaltigem Kalziumphosphat die Phosphorsäure mittels Weinsäure und Ammoniaks und den Überrest der Phosphorsäure mittels Magnesiumlösung zu fällen, um danach die Phosphorsäure im Niederschlag zu titrieren. H. RHEINECK²⁵⁾ und C. GILBERT²⁶⁾ halten es für besser, mit einem kleinen Überschuss an Uranlösung zu versetzen und zurückzutitrieren, bis die Eisenreaktion ausbleibt. R. FRESENIUS, C. NEUBAUER und E. LUCK^{4b)} titrieren umgekehrt; sie setzen die Phosphorsäurelösung zur siedenden Uranlösung, weil durch Erhitzen einer essigsäuren Lösung von Kalziumphosphat etwas von diesem gefällt werden kann. Dieser Änderung können C. SCHUMANN²⁾, O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER¹⁸⁾, A. PAVEC¹⁹⁾ und G. BRÜGELMANN²⁷⁾ nicht beistimmen, sondern sie erwärmen, wie auch C. GILBERT²⁶⁾, erst nach Zusatz des grössten Teils der Uranlösung.

Die Uranlösung wurde früher auf ein Alkaliphosphat gestellt, um aber beim Einstellen und beim Titrieren die möglichst gleichartigen Bedingungen zu haben, verwenden O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18a)}, A. PAVEC¹⁹⁾ und C. GILBERT²⁶⁾ entweder reines Kalziumphosphat oder ein eisenfreies Superphosphat, dessen Gehalt an Phosphorsäure durch die gewöhnliche Molybdän-Magnesiummethode ermittelt ist.

Weiter hat CH. MALOT²⁸⁾ als Indikator statt Ferrocyankaliums eine Kochenillelösung vorgeschlagen, welche mit einem Überschuss an Uran eine grünblaue Farbe gibt. Er und M. A. v. REIS²⁴⁾, der auch diese Änderung empfohlen hat, titrieren aber den zitratgefällten Magnesiumniederschlag, während C. NEUBAUER und I. VOGEL²⁹⁾ die Phosphorsäure im Harn direkt nach dieser Methode titrieren.

Ein nicht unwesentlicher Fehler klebt nach K. BROECKMANN³⁰⁾ und A. E. HASWELL³¹⁾ an dieser Methode, weil der Verbrauch an Uran nicht mit der Menge der Phosphorsäure proportional ist. Sie haben deswegen Korrektortabellen ausgearbeitet.

Noch soll erwähnt werden, dass von der Versammlung der Chemiker an deutschen Düngerefabriken und der Handelschemiker zu Hannover^{24/11 1889}³²⁾ beschlossen wurde, die massanalytische Bestimmung der Phosphorsäure als nicht mehr zeitgemäss und deshalb als unzulässig zu erachten, dass jedoch die Urantitration vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten³³⁾ zu Betriebsanalysen erlaubt wird, da sie „obgleich veraltet bei sorgfältiger Ausführung namentlich bei eisen- und tonarmen Superphosphaten schnelle und sichere Resultate ergibt.“

b. Azidimetrische und alkalimetrische Methoden.

Liegt freie Phosphorsäure oder ein Salz von bekannter Zusammensetzung vor, kann die Phosphorsäuremenge mittels Alkalis oder Säure massanalytisch bestimmt werden; weil aber die Indikatoren nicht so deutliche Übergangsfarben aufweisen wie

bei den stärkeren Säuren, ist es am besten, recht konzentrierte Lösungen sowohl der Phosphorsäure als der volumetrischen Lösungen zu verwenden.

Die vorgeschlagenen Methoden lassen sich am einfachsten in zwei Gruppen teilen.

a. Die Lösung hält sich klar.

Die Phosphorsäure erweist wie bekannt gegenüber verschiedenen Indikatoren eine ungleiche Basizität, indem sie gegenüber

Methylorange . . . R. B. THOMSON³⁴), I. BONGARTZ³⁵), I. CAVALIER³⁶)

Karminsäure, Kochemille O. SCHLICKUM³⁷)

Orange III A. JOLY³⁸)

Kongorot C. SCHWARZ³⁹)

wie eine einbasische Säure reagiert; gegenüber

Phenolphthaleïn . . R. B. THOMSON³⁴), E. GEISLER⁴⁰), I. CAVALIER³⁶)

dagegen wie eine zweibasische.

Das Verständnis dieses verschiedenen Verhaltens ist wohl nur auf Basis der Iontentheorie möglich; ich will nur auf die leichtfassliche Entwicklung W. OSTWALD'S⁴¹) verweisen.

Liegt freie Phosphorsäure oder ein Alkalisalz derselben vor, versetzt R. B. THOMSON³⁴) mit Methylorange und Alkali oder Säure, bis eben eine schwache Rötung eintritt, sodann fügt er Phenolphthaleïn zu und titriert mit *n.* Alkalilauge.

Unter der Voraussetzung, dass Superphosphate nur Monokalziumphosphat enthalten, fällt A. MOLLENDÄ⁴²) mit Natriumoxalat und titriert das Filtrat, am besten mit 0.5 *n.* Natronlauge und Phenolphthaleïn. Enthält ein Superphosphat freie Säure, wird zuerst mit so viel Natriumkarbonat versetzt, wie die Flüssigkeit eben vertragen kann, ohne getrübt zu werden. R. B. THOMSON³⁴) hat bei Benutzung der von MOLLENDÄ vorgeschlagenen Natriumoxalatfällung seine eben erwähnte Methode auf Superphosphate zu verwenden versucht, findet aber, dass die Methode nur unter geeigneten Bedingungen einen der Wahrheit annähernd entsprechenden Wert liefert.

S. LITTMANN⁴³) ermittelt die Phosphorsäuremenge in Superphosphaten durch Zusatz von Methylorange und Natron bis zu deutlicher Gelbfärbung, und nach Versetzen mit Natriumzitat und Phenolphthaleïn wird mit 0.1 *n.* Natron titriert.

β. Die Phosphorsäure wird als eine unlösliche Verbindung gefällt.

I. Als Magnesiumammoniumphosphat.

O. SCHLICKUM³⁷) versetzt die saure Lösung mit Kochenilletinktur und fügt *n.* Alkali hinzu, bis Farbenwechsel eintritt, dann wird Magnesiumsulfatlösung und Lackmus zugesetzt und danach *n.* Ammoniak, bis sich die Flüssigkeit dauernd bläulich färbt. Bei Anwesenheit von Kalziumsalzen fällt man zuerst mit Natriumsulfatlösung.

R. SEGALLE hat zur Bestimmung der freien Phosphorsäure die Methode J. LANGERS, die von C. GLÜCKSMANN ausgearbeitet ist, empfohlen⁴⁴). Die Phosphor-

säurelösung wird mit doppelt so viel Ammoniaklösung von bekanntem Titer versetzt als die zur Blaufärbung von Lackmus notwendige Menge, nunmehr ein Überschuss an Magnesiumsulfat hinzugefügt, und in einem aliquoten Teil des Filtrats wird der Überschuss an Ammoniak mit n. Säure ermittelt. Die direkte Titration der Phosphorsäure mittels Methylorange oder Phenolphthaleins widerspricht er.

II. Als Baryumphosphat.

R. MALY⁴⁵⁾ versetzt die Phosphorsäurelösung mit 0.5 oder 0.25 n. Natron, Rosolsäure und Chlorbaryum, wodurch Tribaryumphosphat niederfällt, und die warme Flüssigkeit wird ohne Filtration mit Säure zurücktitriert. Man muss, was sich von selbst ergibt, wissen, ob freie Phosphorsäure, ein primäres oder ein sekundäres Salz vorliegt. R. SEGALLE⁴⁴⁾ kritiziert auch diese Methode, während R. FRESENIUS^{3a)} sie als recht befriedigend bezeichnet.

I. CAVALIER³⁶⁾ hat die Verhältnisse bei der Titrierung der Phosphorsäure mittels Barylösung untersucht und findet, dass, wenn man Sorge trägt, dass sich kein Niederschlag bildet, Methylorange denselben Übergang gibt, wie bei der Titrierung mit Alkalien. Erhitzt man nun diese Lösung zum Sieden, scheidet sich das kristallinische $BaHPO_4$ aus, und nach Zufügen von Phenolphthalein lässt sich die Titration zu Ende führen. Wenn nur beim Eintritt der Rotfärbung der Niederschlag kristallinisch ist, wird immer ein Ba pro Mol H_3PO_4 verbraucht.

III. Als Trikalziumphosphat.

C. CLEMM-LENNIG⁴⁶⁾ titriert die heisse, wässrige Superphosphatlösung, nach Zusatz von Chlorkalzium, mittels Natrons, bis Lackmuspapier nicht gerötet wird. G. JONES⁴⁶⁾ behandelt anfangs mit Bleioxyd, um freie Schwefelsäure zu entfernen, das Filtrat wird danach mit Chlorkalzium versetzt, mit Überschuss an n. Ammoniak gefällt, wieder mit n. Säure schwach angesäuert und mit Ammoniak bei Verwendung von Lackmus zurücktitriert. G. KERNER⁴⁶⁾ findet, dass Kurkuma einen anderen Übergangspunkt als Lackmus zeigt, und hält die Methode für unrichtig, wenn auch die Titration eigentümlicherweise annähernd mit der Gewichtsanalyse stimmt. C. CLEMM⁴⁶⁾ hat auf Ersuchen von R. FRESENIUS die Methode von G. JONES geprüft, wobei es sich ergab, dass die alkalimetrische Methode der Superphosphatbestimmung durchaus falsche Resultate liefert.

Nach A. EMMERLING⁴⁷⁾ titriert man einen Teil der Superphosphatlösung mittels Methylorange, und einen anderen, mit Chlorkalzium versetzten Teil lässt man in eine mit Phenolphthalein gefärbte 0.141 n. Natronlauge einfließen, bis eben die Rötung verschwunden ist. Der Gehalt an Phosphorsäure lässt sich aus der Differenz dieser beiden Titrationen berechnen.

C. GLASER⁴⁸⁾ verfährt ungefähr wie EMMERLING, nur verwendet er 0.1 n. Lösungen, und titriert dieselbe Portion der Superphosphatlösung zuerst Methylorange gegenüber und dann, nach Zusatz von Chlorkalzium, mittels Phenolphthaleins.

W. KALMANN und K. MEISELS⁴⁹⁾ benutzen dasselbe Titrationsverfahren wie GLASER; sie arbeiten aber mit 0.5 n. Lösungen und ohne Chlorkalzium zu verwenden. Zugleich wird ein anderer Teil der Superphosphatlösung, nach Versetzen mit einem Überschuss an Natron, filtriert, und ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit Phenolphthalein versetzt und mit Säure neutralisiert, sodann wird Methylorange hinzugegeben und mit Säure zurücktitriert. Aus dem Mittel dieser beiden Titrationsen lässt sich die Phosphorsäuremenge berechnen.

Noch soll erwähnt werden, dass H. RHEINECK⁵⁰⁾ die beginnende Bildung des sekundären Kalziumsalses als Übergangspunkt benutzt, indem er das Kalziumphosphat in titrierter Säure löst und mit Alkali bis zur Trübung versetzt. Er sagt aber, dass die Methode sich bei Superphosphaten nicht verwenden lässt.

c. Jodometrische Methode.

Eine solche hat A. CHRISTENSEN⁵¹⁾ in Vorschlag gebracht, die er sowohl freier Phosphorsäure und Silberphosphat als Magnesiumammoniumphosphat gegenüber empfohlen hat. Ich werde später Gelegenheit finden, auf diese Methode zurückzukommen (IV, B, 3, c).

d. Titration mittels Alauns (als AlPO_4 gefällt).

E. FLEISCHER⁵²⁾ titriert essigsäure Lösungen der Phosphate mittels einer 0.1 n. Alaunlösung, bis einige Tropfen des Filtrats nicht mehr gefällt werden.

e. Titration mittels Eisenalauns (als FePO_4 gefällt).

Nach M. SPICA⁵³⁾ werden die Phosphate mit Schwefelsäure erhitzt, bis diese fast ganz verjagt ist. Durch Ausziehen mit Alkohol wird die Phosphorsäure gelöst, und nach Verdampfen des Alkohols wird unter Zusatz von Phenolphthalein mit Natron neutralisiert, und dann ein aliquoter Teil mit einer titrierten Lösung von Kaliumferrisulfat versetzt, bis sich mit Salizylsäure Violett färbung zeigt. C. ARNOLD und K. WEDEMEYER⁵⁴⁾ haben diese Methode geprüft, und sie halten es für besser, die Titration in warmer Lösung auszuführen; ihrer Meinung nach ist die Methode jedoch nicht empfehlenswert.

Noch müssen hier zwei Restmethoden Erwähnung finden:

f. Fällung als Silberphosphat (Ag_3PO_4)

mittels einer 0.1 n. Silbernitratlösung und Ermittlung des Überschusses an Silber ist von E. PERROT⁵⁵⁾, KRATSCHEMER und SZTANKOVÁNSZKY⁵⁶⁾ und A. F. HOLLEMAN⁵⁷⁾ empfohlen worden. Die Flüssigkeit darf nur sehr schwach sauer, am besten essigsauer sein, und die VOLHARD'sche Rhodantitrierung wird am häufigsten verwendet.

g. Fällung als Bleiphosphat ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$)

mittels einer titrierten Bleinitratlösung und Zurücktitration des Bleiüberschusses mit Kaliumchromat bei Verwendung von Silbernitrat als Indikator (Tüpfelmethode) ist von H. SCHWARZ⁵⁸⁾ in Vorschlag gebracht und von F. MOHR⁵⁹⁾ empfohlen worden. Die Flüssigkeit darf nur ganz schwach sauer und der Überschuss an Blei nicht zu gross sein.

3. Durch Ermittlung eines der anderen Stoffe der Verbindung.

a. Statt den Uranyl-Niederschlag zu glühen und wägen, wird derselbe nach BĚLOHOUBEK⁶⁰⁾ und O. S. PULMAN⁶¹⁾ in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und ein Teil der Lösung wird mittels Zinks in Uranosulfat reduziert und mit Kaliumpermanganat titriert.

b. J. CLARK⁶²⁾ fällt die schwach essigsäure Lösung mit Silbernitrat, neutralisiert fast vollständig, löst den ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure und titriert das Silber nach VOLHARD'S Methode. E. RIEGLER⁶³⁾ löst auch das ausgewaschene Silberphosphat in verdünnter Salpetersäure auf, fällt es aber danach mit Chlornatrium und bringt das Chlorsilber in einem KNOP-WAGNER'schen Azotometer mit Hydrazinsulfat und Natron zusammen. Aus dem Volum des entwickelten Stickstoffs wird die Menge der Phosphorsäure berechnet.

c. LINDEMANN und MOTTEU⁶⁴⁾ fällen als Manganammoniumphosphat, lösen den Niederschlag nach Auswaschen in Salzsäure auf, oxydieren mittels Wasserstoffperoxyds in Mn_6O_{11} , versetzen mit Jodkalium und titrieren das freigemachte Jod. Die Löslichkeit des Niederschlags ist so gross, dass nicht weniger als 0.004 g. Phosphorsäure hinzuzulegen ist.

B. Die Phosphorsäure wird als Differenz bestimmt.

a. Wenn Phosphorsäurelösungen, die ausserdem nur Salpetersäure enthalten, vorliegen, kann die von H. ROSE⁶⁵⁾ empfohlene Methode, Abdampfung mit gewogenem Bleioxyd, benutzt werden; dieser Fall ist aber sehr selten.

b. C. E. MUNROE⁶⁶⁾ versetzt Alkaliphosphatlösungen mit einer Lösung von Aluminiumsulfat, deren Gehalt an Aluminium bekannt ist, und danach werden Quecksilberchlorid und Natron bis zur Fällung von etwas Quecksilberoxyd hinzugefügt. Der Niederschlag enthält nach Auswaschen und Glühen nur Phosphorsäure und eine bekannte Menge von Aluminiumoxyd.

c. MUNROE⁶⁶⁾ hat auch die ROSE'sche Quecksilbermethode (C, 1, c, Seite 12) modifiziert, indem er die heisse, salpetersaure Phosphorsäurelösung mit Merkuro- und Merkurinitrat versetzt und Natron hinzugibt, bis Quecksilberoxyd niederfällt. Der Niederschlag wird nach Auswaschen mit gewogenem Kupferoxyd gemischt und erhitzt und die Gewichtszunahme als Phosphorsäureanhydrid berechnet. Bei Anwesenheit von Ferrisalzen ist die Methode nicht verwendbar, Aluminiumverbindungen schaden nichts.

d. Eine früher oft angewandte Methode ist die Phosphorsäurefällung als Ferriphosphat; weil aber der Niederschlag nicht von konstanter Zusammensetzung ist (F. MOHR⁶⁷⁾), muss man die Eisenmenge kennen. Nach BERTHIER^{65 a)} löst man eine gewogene Eisenmenge als Ferrisalz auf, mischt die Lösung mit der Phosphorsäurelösung und fällt Phosphorsäure und Ferrihydroxyd mit Ammoniak. H. ROSE^{65 a)} empfiehlt die v. KOBELL'sche Modifikation, statt Ammoniaks Baryumkarbonat zu ver-

wenden, weil sonst beim Auswaschen ein wenig des Niederschlags durch das Filter gehen kann. Man hat jedoch im gewogenen Niederschlag eine Baryumbestimmung auszuführen, und die Flüssigkeit darf keine Sulfate enthalten.

F. SCHULZE hat früher Eisen und Phosphorsäure durch Kochen der essigsauren Lösung gefällt, schlägt aber später⁶⁸⁾ vor, Ammoniumformiat zu verwenden, wodurch der Niederschlag sich leichter filtrieren und auswaschen lässt.

Ist sowohl Eisen als Phosphorsäure in dem zu untersuchenden Stoffe gegenwärtig, ist die Methode SCHULZE's oft verwendbar; nur hat man nach Wägung des Niederschlags die Eisenmenge zu ermitteln. Wenn die Eisenmenge im Verhältnis zur Phosphorsäuremenge sehr gross ist, hat R. FRESENIUS^{13a)} vorgeschlagen, die Ferrisalze mittels Natriumsulfits zu reduzieren und mit ein wenig Chlorwasser zu oxydieren.

e. H. ROSE^{65b)} führt auch Phosphorsäurebestimmungen so aus, dass die wässrige oder essigsaure Lösung, die sulfat- und chloridfrei sein muss, mittels Bleinitrats oder Bleiazetats gefällt und der Bleigehalt des gewogenen Niederschlags ermittelt wird. Er gibt im Gegensatz zu I. K. FISCHER (A, 1, d), H. SCHWARZ und F. MOHR (A, 2, g) an, dass die Zusammensetzung des Niederschlags nicht eine konstante ist. O. BÄBER¹⁰⁾ teilt mit, dass Ferri- aber nicht Kalziumverbindungen mitgefällt werden.

C. Die Phosphorsäure wird als eine unlösliche Verbindung gefällt, deren Phosphorsäuregehalt ermittelt wird.

1. Durch Gewichtsanalyse.

a. Als Stanniphosphat.

W. REISSIG⁶⁹⁾, der diese zuerst von REYNOSO vorgeschlagene Methode verbessert hat, verfährt folgendermassen. Die salpetersaure Lösung wird längere Zeit mit Zinn erwärmt. Das ausgeschiedene Stanniphosphat wird in starker Kalilauge gelöst, die Lösung nach Verdünnen mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit Essigsäure angesäuert, und in einem aliquoten Teil des Filtrats wird nach Eindampfung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Um die Methode auch bei Gegenwart von Ferri- und Aluminiumsalzen benutzen zu können, löst A. GIRARD⁷⁰⁾ das Stanniphosphat in Königswasser auf und versetzt danach mit Ammoniak und Schwefelammonium, oder er behandelt den Niederschlag sogleich mit Schwefelammonium, filtriert Schwefeleisen ab und fällt mit Magnesiumsulfat, ohne das Zinn auszuschneiden. O. BÄBER¹⁰⁾ und J. V. JANOVSKY⁷¹⁾ folgen GIRARD; sie sind jedoch über die zu verwendende Menge von Zinn nicht ganz einig.

b. Als Wismutphosphat.

A. ADRIAANZ⁷²⁾ hat die CHANCEL'sche Methode (A, 1, c) geändert, indem er das ausgewaschene Wismutphosphat in Salzsäure löst, das Wismut mit Schwefelwasser-

stoff und, nach Zusatz von ein wenig Zitronensäure, die Phosphorsäure des Filtrats mit einem Magnesiumsalz fällt. Übrigens lenkt er die Aufmerksamkeit darauf hin, dass grosse Mengen von Aluminium- und besonders Ferrisalzen die Fällung des Wismutphosphats völlig verhindern. In diesem Falle reduziert er die Ferriverbindungen mit Natriumthiosulfat.

c. Als Merkuorphosphat.

Nach dieser von H. ROSE^{65c}) sehr empfohlenen Methode wird die salpetersaure Lösung mit Quecksilber im Überschuss versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Salpetersäure völlig verdampft ist. Der im Wasser unlösliche Teil, der aus Merkuorphosphat, basischem Merkuronitrat und Quecksilber besteht, wird nach Auswaschen mit Kalium-Natriumkarbonat innig gemischt und in einem Platintiegel vorsichtig erhitzt, bis sich das Quecksilber und das Nitrat verflüchtigt haben. Durch weiteres Erhitzen bis zur Schmelzung wird das Merkuorphosphat zerlegt, und durch Behandlung mit Wasser löst sich alles; nur wenn Eisenverbindungen gegenwärtig sind, bleibt Eisenoxyd ungelöst, und es wird vor der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats abfiltriert. Die Methode lässt sich bei Gegenwart von Aluminiumverbindungen nicht verwenden (Siehe C. E. MUNROE; B, c).

d. Durch Antimonfällung.

F. SCHULZE⁷³) schlägt eine sehr komplizierte Methode vor, und zwar mittels Antimonpentachlorids die Phosphorsäure von den meisten anderen Stoffen zu trennen; diese wird aber von J. V. JANOVSKY^{71a}) ihrer Ungenauigkeit und Umständlichkeit wegen durchaus verworfen.

e. Durch Ferri- (und Aluminium)phosphat.

Es lässt sich selbstverständlich auch die Phosphorsäure direkt bestimmen, nachdem sie nach den Methoden von BERTHIER, v. KOBELL oder F. SCHULZE (B, d) mit Ferrioxyd gefällt ist, wie z. B. R. FRESENIUS^{13a}) angibt, und besonders wenn der Niederschlag aluminiumhaltig ist, ist diese Methode die einzige verwendbare. So schmilzt F. SCHULZE^{68a}) den Niederschlag mit Kaliumhydroxyd und fällt im eisenfreien Filtrat die Phosphorsäure mittels Weinsäure und Magnesiumlösung.

2. Durch Massanalyse.

a. Als Wismutphosphat.

K. BIRNBAUM und C. CHOJNACKI^{22a}) haben die Methode CHANCEL'S (A, 1, c) umgearbeitet, indem sie das Wismutphosphat mit Ammoniak und Schwefelammonium zerlegen, das Filtrat mit Essigsäure ansäuern und mittels Uranlösung titrieren, während G. LINNOSIER⁷⁴) das Wismutphosphat mit Schwefelwasserstoffwasser zerlegt und die Phosphorsäure im Filtrat, nach Auskochen, mittels 0.1 n. Natrons und Orange III titriert.

b. Als Silberphosphat.

G. L. SPENCER⁷⁵⁾ fällt die Phosphorsäure mit Silberkarbonat aus, löst den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure auf, versetzt mit Chlornatrium und Natriumkarbonat und titriert mittels Uranlösung.

D. Die Phosphorsäure wird als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, nachdem die anderen Stoffe umgebildet sind

1. In unlösliche Verbindungen.

a. F. STOHMANN^{16a)} fällt die siedende essigsäure Lösung mit Ammoniumoxalat und im Filtrat die Phosphorsäure. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisen wird das Ferriphosphat erst abfiltriert und gewogen, denn sonst bleibt es in der sauren Flüssigkeit gelöst, und aus der ammoniakalischen fällt sich Ferrihydroxyd. Es ist nicht schwierig zu beurteilen, ob die Eisenmenge so gross ist, dass man nötig hat, Rücksicht auf sie zu nehmen. E. AUBIN⁷⁶⁾ zieht es vor, die Phosphorsäure nach der Zitratmethode zu fällen. C. SCHUMANN^{2a)} rät von der Methode ab, weil Magnesiumoxalat und Kieselsäure mitgefällt werden können. Später spricht er⁷⁷⁾ jedoch aus, dass die Methode wahrscheinlich gute Resultate gibt, empfiehlt aber weitere Durchprüfung. A. CLASSEN⁷⁸⁾ fällt Eisen, Aluminium, Kalzium und Magnesium als Oxalate aus essigsaurer Lösung, eventuell mittels Weingeistes, aus und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure. Ziemlich umständlich ist das von E. F. TESCHEMACHER und J. DENHAM SMITH⁷⁹⁾ vorgeschlagene Verfahren, indem man nach Reduktion mittels Ammoniumsulfits mit Oxalsäure, Zitronensäure und Essigsäure versetzt, die siedende Flüssigkeit mit Ammoniak langsam übersättigt und mit Essigsäure ansäuert. Der Niederschlag wird wieder gelöst und in ähnlicher Weise gefällt. Im Filtrat wird die Phosphorsäure durch zweimalige Fällung bestimmt; das zweite Mal wird noch ein wenig Zitronensäure hinzugesetzt.

b. Die von BERZELIUS vorgeschlagene Methode zur Trennung der Phosphorsäure von Aluminium ist von H. ROSE^{65d)} empfohlen: Glühen mit Kieselsäureanhydrid und Natriumkarbonat, wodurch sich Aluminiumsilikat und Natriumphosphat bilden, Auslaugen des letzteren mit Wasser, Fällung der gelösten Kieselsäure mit Ammoniumkarbonat oder durch Abdampfen mit Salzsäure und Bestimmung der Phosphorsäure im Filtrat. FUCHS^{65e)} hat diese Methode dahin geändert, dass die Lösung des Aluminiumphosphats in Kalilauge mit Kaliumsilikat gefällt wird; J. V. JANOVSKY^{71b)} findet jedoch, dass diese Methode unbrauchbar ist.

c. Nach C. RAMMELSBERG⁸⁰⁾ lässt sich die Phosphorsäure von Eisen und Aluminium durch deren Umbildung in Alaunen trennen, die mittels Alkohols gefällt werden. H. ROSE^{65f)} und O. BÄBER^{10a)} sind jedoch darin einig, dass diese Methode nicht taugt. H. ROSE^{65f)} benutzt dennoch, um die Phosphorsäure vom Magnesium zu trennen, ein ähnliches Verfahren.

d. P. DEROME⁸¹⁾ glüht, um die Trennung der Phosphorsäure von Eisen und Aluminium zu bewerkstelligen, die Phosphate stark mit Natriumsulfat. Die Metalle bleiben unlöslich, während die Phosphorsäure löslich wird. H. FRESENIUS⁸²⁾ hat jedoch bei einem qualitativen Versuch Phosphorsäure im unlöslichen Rest nachgewiesen.

2. In komplexe Verbindungen, die nicht gefällt werden.

Ausser Zitronensäure, die ich später besprechen werde, bildet auch Weinsäure mit Eisen, Aluminium und Kalzium in Ammoniak lösliche, komplexe Verbindungen, die Verwendung gefunden haben, um die Phosphorsäure von diesen Metallen zu trennen. Der Schwerlöslichkeit des Magnesiumtartrats wegen wird von H. ROSE^{65d)}, R. FRESENIUS⁸³⁾ und J. V. JANOVSKY^{71c)} eine zweimalige Fällung angeraten. F. KNAPP⁸⁴⁾, R. PRIBRAM⁸⁵⁾ sowie auch S. W. JOHNSON und E. H. JENKINS⁸⁶⁾ haben die Unverwendbarkeit dieser Methode bei Anwesenheit grosser Mengen von Aluminiumverbindungen konstatiert, weil sich in solchem Falle das Magnesiumammoniumphosphat gar nicht oder sehr unvollständig fällt.

E. Andere Methoden.

H. SETTEGAST⁸⁷⁾ hat eine spektralanalytische Methode in Vorschlag gebracht, indem man die Phosphorsäurelösung mit einer Uranlösung von bekannter Stärke versetzt, das Filtrat mittels Zinks und verdünnter Schwefelsäure reduziert und das Absorptionsvermögen bestimmt.

Ausserdem sind noch andere physikalische Eigenschaften zu erwähnen, welche Verwendung zur Ermittlung der Phosphorsäuremenge in Lösungen gefunden haben, wie das spezifische Gewicht, das Leitvermögen und, von RIEGLER⁸⁸⁾, die Ablenkung des Lichtes mittels des Refraktometers.

III.

Allgemeines.

Mein Prinzip ist immer gewesen, mit reinen Stoffen, deren Phosphorsäuregehalt bekannt war, zu arbeiten, um die Genauigkeit der verschiedenen Methoden und den Einfluss der Variationen in den Fällungsbedingungen ausfindig zu machen, und ich habe die Methoden gegenüber Substanzen unbekanntem Phosphorsäuregehalts nie verwendet, bevor ich sie als völlig zuverlässig innerhalb der von mir gewählten Genauigkeitsgrenzen betrachten konnte.

Als Grundlage der Berechnungen habe ich mich der internationalen Atomgewichte mit $O = 16$ bedient.

A. Die Präparate.

Den Stoff, den ich als Grundlage für so gut wie alle diese Bestimmungen erwählte, war das Natriumammoniumphosphat ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$); denn dieses Salz lässt sich durch Umkristallisation der Handelsware aus ammoniakhaltigem Wasser mit darauf folgendem Trocknen in der Luft bis zur Gewichtskonstanz leicht rein erhalten, es ist eins der zur Verwitterung am wenigsten geeigneten, wasserlöslichen Phosphate, und seine Zusammensetzung lässt sich durch zwei unter sich unabhängige Bestimmungen feststellen:

1. Durch Ermittlung des Glühverlusts.
2. Durch Ermittlung des Ammoniakgehalts.

Das Dinatriumphosphat, das am öftesten zu diesem Zwecke benutzt worden ist, ist wegen seiner Neigung zur Verwitterung bei weitem nicht so geeignet. Das Phosphorsalz ändert während der Aufbewahrung nicht seine Zusammensetzung.

Die Analysen verschiedener Präparate ergaben:

	Molengewicht (209·194)
2·9997 g. hinterliessen nach Glühen 1·4632 g.....	209·22
2·4775 - — — — 1·2087 -	209·18
4·8976 - — — — 2·3891 -	209·20
3·8603 - — — — 1·8835 -	209·16

Die letzte Bestimmung bezieht auf ein während eines Sommerhalbjahres aufbewahrtes Präparat.

Bei den Titrationen des Ammoniaks wurde eine auf reinem Chlorammonium gestellte, etwa 0·1 n. Schwefelsäure benutzt. In Verwendung als Indikator kam das Jodeosin, das bei Gegenwart schwacher Basen eine sehr scharfe Übergangsfärbung zeigt, während es durch die Kohlensäure der Luft nicht beeinflusst wird.

Die Ergebnisse waren:

	Molengewicht (209·194)
0·9958 g. verbrauchten 47·62 Cm. ³ 0·1 n. Schwefelsäure...	209·11
1·0277 - — 49·15 — — ...	209·10

Von diesem Salze wurden 12 g. pro Liter gelöst, und von dieser Lösung wurden fast überall 50 Cm.³ zur Analyse verwendet. Diese enthalten 0·0028682 Mole H_3PO_4 (0·20364 g. P_2O_5) und entsprechen somit 0·3194 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

In einzelnen Fällen kam selbstbereitetes Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) in Verwendung, das nach Trocknung bei 96° die folgenden Zahlen gab:

	Molengewicht (136·166)
1·3225 g. hinterliessen nach Glühen 1·1465 g.....	136·29
0·3900 - gaben, direkt gefällt, 0·3188 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	136·23

Das Verhältnis K : P ist somit sehr nahe gleich 1, das Präparat hat jedoch ein wenig Feuchtigkeit enthalten.

Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) wurde aus reinem, umkristallisiertem Dinatriumphosphat durch Glühen dargestellt.

Nach Lösung wurde der Gehalt der Flüssigkeit teils durch das Gewicht des Glührückstands, teils durch eine Phosphorsäurebestimmung nach Hydratation mittels Salpetersäure ermittelt.

Durch Stehen einer Lösung von Dikalziumphosphat in Phosphorsäure wurde das Monokalziumphosphat ($\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$) auskristallisiert. Die gewaschenen und luftgetrockneten Kristalle gaben die folgenden Werte:

	Molengewicht (252·148)
1·9834 g. hinterliessen nach Glühen 1·5486 g.	253·7
0·4009 - gaben (Die Molybdän-Magnesiummethode) 0·3518 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$..	253·8

Das Salz ist somit feucht, hat aber sonst beinahe die richtige Zusammensetzung.

Das Glühen erfolgte über dem Argandbrenner, weil das Salz beim stärkeren Glühen Phosphorsäureanhydrid verliert.

Von diesem Salze wurde eine grössere Portion bei 185° getrocknet, um es in saures Kalziumpyrophosphat ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) umzuwandeln. Eine Phosphorsäurebestimmung gab aber das Molengewicht 233·3, welches ungefähr dem wasserfreien Orthophosphat ($\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 = 234·132$) entspricht. Deshalb wurden 2·6546 g. dieses Salzes in einem Platintiegel über dem Argandbrenner sehr vorsichtig erhitzt, bis 2·4427 g. übrig blieben. Aus diesem Gewichtsverlust berechnet sich die Molengrösse 214·7, während eine Phosphorsäurebestimmung den Wert 214·8 gab (0·2553 g. gaben 0·2647 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$); der Stoff entspricht somit beinahe dem sauren Kalziumpyrophosphat, dessen Molengewicht 216·116 ist.

B. Die Reagenzien.

1. Magnesiumchlorid, kristallisiertes. Hierunter versteht man in der Regel das Salz mit $6\text{H}_2\text{O}$, ich habe aber auch als Handelsware das Salz mit $2\text{H}_2\text{O}$ angetroffen. Der Zerfliesslichkeit des Salzes wegen habe ich immer die Magnesiummenge der Lösungen festgestellt und zwar gewichtsanalytisch, in folgender Weise:

Die kalte, salzsaure, einen Überschuss von Phosphorsalz enthaltende Lösung wurde nach Zugabe von Rosolsäure mit Ammoniak versetzt, bis eben die Flüssigkeit eine deutliche rote Färbung zeigte. Beim Versetzen mit grösseren Mengen Ammoniak bildet sich etwas $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$, und die Ergebnisse fallen zu hoch aus. Verunreinigungen, die die Ergebnisse beeinträchtigen können, habe ich nie gefunden.

2. Chlorammonium. Das käufliche Präparat enthält bisweilen kleine Mengen von Phosphorsäure, das Salz wurde deshalb durch Umkristallisation gereinigt.

3. Molybdänsäure. Sogar unter der Bezeichnung „Molybdänsäureanhydrid, rein pro analysi“ werden minderwertige Präparate angeboten, deren Gehalt an MoO_3 weniger als 85% beträgt, und, was noch schlimmer ist, die zur Zeit käufliche Molybdänsäure dieser Qualität ist — was wahrscheinlich in Verbindung mit dem hohen Preise steht — für Phosphorsäurebestimmungen ungeeignet, weil sie zu hohe Werte liefert. Solche Säure ist durch die braungelbe Farbe der ammoniakalischen Lösung und durch den beträchtlichen Rückstand (ca. 5%), den sie nach Glühen auf dem Gebläse hinterlässt, gekennzeichnet. Vor einigen Jahren war die Qualität viel besser. Wodurch die Ergebnisse beeinflusst werden, habe ich nicht ausfindig machen können, die Färbung der Lösung rührt wahrscheinlich von organischem Stoffe her.

4. Ammoniummolybdat. Die Präparate, die ich untersucht habe, sind untadelhaft, sie lassen beim Glühen keinen Rückstand nach, die ammoniakalischen Lösungen sind wasserklar, und sie geben bei den Phosphorsäurebestimmungen gute Resultate. Ich bin deshalb zu diesem Präparat übergegangen.

In Molybdänsäurelösungen, die nur Ammoniak und Salpetersäure enthalten, lässt sich die Molybdänsäure durch Abdampfen und Erhitzen über einem Argandbrenner bestimmen, bis sich kein Beschlag auf einem kalten Uhrglas zeigt. Übrigens lassen sich kleine Mengen Molybdänsäure durch Fällung der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff ermitteln, bei grösseren Mengen ist die ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und das entstandene Sulfosalz mit Salzsäure zu zerlegen. Nach Stehen ist die Fällung quantitativ, und das ausgewaschene Schwefelmolybdän lässt sich durch vorsichtiges Rösten auf dem Argandbrenner ohne Verlust in MoO_3 überführen.

5. Zitronensäure. Das Handelsprodukt enthielt ein wenig Asche (CaSO_4), es wurde deswegen umkristallisiert und erwies sich aschenfrei.

Über die anderen Reagenzien ist nichts besonders zu bemerken.

C. Die Reagenzlösungen.

1. Die Magnesiumlösungen.

Von solchen kamen zwei zur Verwendung, die die folgenden Gewichtsmengen pro Liter enthielten:

	1.		2.	
$\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	55 g.	0.270 Mole	50 g.	0.246 Mole
NH_4Cl	70 g.	1.31 —	150 g.	2.80 —
NH_3	25 g.	1.47 —		

Ich bezeichne sie fortan als ammoniakalische bzw. neutrale Magnesiumlösung.

2. Die Molybdänlösung.

1. 1000 g. Molybdänsäure (ca. 850 g. MoO_3) werden in 3000 Cm^3 (2880 g.) Ammoniakflüssig- keit, 10 $\%$, 0.96 spez. Gew., gelöst. Gesamtgewicht 3880 g. Spez. Gew. (gefunden) .. 1.207 Volum 3215 Cm^3	2. 1000 g. Ammoniummolybdat (816 g. MoO_3 , 83 g. NH_3) werden in 2800 Cm^3 (2716 g.) Ammoniakflüssig- keit, 7 $\%$, 0.97 spez. Gew., gelöst. Gesamtgewicht 3716 g. Spez. Gew. (gefunden) .. 1.209 Volum 3074 Cm^3
--	--

Von einer diesen Lösungen werden 300 Cm^3 (363 g. mit 79.4 g. MoO_3 und 26.7 g. NH_3) in 700 Cm^3 (847 g.) Salpetersäure (33.7 $\%$ HNO_3 , 1.21 spez. Gew. mit 285.4 g. HNO_3) gegossen.

Gesamtgewicht 1210 g.

Spez. Gewicht 1.217

Volum 994 Cm^3

In 1 Liter sind enthalten:

MoO_3	80 g.	0.55 Mole
NH_3	27 -	1.6 —
HNO_3	287 -	4.6 —
oder NH_4NO_3	127 -	1.6 —
und freie HNO_3	187 -	3.0 —

Hiermit übereinstimmend sind 0.79—0.81 g. MoO_3 in 10 Cm^3 verschiedener Lösungen gefunden.

3. Die Ammoniumzitratlösung.

Durch Neutralisation von 220 g. Zitronensäure mit Ammoniak und Ergänzung bis auf 1 Liter dargestellt. Spez. Gew. 1.11. Die Molenkonzentration ist 1.05 pro Liter.

Diese Lösung greift, im Gegensatz zu der gewöhnlich verwendeten, ammoniakalischen Ammoniumzitratlösung, bei Aufbewahrung in Glasflaschen, das Glas nicht besonders an; so fand ich in einer mehrere Monate alten Lösung 0.01 $\%$ Asche.

D. Die Genauigkeit.

Wenn man bei Analysen dieser Art, die ja praktische Zwecke erzielen, die Grenzen der Genauigkeit festsetzen will, kann man einen grösseren Spielraum gestatten, als bei Präzisionsanalysen, bei welchen eine möglichst grosse Genauigkeit zu erstreben ist. Daher habe ich weder auf den Auftrieb der Luft Rücksicht genommen, noch Doppelwägungen angewandt, nur habe ich die Gewichtstücke und die Messapparate geeicht und nötigenfalls Korrekturen eingeführt.

Mit der Wage, die mir zur Verfügung stand, liessen sich die Wägungen mit einer Genauigkeit bis auf 0.0001 g. bewerkstelligen.

Bei der am häufigsten verwendeten Phosphorsäuremenge (etwa 0.32 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend) habe ich, wenn die in Arbeit genommene Menge Phosphorsäure = 1 gesetzt wird, Abweichungen von 0.9987 bis 1.0013 gestattet, was ungefähr ± 0.0004 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht. Eine solche Genauigkeit (rund 1:1000) wird sicher die Ansprüche erfüllen, die man an derartige Analysen stellt, und ich glaube nicht, dass die von mir in Vorschlag gebrachten Methoden eine wesentlich grössere Genauigkeit besitzen.

E. Zur Darstellung der Konzentrationen und der Ergebnisse.

Die Fällungsversuche sind im Allgemeinen schematisch in der Art und Weise angegeben, dass die Konzentrationen der Stoffe nach der Fällung als Mole auf ein Mol Phosphorsäure (H_3PO_4) und das Gesamtvolum als Liter ausgedrückt sind; ausserdem sind die entsprechenden Gewichtsmengen, wenn nötig, beigefügt. Bei Gegenwart von Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung ist diese als $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ berechnet. Bei den Ergebnissen ist die zugesetzte Phosphorsäuremenge = 1.0000 gesetzt. Nur im Kapitel „Düngeranalysen“ habe ich wie üblich die Ergebnisse als Prozent P_2O_5 und die Mengen der zugesetzten Stoffe als Cm.³ der üblichen Lösungen angeführt.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen sowie bei den Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsmessungen ist die Genauigkeit nicht so gross, als es möglich wäre, wenn mir ein grosser Thermostat mit Rührer zur Verfügung gestanden hätte. Deswegen sind diese Bestimmungen nur als Orientierungsversuche zu bezeichnen, die jedoch zum Verständnis der Fällungserscheinungen eine brauchbare Grundlage geben können.

Bei diesen Untersuchungen sind die Konzentrationen und die Ergebnisse als Mole im Liter angegeben, jedoch mit Hinzufügung einiger der entsprechenden Gewichtsmengen.

Unter langsamem Zusatz (l. Z.) ist langsames Zutropfen aus einer Glashahnbürette, unter schnellem Zusatz (s. Z.) ist Eingiessen aus einem Masszylinder zu verstehen.

IV.

Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat ohne Rücksicht auf die Zitratmethode.

A. Historische Übersicht.

Man hat zwischen den beiden Fällen zu sondern, ob die Phosphorsäure in solcher Form vorliegt, dass man sie direkt mit der Magnesiumlösung fällen kann, oder ob es notwendig ist, sie zuerst durch Ausscheidung als Ammoniumphosphomolybdat von anderen Stoffen zu trennen. Der erste Fall liegt verhältnismässig selten vor, und es ist auch besonders die Fällung der ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlags, die Gegenstand der Behandlung vieler Analytiker gewesen ist.

Indem ich zur Besprechung der vorgeschlagenen Modifikationen der Molybdän-Magnesiummethode übergehe, bemerke ich im voraus, dass die Eigenschaften und die Fällungsbedingungen des Molybdänniederschlags erst im nächsten Kapitel zur Behandlung kommen werden.

1. Es ist früher angeraten worden, die Fällung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumsalz zweimal vorzunehmen, indem der ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt wird. So findet W. KUBEL⁸⁹⁾, dass die doppelte Fällung richtige Zahlen gibt, während die Ergebnisse durch einmalige Fällung zu hoch und durch dreimalige zu niedrig werden. W. HEINTZ⁹⁰⁾ empfiehlt auch die zweimalige Fällung, nur darf man den Niederschlag nicht zu lange auswaschen. C. HOLTHOF⁹¹⁾ findet durch zweimalige Fällung einen unerklärlichen Verlust; er schlägt — bei Eisenerzen — vor, die fast neutralisierte Lösung des Molybdänniederschlags mit Magnesiumlösung zu fällen, den Niederschlag in Salzsäure zu lösen, die Kieselsäure durch Abdampfung und die Molybdänsäure mittels Schwefelwasserstoffs auszuschleimen, um dann wieder das reine Magnesiumammoniumphosphat zu fällen. Er stellt jedoch anheim, dass ein grösseres Laboratorium die Frage durchprüfen möchte. Die zweimalige Fällung mittels Ammoniaks wird von E. KISSEL⁹²⁾ und C. SCHUMANN^{2b)} widerraten, weil die Ergebnisse zu niedrig werden; der letztere findet, dass man durch zweimalige Fällung mittels Magnesiumlösung ungefähr richtige Zahlen erhält. Nach R. FRESENIUS^{13b)} löse man den Niederschlag, wenn man ihn nicht für rein hält, wieder und fälle mit Magnesiumlösung und Ammoniak. Gegenwärtig wird die doppelte Fällung

selten benutzt; R. DE ROODE⁹³⁾ findet jedoch, dass man genauere Werte erhält, wenn man das Magnesiumpyrophosphat der ersten Bestimmung wieder auflöst, fällt und nochmals wägt.

2. Es ist fast immer empfohlen worden, die Temperatur der mit der Magnesiumlösung zu fällenden Flüssigkeit niedrig zu halten. C. SCHUMANN^{2c)} hat es versucht, die Fällung aus heisser Lösung zu bewerkstelligen, wodurch er jedoch zu hohe Resultate erhält, und L. BRUNNER⁹⁴⁾ hat nachgewiesen, dass die Magnesiumlösung durch Ammoniak gefällt werden kann, wenn die Flüssigkeit heiss ist. Nur ganz ausnahmsweise ist die Fällung aus warmer Flüssigkeit angeraten worden, wie von O. FÖRSTER⁹⁵⁾, der findet, dass in dieser Weise die fein verteilten Verunreinigungen durch den Filter gehen, während der kristallinische Niederschlag zurückgehalten wird. Auch H. BORNTÄGER⁹⁶⁾ zieht die Fällung aus heisser Lösung vor (er kühlt nach dem Zusatz von rauchender Salzsäure nicht ab).

3. Über den Ammoniakgehalt der Flüssigkeit, die mit Magnesiumlösung zu fällen ist, haben sich wesentlich zwei verschiedene Ansichten geltend gemacht. Nach O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18b)} wie auch nach R. FRESENIUS^{13c)} neutralisiert man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlags mit Salzsäure, bis sich der gelbe Niederschlag nur noch langsam wieder löst, und versetzt nach dem Zusatz der Magnesiumlösung wieder mit Ammoniak, um die Fällung zu vervollständigen. C. MEINEKE⁹⁷⁾ verwendet so viel Salzsäure, dass die Fällung erst beginnt, nachdem die etwa der Hälfte der vorhandenen Phosphorsäure entsprechenden Menge Magnesiumlösung zugesetzt ist.

Später hat R. FRESENIUS^{3b)} seine Vorschrift dahin geändert, dass er die neutralisierte Flüssigkeit mit 6—8 Cm.³ unverdünnter Ammoniakflüssigkeit versetzt, ehe die Magnesiumlösung zugesetzt wird, und schliesslich wird noch mehr Ammoniak hinzugefügt.

Nach dem anderen Verfahren fällt man die ammoniakalische Flüssigkeit direkt mit der Magnesiumlösung und versetzt nicht mit mehr Ammoniak. Dieses Verfahren hat C. SCHUMANN^{2d)} in Vorschlag gebracht, und er gibt an, dass ein Überschuss von 1.5—3.5 % NH₃ die Genauigkeit nicht wesentlich beeinflusst; erst aber nachdem B. PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER⁹⁸⁾ wie auch C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ diese Methode kräftig empfohlen haben, hat sie sich eingebürgert.

Endlich hat H. NEUBAUER¹⁰⁰⁾ die beiden Modifikationen durchgeprüft, und seine Untersuchungen ergeben die Ungenauigkeit beider Methoden, indem er konstatiert, dass die Fällung einer ungefähr neutralen Lösung zu hohe, die einer ammoniakalischen aber zu niedrige Resultate gibt. Er empfiehlt, die Fällung in ammoniakalischer Lösung auszuführen unter Benutzung einer Korrektion, die er auf empirischem Wege festgestellt hat.

4. Während die älteren Angaben über das Versetzen mit der Magnesiumlösung in Betreff der Schnelligkeit dieses Zusatzes nichts sagen, ist es, seitdem B.

PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER⁹⁸⁾ empfohlen haben, die Magnesiumlösung tropfenweise unter Umrühren hinzuzufügen, üblich geworden, auch diese Vorsichtsmaßregel zu berücksichtigen. So gibt H. NEUBAUER^{100a)} an, dass das Zufügen von 10 Cm.³ Magnesiumlösung mindestens eine Minute in Anspruch nehmen möge, während The Association of official agricultural Chemists¹⁰¹⁾ die Regel befolgt, einen Tropfen pro Sekunde hinzuzufügen, und L. v. SZELL¹⁰²⁾ zuerst nur mit zwei Tropfen versetzt und nach kurzer Zeit mit der ganzen Menge der Magnesiumlösung.

5. Die Zusammensetzung der Magnesiumlösungen ist auch eine verschiedene; früher wurde Magnesiumsulfat, jetzt dagegen Magnesiumchlorid verwendet, besonders seitdem O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18b)} es empfohlen haben, und die am häufigsten angewandten Vorschriften sind

1. Die vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33a)} und
2. Die von P. WAGNER^{20a)} auf der Halleversammlung^{18/12} 1881 vorgeschlagene und später vom Verband landwirthschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche¹⁰³⁾ angenommene.

Diese enthalten als g. pro Liter:

	1	2
Kristallisiertes Magnesiumchlorid...	55	55
Chlorammonium	105	70
Ammoniak	80	25

Die von O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18c)} früher angewandte Lösung entsprach im Ammoniakgehalt der des Fabrikanten-Vereins, während deren Chlorammoniummenge nur 70 g. war, und dieselbe Lösung war auch von B. PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER^{98a)} damals benutzt.

Von diesen Lösungen genügt 1 Cm.³, um ungefähr 0.02 g. P₂O₅ zu fällen, und man verwendet im Allgemeinen so viele Cm.³ der Lösung, als Centigramme P₂O₅ vorhanden sind.

6. R. FRESENIUS^{13b)} gibt an, dass ein 12-stündiges Stehen notwendig ist, ehe der Niederschlag abfiltriert wird; sonst ist es üblich, einige Stunden oder bei Verwendung eines Rühr- oder Schüttelapparats eine halbe Stunde zu warten. C. SCHUMANN^{2d)} hat festgestellt, dass bis 7-tägiges Stehen ohne Einfluss auf die Ergebnisse ist.

7. Zum Auswaschen des Niederschlags verwendet man fast immer eine 2 bis 2.5 prozentige Ammoniaklösung, der Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33b)} benutzt jedoch eine solche von 5 Prozent, und O. FÖRSTER⁹⁵⁾ empfiehlt eine 2.5 prozentige Ammoniaklösung mit 5 Prozent Ammoniumnitrat.

8. In den allermeisten Fällen wird der Niederschlag durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und als solches gewogen. Sehr geeignet sind die Neubauer-Tiegel mit Platinschwammfilter, die sich ja auch mehr und mehr eingebürgern. Bei Verwendung von Papierfiltern trennen O. ABESSER, W. JANI und

M. MÄRCKER¹⁸⁾ wie auch B. PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER⁹⁸⁾ den getrockneten Niederschlag vom Filter, der entweder in einer Platinspirale oder auf dem Tiegeldeckel verbrannt wird. M. SCHMÖGER¹⁰⁴⁾ legt den Filter auf den getrockneten Niederschlag und glüht sogleich mit voller Flamme. H. MASTBAUM¹⁰⁵⁾ erhitzt sofort den feuchten, über dem Niederschlag zusammengefalteten Filter mit voller Flamme des Bunsenbrenners.

Obgleich D. CAMPBELL¹⁰⁶⁾ durch Abdampfung von Magnesiumpyrophosphat mit Salpetersäure und nachfolgendes Glühen einen Gewichtsverlust konstatiert hat, von welchem R. FRESENIUS¹⁰⁶⁾ meint, dass er durch sich verflüchtigende Phosphorsäure bedingt ist, empfehlen R. ULBRICHT¹⁰⁷⁾ und K. BROCKMANN¹⁰⁸⁾ den Niederschlag in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zu verdampfen und den Rückstand zu glühen. L. L. DE KONINCK¹⁰⁹⁾ entfernt die Hauptmenge des getrockneten Niederschlags vom Filter, feuchtet diesen mit Salpetersäure, wäscht mit geringen Wassermengen aus, trocknet die Lösung im Tiegel ein und glüht.

Das letzte Glühen erfolgt am häufigsten im Gebläse, teils um einige Filterkohlen völlig zu verbrennen, teils um Spuren von Molybdänsäure zu verflüchtigen. H. NEUBAUER^{100 b)} warnt jedoch davor, über mittlere Rotglut hinauszugehen, bis der Niederschlag ganz weiss erscheint, und danach setzt er ihn der Gebläsehitze so lange aus, bis das Gewicht nach halbstündigem Glühen vollkommen konstant bleibt. Bisweilen ist es angeraten worden, Salpetersäure oder Ammoniumnitrat — von H. N. WARREN¹¹⁰⁾ Schiessbaumwolle — zu verwenden, um den Niederschlag weiss zu brennen. H. PELLET¹¹¹⁾ raucht den Magnesiumniederschlag mit Schwefelsäure ab und wägt als Magnesiumpyrosulfophosphat, den Umrechnungsfaktor 0.47 verwendend.

9. Nach den Bestimmungen E. KISSELS⁹²⁾ hatte R. FRESENIUS früher wegen der Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in Ammoniaklösung von 2.5 % eine Korrektion angewandt, die er aber später^{4 c)} aufgegeben hat. Auch von anderen Analytikern wie W. KUBEL^{89 a)} und C. SCHUMANN^{2 c)} ist die sehr geringe Löslichkeit des Magnesiumniederschlags in ammoniakhaltiger Flüssigkeit bestätigt worden, und C. STÜNKELE, TH. WETZKE und P. WAGNER^{99 a)} finden auf indirektem Wege die Löslichkeit

in 1 Liter 1 % Ammoniakflüssigkeit entsprechend 0.88 Mllg. P_2O_5

—	2 %	—	—	0.23	—	—
—	3 %	—	—	0.15	—	—

10. Eine andere Korrektion hat später H. NEUBAUER^{100 b)} eingeführt, indem er nachgewiesen hat, dass bei der Phosphorsäurefällung aus ammoniakalischer Lösung etwas $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ entsteht, das durch lange anhaltendes Gebläseglühen P_2O_5 abgibt, indem das Magnesiummetaphosphat in Pyrophosphat übergeht. Während die Düngerkommission des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchstationen¹¹²⁾ bestätigt hat, dass die Korrektionszahlen NEUBAUERS im Allgemeinen durchaus zutreffend sind, findet C. MEINEKE^{97 a)} andere Korrektionszahlen, und er

meint, dass die Ergebnisse nicht unabhängig vom subjektiven Arbeiten sind. Er benutzt deswegen die Differenz zwischen den Gewichten des mässig geglühten und des heftig bis zur Gewichtskonstanz geglühten Niederschlags zur Berechnung der Metaphosphatmenge, und wenn diese bekannt ist, lässt sich die Phosphorsäuremenge berechnen.

Statt den Magnesiumniederschlag zu glühen und wägen ist auch vorgeschlagen, dessen Phosphorsäuregehalt durch verschiedenartige Titrationsverfahren zu ermitteln.

11. Das einzige Verfahren, das allgemeinere Verwendung gefunden hat, ist wohl die Urantitration, besonders eisen- und aluminiumhaltigen Phosphaten gegenüber, weil hier die direkte Urantitration versagt (siehe II, A, 2, a, Seite 5). So teilt A. PETERMANN¹¹³) mit, dass diese Methode in Frankreich allgemein ist, und ferner empfiehlt H. JOULIE¹¹⁴) dieses Verfahren, wie auch CH. MALOT²⁸) (II, A, 2, a, Seite 6) die Urantitration mit Kochenillelösung als Indikator auf den Magnesiumniederschlag verwendet.

Bei Anwendung dieser Methode ist die Zusammensetzung des Niederschlags ganz belanglos, wenn nur die ganze Phosphorsäuremenge gefällt ist.

12. Alkalimetrische Titration des mit Weingeist gewaschenen Niederschlags schlägt F. STOLBA¹¹⁵) vor, indem er 0.1 n. Säure und Karmintinktur verwendet. Die Methode ist von FR. MOHR¹¹⁶) empfohlen worden und später von S. W. JOHNSON und E. H. JENKINS⁸⁶) sowie von F. HUNDESHAGEN¹¹⁷) in Vorschlag gebracht. Der letztere benutzt 0.141 n. Säure und entweder Kochenilletinktur oder Methylorange. A. HEBEBRAND¹¹⁸) löst den Niederschlag in 0.2 n. Säure auf, versetzt mit Karminsäurelösung und titriert mit 0.2 n. Natron zurück; er empfiehlt die Methode besonders für die Laboratorien der Düngstoffabriken und der Versuchstationen.

Den genannten Indikatoren gegenüber verhält sich die Phosphorsäure wie eine einbasische Säure, und die Methode ist somit prinzipiell einwandfrei, wenn der Niederschlag die ganze Phosphorsäuremenge enthält und normal zusammengesetzt ist.

13. Es ist auch versucht, die Phosphorsäuremenge durch Titration des abdestillierten Ammoniaks zu bestimmen, aber sowohl LAIBLE¹¹⁹) als A. HEBEBRAND¹¹⁸) finden, dass der Magnesiumniederschlag keinen konstanten Ammoniakgehalt hat.

14. Die früher (II, A, 2, c, Seite 9) erwähnte jodometrische Methode A. CHRISTENSEN's^{51a}) lässt sich dem Magnesiumniederschlag gegenüber in der Weise ausführen, dass der mit Weingeist gewaschene, in 0.1 n. Säure gelöste Niederschlag mit Kaliumbromat und Kaliumjodid versetzt und nach Stehen über Nacht oder nach halbstündigem Erwärmen bis auf 40–50° mit 0.2 n. Natriumthiosulfat titriert wird.

Es genügt auch in diesem Falle, wenn der Niederschlag die ganze Phosphorsäuremenge als normales Salz enthält; denn auch hier soll die Phosphorsäure wie eine einbasische Säure wirken.

15. Von anderen Methoden soll noch eine von CH. WAVELET¹²⁰⁾ vorgeschlagene Bleititrierung Erwähnung finden, die sich durch Lösung des Magnesiumniederschlags in Salpetersäure, Versetzen mit Ammoniak, Essigsäure und Natriumazetat und Titration mit Bleinitrat bei Verwendung von Kaliumjodid als Indikator ausführen lässt. Es fällt sich Tribleiphosphat.

Unter den einigermassen praktischen Modifikationen der Molybdän-Magnesiummethode wird gegenwärtig die Fällung der Phosphorsäure aus kalter, fast neutraler Lösung durch tropfenweise Versetzen mit Magnesiumlösung und darauf folgende Ammoniakzugabe gewöhnlich für das zuverlässigste Verfahren gehalten, während die Fällung aus ammoniakalischer Lösung nicht mehr so allgemein benutzt wird; die zweimalige Fällung sowie auch das Verfahren H. NEUBAUER'S (8, S. 23) sind so zeitraubend, dass diese Methoden nicht Aussicht haben, sich einzubürgern, besonders in solchen Laboratorien, wo es sich um viele Phosphorsäurebestimmungen handelt. H. NEUBAUER hat indessen (3, S. 21) auch gefunden, dass das erste Verfahren einen nicht kontrollierbaren Fehler in sich schliesst wegen der Neigung zur Bildung variierender Mengen von Trimagnesiumphosphat, und da auch die veröffentlichten Ergebnisse vergleichender Untersuchungen desselben Phosphats nach derselben Methode durchgehends recht augenfällige Nichtübereinstimmungen ergeben haben, kann die Phosphorsäureanalysenfrage gegenwärtig nicht als durchaus befriedigend gelöst angesehen werden.

Deshalb unterlasse ich nicht, noch eine Variation auf diesem unleugbar sehr durchgearbeiteten Gebiet vorzubringen, die, was ich nicht bezweifle, genauer und eben so handbar als die bis heute vorgeschlagenen ist, und ich hoffe, dass das Analysenmaterial, das ich hier vorlege, auch andere überzeugen kann, dass ich den richtigen Weg eingeschlagen habe.

B. Eigene Untersuchungen.

1. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats.

Ich habe es für zweckmässig gehalten, einige Bestimmungen in dieser Richtung auszuführen, weil die Angaben verschiedener Analytiker über diesen Punkt nicht übereinstimmen (siehe A, 9, Seite 23).

Nach dem Verfahren, das ich benutzt habe, wurde gefälltes und ausgewaschenes Magnesiumammoniumphosphat bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20°) mit einem Liter des zu untersuchenden Lösungsmittels hingestellt und häufig geschüttelt; nach einer Woche wurden 500 Cm.³ der Flüssigkeit schnell abfiltriert und in einer Platin-

schale zu Trocknis verdampft. Der Rückstand wurde erhitzt, mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft (um Pyrophosphorsäure zu hydratisieren), und die Phosphorsäuremenge wurde nach der später zu besprechenden R. FINKENER'schen Methode bestimmt (V, B, 4).

In dieser Weise wurden die folgenden Zahlen ermittelt, die zum Teil an den Kurven in Fig. 1 graphisch aufgezeichnet sind.

Als Mole in einem Liter:

1				2		3	
Enthalten NH ₃	Gelöst H ₃ PO ₄	Enthalten NH ₃	Gelöst H ₃ PO ₄	Enthalten 0·1NH ₄ Cl und NH ₃	Gelöst H ₃ PO ₄	Enthalten 0·2NH ₄ Cl und NH ₃	Gelöst H ₃ PO ₄
0·0014	0·000365	0·102	0·000043	0·038	0·000118	0·25	0·000068
0·0025	0·000237	0·21	0·000032	0·075	0·000073	0·48	0·000049
0·0035	0·000165	0·24	0·000030	0·16	0·000054	0·79	0·000040
0·007	0·000114	0·42	0·000023	0·34	0·000036	1·67	0·000026
0·009	0·000099	0·90	0·000018	0·67	0·000030	3·53	0·000019
0·013	0·000082	1·25	0·000016	1·48	0·000017		
0·026	0·000063	1·68	0·000012				
0·051	0·000053						

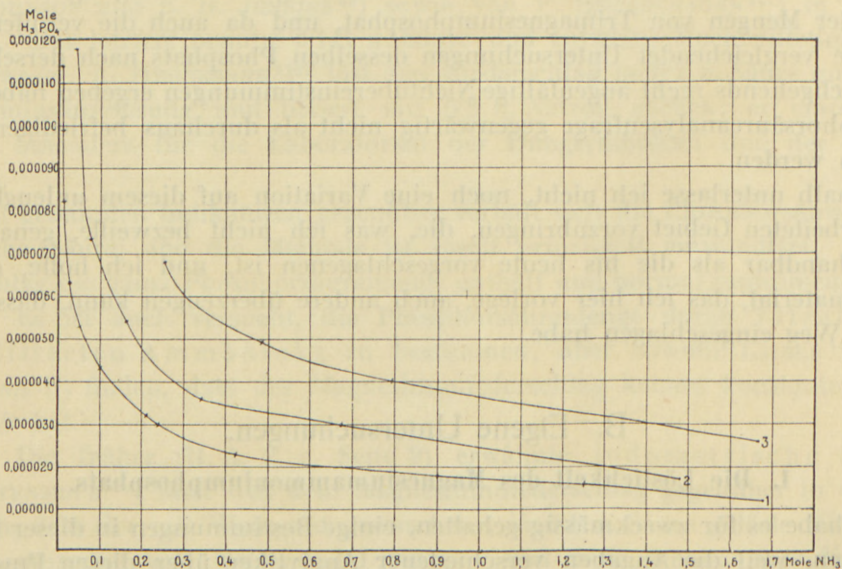


Fig. 1.

Wie man sieht, verringert sich die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats bei zunehmender Ammoniakkonzentration, zuerst sehr schnell, bei grösseren Ammoniakkonzentrationen aber recht langsam, und die Löslichkeit in der als

Waschflüssigkeit allgemein verwendeten 2.5% Ammoniaklösung entspricht ungefähr 0.001 g. P_2O_5 pro Liter, eine Löslichkeit, die man wohl vernachlässigen kann. Bei Gegenwart von Chlorammonium, das ja die elektrolytische Dissoziation des Ammoniumhydroxyds vermindert, vergrößert sich die Löslichkeit; sicherlich wird sie jedoch bei noch grösseren Ammoniakkonzentrationen kleiner als in reinen Ammoniaklösungen von entsprechender Stärke.

Weil das Salz von neutralen Lösungen hydrolytisch zersetzt wird, ist die Angabe W. OSTWALD's¹²¹⁾, dass eine Chlorammoniumlösung eine bessere Waschflüssigkeit als Ammoniaklösung sei, nicht zutreffend.

Versuche mit Zusatz von Magnesiumchlorid lassen sich nur unter gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorammonium bewerkstelligen, und es ist eine allgemein anerkannte und theoretisch wohlbegründete Tatsache, dass die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in solchem Falle sehr vermindert wird. Nur einen Versuch dieser Art habe ich mit einer Lösung ausgeführt, die als Mole in einem Liter $0.1NH_4Cl$, $0.36NH_3$ und $0.0025 MgCl_2$ enthielt. Es liess sich in 500 Cm.³ des Filtrats gar keine Phosphorsäure nachweisen, während die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats ohne Zusatz von Magnesiumchlorid 0.000035 Mole im Liter beträgt, welches 0.0025 g. P_2O_5 entspricht.

Diese Versuche sind nicht bei konstanter Temperatur ausgeführt, und die Genauigkeit kann deshalb keine allzu grosse sein; besonders habe ich die Auffassung, dass bei Gegenwart von Chlorammonium der Temperatureinfluss recht beträchtlich ist, und demnach sind sie zur Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse kaum geeignet; sie geben jedoch in qualitativer Hinsicht ein anschauliches Bild der Wirkung der Hydroxylionenkonzentrationen auf ein hydrolytisch zersetzbares Salz.

2. Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesiumchloridlösungen bei dem Kochpunkt des Wassers.

Wegen der Fällbarkeit des Magnesiumhydroxyds durch Ammoniak hat es Bedeutung zu untersuchen, ob die Fällungsbedingungen bei den Phosphorsäurebestimmungen der Art sind, dass man der Gefahr ausgesetzt ist, dass das Magnesiumammoniumphosphat durch Magnesiumhydroxyd verunreinigt werde.

Die Untersuchungen sind folgendermassen bewerkstelligt: Bei konstantem Gesamtvolum wurden bekannte Mengen von Magnesiumchlorid und Chlorammonium mit verschiedenen Ammoniakmengen im Wasserbad erhitzt, und es wurde beobachtet, bei welcher Ammoniakkonzentration sich die Flüssigkeit trübte.

Die in den Tabellen angeführten Konzentrationszahlen sind als Mole pro Liter angegeben, und die das Ammoniak betreffenden Zahlen geben das Maximum an, welches zugesetzt werden konnte, ohne Trübung zu erzeugen.

I. Die Versuchsflüssigkeiten wurden während 5 Minuten in offenen Reagenzgläsern erhitzt.

	0·012 MgCl ₂	0·023 MgCl ₂	0·046 MgCl ₂	0·093 MgCl ₂
0·012 NH ₄ Cl	0·08 NH ₃ (0·53)	0·05 NH ₃ (0·40)	0·04 NH ₃ (0·51)	0·03 NH ₃ (0·58)
0·024 NH ₄ Cl	0·11 NH ₃ (0·48)	0·08 NH ₃ (0·51)	0·05 NH ₃ (0·40)
0·049 NH ₄ Cl	0·16 NH ₃ (0·49)	0·14 NH ₃ (0·76)
0·098 NH ₄ Cl	0·30 NH ₃ (0·43)	0·23 NH ₃ (0·51)
0·196 NH ₄ Cl	0·69 NH ₃ (0·57)	0·42 NH ₃ (0·43)

II. Die Versuchsflüssigkeiten wurden bis 15 Minuten in bedeckten Reagenzgläsern erhitzt und auch nach 5 und 10 Minuten beobachtet.

	0·006 MgCl ₂	0·012 MgCl ₂	0·025 MgCl ₂	0·050 MgCl ₂	0·100 MgCl ₂	0·200 MgCl ₂
0·0025 NH ₄ Cl	0·020 NH ₃ (0·77)	0·015 NH ₃ (0·90)	0·011 NH ₃ (0·97)	0·008 NH ₃ (1·02)	0·008 NH ₃ (2·05)
0·005 NH ₄ Cl	0·049 NH ₃ (0·58)	0·034 NH ₃ (0·55)	0·025 NH ₃ (0·62)	0·018 NH ₃ (0·65)	0·013 NH ₃ (0·68)	0·011 NH ₃ (0·97)
0·010 NH ₄ Cl	0·061 NH ₃ (0·45)	0·044 NH ₃ (0·48)	0·031 NH ₃ (0·48)	0·025 NH ₃ (0·62)	0·019 NH ₃ (0·72)
0·020 NH ₄ Cl	0·046 NH ₃ (0·53)	0·036 NH ₃ (0·65)
0·040 NH ₄ Cl	0·065 NH ₃ (0·53)

III. Die Versuchsflüssigkeiten wurden im Luftbad bis 5 Stunden in fast gefüllten, dicht verschlossenen, umgekehrt gestellten Flaschen mit Glasstöpseln erhitzt und jede Stunde beobachtet.

	0·006 MgCl ₂	0·012 MgCl ₂	0·025 MgCl ₂	0·050 MgCl ₂	0·100 MgCl ₂	0·200 MgCl ₂
0·0025 NH ₄ Cl	0·0185 NH ₃ (0·66)	0·0115 NH ₃ (0·53)	0·0095 NH ₃ (0·72)
0·005 NH ₄ Cl	0·0435 NH ₃ (0·45)	0·0335 NH ₃ (0·54)	0·0235 NH ₃ (0·55)	0·0140 NH ₃ (0·39)	0·0085 NH ₃ (0·29)	...
0·010 NH ₄ Cl	0·0420 NH ₃ (0·44)	0·0300 NH ₃ (0·45)	0·0175 NH ₃ (0·31)	0·0095 NH ₃ (0·18)
0·020 NH ₄ Cl	0·0555 NH ₃ (0·39)	0·0315 NH ₃ (0·25)	0·0175 NH ₃ (0·15)
0·040 NH ₄ Cl	0·0515 NH ₃ (0·17)	0·0305 NH ₃ (0·12)

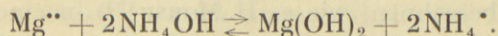
Zur Erreichung konstanter Temperatur der Versuchsflüssigkeiten (c. 98°) waren beim Erhitzen im Wasserbad 3 bis 4 Minuten erforderlich.

Das Trüben der Flüssigkeiten trat mitunter langsam ein, was vielleicht von Übersättigung herrührt; die angeführten Zahlen sind diejenigen, die nach voller Erhitzungsdauer gefunden sind. Die Nichtübereinstimmungen der drei Versuchsreihen stehen vielleicht zum Teil mit dieser Erscheinung in Verbindung, grösstenteils rühren sie aber sicherlich von der Verflüchtigung verschiedener Ammoniakmengen her.

Eine weitergehende Änderung der Konzentrationen nach den verschiedenen Richtungen war nicht möglich, weil sich die Ergebnisse bei Wiederholung als all zu schwankend erwiesen.

Früher hat I. M. LOVÉN¹²²) ähnliche Gleichgewichtsmessungen bei niedriger Temperatur ausgeführt, jedoch nach einem anderen Verfahren, das ich wegen der grossen Flüchtigkeit des Ammoniaks bei höheren Temperaturen nicht benutzen konnte.

Die Gleichgewichtsreaktion lässt sich folgendermassen ausdrücken:



Nach der Massenwirkungstheorie gilt als erste Annäherung, unter der Voraussetzung, dass das Ammoniumhydroxyd gar nicht und die Chloride völlig dissoziiert sind, und wenn die Wirkung des Magnesiumhydroxyds seiner Schwerlöslichkeit wegen als konstant gesetzt wird:

$$\frac{\text{Konz: Mg}^{++} \times \text{Konz: NH}_4\text{OH}^2}{\text{Konz: NH}_4^+{}^2} = \text{Konstant.}$$

In den Tabellen sind diese Zahlen in Klammern neben den Molenzahlen des Ammoniaks angeführt.

Beobachtet man diese Zahlen, zeigt es sich, dass in der Tabelle I kein regelmässiger Gang der Konstanten zu ersehen ist. Die Zahlen sind zwar recht erheblichen Schwankungen unterworfen, jedoch ohne eine bestimmte Tendenz zu zeigen. Anders steht es mit den Zahlen der Tabellen II und III. Hier finden wir bei zunehmender Chlorammoniumkonzentration eine ausgesprochene Neigung zum Abnehmen der Konstanten, und in der Tabelle II ist bei zunehmender Magnesiumchloridkonzentration ein Steigern der Konstanten wahrzunehmen. In der Tabelle III sehen wir dagegen vielmehr ein Sinken der Konstanten bei steigender Magnesiumchloridkonzentration, besonders bei den grossen Magnesiumkonzentrationen.

Vergleichen wir die Zahlen LOVÉNS mit den meinigen, ergibt sich merkwürdigerweise, dass die Zahlen der Konstanten bei niedriger Temperatur innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, die sich erwarten lassen, eine unverkennbare Übereinstimmung mit den meinigen zeigen, die bei höherer Temperatur gefunden sind.

Die 7 von LOVÉN mit Magnesiumchloridlösungen angestellten Versuche geben nämlich (wie oben berechnet) die folgenden Konstanten:

MgCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₄ OH	Konstant
0.03762	0.00655	0.0189	0.31
0.03746	0.00615	0.0193	0.37
0.02336	0.0095	0.0414	0.44
0.02190	0.0115	0.0394	0.26
0.01865	0.0479	0.2209	0.40
0.00849	0.0101	0.0662	0.36
0.008415	0.0105	0.0658	0.33

Von diesen Versuchen liegen die vier ersten innerhalb der Grenzen meiner Versuchszahlen, und sie sind jedenfalls der Grössenordnung nach mit den meinigen übereinstimmend. Hieraus muss man folgern, dass die Verschiebungen der Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds und der Dissoziationsgrade der gelösten Stoffe bei Variationen in der Temperatur von solcher Art sind, dass sie sich einigermaßen ausgleichen.

Wenn sowohl die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds in Wasser als die Dissoziationsgrade der Chloride bekannt wären, liesse sich der Dissoziationsgrad des Ammoniumhydroxyds berechnen, wie es H. MORSE¹²³⁾ in einem analogen Falle ausgeführt hat. Er hat nämlich das Gleichgewicht zwischen Silbernitrat und Merkurichlorid bei Gegenwart von Merkurinitrat untersucht, woraus sich der Dissoziationsgrad des Merkurichlorids berechnen lässt, und dieses entspricht dem Gleichgewicht zwischen Magnesiumchlorid und Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium.

Nun sind zwar die Dissoziationsgrade der Chloride genügend genau festgestellt, über die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds im siedenden Wasser aber sind die Angaben unter sich so abweichend^{122a)}, und auch meine Bemühungen, dieselbe festzustellen, gaben so schwankende Zahlen, dass ich auf eine solche Berechnung auf der vorliegenden Grundlage verzichte.

Die praktische Bedeutung dieser Untersuchungen für die vorliegende Arbeit liegt besonders in der Tabelle I, auf welche ich später Gelegenheit finden werde zurückzukommen.

3. Fällung der Phosphorsäure aus kalter Lösung.

a. Direkte Fällung.

Diese Versuchsreihe wurde so ausgeführt, dass 50 Cm.³ der Phosphorsalzlösung mittels 15 oder 30 Cm.³ der ammoniakalischen Magnesiumlösung gefällt wurden, mit oder ohne weiteren Zusatz von 4.6 g. Ammoniak oder von 10 g. Chlorammonium. Das Gesamtvolum betrug 100 Cm.³, und die Niederschläge wurden nach Stehen über Nacht abfiltriert.

Auf 1 Mol H₃PO₄ betrug das Volum 35 l., und die Konzentrationen waren (siehe III, E, Seite 19):

NH ₃	NH ₄ Cl	0.4 Mg Cl ₂		1.8 Mg Cl ₂	
		l. Z.	s. Z.	l. Z.	s. Z.
7	7	0.9940	0.9987
		0.9987	1.0019		
72	72	0.9840	0.9978
		0.9894			
15	14	0.9962	1.0019
	79	0.9840	1.0025
101	7	0.9925	1.0066
109	14	0.9956	1.0035
			1.0044
			1.0066

Man sieht deutlich, dass die Ergebnisse bei dieser im Allgemeinen als recht sicher betrachteten Methode sehr variierend sind, indem auch Versuche, die auf genau dieselbe Weise ausgeführt sind, unter sich nicht stimmen. Weiter beeinflusst die Geschwindigkeit, mit welcher die Magnesiumlösung zugesetzt wird, die Resultate zu beträchtlich, als dass die Methode als einigermaßen zuverlässig angesehen werden könnte. Besonders erhält man die niedrigsten Werte beim langsamen Versetzen mit der Magnesiumlösung, wenn viel Chlorammonium gegenwärtig ist, und die höchsten beim schnellen Zusatz in stark ammoniakalischer Lösung.

b. Nach Lösung des Ammoniumphosphomolybdats in Ammoniak.

a. Ohne Abstumpfen des Ammoniaks.

Nach der von B. PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER⁹⁸⁾ vorgeschlagenen Methode verfährt man so, dass der Molybdänniederschlag (mit 0.1 bis 0.15 g. P_2O_5), in 100 Cm.³ einer 2.5 procentigen Ammoniaklösung gelöst, mit 15 Cm.³ der Magnesiumlösung (tropfenweise zugesetzt) gefällt wird. Später haben C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ das Verfahren dahin geändert, dass für 0.1 bis 0.2 g. P_2O_5 75 Cm.³ der Ammoniaklösung und auf je 0.1 g. P_2O_5 10 Cm.³ der Magnesiumlösung in Verwendung kommen.

Ich habe bei den ohne Abstumpfung ausgeführten Versuchen die verschiedenen Faktoren etwas variiert, und ausserdem sind noch Versuche nach dem Verfahren R. FRESENIUS^{3b)} (Seite 21) angestellt; weil sowohl die Fällungsbedingungen als die Ergebnisse denen der WAGNER'schen Methoden entsprechen, werden sie hier angeführt.

Die Niederschläge wurden nach Stehen über Nacht abfiltriert und zuletzt der Gebläsehitze ausgesetzt, jedoch mit Ausnahme des Versuchs Nr. 2, wo nur der Bunsenbrenner benutzt wurde. Nur dieser Niederschlag war nach dem Glühen in warmer, konzentrierter Salzsäure völlig löslich, die übrigen liessen einen Rückstand nach, der, wie sogleich gezeigt werden soll, aus Magnesiummetaphosphat bestand. Dagegen enthielten die Niederschläge nur Spuren von Molybdänsäure.

In fünf der Versuche wurden die Gewichte dieser unlöslichen Rückstände sowie auch die Magnesiummengen in den salzsauren Lösungen (nach III, B, 1, Seite 16) ermittelt, woraus sich die Phosphorsäuremengen auf indirekte Weise berechnen lassen.

Auf 1 Mol H_3PO_4 waren $12(NH_4)_2MoO_4$ gegenwärtig, und übrigens stellten sich die Verhältnisse, wie umstehend gezeigt.

Die ersten 7 Versuche sind ohne Abstumpfung, die beiden letzten nach Abstumpfung mit darauf folgender Ammoniakzugabe ausgeführt, I und II geben die entsprechenden Konzentrationen nach den beiden WAGNER'schen Modifikationen an; nach dem Verfahren R. FRESENIUS' wie auch bei Nr. 9 lassen sich, weil die zugesetzte Salzsäuremenge nicht bekannt ist, die Konzentrationen des Chlorammoniums und des Ammoniaks nicht berechnen.

Es ergibt sich, dass man bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach diesen Methoden zu niedrige Werte findet, und dass die Ursache in der Bildung ver-

Nr.	MgCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	Volum	Gefundene Phosphorsäure			
					Aus dem Gewicht des Magnesium- niederschlags	Auf indirekte Weise		
						Im Rückstand	In der Lösung	Gesamt
1	0.4	9	18	35	0.9909
2	0.4	9	32	40	0.9900	0	0.9985	0.9985
3	0.4	9	25	35	0.9894
4	0.4	9	23	35	0.9872
5	0.4	9	33	35	0.9869	0.0064	0.9862	0.9926
6	0.4	9	34	40	0.9856	0.0270	0.9691	0.9961
7	0.4	9	25	35	0.9847
8	0.4	19	15	24	0.9840	0.0300	0.9646	0.9946
9	0.9	41	0.9755	0.1081	0.8870	0.9951
I	0.9	11	54	53
II	0.9	11	25	33

schiedener Mengen $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ zu suchen ist. Dieses Salz geht nämlich durch Glühen in $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ über, das ja ein geringeres Gewicht hat als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, und es wird nach Glühen über dem Gebläse in Salzsäure unlöslich. Das Metaphosphat kann durch lange dauerndes Glühen über dem Gebläse noch weiter in Pyrophosphat bei Verflüchtigung von Phosphorsäureanhydrid zerlegt werden, und hierdurch erklärt sich, dass ich auch auf indirekte Weise etwas zu niedrige Zahlen gefunden habe, jedoch mit Ausnahme des Versuchs Nr. 2, wo das Gebläseglühen nicht benutzt wurde.

Ich habe keinen Versuch mit dem von C. NEUBAUER (A, 8, Seite 23) vorgeschlagenen Glühen über dem Gebläse bis zu völlig konstantem Gewicht angestellt, weil dieses Verfahren zu zeitraubend ist, um praktische Anwendung in den Handelslaboratorien zu finden; ferner sind die Korrektionszahlen NEUBAUER's sowohl nach dem unregelmässigen Gang seiner Kurve als nach den Versuchen C. MEINEKE's (A, 10, Seite 23) fraglich, wie Korrektionsmethoden überhaupt etwas fraglich sind.

Um die Zusammensetzung des in Salzsäure unlöslichen Rückstands zu ermitteln, wurde dieser mit Kalium-Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und der unlösliche Teil in Salzsäure gelöst. Die beiden Lösungen wurden mit Ammoniak versetzt, und falls sich hierbei ein wenig Magnesiumammoniumphosphat ausfällte, wurde dasselbe abfiltriert. Ausserdem wurde die Phosphorsäure in der wässerigen und das Magnesium in der salzsauren Lösung gefällt, während das Gewicht des ersten Niederschlags zu den beiden addiert wurde.

Es wurden so die folgenden Mengen Magnesiumpyrophosphat gefunden:

Nr.	Magnesium- bestimmung	Phosphorsäure- bestimmung	Verhältnis Mg : P
1	0.0215 g.	0.0395 g.	0.54
2	0.0116 g.	0.0236 g.	0.49

In Betracht der kleinen Gewichtsmengen genügt diese Übereinstimmung mit dem Verhältnis 0.5, welches der Verbindung $Mg(PO_3)_2$ entspricht.

Auf andere Weise schliesst diese Methode auch eine Gefahr in sich, und zwar wenn es sich um die Bestimmung geringer Mengen Phosphorsäure handelt; denn beim Lösen kleiner Molybdänniederschläge in 100 Cm.³ 2.5 proz. Ammoniak genügen die vorhandenen Ammoniumsalze nicht, um zu hindern, dass sich etwas Magnesiumhydroxyd fällt, und die gefundenen Zahlen können mehrfach zu hoch ausfallen. Dieses habe ich schon längst bei Weinanalysen beobachtet, und ich erwähne nur dieses Verhältnis der Vollständigkeit halber; zugleich hebe ich hervor, dass die allgemein benutzte Magnesiumlösung sich nicht mit der Ammoniakwaschflüssigkeit mischen lässt, ohne getrübt zu werden.

β. Nach Abstumpfen des Ammoniaks mit Salzsäure.

Bei Verwendung dieser Methode kommt noch ein Faktor hinzu, der von Belang ist, nämlich die Salzsäuremenge, mit welcher man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlags versetzt. Wird mit Salzsäure übersättigt, ist der Ammoniakgehalt der Magnesiumlösung zur Fällung des Magnesiumammoniumphosphats nicht hinreichend, und der Niederschlag entsteht unter ganz anderen Konzentrationsverhältnissen, als wenn er während des Zutropfens der Magnesiumlösung entsteht.

Beim Glühen über dem Gebläse sieht man bisweilen weisse Dämpfe aus dem Tiegel aufsteigen; es ist wohl ein saures Ammoniummolybdat, welches mitgefällt worden ist; aber auch Magnesiummolybdat findet sich immer im Niederschlag, und weil ferner eine Neigung vorhanden ist, etwas Trimagnesiumphosphat zu bilden, findet man zu hohe Zahlen. Ich habe einige der gewogenen Magnesiumniederschläge analysiert; sie sind immer in Salzsäure völlig löslich, geben aber mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Molybdänsulfid, dessen Gewicht ich bestimmt habe, sowie im Filtrat bisweilen die Magnesiummenge. Als Differenz ergibt sich die Menge des Phosphorsäureanhydrids.

In dieser Versuchsreihe habe ich weder die Salzsäuremenge noch das Volum gemessen, und somit kann nur der Magnesiumüberschuss angegeben werden. Jedoch ist der Versuch Nr. 1 ausgenommen, der wie der Versuch Nr. 8 in der Tabelle

Seite 32 angestellt ist; es wurde mit derselben Menge Salzsäure versetzt, aber das Ammoniak und die Magnesiumlösung wurden in umgekehrter Reihenfolge zugesetzt. Diese Abweichung im Verfahren beeinflusst die Ergebnisse sehr augenfällig; denn dort wurden 0.9840, hier 1.0028 gefunden.

Übrigens waren die Ergebnisse:

Nr.	Mg Cl ₂	Gefundene Phosphorsäure		Molybdän- säure im Niederschlag
		Aus dem Gewicht des Magnesium- niederschlags	Als Differenz	
1	0.4	1.0028	0.9990	0.0029
2	0.4	1.0035
3	0.4	1.0044	0.9961	0.0070
4	0.4	1.0050
5	0.4	1.0066	0.9995	0.0070
6	0.4	1.0066	...	0.0065
7	1.8	1.0075
8	1.8	1.0144	...	0.0044
9	0.4	1.0150	1.0024	0.0090
10	0.9	1.0254	0.9995	0.0143

Weil es sich aus diesen beiden Versuchsreihen ergab, dass man bei Fällung der Phosphorsäure aus ammoniakalischer Lösung zu niedrige, aus ungefähr neutraler dagegen zu hohe Werte findet, lag es nahe zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, durch Zusatz von Indikatoren einen Neutralisationspunkt zu treffen, wo das Salz mit richtiger Zusammensetzung gefällt werde.

Als Indikatoren wurden Phenolphthaleïn und Rosolsäure gewählt, weil sie, wenn Ammoniumverbindungen gegenwärtig sind, verschiedene Übergangspunkte aufzeigen, und statt der gewöhnlichen, ammoniakalischen Magnesiumlösung wurden ferner 10 Cm.³ einer 10-prozentigen Magnesiumchloridlösung benutzt. Auch hier kann nur der Magnesiumüberschuss angegeben werden.

Der Befund ergibt sich aus der umstehenden Tabelle.

Wie man sieht, entsprechen diese Versuche durchaus den früheren; denn Nr. 1 und 2 sind zu ammoniakalisch gewesen und haben Mg(NH₄)₄(PO₄)₂ enthalten, die übrigen waren zu stark neutralisiert und enthielten alle Magnesiummolybdat und die beiden letzten zugleich Mg₃(PO₄)₂. Die Magnesiummengen der Niederschläge wurden nicht ermittelt.

Folgende Versuche, die mit gemessenen Mengen aller angewandten Stoffe ausgeführt sind, gestatten eine Berechnung der Konzentrationen auf allen Stadien.

Ich verfuhr so, dass drei Phosphorsalzlösungen mit einer ammoniakalischen Ammoniummolybdatlösung gemischt wurden; dann wurde die eine Flüssigkeit mit so viel Salzsäure versetzt, als sie eben vertragen konnte, ohne bleibend getrübt zu werden, zu den anderen wurden nur bzw. drei Viertel und die Hälfte dieser Menge

Nr.	Mit Salzsäure versetzt bis	Gefällt mit	Mg Cl ₂	Die aus den Gew. der Mg-niederschläge gefundene H ₃ PO ₄	In den Niederschlägen	
					H ₃ PO ₄ als Mg (PO ₃) ₂	MoO ₃
1	Phenolphthaleïn eine kaum wahrnehmbare rote Farbe gab.	15 Cm. ³ Magnesiumlösung	0·4	0·9850	0·0211	unwägbar
2	Phenolphthaleïn farblos, Rosolsäure rot war.	do.	0·4	0·9856	0·0207	unwägbar
3	Phenolphthaleïn hellrot war.	Magnesiumlösung, die mit Salzsäure bis Hellrotfärbung Phenolphthaleïns versetzt war	0·4	1·0035	unwägbar	0·0034
4	Phenolphthaleïn farblos war.	Magnesiumchlorid	0·7	1·0044	unwägbar	0·0044
5	Rosolsäure rötlich war.	15 Cm. ³ Magnesiumlösung u. danach 10 Cm. ³ starker Ammoniaklösung	0·4	1·0110	unwägbar	0·0056
6	Phenolphthaleïn sehr schwach rot war.	Magnesiumchlorid	0·7	1·0150	unwägbar	0·0082

Salzsäure benutzt; sodann wurden die Flüssigkeiten wie gewöhnlich mit 20 Cm.³ ammoniakalischer Magnesiumlösung und 25 Cm.³ einer 5-prozentigen Ammoniaklösung langsam versetzt und nach zwei Stunden filtriert.

Der Versuch Nr. I hielt sich bis zum Zusatz der Ammoniaklösung völlig klar, die anderen gaben Niederschläge mit der Magnesiumlösung.

Auf 1 H₃PO₄ fanden sich 12(NH₄)₂MoO₄, und der Magnesiumüberschuss betrug 0·9 Mole.

	Volum, Liter	I	II	III
Bei Beginn des Magnesiumzusatzes	35	31 NH ₄ Cl 13 H Cl	31 NH ₄ Cl 2 H Cl	22 NH ₄ Cl 9 NH ₃
Nach dem Zusatz der Magnesiumlösung	42	50 NH ₄ Cl 3 H Cl	42 NH ₄ Cl 8 NH ₃	31 NH ₄ Cl 19 NH ₃
Nach dem Zusatz der Ammoniaklösung	50	53 NH ₄ Cl 22 NH ₃	42 NH ₄ Cl 33 NH ₃	31 NH ₄ Cl 44 NH ₃
Gefundene Phosphorsäure		1·0213	1·0075	0·9919

Diese Versuche erweisen wie die vorigen, dass die Neutralitätsverhältnisse die Zusammensetzung der Niederschläge in hohem Grade beeinflussen.

Zusammengefasst haben diese Fällungsversuche gezeigt, dass die Verbindung MgNH₄PO₄ nie so rein ausfällt, dass man die Nebenreaktionen vernachlässigen kann, und ferner, dass es von den Konzentrationen der in der Lösung vorhandenen Stoffe abhängig ist, welche anderen schwerlöslichen Salze mitgefällt werden.

1. Ist die Flüssigkeit ammoniakalisch, bildet sich der Niederschlag sogleich und ist von variierenden Mengen $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ verunreinigt, wodurch das Ergebnis zu niedrig wird.

2. Ist die Flüssigkeit beim Beginn der Fällung ungefähr neutral, ist ein Magnesiummolybdat oder vielleicht ein Magnesiumammoniummolybdat geneigt sich auszufällen, und ausserdem fällt sich bisweilen etwas $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Während das Ammoniummolybdat beim Glühen über dem Gebläse verflüchtigt wird, erhöhen die beiden anderen Verunreinigungen das Ergebnis.

H. NEUBAUER^{100c)} hat ähnliche Schlüsse aus seinen Versuchen gezogen; er hat jedoch nicht auf die Molybdänsäure, deren Gegenwart er auch konstatiert hat, Rücksicht genommen.

Jüngst hat K. K. JÄRVINEN²⁶⁹⁾ eine Methode veröffentlicht, deren Prinzip ist, die schwach ammoniakalische Phosphatlösung in eine neutrale Magnesiumlösung einzutropfen, wonach erst mit sehr verdünnter und danach mit $\frac{1}{3}$ Volum 10%-iger Ammoniaklösung versetzt wird.

Es war mir sogleich einleuchtend, dass die Angabe des Autors über die zur Verwendung kommende Magnesiummenge unkorrekt war, weil sich nach den Versuchen B, 2, Seite 27 bei Verwendung der vorgeschriebenen Menge Magnesiumchlorid etwas Magnesiumhydroxyd ausfällen musste, und ich teilte Herrn JÄRVINEN dieses mit.

Er antwortete, dass die Magnesiumlösung statt 102 g. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nur 51 g. pro Liter enthalten darf.

Mit dieser Lösung habe ich einige Versuche angestellt, die die folgenden Zahlen ergaben:

Die Phosphatlösung enthielt	Gefundene Phosphorsäure
$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$	0.9994
$\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$	1.0022 und 1.0044
$\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3$	1.0050 — 1.0041

Bei Gegenwart von $12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ und mehr oder weniger stark neutralisiert wurde gefunden bzw.

1.0182 H_3PO_4	mit	0.0104 MoO_3	im Niederschlag
1.0157	—	—	0.0044 — —

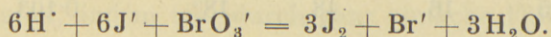
Die Methode gibt somit durchgehends zu hohe und schwankende Ergebnisse, und bei Gegenwart von Ammoniummolybdat fällt sich zugleich Magnesiummolybdat ebenso wie bei den früheren Versuchen mit kalter Fällung.

c. Volumetrische Bestimmungen.

Von den vorgeschlagenen Titrationsmethoden habe ich nur mit dem jodometrischen Verfahren A. CHRISTENSENS⁵¹⁾ einige Versuche angestellt; die Uranmethode

besitzt kaum eine solche Genauigkeit, dass sie heut zu Tage ausser bei Betriebsanalysen Verwendung findet, die alkalimetrischen Methoden sind wegen des unscharfen Übergangs auch nicht genügend genau, bei der Titration des abdestillierten Ammoniaks beeinflusst eine fehlerhafte Zusammensetzung des Magnesiumniederschlags die Ergebnisse weit mehr als bei der Gewichtsmethode, und ferner ist es bei Benutzung eines Tiegels mit Platinschwammfilter so leicht, das Gewicht des ausgewaschenen Magnesiumniederschlags zu ermitteln, dass ein Titrationsverfahren nur in der fehlerhaften Zusammensetzung des Niederschlags eine Berechtigung finden könnte; diesen Übelstand meine ich aber beseitigt zu haben, was im folgenden Abschnitt (4, Seite 39) nachgewiesen werden soll.

Die Methode A. CHRISTENSEN's (A, 14, S. 24) fusst auf dem Vorgang zwischen freier Säure, Kaliumjodid und Kaliumbromat, der gleichwie der bekannte zwischen Säure, Kaliumjodid und Kaliumjodat, nur bedeutend langsamer, erfolgen soll, und er lässt sich durch die folgende Formel ausdrücken:



Ist ein normales oder ein sekundäres Phosphat gegenwärtig, wird die Wasserstoffionen-Konzentration erniedrigt, weil nur eins der Wasserstoffatome der dreibasischen Phosphorsäure als Ion abgespaltet werden soll und deshalb im obgenannten Sinne reagiert.

Somit $PO_4''' + 2H' = H_2PO_4'$ oder $HPO_4'' + H' = H_2PO_4'$.

Löst man Magnesiumammoniumphosphat in 0.1 n. Säure und versetzt mit Kaliumbromat und Kaliumjodid, muss das freigemachte Jod folglich bei steigendem Phosphatgehalt abnehmen. Theoretisch ist die Methode nicht einwandfrei, denn es sind wie bekannt in der Lösung eines primären Phosphats Wasserstoffionen in nachweisbaren Mengen vorhanden, sie reagiert ja auf blauem Lackmuspapier deutlich sauer und macht aus Kaliumjodat und Kaliumjodid Jod frei. Dasselbe ist ebenfalls dem Kaliumbromat und Kaliumjodid gegenüber der Fall, der Vorgang geht somit über den Punkt hinaus, der dem primären Salze entspricht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gewiss sehr klein, nicht aber so klein, dass man von einem Gleichgewicht sprechen darf. Dieses geht aus den folgenden drei Versuchen hervor, bei welchen Phosphorsalzlösungen bei 33° unter den gleichen Konzentrationsverhältnissen Thiosulfatmengen verbrauchten,

	die nach 45 Minuten	1.151
—	24 Stunden	0.990
—	48 —	0.990

der zugesetzten Phosphorsäure entsprachen.

Um ganz sicher zu gehen, habe ich ausserdem Versuche mit wässrigen Lösungen von Monokaliumphosphat (siehe III, A, Seite 15) angestellt, und auch in

diesem Falle wurde Jod freigemacht in Mengen, die nach Konzentration, Zeit und Temperatur variierten, obschon gar kein freies Jod entstehen sollte.

Ich gebe hier die angestellten Versuche an, die mit 0.25 g. des Monokaliumphosphats ausgeführt wurden, indem ich im Voraus bemerke, dass das Jodkalium weder mit dem Kaliumbromat noch mit dem Phosphat mehr als eine Spur von freiem Jod gab.

Die Ergebnisse waren auf 1 Mol Monokaliumphosphat:

Nr.	Volum	Stehen, Stunden	Temperatur	Die dem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Verbrauch entspr. Mole freie H_3PO_4
1	54	0.5	50°	0.008
2	54	24	18°	0.022
3	100	48	18°	0.011
4	60	144	18°	0.046
5	16	48	18°	0.103

Der Zweck der obenstehenden Untersuchungen war der, die theoretische Grundlage der Methode zu beleuchten, und deshalb habe ich nicht die vom Autor angegebenen Zeit-, Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse beibehalten.

Die folgenden Versuche sind mit Phosphorsalzlösungen nach der Vorschrift ausgeführt, die Titrationsen wurden nach Stehen über Nacht (ungefähr 20 Stunden) vorgenommen, und als Einheit wurde wie gewöhnlich 1 Mol Phosphorsäure gewählt.

Mole H_2SO_4 zugesetzt	Temperatur	Volum		
		38 Liter	77 Liter	154 Liter
0.70	19°	1.0005	1.0015	1.0223
	8°	1.0075	1.0085	1.0275
1.20	10—15°	1.0148
0.87		...	1.0113	1.0292

Wie ersichtlich haben die zwei ersten Versuche — aber auch nur diese — gute Resultate gegeben, die anderen sind alle zu hoch ausgefallen, d. h. die Reaktion ist nicht völlig beendet; hieraus lässt sich folgern, dass die Methode unter geeigneten Bedingungen Werte geben kann, die der Wahrheit nahe liegen. Andererseits erscheint es aber notwendig, die Reaktionsgeschwindigkeit unter verschiedenen Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen zu messen, um die Genauigkeit der Methode sicher zu erforschen, wie es auch von Interesse und Bedeutung wäre, ausfindig zu machen, nach welcher Reaktionsordnung der Vorgang stattfindet. Bevor solche systematische Untersuchungen vorliegen, darf ich die Methode nicht als zuverlässig erachten, und ich verwende lieber, wenn die Ansprüche auf Genauigkeit

nicht zu gross sind, eine azidimetrische Titration mittels Methylorange oder Jodeosins; denn diese Methode ist theoretisch einwandfreier.

4. Fällung der Phosphorsäure aus heisser Lösung.

a. Allgemeines.

Alle meine bisher mitgeteilten Versuche haben eigentlich nur erwiesen, dass man an die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmungen in ihrer jetzigen Ausführung keine grosse Ansprüche stellen darf, was um so mehr bedauerndwert ist, als Analysen nach diesen im Allgemeinen mit recht bedeutendem Vertrauen aufgenommenen Methoden oft als Grundlage der Wertbestimmung grosser Partien von Phosphaten benutzt werden.

Ich hielt es aber für hoffnungslos, mit diesen Methoden weiter zu arbeiten, versuchte dagegen die Fällungsbedingungen zu ändern und wählte den Einfluss einer Temperatursteigerung auf die Ergebnisse zu studieren. Die ersten Resultate waren sehr befriedigend, indem ich, durch ganz einfache Fällung der ammoniakalischen, nicht mit Salzsäure neutralisierten Lösung des Molybdänniederschlags mittels der ammoniakalischen Magnesiumlösung nach Erwärmung, bis eben einige Dampfblasen vom Boden der Kochflasche in die Höhe stiegen, die Zahlen 0.9994 und 1.0010 erhielt. Als ich aber später die Versuche wiederholte, war es mir nicht immer möglich, genaue Zahlen zu erreichen, durchgängig waren sie vielmehr zu hoch; deswegen griff ich die Aufgabe rationell an, indem ich die Versuche unter genauer Kenntnis der Konzentrationsverhältnisse sowie auch der übrigen Faktoren ausführte, deren Einfluss von Bedeutung sein konnte, wie der Geschwindigkeit der Magnesiumzugabe und des Zeitverlaufs zwischen Fällung und Filtrieren. In einem Punkte wich ich jedoch vom üblichen Verfahren ab, indem die ganze Ammoniak- und Chlorammoniummenge zu Anfang der Fällung mit Magnesiumchlorid gegenwärtig war, während sonst alle drei Substanzen gleichzeitig hinzugefügt werden. Dass dieses aber ohne Belang ist, davon habe ich mich später überzeugt.

Bevor die Ergebnisse mitgeteilt werden, ist noch der Fällungsvorgang selbst zu beschreiben:

Versetzt man eine kochendheisse, ammoniakalische und ammoniumsalzhaltige Phosphorsäurelösung mit einer Magnesiumchloridlösung, fällt sich zuerst ein voluminöser, amorpher Niederschlag, der sich allmählich in einen sehr dichten, kristallinen umwandelt. Wenn die Fällung langsam erfolgt, wie es bei sehr verdünnten Phosphorsäurelösungen oder bei sehr langsamem Zutropfen der Magnesiumlösung eintritt, kommt die amorphe Niederschlagform gar nicht zum Vorschein; versetzt man dagegen eine konzentrierte Phosphorsäurelösung schnell mit einem Magnesiumüberschuss, geht der voluminöse Niederschlag, besonders wenn man die Flüssigkeit nicht ununterbrochen schüttelt, sehr langsam in die dichte Form über. Dieses ist nur ein weiteres Beispiel der Tatsache, dass sich die beständigste, schwerlöslichste

— hier kristallinische — Form nicht sofort bildet, und dass die Löslichkeit einer Verbindung im Wasser grösser ist, als bei Gegenwart eines ihrer Ionen, weshalb die Umformung am schnellsten erfolgt, wenn die Magnesiumlösung langsam hinzugefügt wird. Auch die Ammoniakkonzentration beeinflusst in der gleichen Weise. Die kleinen Kristalle haften zwar an der Gefässwand; sie sind jedoch mittels einer Federfahne leicht loszumachen. Der pulverigen Beschaffenheit des Niederschlags wegen erfolgt das Auswaschen im Tiegel mit Platinschwammfilter sehr schnell und sicher, wie auch bei Verwendung von Papierfiltern das Verbrennen der Filterkohlen; bei kalter Fällung erhält man dagegen den Niederschlag als einen festen, unaufschlembaren Kuchen, der oft Filterkohlen einschliesst. Die Dichtigkeit des Niederschlags gestattet ferner das Arbeiten mit grösseren Mengen Phosphorsäure. Auch das aus heisser Lösung gefällte Magnesiumammoniumphosphat zeigt dieselbe Glüherscheinung, die zuerst von O. POPP¹²⁴) beobachtet ist.

Das Glühen über dem Gebläse verursacht bei den richtig zusammengesetzten Niederschlägen Verluste, die höchstens einige Zehntel Milligramme betragen; bei Verwendung eines kräftigen Bunsenbrenners erreicht man eben so zuverlässige Resultate; ich habe jedoch in der Regel das Gebläse angewandt.

Noch soll erwähnt sein, dass die Niederschläge nur Spuren von Molybdänsäure enthalten.

b. Bei Nichtanwesenheit von Ammoniummolybdat.

Die Phosphorsalzlösung wurde in einer Kochflasche mit bekannten Mengen von Chlorammonium, Ammoniak und eventuell Wasser versetzt, die Flasche mit einem Uhrglas bedeckt, die Flüssigkeit bis zu eben eintretender Dampfblasenentwicklung erhitzt und die Magnesiumchloridlösung hinzugefügt. Während der Kühlung wurde die Flüssigkeit öfters geschüttelt.

Das Schema war vor dem Beginn der Versuche angefertigt, und wenn sich aus einer gefundenen Zahl schliessen liess, dass weitere Versuche zu hohe, zu niedrige oder richtige Werte geben mussten, wurden die entsprechenden Rubriken mit bzw. +, ÷ oder 0 ausgefüllt.

Die Zeiten von der Fällung bis zur Filtrierung, 4 und 24 Stunden, wurden gewählt, weil es ungefähr 4 Stunden dauert, ehe die Flüssigkeit die Temperatur der Umgebungen erreicht hat, und weil es üblich ist, den Niederschlag am nächsten Tage abzufiltrieren.

Die Ergebnisse waren, wie die umstehende Tabelle zeigt; das Gesamtvolum betrug 50 Liter.

Es ergibt sich, dass man die verschiedenen Faktoren recht bedeutend variieren kann und dennoch Resultate erhalten, die innerhalb der Genauigkeitsgrenzen liegen, die ich gewählt habe (0.9987—1.0013). Die starken Linien auf dem Schema geben diese Grenzen an. Man darf jedoch nicht einen allzu grossen Magnesiumüberschuss verwenden, besonders nicht bei grossen NH_3 - und kleinen NH_4Cl -Konzentrationen,

24-stündiges Stehen.

NH ₃	NH ₄ Cl	MgCl ₂	0:05	0:10	0:20	0:40	0:80	1:60	3:20	MgCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃
	5	s. Z.	0	1·0016	1·0025	+	+	+	+	←	5	
		l. Z.	1·0003	0	0·9991	1·0013	+	+	+			
	10	s. Z.	0	0	1·0010	1·0025	+	+	+		10	50
		l. Z.	0	0	0	0	1·0031	+	+			
	20	s. Z.	0	0	0	0·9987	+	+	1·0188		20	
		l. Z.	0	0	0	0	0·9997	+	+			
	5	s. Z.	1·0000	0	1·0010	1·0022	+	+	+		5	
		l. Z.	0·9997	0	0	0	+	+	+			
	10	s. Z.	0	0	0	1·0013	1·0019	+	+		10	25
		l. Z.	0·9997	0	0	0	1·0010	+	+			
	20	s. Z.	0	0	0	0	0	1·0007	+		20	
		l. Z.	0·9994	0	0	0	0	0·9987	1·0038			
	5	s. Z.	0·9975	1·0007	0	1·0019	1·0025	+	+		5	
		l. Z.	÷	0·9997	0	1·0010	1·0019	+	+			
	10	s. Z.	0·9984	0	0	0	1·0003	1·0028	+		10	125
		l. Z.	÷	0	0	0	0	1·0013	+			
	20	s. Z.	1·0013	0	0	0	0	1·0000	1·0047		20	
		l. Z.	0·9981	0	0	0	0	0	1·0010			

4-stündiges Stehen.

NH ₃	NH ₄ Cl	MgCl ₂	0:05	0:10	0:20	0:40	0:80	1:60	3:20
	5	s. Z.	0·9984	0·9997	0	1·0013	+	+	+
		l. Z.	÷	0·9991	0	1·0000	1·0038	+	+
	10	s. Z.	0·9969	0·9984	0	0	1·0007	+	+
		l. Z.	÷	0	0	0	0	1·0019	+
	20	s. Z.	0·9991	0	0	0	1·0019	+	+
		l. Z.	0·9984	0·9991	0	0	0	1·0013	1·0060
	5	s. Z.	0·9975	0	0	0	+	+	+
		l. Z.	÷	0·9991	0	0	1·0044	+	+
	10	s. Z.	÷	0	0	0	0	+	+
		l. Z.	÷	0	0	0	0	1·0019	+
	20	s. Z.	0·9984	0	0	0	0	1·0007	1·0028
		l. Z.	÷	1·0003	0	0	0	0	1·0000
	5	s. Z.	0·9969	0·9975	1·0003	1·0000	1·0019	+	+
		l. Z.	÷	÷	1·0000	0	0·9997	1·0035	1·0188
	10	s. Z.	÷	0·9991	0	0	0	0·9994	+
		l. Z.	÷	÷	0	0	0	0·9987	1·0038
	20	s. Z.	0·9972	0	0	0	0	0	1·0013
		l. Z.	÷	0·9984	0	0	0	0	0

weil in solchem Falle die Ergebnisse zu hoch ausfallen. Dass dieses in der Bildung von etwas Trimagnesiumphosphat begründet ist, darauf deutet erstens der Einfluss der Geschwindigkeit des Magnesiumzusatzes hin, und ferner beweisen einige der Zahlen aus der Tabelle I (B, 2, Seite 28), dass eine Fällung von Magnesiumhydroxyd nicht zu erwarten ist in Fällen, wo hier die Zahlen zu hoch sind; denn auf 50 Liter umgerechnet trüben sich eben Mischungen von:

		Mg Cl ₂ →	2:3	4:6
NH ₄ Cl	5		15.0 NH ₃	11.5 NH ₃
	10		34.5 NH ₃	21.0 NH ₃

Andererseits sind die Ergebnisse bei kleinem Magnesiumüberschuss, grossem Chlorammonium- und kleinem Ammoniakgehalt geneigt, zu niedrig zu werden. Um dieses noch deutlicher zu zeigen, sind hier noch zwei Versuche angeführt, die mit 0.2 MgCl₂-Überschuss, 78 NH₄Cl und 50 bzw. 12.5 NH₃ ausgeführt wurden. Der erste ergab 1.0003, der zweite dagegen nur 0.9959. Dies ist ein weiteres Beispiel des Rückgangs der OH⁻-Konzentration bei Gegenwart vieler NH₄⁺-Ionen mit daraus folgender hydrolytischer Zersetzung des Magnesiumammoniumphosphats.

Die Verschiedenheiten zwischen den 4- und 24-stündigen Versuchen werden später (unter d) besprochen.

c. Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung.

Ganz entsprechende Versuche führte ich mit kalten Flüssigkeiten aus, wobei solche gewählt wurden, die, wenn kochend gefällt, gute Resultate ergeben hatten.

Die Ergebnisse waren die folgenden, wobei das Gesamtvolum 50 Liter betrug:

Mg Cl ₂ →			0.1		0.2		0.4		3.2	
NH ₃	NH ₄ Cl	Stunden →	4	24	4	24	4	24	4	24
50	5	s. Z.	1.0031	1.0107
		l. Z.	0.9972	0.9987
	20	s. Z.	1.0022	1.0013
		l. Z.	0.9934	{ 0.9937 0.9959x
12.5	5	s. Z.	1.0025	{ 1.0019 0.9972x
		l. Z.	0.9975	0.9987
	20	s. Z.	0.9991	1.0072	...
		l. Z.	0.9978	0.9975

Die Schwankungen der Zahlen sind hier weit grösser als bei den entsprechenden Versuchen mit Fällung aus kochender Lösung; durchgängig sind die

durch schnelles Versetzen mit der Magnesiumlösung ermittelten Zahlen zu hoch, die durch langsames dagegen zu niedrig, und die allermeisten liegen ausserhalb der zulässigen Genauigkeitsgrenzen. Ferner sind die 24-stündigen Versuche in der Regel besser als die 4-stündigen, was darauf deuten kann, dass sich zuerst Salze unrichtiger Zusammensetzung mitfällern, die beim Stehen Neigung haben, in das MgNH_4PO_4 überzugehen, was jedoch nur ausnahmsweise erreicht wird.

Die beiden mit \times markierten Versuche sind, um dieses Verhältnis zu erläutern, ausgeführt; sie standen bei 37° da während 20 Stunden und danach bei gewöhnlicher Temperatur während 1.5 Stunden. In dieser Weise rät S. M. JÖRGENSEN¹²⁵⁾ an die Phosphorsäurebestimmungen auszuführen. Die eine Zahl geht zwar in die richtige Richtung, die andere dagegen liegt auf der verkehrten Seite, weshalb sich hieraus nichts schliessen lässt, als dass auch dieses Verfahren nicht empfehlenswert ist.

d. Bei Anwesenheit von Ammoniummolybdat.

In ähnlicher Weise sind ferner Versuche bei Zusatz von ammoniakalischen Molybdänlösungen angestellt, und zwar in solchen Mengen, dass das Verhältnis $1\text{H}_3\text{PO}_4 \sim 12\text{MoO}_3$ erreicht wurde, wie bei Lösung des Molybdänniederschlags in Ammoniak. Die Hälfte der Versuche ist ohne Chlorammoniumzugabe ausgeführt, und das Volum betrug überall 50 Liter. (Siehe die umstehende Tabelle.)

Bei kleinen Magnesiumüberschüssen sind hier die Zahlen geneigter zu niedrig auszufallen, als wenn Ammoniummolybdat nicht gegenwärtig ist; der Neutralitätspunkt ist aber auch noch mehr verwischt, wenn wie hier sowohl eine schwache Säure als eine schwache Base vorhanden ist. Das Feld, in welchem sich die richtigen Werte befinden, ist jedenfalls bei den chlorammoniumhaltigen Versuchen noch so gross, dass es tunlich ist, besonders bei langsamem Versetzen mit der Magnesiumlösung, die Konzentrationsverhältnisse — selbst bei unbekanntem Phosphorsäuremengen — innerhalb der erforderlichen Grenzen zu halten; denn in der zur Lösung des Molybdänniederschlags nötigen Ammoniakmenge hat man einen guten Anhaltspunkt zur Schätzung der vorhandenen Phosphorsäuremenge.

Sowohl hier als in der früheren Versuchsreihe, Seite 41, fallen die Ergebnisse durchgängig bei den Versuchen höher aus, wo die Magnesiumniederschläge nach 24-stündigem Stehen abfiltriert wurden, als bei den 4-stündigen. Dieses rührt von einem Umstand her, den ich erst gegen den Abschluss dieser Versuche entdeckte, indem ich die Beobachtung machte, dass es schwer ins Gewicht fällt, ob man die Flüssigkeit während der Abkühlung oftmals schüttelt oder nicht, und bei den 24-stündigen Versuchen ist nicht besonders häufig geschüttelt. Deswegen sind noch folgende Versuche ausgeführt worden, woraus deutlich hervorgeht, dass der Unterschied zwischen den beiden Reihen so gut wie völlig verschwindet, wenn man diese Vorsichtsmassregel berücksichtigt.

Die erste Zahl in jeder Rubrik gibt den Wert an, der ohne oftmaliges Schütteln gefunden ist, die zweite den, der bei häufigem Schütteln, besonders während

der ersten Stunde nach der Fällung, gefunden ist, und ferner sind die Ergebnisse der entsprechenden, 4-stündigen Versuche unten in den Rubriken in Klammern angeführt.

Schnelle Magnesiumzugabe, 24-stündiges Stehen.

NH ₃	NH ₄ Cl	0.2 MgCl ₂	0.4 MgCl ₂	0.8 MgCl ₂
50	0	1.0035 0.9994 (< 1.0010)	1.0022 1.0010 (1.0010)	...
	20	...	> 1.0019 1.0013 (1.0003)	...
12.5	0	1.0022 0.9987 (ca. 0.9991)	...	> 1.0022 0.9987 (0.9997)
	20	> 1.0016 1.0010 (0.9994)

Es scheint auch nicht von Belang zu sein, ob vor dem Filtrieren ein noch längeres Stehen statt findet; denn als ich den letztangeführten Versuch (untere Rubrik, rechts) wiederholte, erhielt ich nach 7-tägigem Stehen genau dieselbe Zahl wie nach 24-stündigem Stehen, also 1.0010.

Dass die Ergebnisse mehr vom Schütteln als von der Zeitdauer des Stehens beeinflusst werden, geht auch aus einem 4-stündigen Versuch hervor, der, in gewöhnlicher Weise ausgeführt, 0.9997 ergeben hatte, ohne besonderes Schütteln dagegen 1.0069 gab (der mit * markierte Versuch).

Dieser Unterschied tritt jedoch nur besonders hervor, wenn man mit der Magnesiumlösung schnell versetzt; denn beim langsamen Versetzen tritt der Niederschlag, schon bevor das Zutropfeln beendet ist, in der dichten, kristallinen Form auf (siehe auch Seite 39).

Es ist wohl kaum notwendig zu bemerken, dass hier die gewöhnlichen, mechanischen Rührapparate guten Dienst leisten können, um die Flüssigkeit in Bewegung zu halten.

e. Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung.

Auch hier gebe ich einige Versuche wieder, die unter denselben Bedingungen, nur heiss gefällt, richtige Werte ergeben hatten.

4-stündiges Stehen.

NH ₃	NH ₄ Cl	0.4 MgCl ₂	0.8 MgCl ₂	3.2 MgCl ₂
50	0	s. Z. 1.0166	l. Z. 0.9966	...
	20	s. Z. 1.0132	...	l. Z. 0.9940
12.5	20	s. Z. 1.0207	l. Z. {0.9916 0.9884	...

Die zwei Zahlen beim letzten Versuch sind nach Glühen auf dem Bunsenbrenner bzw. auf dem Gebläse gefunden.

Die Abweichungen vom wirklichen Gehalt sind meistens sehr gross, und die Schnelligkeit des Magnesiumzusatzes beeinflusst in solchem Grade die Ergebnisse, dass es höchst verständlich ist, weshalb man oft erhebliche Unterschiede im Befund verschiedener Analytiker bei der Untersuchung desselben Phosphats nach einer der gewöhnlichen Methoden findet; es muss ferner betont werden, dass, wenn auch mehrere Phosphorsäureanalysen beinahe die gleichen Resultate gegeben haben, die Abweichung des gefundenen Mittelwerts vom wirklichen Gehalt dennoch beträchtlich sein kann.

Wenn hier die Ergebnisse beim langsamen Versetzen mit der Magnesiumlösung, sogar die mit grosser Chlorammonium- und kleiner Ammoniakkonzentration, durchaus zu niedrig sind, muss man im Gedächtnis halten, dass hier die Flüssigkeit beim Anfang der Fällung ammoniakalisch ist, und dass diese Zahlen deshalb mit den bei der Abstumpfmethode gefundenen nicht vergleichbar sind.

f. Abschliessende Fällungsversuche.

Auf den oben besprochenen Versuchen fussend, habe ich eine Fällungsmethode ausgearbeitet, die ich innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, die ich gewählt habe, für zuverlässig halte, und mit Verwendung dieser Methode sind die unten angeführten Versuche angestellt. Da es keinen Zweck hat, wesentlich mehr Ammoniak als das zur Lösung des Molybdänniederschlags notwendige zu verwenden, habe ich eine neutrale Magnesiumlösung (siehe III, C, 1, Seite 17) benutzt, die ich der Einfachheit wegen chlorammoniumhaltig gemacht habe, und schlage folgendes Verfahren vor:

Man löse den durch Dekantation ausgewaschenen Molybdänniederschlag in einer 2·5-prozentigen Ammoniakflüssigkeit, deren Menge so zu bemessen ist, dass bei Niederschlägen, die ca. 0·2 g. P_2O_5 enthalten, ungefähr 100 Cm.³, bei kleineren Niederschlägen entsprechend weniger zur Verwendung kommen; hält man das Auswaschen des Filters nicht für genügend, ist noch mit kleinen Wassermengen zu waschen. Die ammoniakalische Lösung wird im bedeckten Gefäss bis zum eben eintretenden Blasenwerfen erhitzt und bei grösseren Phosphorsäuremengen mit 15 bis 20 Cm.³ der neutralen Magnesiumlösung tropfenweise unter Umschütteln versetzt, bei kleineren nehme man entsprechend weniger, ungefähr $\frac{1}{5}$ der verwendeten Menge Ammoniaklösung (10 Cm.³ der Magnesiumlösung können eben 0·274 g. $Mg_2P_2O_7$ ausfällen, die 0·175 g. P_2O_5 entsprechen). Während der Abkühlung muss man häufig schütteln, besonders bis der Niederschlag dicht kristallinisch geworden ist, und man filtriert nach mindesten 4-stündigem Stehen, aber auch beim Stehen über Nacht werden eben so gute Resultate erzielt. Das weitere Verfahren ist wie üblich: Nach sorgfältigem Auswaschen mit 2·5-prozentigem Ammoniak, wobei man darauf achten muss, die an der Gefässwand festsitzenden Kristalle loszumachen, wird der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen. Das Glühen auf dem

Gebläse ist bei Verwendung eines Tiegels mit Platinschwammfilter nicht notwendig.

In dieser Weise sind durch direkte Magnesiumfällung folgende Zahlen erreicht:

MgCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	Volum	Stehen, Stunden	Gefundene Phosphorsäure
0·3	14·7	28	24	4	0·9991
0·3	14·7	26	31	4	0·9987
7·6	98	205	227	24	1·0028

Der letzte Versuch gibt trotz der sehr abnormen Fällungsbedingungen (es wurde $\frac{1}{5}$ der gewöhnlichen Phosphorsäuremenge mit 100 Cm.³ 2-prozentigem Ammoniak versetzt und mit 20 Cm.³ der Magnesiumlösung gefällt) ein verhältnismässig gutes Resultat.

Noch sind mehrere Versuche, ohne Messung der Konzentrationen, ausgeführt, und diese gaben auch Zahlen, die der Genauigkeit 1:1000 entsprachen.

Mit vorausgehender Molybdänfällung wurden folgende Ergebnisse erreicht:

MgCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	Volum	Stehen, Stunden	Gefundene Phosphorsäure
0·7	19·6	27·3	42	24	0·9991
0·7	19·6	27·3	42	4	0·9994
0·3	14·7	17·0	47	4	0·9997
0·3	14·7	27·3	40	24	0·9997
0·7	19·6	27·3	42	4	1·0010
0·7	19·6	27·3	42	24	1·0010

Noch wurde eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, die mit variierenden Mengen von Phosphorsäure und annähernd entsprechenden Änderungen der Mengen der anderen Stoffe bewerkstelligt wurden, jedoch ohne Messung der Konzentrationen.

Die gewöhnliche Phosphorsäuremenge ist gleich 1 gesetzt.

Phosphorsäure zugesetzt	gefunden (Die zugesetzte Menge = 1 gerechnet)	Magnesium- pyrophosphat Differenz, gramm.
0·6	0·9983	÷ 0·00033
0·5	0·9991	÷ 0·00015
0·4	1·0003	+ 0·00003
0·3	0·9968	÷ 0·00030
0·2	1·0003	+ 0·00002
0·1	0·9975	÷ 0·00008

Die grössten Abweichungen betragen 0·0003 g., während ich als die zulässigen $\pm 0\cdot0004$ g. gesetzt habe (III, D, Seite 19). Die Verhältniszahlen liegen hier, der geringeren Gewichtsmengen wegen, nicht immer zwischen den gestatteten Grenzen, die Übereinstimmungen sind aber durchaus befriedigend.

V.

Die Molybdäufällung.

A. Historische Einleitung.

1. Quantitative Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat.

Wie bekannt entsteht beim Versetzen einer Phosphorsäurelösung mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat ein Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat, einer schwerlöslichen komplexen Verbindung, die sehr oft zur quantitativen Trennung der Phosphorsäure von säurelöslichen Stoffen Verwendung findet. Die Geschwindigkeit des Vorgangs ist bei gewöhnlicher Temperatur gering, beschleunigend wirkt eine Temperatursteigerung, wie auch eine starke Bewegung der Flüssigkeit, um deren Übersättigung entgegenzuwirken; jedoch ist ein Überschuss der Fällungsflüssigkeit notwendig, damit die Reaktion vervollständigt werde.

a. Die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser bei 16° ist nach V. EGGERTZ¹²⁶⁾ 1:10000, und wenn man dessen Gehalt an Phosphorsäureanhydrid gleich 3·7% setzt, lösen sich in einem Liter Wasser 0·0037 g. P₂O₅. Nach F. HUNDESHAGEN¹²⁷⁾ ist die Löslichkeit bei längerer Berührung mit kaltem Wasser weit beträchtlicher, er führt jedoch keine Zahlen an.

b. Die Zusammensetzung der in Verwendung kommenden Molybdäufösungen ist eine recht verschiedene. Die ursprünglich von SONNENSCHNEIN¹²⁸⁾ angegebene Vorschrift: 1 T. Molybdäufsäure, 8 T. Ammoniak und 20 T. Salpetersäure, ist von R. FRESENIUS¹²⁹⁾ folgendermassen geändert und präzisiert: 1 T. Molybdäufsäure wird in 4 T. Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0·96) gelöst und die Lösung in 15 T. Salpetersäure (spez. Gew. 1·2) gegossen. Später gibt R. FRESENIUS^{8c)} auch die folgende Herstellungsweise an: 150 g. Ammoniummolybdat werden im Wasser gelöst und bis auf 1 L. aufgefüllt, und die Lösung wird in 1 L. Salpetersäure (spez. Gew. 1·2) gegossen. O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18d)} verwenden 100 Cm.³ dieser Lösung auf 0·1 g. P₂O₅, C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾, die mit so viel Ammoniumnitrat versetzen, dass die Gesamtflüssigkeit 15% davon enthält, finden, dass 50 Cm.³ der Molybdäuflösung zur Fällung derselben Menge Phosphorsäure

genügen. Der Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33c)} schreibt dieselbe Molybdänlösung, jedoch 20% Ammoniumnitrat enthaltend, vor, benutzt aber eben so viel von der Lösung wie O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER. Ich will jedoch die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass die zwei vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten angegebenen Vorschriften zur Bereitung der Molybdänlösung einen recht bedeutenden Unterschied im Molybdängehalt aufweisen, weil die käufliche Molybdänsäure höchstens 85% MoO_3 enthält, während sie als eine 100-prozentige gerechnet ist. Deswegen sind in einem Liter der mit Molybdänsäure dargestellten Lösung nur 53 g. MoO_3 , in der mit Ammoniummolybdat dagegen 61 g. MoO_3 gegenwärtig. Früher verwendete der Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten¹⁸⁰⁾ eine Lösung, die auch vom Ackerbauministerium der vereinigten Staaten von Nordamerika¹³¹⁾ offiziell festgesetzt war, die aber nur 5% gewöhnliche Molybdänsäure enthielt, und von welcher nach der deutschen Vorschrift 100 Cm.³, nach der amerikanischen nur 50 Cm.³ auf 0.1 g. P_2O_5 in Anwendung kamen.

c. Die Angaben über die Zeit- und Temperaturverhältnisse, die einzuhalten sind, bis man zum Abfiltrieren des Molybdänniederschlags schreitet, sind recht mannigfaltig; so schlägt SONNENSCHNEIN¹²⁸⁾ Stehen während einiger Stunden in gelinder Wärme vor, R. FRESENIUS^{129a)} empfiehlt eine 6-stündige Digestion bei 65° mit nachfolgendem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur während 20 bis 24 Stunden, und später^{13d)} ein 12-stündiges Stehen bei 40°. O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18b)} digerieren während 4 bis 6 Stunden bei 50° und filtrieren nach Abkühlung, C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ erwärmen im Wasserbad bis 80—90° und stellen während einer Stunde bei Seite. Nach dem Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33a)} ist eine 3-stündige Digestion bei 50° oder eine halb-stündige Ausschüttelung im Schüttelapparat bei Zimmertemperatur bevorzugt. R. DE ROODE⁹³⁾ digeriert eine Viertelstunde bei 65°, und O. TEXTOR¹³²⁾ gibt an, dass durch Einblasen eines Luftstroms eine vollständige Ausfällung nach höchstens 7 Minuten erzielt werden soll, während A. ATTERBERG¹³³⁾ findet, dass die Fällung nach Aufkochen der mit einer 5-prozentigen Molybdänlösung versetzten Flüssigkeit eine vollständige ist, so dass der Niederschlag nach Absetzen abfiltriert werden kann.

d. Zum Auswaschen des Molybdänniederschlags verwendet SONNENSCHNEIN¹²⁸⁾ die Fällungsflüssigkeit, R. FRESENIUS^{13a)}, O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18b)} sowie der Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33a)} eine verdünnte Molybdänlösung; der letztere benutzt auch, wie P. WAGNER¹³⁴⁾, eine salpetersaure Ammoniumnitratlösung, während C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ eine neutrale Ammoniumnitratlösung anwenden, F. HUNDESHAGEN^{127a)} entweder angesäuerte Ammoniumsalzlösungen (Nitrat, Chlorid, Sulfat), kalte 1—2% Salpetersäure, neutrale Ammoniumsalzlösungen (Nitrat, Chlorid) oder eiskaltes Wasser; G. KENNEPOHL¹³⁵⁾ verwendet salpetersäurehaltiges Wasser und A. ISBERT und A. STUTZER¹³⁶⁾, der Kieselsäure wegen, Wasser.

e. Beobachtet man die Angaben über den Einfluss, welchen verschiedene Stoffe ausüben, so findet man, dass E. WOLFF¹³⁷⁾ die Bestimmung sehr geringer Phosphorsäuremengen neben grossen Mengen von Aluminium- und Ferriverbindungen als unzuverlässig bezeichnet, während P. SCHWEITZER¹³⁸⁾ doppelte Fällung anrät, und S. W. JOHNSON¹³⁹⁾ vor Erhitzen über 55° warnt. Sonst wird das Molybdänverfahren bei Gegenwart von Verbindungen dieser Metalle empfohlen; besonders sind R. FRESENIUS¹²⁹⁾ und J. V. JANOVSKY^{71d)} zu nennen.

Die Gegenwart anderer Metallverbindungen wird gewöhnlich nicht als nachteilig angesehen; L. v. SZELL¹⁰²⁾ benutzt jedoch immer doppelte Fällung, und E. RICHTERS¹⁴⁰⁾ hat nachgewiesen, dass bei Gegenwart von grösseren Mengen Alkalisulfate ein grösserer Überschuss an Molybdänlösung erforderlich ist.

Von den Säuren beeinträchtigen die, welche ähnliche komplexe Verbindungen mit Molybdänsäure bilden können wie die Phosphorsäure, die Ergebnisse am meisten. Die Arsensäure hat man entweder nach R. FRESENIUS^{13e)} mittels Schwefelwasserstoffs oder nach E. D. CAMPBELL¹⁴¹⁾ durch Abdampfen mit Salzsäure und Oxalsäure zu entfernen. H. C. BABBITT¹⁴²⁾ gibt jedoch an, dass die Fällung, wenn Arsen gegenwärtig ist, bei Temperaturen unter 25° erfolgen muss.

Was die Kieselsäure betrifft, sind die Ansichten ebenfalls geteilt; z. B. R. W. ATKINSON¹⁴³⁾, I. H. VOGEL¹⁴⁴⁾, W. KNOP¹⁴⁵⁾ und R. FRESENIUS^{13e)} halten die Abscheidung der Kieselsäure vor der Molybdänfällung für erforderlich, und C. SCHUMANN^{2f)} verwendet als Aufschliessmittel Schwefelsäure statt Salzsäure, um das Lösen der Kieselsäure zu vermeiden. Dagegen finden u. a. E. H. JENKINS¹⁴⁶⁾, G. KENNEPOHL^{135a)}, E. THILO¹⁴⁷⁾ und C. MEINEKE¹⁴⁸⁾, dass auf einen Kieselsäuregehalt keine Rücksicht zu nehmen ist. A. ISBERT und A. STUTZER¹³⁶⁾, sowie auch K. PREIS¹⁴⁹⁾ und H. PEMBERTON JUN.¹⁵⁰⁾, waschen den Molybdänniederschlag der Kieselsäure wegen mit Wasser aus. E. RICHTERS¹⁴⁰⁾ teilt mit, dass die Kieselsäure sich bei Erwärmen auf 60° ausscheidet, O. FÖRSTER¹⁵¹⁾ erwärmt die Molybdänfällung nur bis auf 60—80°, während C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ 80—95° angegeben haben, und H. NEUBAUER¹⁵²⁾ gibt die WAGNER'sche, ammoniumnitratreiche Molybdänflüssigkeit wegen ihrer grösseren Neigung zur Fällung der Kieselsäure auf.

Den Nachteil eines Gehalts an Zitronensäure oder Ammoniumzitrat haben R. FRESENIUS, C. NEUBAUER und E. LUCK^{4d)}, I. KÖNIG¹⁵³⁾, I. W. MALLET¹⁵⁴⁾, C. MOHR¹⁵⁵⁾ und B. B. ROSS¹⁵⁶⁾ konstatiert, weshalb sie dieselben entweder durch Glühen oder mittels starker Säuren zerstören. H. v. OLLECH und B. TOLLENS¹⁵⁷⁾ geben dagegen an, dass 1 0/0 Zitronensäure keinen Einfluss ausübt, und F. P. VEITSCH¹⁵⁸⁾ sowie M. SCHMÖGER¹⁵⁹⁾ finden, dass das gleiche von Ammoniumzitrat gilt. Die ammoniumnitratreiche Molybdänlösung WAGNER's wirkt der lösenden Wirkung der Zitate entgegen und wird deshalb gewöhnlich bei deren Gegenwart benutzt. (Vereinbart von mehreren Deutschen Versuchsstationen¹⁶⁰⁾ und vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33d)}).

Von den starken anorganischen Säuren wirkt nach R. FRESENIUS^{129b)} die Salzsäure, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von grossen Mengen Salpetersäure, auf den Molybdänniederschlag lösend. F. HUNDESHAGEN^{127b)} hat die Verhältnisse von Salpetersäure und Ammoniumsulfat gegenüber dem Ammoniumphosphomolybdat quantitativ untersucht und die zur Ausgleichung der lösenden Wirkung notwendigen Überschüsse an Molybdänsäure angegeben, und C. HOLTHOF^{91a)} warnt vor Erwärmung über Blutwärme, wenn Salzsäure gegenwärtig ist.

2. Verwendung des Ammoniumphosphomolybdates zur Ermittlung der Phosphorsäuremenge.

Ausser der Verwendung des Ammoniumphosphomolybdates als eine sehr zweckmässige Form zur Trennung der Phosphorsäure von vielen anderen Stoffen gibt es auch viele analytische Methoden, die auf der Benutzung dieser Verbindung zur direkten quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure fussen, indem man von der konstanten Zusammensetzung der Verbindung ausgeht; insbesondere sind diese Methoden bei kleinen Phosphorsäuremengen empfohlen worden, z. B. bei den Wasser-, Boden- und Eisenanalysen.

Nach der am meisten verbreiteten Auffassung ist die Zusammensetzung der getrockneten Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 12\text{MoO}_3$ und die der erhitzten $\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3$. F. HUNDESHAGEN^{127c)} hat jedoch einen Gehalt an Salpetersäure oder Salzsäure in dem bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Niederschlag nachgewiesen, der sich aber beim Erwärmen verflüchtigt, und E. D. CAMPBELL¹⁶¹⁾ rechnet mit der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 11\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$. Gegen diese Konstanz der Zusammensetzung führt R. FRESENIUS^{13f)} Untersuchungen von SONNENSCHNEIN¹²⁸⁾, A. LIPOWITZ¹⁶²⁾ und V. EGGERTZ¹²⁶⁾ an, die recht variierende Phosphorsäuremengen im Niederschlag aufweisen, und später hat CRISPO¹⁶³⁾ sich in demselben Sinne ausgesprochen, weshalb er die darauf basierten Methoden ihrer Ungenauigkeit wegen verwirft.

a. Die Gewichtsmethoden unterscheiden sich sowohl in den vorgeschriebenen Fällungsbedingungen als in den Trocknungstemperaturen. A. LIPOWITZ¹⁶²⁾ fällt siedend heiss mit einer weinsäurehaltigen Molybdänlösung und trocknet den Niederschlag bei 20—30°, am besten über Schwefelsäure, wonach derselbe 3.607% P_2O_5 enthält. Auch H. Freiherr v. JÜPTNER¹⁶⁴⁾ empfiehlt eine weinsäurehaltige Molybdänlösung. N. v. LORENZ¹⁶⁵⁾ fällt auch heiss, jedoch mit einer ammoniumsulfathaltigen Molybdänlösung, und trocknet bei 30° im luftverdünnten Raume; er gibt 3.295% P_2O_5 an. O. HEHNER^{166 u. 167)} wäscht mit Wasser oder mit verdünntem Weingeist aus, löst den Niederschlag in Ammoniak, verdunstet die Lösung unter wiederholter Zugabe kleiner Wassermengen, trocknet bei 100° und rechnet mit 3.509% P_2O_5 . Die Trocknung des Molybdänniederschlags bei ungefähr 100° ist ferner in Vorschlag gebracht von N. HUSS¹⁶⁸⁾ und E. WOOD¹⁶⁹⁾, von CHAMPION und PELLET¹⁷⁰⁾, die heiss fällen, von A. VILLIERS und F. BORG¹⁷¹⁾, die kalt oder bei 40° fällen, und nur bei Nichtanwesenheit von Ferri- und Aluminiumverbindungen

(3.728% P_2O_5), von A. CARNOT¹⁷²), welcher bei Gegenwart von Eisen eine zweimalige Fällung benutzt, von T. S. GLADDING¹⁷³), der bei 50° fällt (3.76% P_2O_5), und von GRAFTIAU¹⁷⁴) (3.73% P_2O_5).

Lösung des ausgewaschenen Molybdänniederschlags in Ammoniak und Abrauchen mit Salpetersäure, bis sich das Ammoniumnitrat verflüchtigt hat, benutzen R. FINKENER¹⁷⁵) (3.794% P_2O_5), F. HUNDESHAGEN^{177a}) (3.753% P_2O_5), I. SPÜLLER und S. KALMAN¹⁷⁶) und L. SCHNEIDER¹⁷⁷). Sie haben alle genaue Fällungsvorschriften angegeben.

Während H. PELLET¹⁷⁸) die Wägung des Molybdänniederschlags für besser als die Magnesiumpyrophosphatbestimmung hält und heisse Fällung, bei Gegenwart von Eisen zugleich eine Ammoniumzitratzugabe, anrät¹⁷⁹), findet O. HERTING¹⁸⁰), dass die direkte Wägung des gelben Niederschlags nicht gute Werte gibt.

Wägung des Molybdänniederschlags, nachdem derselbe durch Erhitzen in eine gleichmässige, schwarze Verbindung umgeformt ist, ist von mehreren Seiten empfohlen worden. C. MEINEKE^{181a, 97b}) fällt bei 35—40° mit einer Molybdänlösung, aus welcher durch Erwärmen einer Lösung von gewöhnlichem Molybdänsäuregehalt auf 90° während 10 Minuten ein grosser Teil der Molybdänsäure gefällt ist, und er gibt zuerst den P_2O_5 -Gehalt der Verbindung zu 4.018%, später aber zu 3.949% an. I. HANAMANN¹⁸²) rührt kalt aus, später erwärmt er¹⁸³) bis 40°, und er verwendet bei der Berechnung die Faktoren 4.018 bzw. 3.946. P. NEUMANN¹⁸⁴) schliesst sich den ersten Angaben HANAMANN's an, während P. VORWERK¹⁸⁵) heisse Fällung und denselben Faktor (4.018, der Verbindung $P_2O_5(Mo_6O_{17})_4$ entsprechend) benutzt. R. WOY¹⁸⁶) fällt siedend heiss mit einem geringen Überschuss einer wässrigen Ammoniummolybdatlösung, rät aber doppelte Fällung an; er rechnet mit 3.946% P_2O_5 . Dieselbe Methode, jedoch nur mit einmaliger Fällung, empfiehlt H. PELLET¹⁸⁷) sowie auch H. C. SHERMAN und H. ST. I. HYDE¹⁸⁸), die die Methode ebenso gut wie die Magnesiummethode finden. Ausserdem hat A. SEYDA¹⁸⁹) kaltes Ausrühren mit einer ammoniumzitrathaltigen Molybdänlösung unter Verwendung doppelter Fällung vorgeschlagen.

G. P. BAXTER¹⁹⁰) behauptet allen diesen Autoren gegenüber, dass der Molybdänniederschlag immer Ammoniummolybdat in sich schliesst, dessen Menge bei Innehaltung bestimmter Bedingungen stets konstant ist, und er gibt deshalb eine Kurve zur Ermittlung des Phosphorsäuregehalts an.

Von anderen Gewichtsmethoden ist noch die von F. IBBOTSON und H. BREARLEY¹⁹¹) vorgeschlagene zu nennen, nach welcher der in Ammoniak gelöste Molybdänniederschlag mit Salzsäure, Bleiazetat und nach Erhitzen mit Chlorammonium und Ammoniumazetat versetzt wird, und der Niederschlag als $Pb_3(PO_4)_2$, $24 PbMoO_4$ gerechnet wird, und die E. RIEGLER'sche¹⁹²), wonach die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlags entweder mit Chlorbaryum gefällt, und die Menge des Niederschlags, der nach Trocknen bei 100° 1.75% P_2O_5 enthält, ermittelt wird, oder sie wird mit einer bekannten Menge von Chlorbaryum gefällt und der Baryum-

überschuss aus dem nach Fällung als Baryumjodat mittels Hydrazinsulfats entwickelten Volum Stickstoff berechnet.

b. Massanalytische Methoden.

a. Direkte Titration der Phosphorsäure mittels Molybdänlösung ist von PEMBERTON^{193a}), F. HUNDESHAGEN^{127e}), unter Zusatz von Leim von A. GRETE¹⁹⁴) und von CH. ARRAGON¹⁹⁵) (bei Bier- und Weinanalysen) vorgeschlagen.

β. Die Messung des Alkaliverbrauches des Molybdänniederschlags ist von vielen Analytikern empfohlen und wird hauptsächlich in zwei Weisen ausgeführt, indem entweder titrierte Ammoniakflüssigkeit und Lackmus, Lackmoid oder Rosolsäure, oder fixe Alkalien und Phenolphthalein Verwendung finden. Das erste Verfahren benutzen z. B. E. THILO¹⁹⁶), M. A. v. REIS^{24a}) (wenn es sich nicht um sehr grosse Genauigkeit handelt), M. MAUERMANN¹⁹⁷) und H. WADOWISZEWSKY¹⁹⁸), das zweite u. a. I. O. HANDY¹⁹⁹), der mit KNO_3 -Lösung wäscht, H. PEMBERTON^{193b}), W. C. DAY und A. P. BRYANT²⁰⁰), B. W. KILGORE²⁰¹), L. LEDOUX²⁰²), C. B. WILLIAMS²⁰³) (bei Bodenanalysen, doppelte Molybdänfällung), A. L. EMERY²⁰⁴), A. G. WOODMAN²⁰⁵), D. MOLINARY²⁰⁶) und A. NEUMANN²⁰⁷), der zuerst das Ammoniak durch Erhitzen mit überschüssigem Natron vertreibt.

γ. A. ISBERT und A. STUTZER¹³⁶) empfehlen bei Betriebsanalysen Destillation des Molybdänniederschlags mit Natron und Titration des abdestillierten Ammoniaks (1NH_3 entspricht $1.653\text{P}_2\text{O}_5$), eine Methode, die M. A. v. REIS^{24a}) als ungenau bezeichnet, wie auch LAIBLE¹¹⁹), der findet, dass der Molybdänniederschlag in Bezug auf seinen Ammoniakgehalt nicht konstant ist.

δ. Noch ein anderes Titrationsverfahren schlägt C. SCHINDLER²⁰⁸) vor, indem er den mit einer zitrathaltigen Molybdänlösung gefällten Niederschlag in Ammoniak löst, mit Magnesiumlösung versetzt und im Filtrat die Menge der Molybdänsäure durch Zusatz eines kleinen Überschusses an einer Bleiazetatlösung von bekannter Stärke und Zurücktitration mit Molybdänlösung bestimmt (Tüpfelmethode mit Tannin als Indikator). M. A. v. REIS^{24a}) empfiehlt diese Methode.

ε. Unter den auf einer Reduktion der Molybdänsäure basierten massanalytischen Methoden ist die Titration mit Kaliumpermanganat nach Reduktion mittels Zinks die am häufigsten verwendete. Die Angaben über die erreichte Oxydationsstufe des Molybdäns sind verschieden. I. MACAGNO²⁰⁹) rechnet mit Mo_2O_3 , F. A. EMMERTON²¹⁰) mit $\text{Mo}_{12}\text{O}_{19}$, W. A. NOYES²¹¹), welcher einen besonderen von CL. JONES²¹²) konstruierten Reduktionsapparat benutzt, findet, dass bei Ausschliessen der Luft Mo_2O_3 entsteht, während O. v. D. PFORDTEN²¹³) angibt, dass sich Mo_5O_7 bildet, welches sich in der Luft sofort in Mo_2O_3 umwandelt. H. SCHIFF²¹⁴), M. A. v. REIS^{24a}) und L. SCHNEIDER¹⁷⁷) finden diese Methode nicht gut.

E. D. CAMPBELL¹⁶¹) reduziert mittels Stannochlorids in Molybdänpentachlorid, das er mit einer bekannten Menge Kaliumdichromat oxydiert, wonach der Überschuss des letzteren mittels Ferrochlorids gemessen wird (Tüpfelmethode, Indikator: Ferricyankalium). Ein Überschuss an Stannochlorid wird mittels Merkurichlorids beseitigt.

CH. FAIRBANKS²¹⁵) reduziert in saurer Lösung durch Jodwasserstoffsäure und titriert das gebildete Mo_2O_5 in alkalischer Lösung mit Jod. SAHLBOM²¹⁶) benutzt diese Methode bei Eisenerzen.

ζ. Von anderen Methoden soll noch erwähnt sein, dass A. JOLLES und F. NEURATH²¹⁷) sehr kleine Mengen von Phosphorsäure kolorimetrisch als Kalium- oder Natriumphosphomolybdat bestimmen, dass F. OSMOND²¹⁸) die Färbung des durch Stannochlorid reduzierten Molybdänniederschlags beobachtet und hierdurch die Phosphorsäuremenge bestimmt, dass E. E. METZ²¹⁹) eine densimetrische Methode angegeben hat, und dass die Menge der Phosphorsäure von vielen Analytikern durch Messung des Molybdänniederschlags nach Schleudern in einem graduierten Rohre geschätzt wird.

B. Experimentelles.

1. Die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser.

Ich habe drei Orientierungsversuche über diese Frage angestellt, und in Ermangelung eines Thermostaten mit Rührapparat habe ich die Versuche über längere Zeiträume ausgedehnt.

Ein kalt gefällter Molybdänniederschlag wurde mit Wasser bis zur Aufhebung der Ferrocyanalkaliumreaktion und der sauren Reaktion des Waschwassers ausgesüsst. Der Niederschlag wurde 13 Monate lang mit einem Liter Wasser, bisweilen geschüttelt, bei Seite gestellt; die Temperatur betrug ungefähr 20° . Nach Abfiltrierung der geklärten Lösung wurde nochmals 1 Liter Wasser auf den Niederschlag gegossen und die Lösung nach 7 Wochen abfiltriert (Tp. ca. 15°); dieselbe Operation wurde noch ein Mal während 9 Wochen bei 36° ausgeführt. Der noch übrig bleibende Teil des Niederschlags löste sich nach Verlauf einiger Tage in 1 Liter Wasser bei 55° auf.

Die ersten drei Lösungen wurden analysiert, und es wurde als Mole pro Liter gefunden:

	1	2	3
$\text{H}_3\text{PO}_4 \dots$	0.00106	0.00033	0.00100
$\text{MoO}_3 \dots$	0.01308	0.00408	0.01175
$\text{NH}_3 \dots$	0.0026	0.00082	0.0027
$\text{HNO}_3 \dots$	0.0004

Für 1 Mol H_3PO_4 :

$\text{MoO}_3 \dots$	12.3	12.4	11.75
$\text{NH}_3 \dots$	2.5	2.5	2.7
$\text{HNO}_3 \dots$	0.4

und 1 Liter Wasser hat folgende Mengen P_2O_5 , als Gramm, gelöst:

	0.075	0.023	0.071
--	-------	-------	-------

Hieraus ist ersichtlich, dass die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser eine beträchtliche ist, das Lösen geht aber sehr langsam von Statten, und es ist unverkennbar, dass die wirklichen Gleichgewichte nicht erreicht sind.

Der erste Auszug hielt sich beim Versetzen sowohl mit Salpetersäure als mit einer wässrigen Ammoniumnitratlösung klar; wurden die Flüssigkeiten gemischt oder wurde mit einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung versetzt, fällte sich etwas Ammoniumphosphomolybdät. Die Löslichkeit der Verbindung in salpetersaurer Ammoniumnitratlösung ist somit geringer als die im Wasser.

Die Lösung 1 wurde mit Natron unter Verwendung verschiedener Indikatoren titriert.

Auf 1 Mol H_3PO_4 wurden, Methylorange gegenüber, 4.7 Mole NaOH verbraucht
 — 1 — — — , Rosolsäure — , 23.1 — — —
 — 1 — — — , Phenolphthaleïn — , 25.5 — — —

Die Sättigungspunkte entsprechen hiernach einigermassen der Bildung:

1ster Fall: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 6.15 \text{NaH}_3(\text{MoO}_4)_2$, das 5.0 Mole NaOH erfordern würde
 2ter u. 3ter F.: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12.3 \text{Na}_2\text{MoO}_4$, — 24.5 — — —

Dass das Auflösen des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser äusserst langsam von Statten geht, zeigen auch die folgenden Versuche:

Beim Auswaschen eines Molybdänniederschlags mit Wasser (10° warm) lösten sich 0.000003 Mole H_3PO_4 pro Liter, bei Stehen eines Niederschlags bei 15° während 48 Stunden waren 0.000004 Mole gelöst, bei 35° während derselben Zeit wurden 0.00018 Mole gefunden, somit Werte, die weit geringer sind als die nach längerem Stehen erreichten.

2. Die Fällungsbedingungen.

Aus praktischen Gründen habe ich eine konzentriertere Molybdänlösung als die übliche verwendet (III, C, Seite 18), von welcher etwa 61 Cm.³ zur Fällung von 0.2 g. P_2O_5 genügen sollen (aus dem Verhältnis 1 P \approx 12 Mo berechnet). Die grosse Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen erschwert die Verfolgung des Reaktionsverlaufs; deshalb habe ich auf eine mathematische Lösung der Frage verzichtet.

In Anschluss an die Löslichkeitsversuche habe ich einige Fällungsversuche mit der etwa zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure notwendigen Menge Molybdänlösung ausgeführt, die aber wegen der Gegenwart von Salpetersäure und Ammoniumnitrat mit den Löslichkeitsversuchen nicht übereinstimmen können.

Es wurden Phosphorsalzlösungen mit geringen Überschüssen der Molybdänlösung bei 35° drei Tage lang hingestellt und jeden Tag einige Male geschüttelt; die Flüssigkeiten wurden abgekühlt und filtriert, wonach die Phosphorsäure- und

Molybdänsäuremengen in den Filtraten nach Verdampfen und Erhitzen bis zur Verflüchtigung des Ammoniumnitrats ermittelt wurden.

Als Mole pro Liter waren gelöst:

MoO ₃	H ₃ PO ₄	Mo : P	Cm. ³ Molybdänlösung auf 50 Cm. ³ Phosphorsalzlösung
0·04735	0	∞	75
0·02492	0	∞	69
0·00942	0·00012	78·5	65
0·00751	0·00022	34·1	62·5

Nach diesen Versuchen kann man nach längerem Zeitverlauf bei höherer Temperatur eine vollständige Fällung erreichen, wenn im Liter 0·025 Mole MoO₃ überschüssig sind.

Zur Erläuterung des Einflusses einer Ammoniumnitratzugabe auf die Fällung habe ich zwei Versuche in der Weise angestellt, dass 50 Cm.³ der Phosphorsalzlösung (bei Versuch II 15 g. NH₄NO₃ enthaltend) mit 50 Cm.³ der Molybdänlösung 24 Stunden lang bei 18° hingestellt wurden, wonach der Niederschlag abfiltriert wurde und dem Filtrat noch 10 Cm.³ Molybdänlösung hinzugesetzt; nach nochmals 24 Stunden wurde in derselben Weise verfahren.

Auf 1 Mol H₃PO₄ berechnet, waren die zugesetzten Stoffmengen auf den drei Stadien:

MoO ₃	HNO ₃	Liter	I		II	
			NH ₄ NO ₃	Ausgefällte Phosphorsäure	NH ₄ NO ₃	Ausgefällte Phosphorsäure
9·6	52	35	28	0·8104	93	0·8207
11·5	63	38	33	0·1225	98	0·1345
13·4	73	42	39	0·0677	104	0·0457
				1·0006		1·0009

Dieses bestätigt nicht die Angabe P. WAGNER'S¹³⁴), dass bei Gegenwart von 15% Ammoniumnitrat etwa die Hälfte der sonst notwendigen Menge Molybdänlösung zur Ausfällung genüge; denn erst mit einem Überschuss von ca. 0·033 Molen MoO₃ pro Liter ist die Fällung vollendet.

Dass dagegen Ammoniumnitrat eine Beschleunigung des Fällungsvorgangs bewirkt, geht aus den folgenden Versuchen hervor, wie es auch von vorn herein zu erwarten war.

Die mit Molybdänlösung (70 oder 100 Cm.³) gemischten Phosphorsalzlösungen (50 Cm.³), eventuell mit Zusatz von Ammoniumnitrat (15 g.) und Wasser (30 Cm.³), wurden ruhig bei Seite gestellt, die Niederschläge nach verschiedenen Zeiträumen

abfiltriert und deren Phosphorsäuregehalt ermittelt, während die Filtrate zu weiterer Ausscheidung hingestellt wurden.

Die Konzentrationen der zugesetzten Stoffe waren:

	1	2	3	4
Temperatur .	20°		12°	
MoO ₃	13.4		19.2	
HNO ₃	73		105	
NH ₄ NO ₃ . . .	39	104	56	121
Liter	52		52	

Die gefällten Phosphorsäuremengen waren nach:

Stunden	1	2	Stunden	3	4
1	0.8623	0.9487	1	0.9872	0.9985
4.5	0.0570	0.0152	2.5	0.0064	0.0015
20	0.0619	0.0309	24	0.0074	0.0010
91	0.0083	0.0054
	0.9895	1.0002		1.0010	1.0010

Besonders bei den zwei Versuchen mit geringem Molybdänüberschuss tritt die Beeinflussung durch die Gegenwart des Ammoniumnitrats hervor. Die Fällung war beim ersten Versuch nach 91 Stunden nicht beendet, während sie in einem der obenstehenden Versuche bei 35° unter etwa denselben Fällungsbedingungen nach 72 Stunden vollständig war. (Seite 56, 1ste Reihe, 2ter Versuch.)

Bei Analysen praktischer Art gilt es, die möglichst kurze Zeit und den möglichst kleinen Überschuss von Molybdänlösung zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure zu verwenden, wobei auch das Mitausfällen nachteiliger Stoffe möglichst zu vermeiden ist.

Weil eine Temperatursteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit sehr beschleunigt, lässt sich die quantitative Fällung der Phosphorsäure bei Siedehitze mit einem geringen Molybdänüberschuss in kurzer Zeit bewerkstelligen; hierbei fällt sich jedoch bei Gegenwart von Kieselsäure diese aus, während Salzsäure eine Chlorentwicklung veranlasst. Fällung bei Zimmertemperatur mit darauffolgendem Stehen über Nacht oder kaltem Ausrühren fordert grössere Molybdänmengen, wobei es auch nicht möglich ist, die Bedingungen genau zu präzisieren, wenn nicht Thermostaten benutzt werden. Deswegen habe ich nach der Fällung eine Erwärmung in einem auf 50° erwärmten Wasserbad während 10 Minuten unter wiederholtem Umschütteln verwendet und die bei Gegenwart verschiedener Stoffe notwendigen Mengen der Molybdänlösung festgestellt. Die Abkühlung wurde durch viertelstündiges Nieder-

senken in kaltes Wasser bewerkstelligt, aber auch bei längerem Stehen in der Luft wird dasselbe Resultat erreicht.

Wenn die Molybdänfällung in dieser Weise ausgeführt wird, ergibt sich, dass bei reinen Phosphorsalzlösungen ein Überschuss von 0.06 Molen MoO_3 pro Liter Gesamtflüssigkeit zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure genügt, während bei Gegenwart grösserer Mengen verschiedener Säuren eine Steigerung des Molybdänüberschusses erforderlich ist; ich habe ihn bis auf 0.14 Mole gesteigert.

Weil ich besonders die Verhältnisse bei den Düngereanalysen ins Auge gefasst habe, sind keine Versuche mit überaus grossen Mengen der verschiedenen Stoffe angestellt; in solchen Fällen, z. B. bei Bodenanalysen, ist vielleicht doppelte Molybdänfällung oder Zitratfällung der ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlags erforderlich.

Die Stoffe, die ich als „Verunreinigungen“ der Phosphorsalzlösung eingeführt habe, waren die folgenden:

Salpetersäure	Kalziumchlorid
Salzsäure	Kaliumaluminiumsulfat
Schwefelsäure	Ferrichlorid
Ammoniumsulfat	Natriumsilikat
Zitronensäure	Arsensäure.

Unter der Voraussetzung, dass sich auf 1 H_3PO_4 12 MoO_3 fällen, entsprechen die in der folgenden Versuchsreihe angeführten Molybdänsäuremengen einem Überschuss an MoO_3 von 0.06 bzw. 0.14 Molen pro Liter. Weiter bedeuten

- v. vollständige Fällung der Phosphorsäure und
- u. unvollständige — — —

und bei den mit x bezeichneten Versuchen ist die Phosphorsäuremenge der Molybdänniederschläge als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt, wodurch Zahlen von 0.9991 bis 1.0007 gefunden sind, somit Werte, die innerhalb der gestatteten Genauigkeitsgrenzen liegen.

Die Ergebnisse waren als Mole auf 1 Mol H_3PO_4 :

Zugesetzte Molybdänsäure	14.4	19.2
Freie HNO_3 , von der Molybdänlösung herr.	78	105
Gesamtvolum, Liter	44	52

Bei Zusatz von:

HNO_3	{	12.5	v.
		25	u.
		50	u. v.
HCl	{	5	v.
		10	u.
		20	u. v.

HCl	20·2, HNO ₃ 5·3 (Königswasser)	v.	
H ₂ SO ₄	{ 3·2	v.	
	{ 6·4	u.	v.
	{ 12·8	u.	v.
	{ 25·7	u.	v.
	{ 31·1	u.	u.
(NH ₄) ₂ SO ₄	{ 39	v.x	
	{ 64	v.x	Bei 37° während 24 Stunden.
Zitronensäure	{ 1·66	u.	v.x
	{ 3·32	v.	
Ca Cl ₂	3·7, HNO ₃ 3·2	v.x	
Alaun	1·47, HNO ₃ 6·4	v.x	
Fe Cl ₃	1·38, HNO ₃ 6·4	v.	v.x { Im Mg ₂ P ₂ O ₇ waren 0·0002 g. Fe ₂ O ₃ , oder 1/1600 des Gew.
Si O ₂	{ 0·57	v.x	{ Kalte Molybdänfällung, Stehen über Nacht.
	{ 0·57	v.x	
	{ 1·00	v.x	
Si O ₂	0·62, Fe Cl ₃ 1·38, Zitronensäure 1·66	v.x	
Ca Cl ₂	0·98, Si O ₂ 0·62, Fe Cl ₃ 1·38, Zitronensäure 1·66	v.x	

Hieraus ergibt sich, dass bei Fällung mit dem geringen Überschuss an Molybdänlösung nur kleine Mengen von freien Säuren gegenwärtig sein dürfen. Beim grossen Molybdänüberschuss können die Mengen der freien Säuren bedeutend erhöht werden, ohne nachteilig zu wirken; ferner zeigt es sich, dass weder Kieselsäure noch Eisen, Aluminium oder Kalzium in die Niederschläge in solchen Mengen eintreten, dass die Ergebnisse hierdurch zu ungenau werden.

Die Arsensäure wird unter diesen Verhältnissen nur höchst unvollständig gefällt; in einem Versuch mit der grossen Molybdänmenge wurde nur $\frac{1}{31}$ der zugesetzten Arsensäuremenge gefunden, und erst bei stärkerem Erhitzen fällte sich der grösste Teil des Ammoniumarsenomolybdats aus. Die Arsensäure tritt jedoch in beträchtlicheren Mengen, obwohl lange nicht quantitativ, in den Phosphormolybdänniederschlag ein. Drei Versuche, die auf 1 Mol H₃PO₄ die folgenden Molenzahlen von Arsensäure enthielten, und die mit der geringen Molybdänmenge gefällt wurden, gaben:

Arsensäure	
Zugesetzt	Gefunden
0·0033	0·0013
0·0066	0·0029
0·0143	0·0040

Im Allgemeinen berechnen sich die bei neutralen und sauren Phosphatlösungen zu verwendenden Cm.³ der Molybdänlösung aus folgenden Formeln:

$$x_1 = 0.12a + 345p \qquad x_2 = 0.34a + 412p$$

x = Cm.³ der Molybdänlösung

a = Cm.³ der Phosphatlösung

p = g. P₂O₅

Ein wesentlich grösserer Überschuss an Molybdänlösung ist nur ausnahmsweise nachteilig, stets aber unnötig und kostspielig.

3. Das Auswaschen.

Zum Auswaschen des Molybdänniederschlags habe ich das Dekantierverfahren mittels einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung (1% HNO₃, 5% NH₄NO₃) verwendet, weil nach den Seite 55 angestellten Versuchen die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats in dieser Flüssigkeit geringer ist, als die in Wasser, verdünnter Salpetersäure oder neutraler Ammoniumnitratlösung; man kann jedoch auch kaltes Wasser benutzen (Seite 55; die Löslichkeit in einem Liter Wasser entspricht nur 0.0002 g. P₂O₅), in diesem Falle ist aber der Niederschlag bisweilen zum Durchgehen durch den Filter geneigt. Bei Gegenwart von Metallverbindungen ist wahrscheinlich auch eine saure Waschflüssigkeit zu bevorzugen.

Nach zehnmalem Dekantieren mit je 20—25 Cm.³ der Lösung sind die gelösten Stoffe praktisch entfernt.

4. Wägung des Molybdänniederschlags.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure aus dem Gewicht des Ammoniumphosphomolybdats habe ich viele Versuche angestellt, sowohl nach dem Verfahren R. FINKENERS als nach dem C. MEINEKE'schen (siehe A, 2, Seite 52). Beide Methoden sind zur Ermittlung kleiner Phosphorsäuremengen brauchbar; überwiegend habe ich mich der Methode R. FINKENERS, die sich besonders für sehr kleine Phosphorsäuremengen eignet, bedient (IV, B, 1, Seite 26), wobei ich folgendermassen verfahren bin.

Die Phosphorsäurelösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit ungefähr einem Drittel ihres Volums Molybdänlösung versetzt, dann und wann geschüttelt und am nächsten Tage durch einen kleinen Filter filtriert. Der gründlich gewaschene Niederschlag wird in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Flüssigkeit durch denselben Filter in einen tarierten Porzellantiegel filtriert, wonach der Filter mit Wasser ausgewaschen wird. Der Tiegel mit Inhalt wird auf einem Argandbrenner erwärmt (ohne in Kochen zu geraten), bis die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, worauf das Erwärmen nach Ansäuern mit Salpetersäure bis zu Trocknis fortgesetzt wird. Das Feuer wird nunmehr ein wenig verstärkt, und man fährt mit dem Erhitzen fort, bis das Ammoniumnitrat abgeraucht ist. Der gelbe Rückstand, der die

Phosphorsäure als Orthophosphorsäure enthält, ist sehr hygroskopisch und enthält ungefähr 3.75% P_2O_5 .

Nach dem Verfahren C. MEINEKES, das bei grösseren Phosphorsäuremengen zeitersparender ist, gehe ich folgendermassen vor:

Der auf dem Filter gesammelte, sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wird nebst dem Filter über dem Argandbrenner getrocknet, wonach die Temperatur langsam gesteigert wird, bis die Filterkohlen verbrannt sind, und der Niederschlag vollständig schwarz geworden ist. Bei lange dauerndem Erhitzen wird der Rückstand unter einer kleinen Gewichtsvermehrung wieder hell; die Reduktion der Molybdänsäure, die die Schwärzung verursacht, ist aber gering, denn die Gewichtsvermehrung ist überhaupt nur bei grösseren Gewichtsmengen merkbar. Die Trennung des Niederschlags vom Filter sowie auch die von mehreren Seiten empfohlenen Vorsichtsmassregeln während des Erhitzens sind völlig überflüssig; man erhält immer bei Parallelversuchen übereinstimmende Resultate. Im Rückstand, der nicht besonders hygroskopisch ist, ist die Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure gegenwärtig.

Mittels dieser Methode habe ich versucht, ein Verfahren für eine genaue gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure auszuarbeiten; denn man konnte ja eine Steigerung der Genauigkeit erwarten, weil die Wägefehler wegen der zur Wägung kommenden, relativ grossen Gewichtsmengen so verschwindend werden.

Es hat sich jedoch ergeben, dass dieses Verfahren nicht so zuverlässig ist, als die auf der Wägung als $Mg_2P_2O_7$ gegründete Methode, weshalb eine Genauigkeit 1:1000 nicht sicher zu erreichen ist; die Ursachen sind die folgenden:

1. Die Verbindung hat keine konstante Zusammensetzung,
2. Die Verunreinigungen der käuflichen Molybdänpräparate beeinflussen die Ergebnisse.

Das Verhältnis P:Mo, das von vielen Chemikern als genau 1:12 angegeben wird, ist nicht konstant, es ist vom Molybdänüberschuss und Volum, von den Konzentrationen der Salpetersäure und des Ammoniumnitrats, sowie von Temperatur und Zeit des Stehens abhängig, wie auch die Gegenwart fremder Stoffe eine Verschiebung des Verhältnisses hervorbringt.

Angestellte Versuche mit Variation der verschiedenen Faktoren.

Ich habe mehrere Versuchsreihen mit variierenden Mengen von sowohl Phosphorsalzlösungen als Monokalium-, Monokalzium- und Trisilberphosphatlösungen angestellt, und immer habe ich bei Innehalten genau derselben Fällungsbedingungen ein gleichmässiges Anwachsen im Verhältnis P:Mo bei steigenden Phosphorsäuremengen konstatieren können. Die Variationen sind bei kalt gefällten Niederschlägen

nicht gross, aber doch zu beträchtlich, als dass man sie bei genaueren Untersuchungen vernachlässigen könnte.

Auf eine detaillierte Angabe der Ergebnisse will ich verzichten; nur soll angeführt werden, dass Versuchsreihen, bei welchen nur die Phosphorsäuremengen variiert wurden, nach 24-stündigem Stehen Gewichtsmengen gaben, die den folgenden mathematischen Formeln entsprechen:

$$\text{Bei } 12^\circ \quad y = \frac{100 x}{3.9262 + 0.532 x}; \text{ Mittelfehler jeder Bestimmung } \pm 0.0009$$

$$\text{Bei } 20^\circ \quad y = \frac{100 x}{3.8974 + 0.650 x}; \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \pm 0.0052$$

x bezeichnet die Gewichtsmengen des verwendeten P_2O_5
y — — — — — der Niederschläge.

Die erste Formel ist aus einer Reihe mit 6 Versuchen, die zweite aus mehreren Reihen mit 19 Versuchen berechnet.

Wenn in einem Diagramm die zugesetzten Phosphorsäuremengen auf der Ordinatenaxe und die Molenprocente Phosphorsäureanhydrid der Niederschläge auf der Abscissenaxe eingetragen werden, erhält man eine lineare Kurve.

Hieraus folgen bei den beiden genannten Temperaturen die nachstehenden Schwankungen im Verhältnis P : Mo:

Mole H_3PO_4 im Liter	0.0008	0.0160
12°	1 : 12.060	1 : 11.922
20°	1 : 12.149	1 : 11.981

Dieses Verhalten deutet nicht auf eine chemische Verbindung im gewöhnlichen Sinne, und die Annahme einer Ausfällung verschiedener konstanten Verbindungen in wechselnden Verhältnissen sowie auch der Bildung fester Lösungen erscheint mir nicht so wahrscheinlich, als die, dass man — wie oft bei schwerlöslichen Verbindungen von Stoffen nicht ausgeprägter Natur — mit einem beweglichen Gleichgewicht zu tun hat.

Bei weiterer Temperaturerhöhung verschiebt sich bei Überschuss von Molybdänsäure das Verhältnis P : Mo noch mehr.

Bei einer Steigerung des Volums ändert sich das Verhältnis P : Mo ein wenig; so wurden in einer Reihe mit 4 Versuchen, wo auf 1 Mol Phosphorsäure das Volum von 66 bis 134 Liter variierte, Verhältnisse gefunden, die sich gleichmässig von 1 : 11.947 bis 1 : 11.957 verschoben.

Steigert man die Salpetersäurekonzentration, findet eine Abnahme der Molybdänsäuremenge des Niederschlags statt; so wurden in 4 Versuchen, bei denen der Salpetersäuregehalt von 280 bis 349 variierte, Verhältnisse gefunden, die von 1 : 11.976 bis 1 : 11.839 gleichförmig anwuchsen.

Variationen der Ammoniumnitratkonzentration beeinflussen auch die Zusammensetzung des Molybdänniederschlags; bei Steigern der Molenkonzentration des Ammoniumnitrats von 62 bis 102 wurde das Verhältnis von 1:11·937 in 1:11·965 geändert.

Der Einfluss des Stehens auf die Ergebnisse, auf welchen A. VILLIERS und FR. BORG¹⁷¹⁾ die Aufmerksamkeit gelenkt haben, geht aus einigen Versuchen hervor, wo die Zeit des Stehens 4, 24 und 72 Stunden betrug, und die Verhältnisse bzw. 1:11·911, 1:11·944 und 1:11·966 gefunden wurden.

Alle diese Versuche haben somit gezeigt, dass das Verhältnis P:Mo im Molybdänniederschlag so beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist, dass es bei einigermaßen genauen Bestimmungen nicht zulässig ist, stets das konstante Verhältnis 1:12 zu benutzen. Strebt man nur eine Genauigkeit von höchstens 1:100 an, ist das Verfahren verwendbar; sonst muss man immer dieselben Fällungsbedingungen peinlichst innehalten und auf empirischem Wege die Phosphorsäuremenge bestimmen. Derartige Tabellen habe ich ausgearbeitet, deren Veröffentlichung ich jedoch unterlassen will, weil das Verhältnis nicht allein von den obengenannten Faktoren beeinflusst wird, sondern auch von der Gegenwart fremder Stoffe, was ich für Ferri-chlorid, Salzsäure und Zitronensäure konstatiert habe, und wahrscheinlich ferner von der Zusatzgeschwindigkeit der Molybdänlösung und der Häufigkeit des Schüttelns während des Stehens. Die wesentlichste Ursache meiner Abstandnahme von diesem Verfahren ist jedoch die, dass Molybdänlösungen, die mittels verschiedener käuflichen Molybdänpräparate dargestellt sind, ungleiche Ergebnisse geben können. So habe ich bei völlig gleichartigen Fällungsbedingungen mit 4 mittels Molybdänpräparate verschiedener Reinheit bereiteten Molybdänlösungen die folgenden Verhältnisse gefunden:

1:11·961, 1:11·976, 1:11·982 und 1:12·046.

Die nachgewiesene Abhängigkeit der Zusammensetzung des Molybdänniederschlags von den Fällungsbedingungen beschränkt die allgemeine Verwendbarkeit der Methode in hohem Masse und macht auch die Ausführung recht beschwerlich; besonders aber weil die zuletzt besprochene Fehlerquelle sich augenblicklich nicht beseitigen lässt, wage ich nicht, diese Methode zu empfehlen, wenn eine Genauigkeit von 1:1000 angestrebt wird. Viel einfacher liegt die Sache bei der Molybdän-Magnesiummethode, bei welcher man mit einer Verbindung konstanter Zusammensetzung rechnen darf und deshalb die Verwendbarkeit irgend einer Molybdänlösung leicht feststellen kann. Wenn man kein Phosphat von bekanntem Phosphorsäuregehalt besitzt, sind beispielweise zwei gleich grosse Mengen einer Alkaliphosphat-lösung abzumessen und in der einen eine direkte Magnesiumfällung, in der anderen eine solche nach Fällung mit der Molybdänlösung, auszuführen; die Ergebnisse müssen dann mit einer Genauigkeit von mindestens 1:500 unter sich stimmen. Liegt eine unreine Molybdänlösung vor, gibt die mittels dieser ausgeführte Bestimmung einen Mehrbefund von mehreren Milligrammen.

Weil aber das Verhältnis P:Mo bei den mitgeteilten Versuchen nur zwischen 1:11·84 und 1:12·15 schwankt, ist das Verfahren bei Bestimmung kleiner Mengen Phosphors oder Phosphorsäure, voraussichtlich bei Eisen-, Boden- und Wasseranalysen, brauchbar, somit in Fällen, wo die Ergebnisse mit zwei- oder kleineren dreistelligen Zahlen angegeben werden.

Alle die Titrationsmethoden, die auf einem konstanten Verhältnis P:Mo fussen, sind mit demselben Fehler wie die Gewichtsmethoden behaftet. Die Azidimetrie des Molybdänniederschlags habe ich schon oben (S. 55) kurz besprochen; ausserdem habe ich die Bestimmung des Ammoniaks im Niederschlag nach Destillation mit Natron versucht, wobei sich indessen eine noch weit grössere Variation im Verhältnis P:N als im Verhältnis P:Mo ergab. Ob mit Wasser oder mit sauren Flüssigkeiten gewaschen wird, ist hier gar nicht belanglos; denn im ersten Falle habe ich im Verhältnis N:P Werte von 2·86 bis 2·93, im zweiten solche von 2·13 bis 2·36 gefunden.

Beim Erhitzen verliert der Niederschlag kein Ammoniak, so lange er die gelbe Farbe zeigt, die schwarze Verbindung ist dagegen ammoniakfrei.

Wenn F. HUNDESHAGEN^{127c)} angegeben hat, dass er bei der Destillationsmethode keine befriedigende Ammoniakbestimmung erreichen konnte, möchte dieses dadurch verursacht sein, dass er von der Auffassung ausgegangen ist, das Verhältnis N:P sei konstant 3. Wenn er ferner dem gelben Niederschlag eine konstante Zusammensetzung beigelegt hat, wird dieses durch seine eigenen Zahlen widerlegt; denn die von ihm gefundenen P_2O_5 -Mengen in den getrockneten Niederschlägen variieren von 3·72 bis 3·77%, somit unter sich 1·3%. Eine Schwankung im P_2O_5 -Gehalt des Molybdänniederschlags hat schon R. FINKENER¹⁷⁵⁾ wahrgenommen, legt ihr aber keine praktische Bedeutung bei.

VI.

Die Zitratfällungsmethode.

A. Historischer Überblick.

Diese Methode hat sich in den Handelslaboratorien sehr eingebürgert, besonders weil sie zeitersparender als das Molybdän-Magnesiumverfahren ist. Indessen fällt H. LASNE²²⁰⁾ immer unter Zusatz von 10 g. Zitronensäure auf 150 Cm.³ Fällungsflüssigkeit, weil das schnelle Fällern fast immer zu hohe Resultate liefert, in Folge einer teilweisen Bildung von Trimagnesiumphosphat, welches sich bei Gegenwart von Ammoniumzitrat schneller in Magnesiumammoniumphosphat umwandelt, und

A. CAMERON²²¹) versetzt die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlags mit 0.1 g. Zitronensäure, weil die Molybdänmethode zu hohe, die Zitratmethode dagegen zu niedrige Resultate gibt.

Die Genauigkeit der Zitratmethode ist oft in Zweifel gezogen worden, und zwar teils wegen der Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in ammoniakalischer Ammoniumzitratlösung, teils wegen des Mitausfällens anderer Stoffe (besonders SiO_2 , Ca, Fe, Al).

R. FRESENIUS⁸³) rät von ihrem Gebrauch ab, besonders wenn andere Stoffe im Filtrat bestimmt werden sollen, BRUNNER²²²) legt ihr keine wissenschaftliche Genauigkeit bei, und auf der Versammlung der Chemiker an deutschen Düngfabriken und der Handelschemiker zu Hannover, ^{24/11} 1889³²) sowie auch auf der Versammlung der Vorstände und Beamten österr. landwirtsch. Versuchsstat. in Wien ^{30/8} 1890²²³) wurde beschlossen, die Zitratmethode zu gestatten, die Molybdänmethode jedoch in Streitfällen zu verwenden.

Die Angaben über die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats sind recht widersprechend. So findet A. A. BLAIR²²⁴), dass 6 bis 8 g. Zitronensäure 0.0015 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in Lösung halten, L. DE KONINGH²²⁵) gibt an, dass 0.0018 g. P_2O_5 in Lösung bleiben, und er führt weiter an, dass SMETHAM auf 5 g. Zitronensäure 0.0075 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden hat; ausserdem hat A. RINDELL²²⁶) gefunden, dass die Löslichkeit in der mit einem halben Teil Wasser verdünnten MÄRCKERschen Zitratlösung 0.109 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pro Liter entspricht, während G. VILLE²²⁷) angibt, dass besonders auch Kalziumzitrat das Magnesiumammoniumphosphat löst. Weil die Fällung immer in ammoniakalischer Lösung bewerkstelligt wird, berührt die Angabe A. BOLIS'²²⁸) über die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in konzentrierter, neutraler Ammoniumzitratlösung diese Frage kaum.

Um das Lösen des Magnesiumammoniumphosphats zu vermeiden, versetzen BRASSIER²²⁹), A. A. BLAIR²²⁴), C. GLASER²³⁰), J. LAUBHEIMER²³¹) und A. CAMERON²²¹) nur mit der zur Lösung der mittels Ammoniaks gefällten Phosphate notwendigen Menge Zitronensäure, während L. v. SZELL^{102a}) einen kleinen Überschuss von Ammoniumzitrat benutzt, und auch O. REITMAIR²³²) behauptet, dass ein Überschuss von Zitrat notwendig ist.

Die am häufigsten benutzten Zitratlösungen sind:

M. MÄRCKER^{33b}): 550 g. Zitronensäure werden mit 2000 g. Ammoniakflüssigkeit, spez. Gew. 0.91, und der erforderlichen Wassermenge auf 5 Liter gebracht.

A. PETERMANN^{33e}): Eine neutrale Lösung von Ammoniumzitrat, spez. Gew. 1.09, wird pro Liter mit 50 Cm.³ Ammoniakflüssigkeit, spez. Gew. 0.91, versetzt.

L. v. SZELL¹⁰²): 300 g. Zitronensäure werden unter Zusatz von 1 Liter Ammoniakflüssigkeit, spez. Gew. 0.91, bis auf 3 Liter gelöst.

Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats lässt sich auch durch einen grossen Überschuss von Magnesiumsalz erniedrigen; O. REITMAIR²³²) gibt jedoch an, dass die Fällung immer unvollständig ist, dagegen teilen DEROIDE²³³),

G. VILLE²²⁷) und F. GLASER²³⁴) mit, dass die Fällung in diesem Falle vollständig wird; O. REITMAIR²³²), der das doppelte der bisher normierten Magnesiummenge verwendet, führt an, dass der Überschuss sich nach der Menge des verwendeten Ammoniumzitrats und der sonst vorhandenen, Doppelsalze bildenden, Säuren zu richten hat, A. PETERMANN²³⁵) gibt 60 Cm.³ Magnesiumlösung an, und A. GRUPE und B. TOLLENS²³⁶) benutzen das Dreifache der berechneten Menge.

Wenn man die Phosphorsäuremenge des Magnesiumniederschlags mittels der Urantitration ermittelt, wie A. HERZFELD und G. FEUERLEIN²³⁷), G. WILLE²²⁷), H. ALBERT und L. SIEGFRIED²³⁸), R. WAGNER²³⁹), MALOT²⁸) und M. A. v. REIS²⁴) vorgeschlagen haben, ist die Zusammensetzung des Niederschlags ohne Belang, sowie auch wenn man den Niederschlag löst und wieder fällt, was von A. A. BLAIR^{224a}), A. HERZFELD und G. FEUERLEIN²³⁷), A. CAMERON²²¹), C. GLASER²³⁰) und A. GRUPE und B. TOLLENS²³⁶), eventuell unter Zusatz von ein wenig Zitronensäure, empfohlen wird.

Um das Mitausfällen von Kalzium zu vermeiden, wird nach E. AUBIN²⁴⁰), N. v. LORENZ²⁴¹), A. CAMERON²²¹) und O. REITMAIR²³²) zuerst aus essigsaurer Lösung mit Ammoniumoxalat gefällt oder mit Schwefelsäure abgeraucht; Kalzium soll nach O. REITMAIR²⁴²) zum Mitausfällen geneigter sein als Eisen und Aluminium.

Die Methode wird oft als eine Kompensationsmethode bezeichnet, weil die unvollständige Fällung der Phosphorsäure durch das Mitausfällen von etwas Kalzium ausgeglichen werden soll, z. B. von N. v. LORENZ²⁴¹), O. REITMAIR²⁴²) und S. W. JOHNSON¹³⁹). A. KÖNIG²⁴³) findet ca. 0.4% weniger nach der Zitratmethode als nach dem Molybdänverfahren, wogegen BRUNNER²²²), A. HERZFELD und G. FEUERLEIN²³⁷) sowie auch N. v. LORENZ^{241a}) nach der Zitratmethode zu viel finden.

Die Gegenwart von Kieselsäure in der zu fällenden Flüssigkeit wird fast immer als sehr lästig angesehen, und deshalb wird entweder Aufschliessen mit Schwefelsäure oder, bei Verwendung von Salzsäure, Abdampfen angeraten; M. WEIBULL²⁴⁴) verhindert jedoch ihr Mitausfällen durch Zusatz von Ferri- oder Aluminiumsalzen.

Statt der allgemein verwendeten Chlormagnesiumlösung wird in mehreren Ländern eine Magnesiumzitratlösung (I. S. WELLS²⁴⁵), V. EDWARDS²⁴⁶), DEROIDE²³³) und von C. GLASER²³⁰) eine Magnesiumsulfatlösung benutzt, während H. NEUBAUER²⁴⁷) in Vorschlag gebracht hat, 5 g. Ammoniumsulfat in der zu fällenden Flüssigkeit zu lösen, um den Niederschlag weiss zu erhalten.

O. REITMAIR²⁴²) rät an, die Fällung in ammoniakalischer Lösung auszuführen; BRUNNER²²²), I. H. VOGEL²⁴⁸), FR. SEYFERT²⁴⁹), C. MÜLLER²⁵⁰) und M. A. v. REIS^{24b}) fällen in schwach ammoniakalischer Lösung und versetzen nachher mit Ammoniak; letztere Ammoniakzugabe ist nach A. KÖNIG^{243a}) unnötig.

Die Zeit des Stehens, bevor man die Abfiltrierung des Magnesiumniederschlags bewerkstelligt, wird von L. DE KONINGH²²⁵) zu 48 Stunden, von M. MÄRCKER²⁵¹) (bei Ackererden) zu 24—48 Stunden, von A. PETERMANN²³⁵) zu 12—14 Stunden,

von C. GLASER²³⁰) und W. HOFFMEISTER²⁵²) zu 12 Stunden (letzterer empfiehlt oftmaliges Rühren), von L. v. SZELL^{102c}) zu 6—12 Stunden, von BRUNNER^{222a}) zu 6 Stunden, von W. HESS²⁵³) zu 2—3 Stunden, von V. EDWARDS²⁴⁶) zu 2·5 Stunden, von L. v. SZELL^{102c}), I. H. VOGEL²⁴⁸) und C. MÜLLER²⁵⁰), nach Rühren (FR. SEYFERT²⁴⁹) benutzt hierzu eine Federfahne), zu 2 Stunden, von M. A. v. REIS^{24b}), nach 1-minütigem Rühren, zu 10 Minuten bemessen; ferner wird vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33b}) vorgeschrieben, während einer halben Stunde auszurühren und nach einer Stunde zu filtrieren, und nach den Beschlüssen der Versammlung der Vorstände und Beamten österr. landwirthschaftl. Versuchsstat. in Wien^{30/s 1890}²²³) wird eine halbe Stunde ausgeschüttelt.

F. GLASER²³⁴) findet, wie es H. NEUBAUER¹⁰⁰) früher bei den nach WAGNER's Molybdänmethode dargestellten Magnesiumniederschlägen erwiesen hat, auch bei den zitratgefällten einen Verlust an Phosphorsäureanhydrid beim Glühen auf dem Gebläse.

E. G. RUNYAN und H. W. WILEY²⁵⁴) steigern, bei der Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure, deren Gehalt durch Versetzen mit einer bekannten Menge einer Phosphatlösung.

B. Eigene Untersuchungen.

1. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats.

In ähnlicher Weise wie früher (IV, B, 1, Seite 25) wurde auch hier die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in ammoniakalischen Lösungen von Ammoniumzitrat und ausserdem noch mit Zusatz von Chlorammonium und Magnesiumchlorid ermittelt. Die Menge der gelösten Phosphorsäure wurde wie früher nach der Methode R. FINKENERS (V, B, 4, Seite 60) bestimmt, nachdem die Ammoniumsalze verflüchtigt und die Kohlen der Zitronensäure verbrannt waren.

Die Löslichkeit wurde bei Gegenwart von 0·05 Molen $MgCl_2$ pro Liter so verringert, dass eine quantitative Bestimmung sich nicht ausführen liess. Bei den mit x bezeichneten Ergebnissen habe ich entsprechende Versuche mit Zusatz der genannten Menge Magnesiumchlorid unternommen.

Ich gebe hier die Resultate, als Mole pro Liter, wieder:

I		II		III	
Enthalten 1·2 NH_3 und Ammoniumzitrat	Phosphorsäure gelöst	Enthalten 1·2 NH_3 , 0·375 NH_4Cl und Ammoniumzitrat	Phosphorsäure gelöst	Enthalten 0·48 Ammoniumzitrat und NH_3	Phosphorsäure gelöst
0·03	0·00018	0·095x	0·00022	0·3	0·00293
0·06x	0·00031	0·190x	0·00045	0·6	0·00199
0·12x	0·00046			1·2	0·00169
0·24	0·00083			2·4	0·00120
0·48	0·00169				

Die Ergebnisse der Versuchsreihen I und II sind auf Figur 2, die der dritten Reihe auf Figur 3 verzeichnet.

Die Temperatur war nicht konstant; sie betrug jedoch ungefähr 20° .

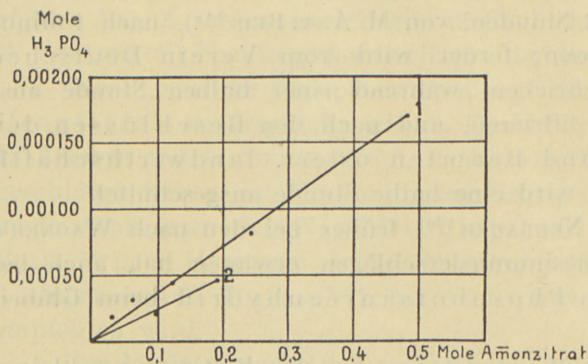


Fig. 2.

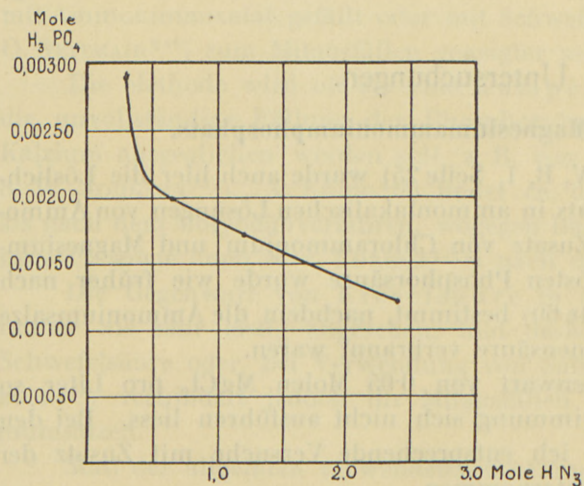


Fig. 3.

Aus der Figur 2 ersieht man, dass die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats der Ammoniumzitratkonzentration nahezu proportional anwächst, während eine Chlorammoniumzugabe, der Vermehrung der NH_4^+ -Ionen wegen, die Löslichkeit erniedrigt.

Figur 3 erweist in ähnlicher Weise wie Figur 1 (Seite 26) eine starke Vergrößerung der Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats bei abnehmendem Ammoniakgehalt, die sich hier noch früher zeigt als dort, weil ja auch die Löslichkeit weit grösser ist; daher sind auch die Grössen der Einheiten der Figur 3 weit kleiner als die der Figur 1.

Der früher erwähnte Versuch A. RINDELL'S (Seite 65) stimmt mit meinen einigermassen entsprechenden ungefähr überein; denn $\frac{2}{3}$ Liter MÄRCKER'S Zitratlösung enthält 0.35 Mole Ammoniumzitrat und 2.9 Mole Ammoniak, und das Ergebnis beträgt 0.001 Mole H_3PO_4 ; es ist demnach sowohl mit der ersten als mit der dritten Reihe meiner Versuche vergleichbar.

Der Befund A. BOLIS' (s. S. 65) gegenüber einer 1.9 molaren, neutralen Ammoniumzitratlösung ist sicherlich viel zu klein (Maximum 0.00045 Mole pro Liter), weil er die Lösungen schon nach 24 Stunden abfiltriert hat. Weiter gibt er die Zahlen auf die verwendete Menge $MgNH_4PO_4$ an, was ja keinen Zweck hat, und hierdurch hat sich R. SORGE²⁵⁵) irre führen lassen, indem er das angegebene Mittel aus 4 unter sich schlecht stimmenden Ergebnissen mit seinen Zahlen verglich.

2. Zitratfällung ohne Zusatz fremder Stoffe.

a. Fällung der Phosphorsäure aus kalter Lösung.

Die angestellten Versuche sind wie früher unter Kenntnis aller Konzentrationsverhältnisse ausgeführt. Es wurde also die Phosphorsalzlösung mit der nach MÄRCKER üblichen Menge Ammoniumzitat versetzt, und nach einer eventuellen Chlorammoniumzugabe wurden Ammoniak und Magnesiumchlorid hinzugesetzt.

Auf einem Mol H_3PO_4 betrug das Gesamtvolum 50 Liter, es waren 9·15 Mole Ammoniumzitat gegenwärtig, die Niederschläge wurden nach 2-stündigem Stehen abfiltriert und die Flüssigkeiten während des Stehens wiederholt geschüttelt.

NH_4Cl	NH_3	0·8 $MgCl_2$	1·6 $MgCl_2$	3·2 $MgCl_2$
0	50	s. Z. 0·9922	s. Z. 1·0047	...
	25	s. Z. 0·9944	s. Z. 1·0003 l. Z. 0·9966x	s. Z. 1·0050
20	25	s. Z. 1·0053 l. Z. 0·9944

Es ergibt sich, dass ein Magnesiumüberschuss an 0·8 Mole pro 50 Liter zu gering ist, um die Fällung vollständig zu machen, und dass ferner die Geschwindigkeit der Magnesiumzugabe von grossem Belang ist, weshalb die Methode keine zuverlässige ist.

In dem mit x bezeichneten Versuch habe ich eine Magnesiumbestimmung im geglühten Niederschlag ausgeführt, die eine vollständige Fällung der Phosphorsäure ergab; es fällt sich somit bei schneller Zugabe der Magnesiumchloridlösung etwas $Mg_3(PO_4)_2$, bei langsamer dagegen etwas $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$.

b. Fällung der Phosphorsäure aus heisser Lösung.

Genau wie oben habe ich eine Versuchsreihe ausgeführt; nur wurden die Lösungen vor dem Magnesiumzusatz bis zu eben eintretendem Blasenwerfen erhitzt, und die Flüssigkeiten standen 4 Stunden unter oftmaligem Umschütteln da. In dieser Weise entsteht der Niederschlag nicht sofort; er kommt erst nach Umschütteln während einiger Zeit zum Vorschein, ist ziemlich grosskristallinisch und heftet an der Gefässwand ziemlich fest, weshalb auf deren Reinigung mit einer Federfahne die Aufmerksamkeit zu lenken ist; beim Glühen auf dem Gebläse vermindert sich das Gewicht nur um wenige Zehntelmilligramme.

So wurden die folgenden Zahlen erzielt:

NH_4Cl	NH_3	0·8 $MgCl_2$	1·6 $MgCl_2$	3·2 $MgCl_2$
0	50	s. Z. 0·9962	...	s. Z. 1·0003
	25	...	l. Z. 0·9991	...
20	50	s. Z. 0·9991
	25	s. Z. 0·9894	s. Z. 0·9991	s. Z. 0·9987 l. Z. 1·0000

In dieser Weise ausgeführt, liefert die Zitratfällungsmethode, wie man sieht, zuverlässige Resultate, wenn der Magnesiumüberschuss zum wenigsten 1·6 Mole pro 50 Liter beträgt; ferner beeinflusst die Geschwindigkeit der Magnesiumzugabe nicht die Ergebnisse.

c. Abschliessende Fällungsversuche.

Nach den obenstehenden Ergebnissen schlage ich folgendes Verfahren vor:

50 Cm.³ der Phosphatlösung werden mit 25 Cm.³ der Ammoniumzitratlösung (III, C, S. 18) und 25 Cm.³ einer 10-prozentigen Ammoniakflüssigkeit versetzt und im bedeckten Gefäss bis zum Blasenwerfen erhitzt, wonach 30 Cm.³ der neutralen Magnesiumlösung eingegossen werden. Die Flüssigkeit wird wiederholt geschüttelt und nach mindestens vierstündigem Stehen filtriert. Die weitere Behandlung ist die übliche.

Mit verschiedenen Mengen Phosphorsäure, übrigens aber unter den oben genannten Fällungsbedingungen, wurde gefunden:

Stehen, Stunden	Phosphorsäure		Magnesiumpyrophosphat Differenz, gramm.
	Zugesetzt	Gefunden. (Die zugesetzte Menge = 1 gerechnet)	
4	1·0	In vier Versuchen 0·9991—0·9997	÷ 0·0003—0·0001
4	0·6	0·9987	÷ 0·00024
4	0·4	0·9965	÷ 0·00046
4	0·2	0·9941	÷ 0·00038
24	0·2	In zwei Versuchen 1·0003 und 0·9987	+ 0·00002 und ÷ 0·00008

Wie ersichtlich, ist die Fällung bei den kleinen Phosphorsäuremengen nach 4-stündigem Stehen kaum beendet, und in diesem Falle ist Stehen über Nacht somit ratsam.

Ferner soll erwähnt werden, dass bei einer Steigerung des Ammoniumzitratgehalts eine entsprechende Vergrösserung des Magnesiumüberschusses notwendig ist; so stellte es sich heraus, dass nach einem Zusatz von 30 Cm.³ Ammoniumzitratlösung (Konz. 11 Mole) und Fällung wie oben mit 30 Cm.³ der neutralen Magnesiumlösung nur 0·9944 der zugesetzten Phosphorsäure gefunden wurden; bei einer Erhöhung der Menge der Magnesiumlösung auf 40 Cm.³ (Magnesiumüberschuss 2·4 Mole) wurden dagegen 1·0007 gefunden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es möglich ist, die Phosphorsäure mittels der Zitratmethode mit einer Genauigkeit von 1:1000 zu bestimmen, wenn die Fällung heiss vorgenommen wird, der Überschuss an Magnesiumchlorid hinreichend gross ist, und das Stehen hinreichend lange dauert.

3. Zitratfällung bei Zusatz fremder Stoffe.

a. Bei Gegenwart von Kalziumchlorid.

Die erste Versuchsreihe wurde mit variierenden Kalziumchloridmengen ausgeführt, die Fällung erfolgte aus heisser Lösung, und die Niederschläge wurden nach vierstündigem Stehen abfiltriert.

Die Konzentrationen waren:

		Mole Ca Cl ₂	Gefundene Phosphorsäure
Ammoniumzitat	9·15 Mole		
Magnesiumchlorid	1·6 —		
Ammoniak	25 —	0·175	0·9991
Chlorammonium	29 —	0·35	0·9997
		0·70	1·0035
Gesamt volum	50 Liter	1·40	Beim Erwärmen trübte sich die Flüssigkeit

Bei dieser Ammoniumzitratkonzentration lässt sich diese Fällungsmethode somit nur bei Gegenwart geringerer Mengen Kalziumverbindungen verwenden.

Ferner wurde eine Reihe mit Zusatz von einer dem Salze Ca H₄(PO₄)₂ ziemlich genau entsprechenden Menge Kalziumchlorid ausgeführt (bei dem ersten Versuch war jedoch nur die Hälfte dieser Menge gegenwärtig), und hier wurden ausserdem die in den Niederschlägen enthaltenen Kalziummengen ermittelt (siehe VIII, A, 3).

Die Ammoniakkonzentration betrug überall 50 Mole, die übrigen Konzentrationen waren auf 1 Mol Phosphorsäure:

	1	2	3	4	5	6
	Heiss gefällt, 24-stündiges Stehen				Kalt gefällt, 3-stünd. Stehen	
					s. Z.	l. Z.
Kalziumchlorid	0·25	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49
Ammoniumzitat	9·15	9·15	11·0	11·0	11·0	11·0
Magnesiumchlorid	1·6	1·6	1·6	2·4	2·4	2·4
Ammoniumchlorid	29	29	29	39	39	39
Volum, Liter	51	51	53	56	56	56

Die Ergebnisse waren:

Die aus dem Gewicht des Niederschlags gefundene H ₃ PO ₄	1·0016	1·0038	1·0013	1·0013	1·0041	1·0072
Die Kalziummengen der Niederschläge	0·0093	0·0311	0·0410	0·0180	0·0143	0·0653
Die wahren Phosphorsäuremengen	1·0003	0·9994	0·9955	0·9988	1·0021	0·9980

Die wahren Phosphorsäuremengen sind unter der Voraussetzung berechnet, dass das Kalzium als Ca₂P₂O₇ in den geglühten Niederschlägen enthalten ist (und

somit wahrscheinlich als CaNH_4PO_4 gefällt ist), indem die Kalziummengen, mit $\frac{\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \div \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ multipliziert, von der gefundenen Phosphorsäure subtrahiert sind.

Nr. 1. Der kleinen Ca-Konzentration wegen enthält der Niederschlag die geringste Menge Kalzium, jedoch ist das Ergebnis ein wenig zu hoch; es wird aber bei Berücksichtigung des Kalziumgehalts verbessert.

Nr. 2. Hier ist mehr als dreimal so viel Kalzium in den Niederschlag eingetreten; das Ergebnis wird aber gut, wenn darauf Bezug genommen wird.

Nr. 3. Der Kalziumgehalt des Niederschlags ist noch grösser; die Fällung ist aber wegen der Vergrößerung der Ammoniumzitratkonzentration unvollständig (vgl. Seite 70).

Nr. 4. Weil hier sowohl die Konzentration des Ammoniumzitrats als die des Magnesiumsalzes vergrößert ist, ist die Fällung vollständig, und ferner ist die Kalziummenge des Niederschlags verringert.

Nr. 5 und 6. Diese Versuche erweisen wieder die Unzuverlässigkeit der kalten Fällung. Beim schnellen Zusatz der Magnesiumlösung tritt nicht sehr viel Kalzium in den Niederschlag ein, er enthält aber etwas Trimagnesiumphosphat, und das Ergebnis wird zu hoch; bei langsamer Zugabe der Magnesiumlösung tritt so viel Kalzium in den Niederschlag ein, dass die Bildung von ein wenig $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ gar nicht zum Vorschein kommt. Dasselbe Verhältnis (höheres Ergebnis bei langsamer als bei schneller Fällung) hat sich bei der Analyse von reinem Monokalziumphosphat (III, A, Seite 16) gezeigt, indem beim schnellen Zusatz 1·0065, beim langsamen aber 1·0095 gefunden wurde.

Die heisse Fällung ist somit auch bei Gegenwart von geringeren Kalziummengen besser als die kalte, jedoch ist die Erreichung einer Genauigkeit von 1 : 1000 nicht sicher, wenn nicht die Kalziummenge des Niederschlags ermittelt wird.

In Bezug auf die heisse Fällung ist noch zu erwähnen, dass sich die Flüssigkeit beim Sieden trübt; weil das Ziel des Erhitzens wesentlich eine Verzögerung der Fällung ist, ist Siedehitze nicht notwendig.

Eine sowohl theoretisch als praktisch beachtenswerte Erscheinung ist die Hinderung oder Verzögerung der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats bei Gegenwart grösserer Mengen Kalzium- (sowie auch Aluminium- und Ferri-) Verbindungen.

Dasselbe Verhalten weinsäurehaltigen Lösungen gegenüber ist schon besprochen (II, D, 2, Seite 14), und auch die Beobachtung G. VILLES (Seite 65) weist nach derselben Richtung hin.

Ich habe nur einige qualitative Versuche angestellt, bei welchen die kalt gemischten Flüssigkeiten nach halbstündigem Umschütteln beurteilt wurden.

Auf 1 Mol Phosphorsäure betrug das Volum...	83 Liter
Die Ammoniakkonz.	77 Mole
Die eventuelle Magnesiumkonz.	4.4 —
— — Chlorammoniumkonz.....	61 —

Ammonium- zitratkonzentr.	2.25 CaCl ₂	4.5 CaCl ₂	9.0 CaCl ₂	18.0 CaCl ₂
6.75	Wurden vor der Magnesiumzugabe getrübt			
13.5	Kristallin. Niederschlag	Schwache Trübung vor der Magnesiumzugabe. Wenige Kristalle	Kein Niederschlag	Schwache Trübung. Wenige Kristalle
27.0	Kristallin. Niederschlag	Kristallin. Niederschlag	Wenige Kristalle	Kein Niederschlag

Dieses Verhalten erklärt sich wahrscheinlich folgendermassen: Kalziumionen (und besonders Aluminium- und Ferriionen) bilden in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumzitat (und -tartrat) Komplexe, wodurch die Konzentrationen der Metallionen in solchem Grade vermindert werden, dass bei hinreichender Ammoniumzitratkonzentration das Löslichkeitsprodukt der Phosphate nicht erreicht wird. Diese Komplexe sind wahrscheinlich zweier Arten, solche, die entstehen, wenn das Verhältnis Zitronensäure: Kalzium 0.75 bis 3 beträgt, und zur weiteren Komplexbildung mit dem Phosphation fähig sind, und solche, die bei verhältnismässig grösseren Zitronensäuremengen entstehen (das Verhältnis Zitronensäure: Kalzium 6 oder darüber) und mit dem Phosphation nicht Komplexe bilden.

Ersterenfalls tritt mutmasslich ein Kalziumatom mit nur einer seiner Valenzen statt des Hydroxylwasserstoffs eines Molekels Zitronensäure ein, und die zweite Valenz ist zur Komplexbildung mit dem Phosphation fähig; im zweiten Falle ist das Kalziumatom mit beiden Valenzen statt des Hydroxylwasserstoffs zweier Molekeln Zitronensäure eingetreten, und die weitere Komplexbildung mit dem Phosphation ist verhindert.

In Betreff der Kieselsäure benutzt M. WEIBULL (Seite 66) eine ähnliche Komplexbildung zur Hinderung der Kieselsäurefällung.

b. Bei Gegenwart von Ferrichlorid und Kaliumaluminiumsulfat.

Die Konzentrationen betragen (siehe die umstehende Tabelle).

Das Eisen in den Niederschlägen ist wahrscheinlich als Ferrioxyd gegenwärtig; denn dieselben sind gelblich gefärbt, und die Bestimmung stimmt unter dieser Voraussetzung besser, als wenn man FePO₄ annimmt. Diese Rechnungsweisen geben nämlich bei Nr. 2 und 3 0.9997 und 1.0013 bzw. 1.0004 und 1.0030.

Wie ersichtlich, ist die heisse Fällung bei grösseren Mengen Ferrichlorid als 0.69 Mole nicht zuverlässig, während die kalte Fällung schon mit dieser Menge zu hohe Zahlen gibt.

Bei Gegenwart grosser Mengen Ferrisalze trifft dieselbe Erscheinung wie bei den Kalziumsalzen ein.

Ammoniumzitat	9.15 Mole
Magnesium	1.6 —
Ammoniumchlorid	29 —

	1	2	3	4	5	6	7
	Heiss gefällt				Kalt gefällt		Heiss gefällt
					s. Z.	l. Z.	
Ferrichlorid	0.69	0.69	1.00	1.38	0.69	0.69	...
Alaun	0.74
Ammoniak	25	50	50	25	25	25	50
Volum, Liter	50	51	51	50	47	47	51
Gefundene Phosphorsäure	1.0007	1.0007	1.0035	1.0056	1.0075	1.0069	1.0013
Fe ₂ O ₃ , kolorimetrisch im Niederschlag	...	0.0007	0.0015

c. Bei Gegenwart von Ammoniumsulfat.

Weil die Niederschläge nie völlig kohlenfrei sind, habe ich die Angabe H. NEUBAUER'S (Seite 66) geprüft, nach welcher man durch Zusatz von 5 g. Ammoniumsulfat rein weisse Glührückstände erreichen kann.

Seine Angabe hat sich bestätigt; die Glührückstände sind merkwürdigerweise schön weiss, und Schwefelsäure enthalten sie nicht, jedoch fallen die Ergebnisse zu hoch aus und zwar in verschiedenem Grade, wie auch die Niederschläge beim Glühen auf dem Gebläse beträchtlich an Gewicht verlieren.

Von den drei angestellten Versuchen wurde bei Nr. 1 in gewöhnlicher Weise gefällt, nur waren 5 g. Ammoniumsulfat in der zu fällenden Phosphorsalzlösung gelöst; bei den beiden anderen wurde mit einer Magnesiumlösung gefällt, die statt Chlorammoniums 5 g. Ammoniumsulfat enthielt. Die Fällung erfolgte in erhitzter Lösung.

Die Konzentrationen waren die gewöhnlichen, nur waren 13 Mole (NH₄)₂SO₄ gegenwärtig.

Die Ergebnisse waren:

	Nach Glühen auf dem	
	Bunsenbrenner	Gebläse
1	1.0097	1.0038
2	1.0103	1.0028
3	1.0060	1.0050

Diese Zahlen erreichen nicht den geforderten Genauigkeitsgrad, und die Zitatfällung ist somit bei Gegenwart grösserer Mengen Sulfate nicht ratsam.

Dieses noch unerklärte Verhalten mag wohl der Schwefelsäure eigentümlich sein; jedenfalls gaben Versuche mit Zusatz von grösseren Mengen Ammoniumnitrat und Ammoniummolybdat richtige Ergebnisse und graue Glührückstände. Dieselbe nachteilige Wirkung der Sulfate ist bei der gewöhnlichen Magnesiumfällung seit lange bekannt, weshalb man die mittels Magnesiumsulfats bereitete Magnesiumlösung aufgegeben hat; hier mag wohl ein analoger Fall vorhanden sein.

d. Bei Gegenwart von Kieselsäure.

Die Zitratfällungsmethode lässt sich bei Gegenwart von Natriumsilikat nicht verwenden, weil sich beim Zusatz von Ammoniak Kieselsäure ausfällt. Sind nur geringe Silikatmengen gegenwärtig (0.034 Mole SiO_2), trübt sich die Flüssigkeit erst beim Erhitzen.

Auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Ferrisalz ist die Fällung aus heisser Lösung nicht verwendbar; denn bei Zusatz von 0.55 Molen FeCl_3 und 0.14 Molen SiO_2 wurden 1.0301 Phosphorsäure gefunden, und mit grösseren Mengen Kieselsäure fällte sich beim Erhitzen etwas davon. Die kalte Fällung gibt auch in solchem Falle zu hohe Resultate; so fand ich 1.0160 Phosphorsäure in einem Versuch, der Nr. 6 an Seite 74 entsprach, nur waren ferner 0.28 Mole SiO_2 gegenwärtig. Weil überhaupt die kalte Zitratfällung unzuverlässige Zahlen gibt, ist somit auch die Methode M. WEIBULL's (s. Seite 66) bei kleineren Silikatmengen nicht empfehlenswert.

e. Bei Gegenwart von Arsensäure.

Bei Fällung einer heissen Lösung mit 1 Mol H_3PO_4 und 0.0033 Molen H_3AsO_4 wurden insgesamt 1.0034 gefunden; somit fällt sich wahrscheinlich bei Verwendung der Zitratmethode die Arsensäure quantitativ. Um die E. D. CAMPBELL'sche Angabe (V, A, 1, Seite 50) zu prüfen, wurden 1 Mol H_3PO_4 und 0.0132 Mole H_3AsO_4 mit Salzsäure und Oxalsäure zu Trocknis abgedampft, wonach die Zitratfällung 1.0094 ergab. Es deutet dieses auf eine Verflüchtigung von etwa $\frac{1}{4}$ der Arsenmenge, und man hat somit bei so grossen Arsensäuremengen mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

f. Zusammenfassung.

Diese Versuche haben erwiesen, dass die Zitratfällungsmethode unsicher ist, wenn Kalziumverbindungen, Sulfate und besonders Arsensäure und Kieselsäure gegenwärtig sind; die heisse Fällung kann man dagegen bei nicht zu grossen Ferri- und Aluminiummengen benutzen, sowie auch bei geringeren Mengen Kalziumsalze unter Verwendung grosser Überschüsse an Ammoniumzitrat und Magnesiumlösung; jedoch ist eine Ermittlung des Kalziumgehalts im Niederschlag ratsam, wodurch aber die Methode unpraktisch wird.

Die Zitratfällungsmethode ist somit bei weitem nicht so allseitig verwendbar wie die Molybdän-Magnesiummethode.

Ich halte auch die Molybdän-Magnesiummethode für zuverlässiger und leichter ausführbar als eine doppelte Zitratfällung oder eine solche mit vorhergehender

Abscheidung der Kieselsäure und des Kalziums und habe deshalb keine Versuche angestellt, um zu entscheiden, inwiefern gefällte Kieselsäure oder gefälltes Kalziumoxalat Phosphorsäure zurückhält.

VII.

Die Hydratation der Pyrophosphorsäure.

A. Historischer Überblick.

Wie bekannt gehen saure Orthophosphate beim Erhitzen in Pyrophosphate über, was man bei den Phosphorsäurebestimmungen zu berücksichtigen hat.

Die Rückwandlung in Orthophosphorsäure beim Stehen verdünnter, wässriger Lösungen von Pyrophosphorsäure erfolgt, wie C. MONTEMARTINI und U. EGIDI²⁵⁶⁾ erwiesen haben, sehr langsam als eine Reaktion erster Ordnung. Beschleunigend wirkt sowohl eine Temperatursteigerung als eine Vermehrung der Wasserstoffionenkonzentration, und BERTHELOT und G. ANDRÉ²⁵⁷⁾ haben hiermit übereinstimmend gefunden, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung in direktem Verhältnis zur Konzentration der Säure wächst.

Bei der Untersuchung von Pyrophosphaten kocht man in der Regel die Lösung mit Säure; jedoch teilt H. ROSE^{65g)} mit, dass selbst nach mehrstündigem Kochen mit Salz- oder Salpetersäure bis zu 1% zu wenig gefunden wird, und nach R. WEBER²⁵⁸⁾ ist Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure am besten. Indessen rät H. ROSE^{65g)} ab, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen zu erhitzen, weil sich in solchem Falle etwas Phosphorsäure verflüchtigt. R. FRESENIUS^{3d)} gibt einige Versuche an, deren Ergebnisse jedoch nicht mit den in Verwendung kommenden Salpetersäuremengen stimmen, was vielleicht in einer unrichtigen Zusammensetzung des gewogenen Magnesiumphosphats begründet ist, und über die Dauer des Erhitzens gibt er nichts an. Weiter teilt er^{13g)} mit, dass auf nassem Wege die Überführung nur dann eine vollständige ist, wenn die zugesetzte Säure mit der Base eine unlösliche Verbindung bildet.

Bei Analysen von Düngemitteln, die erhitzt worden sind (besonders den sogenannten Doppelsuperphosphaten), empfiehlt S. DREWSSEN²⁵⁹⁾, mit Salpetersäure während 20 Minuten zu kochen; auf der Versammlung der Versuchsstationen und der Handelschemiker zu Bremen²⁶⁰⁾ 18/9 1890 wurde Kochen mit 10 Cm.³ rauchender Salpetersäure auf 25 Cm.³ der Doppelsuperphosphatlösung vereinbart, die Wienerversammlung der Vorstände und Beamten österr. landwirtschaftl. Versuchsstat.^{223a)} 30/8 1890 nahm einstündiges Erhitzen auf dem

Sandbad von 25 Cm.³ der Lösung mit 50—75 Cm.³ Wasser und 10 Cm.³ rauchender Salpetersäure an, F. KRETSCHMER²⁶¹) kocht 50 Cm.³ der Lösung mit 10 Cm.³ Salpetersäure 10 Minuten lang, und PIRON und NAY DE MEZENCE²⁶²) erhitzen nach Ansäuern mit Salpetersäure bis nahe an den Siedepunkt während einer Stunde.

TH. PFEIFFER²⁶³) schliesst Präzipitate mit Königswasser, konzentrierter Schwefelsäure oder Schwefelsäure und Salpetersäure auf, die besser sind als Salzsäure; C. SCHUMANN^{77a}) benutzt zum Aufschliessen von Guano halbstündiges Kochen von 10 g. Substanz mit 100 Wasser und 40 Cm.³ Salpetersäure (spez. Gew. 1.2), wobei die Kieselsäure bis auf Spuren ungelöst bleibt.

Schmelzen mit Alkalkarbonaten soll nach H. ROSE^{65h}) und R. FRESENIUS^{13g}) bei Phosphaten der alkalischen Erden nicht ausreichen; C. GILBERT²⁶) hält jedoch bei Untersuchungen von Guano eine Schmelzung mit Natriumkarbonat und Kaliumchlorat für besser als die Säurebehandlung, was auch R. FRESENIUS, M. MÄRCKER und G. L. ULEX²⁶⁴) bestätigen, während B. E. DIETZELL und M. G. KRESSNER²⁶⁵) von oxydierender Schmelzung abraten, weil das Phosphor der phosphorhaltigen organischen Verbindungen mitbestimmt wird.

Zur Ermittlung der Pyrophosphorsäuremenge neben Orthophosphorsäure benutzen C. MONTEMARTINI und U. EGIDI²⁵⁶) das Verfahren R. MALY'S (II, A, 2, b, β , Seite 8), indem die Pyrophosphorsäure 4, während die daraus gebildete Orthophosphorsäure 6 Äquivalente Alkali zur Sättigung verbraucht. BERTHELOT und G. ANDRÉ²⁵⁷) fällen die Pyrophosphorsäure als Magnesiumverbindung aus essigsaurer Lösung durch drei- bis vierstündiges Digerieren auf dem Wasserbad; der Niederschlag ist jedoch, weil er keine konstante Zusammensetzung aufweist, wieder zu lösen und, nach Umwandlung in Orthophosphorsäure, in gewöhnlicher Weise zu fällen.

Bei Titration mit Methylorange als Indikator zeigt sich nach TH. SALZER²⁶⁶) und G. v. KNORRE²⁶⁷) die Pyrophosphorsäure wie eine zweibasische Säure; dieses entspricht der Titration der Orthophosphorsäure ($\text{Na} : \text{P} = 1$), die den Farbenwechsel beim primären Salze zeigt. Nach G. v. KNORRE kann man bei Gegenwart von Chlorkalzium auch Phenolphthaleïn benutzen, wobei der Übergang beim Entstehen des normalen Salzes eintritt.

C. F. MEYER²⁶⁸) verwendet zum qualitativen Nachweis der Pyrophosphorsäure die Schwerlöslichkeit des Kalziumsalzes in Essigsäure sowie deren Nichtfällbarkeit mittels Magnesiumlösung aus ammoniumzitrathaltiger oder ammoniumchloridhaltiger ammoniakalischer Lösung.

B. Eigene Versuche.

Zur Trennung der Orthophosphorsäure von der Pyrophosphorsäure habe ich das Zitratfällungsverfahren zu verwenden versucht, weil sich die Angabe C. F. MEYERS (siehe oben) bestätigte, dass die Pyrophosphorsäure nicht aus ammoniakalischer, ammoniumzitrathaltiger Lösung mittels Magnesiumlösung gefällt wird. Die Gegenwart von Pyrophosphorsäure verzögert jedoch die Fällung der Orthophosphorsäure

aus heisser Lösung, weshalb vierstündiges Stehen gar nicht ausreicht, wenn grössere Mengen Pyrophosphorsäure gegenwärtig sind; bei kleineren Mengen Pyrophosphorsäure sowie auch bei 24-stündigem Stehen tritt auch Pyrophosphat in den Niederschlag ein, und die Ergebnisse werden somit viel zu hoch. Das Entstehen des Niederschlags dauert viel länger als gewöhnlich, und derselbe ist noch mehr grosskristallinisch. Selbst bei sehr geringen Mengen von Pyrophosphorsäure ist dieses Verfahren nicht ratsam; denn in einem Versuch, wo die Pyrophosphorsäuremenge nur $\frac{1}{160}$ der Orthophosphorsäure betrug, fand ich nach 24-stündigem Stehen 1.0025, wenn die Orthophosphorsäure = 1, 0.9963, wenn die Gesamtphosphorsäuremenge = 1 gesetzt wird.

Das Verfahren von BERTHELOT und G. ANDRÉ (Seite 77) ist nicht einwandfrei, weil eine Hydratation der Pyrophosphorsäure während des Erhitzens zu befürchten ist, und aus demselben Grunde lässt sich die Fällung mittels Molybdänlösung nicht verwenden.

1. Die Reaktionsordnung.

Die Frage nach der Reaktionsordnung der Hydratation der Pyrophosphorsäure habe ich in folgender Weise verfolgt: Eine sehr verdünnte Natriumpyrophosphatlösung wurde mit Molybdänlösung bei 20° hingestellt, und in verschiedenen Zeitabständen wurden aliquote Teile der klaren Flüssigkeit hinauspipettiert und deren Phosphorsäuremengen nach vollständiger Hydratation ermittelt.

In 1 Liter waren 0.002764 Mole Pyrophosphorsäure und
0.59 — freie Salpetersäure gegenwärtig.

t	a ÷ x	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
1.	0.002299	0.080
2.	0.001976	0.073
4.	0.001365	0.077
8.	0.000700	0.075
16.	0.000171	0.076

t = Tage

a = Mole Pyrophosphorsäure

x = — hydratisierter Pyrophosphorsäure zur Zeit t.

k ist aus der Formel für eine monomolekulare Reaktion, $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$, ermittelt.

In Betracht der geringen Genauigkeit der Methode mag wohl diese Übereinstimmung der Konstante genügen, und diese Versuchsreihe hat somit erwiesen, dass die Hydratation der Pyrophosphorsäure auch bei Gegenwart von Molybdänsäure wie eine Reaktion erster Ordnung erfolgt.

2. Die Hydratationsgeschwindigkeit.

Da eine befriedigende Methode zur quantitativen Trennung der Orthophosphorsäure von der Pyrophosphorsäure nicht vorliegt, habe ich die Versuche zur Erläuterung der Hydratationsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure so bewerkstelligt, dass die Lösungen von Natriumpyrophosphat mit Salpetersäure verschiedener Konzentrationen erhitzt wurden, bis die Ergebnisse bei nachfolgender Zitratfällung unter vierstündigem Stehen Werte ergaben, die der Genauigkeit 1:1000 entsprachen.

Die Menge des Natriumpyrophosphats entsprach ungefähr 0.3 g. $Mg_2P_2O_7$, und die höchste Salpetersäurekonzentration entsprach 10 Cm.³ Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) in 60 Cm.³ Gesamtlösung.

Das Erhitzen erfolgte im Wasserbad in zugedeckten Kochflaschen, und bei der nachfolgenden Zitratfällung wurde ein der Salpetersäuremenge entsprechender Überschuss an Ammoniak verwendet.

Die Pyrophosphorsäurekonzentration betrug 0.0246 Mole pro Liter, oder 1 Mol in rund 40 Liter.

Die Ergebnisse waren:

Mole HNO_3 pro Liter →	0.28	0.31	0.62	0.99	1.24	2.40
Erhitzungsdauer in Stunden						
0.25	0.7343	0.9045	0.9974 1.0006	1.0013
0.5	...	0.9773	0.9997	...	1.0003	1.0007
1	0.9873	1.0007	0.9988 0.9997	0.9987	...	0.9987 1.0013
4	1.0016
16	0.9987

Die oberhalb der starken Linie stehenden, zu niedrigen Zahlen drücken nicht die hydratisierte Menge der Pyrophosphorsäure aus, weil die Bestimmung in diesem Falle unzuverlässig ist.

Auch mittels saurer Molybdänlösung lässt sich die Hydratation bewerkstelligen, und bei Zusatz von 100 Cm.³ der Molybdänlösung (III, C, Seite 18) zu 50 Cm.³ der Pyrophosphatlösung ist einstündiges Erhitzen im Wasserbad hinreichend, wenn bisweilen geschüttelt wird, was ich durch mehrere Versuche konstatiert habe. In diesem Falle sind auch 2 Mole freier Salpetersäure im Liter vorhanden. Hierbei tritt viel Molybdänsäure in den Niederschlag ein; jedoch blieben in einem Versuch 0.06 Mole pro Liter gelöst, was zur quantitativen Fällung mehr als hinreichend ist (s. V, B, 2, Seite 56). Das Verhältnis P:Mo im Niederschlag berechnet sich hiernach auf 1:15.8. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgt die Hydratation mittels Molybdänlösung sehr langsam, und bei 20—35° genügen die Zeiten nicht, die sich aus den Wasserbadversuchen nach der Regel von der Verdoppelung der Reaktions-

geschwindigkeit für je 10° Temperatursteigerung berechnen lassen; es findet sich nach noch längeren Zeiten Pyrophosphorsäure im Filtrat, wobei zugleich die Ergebnisse zu niedrig ausfallen.

Weil die Salpetersäurebehandlung für eine soweit vollständige Hydratation, dass die Ergebnisse innerhalb der Genauigkeitsgrenzen 1:1000 liegen, sich so brauchbar gezeigt hat, habe ich weder mit dem Schmelzverfahren noch mit anderen Säuren gearbeitet. Indessen können sicherlich sowohl Salzsäure als Schwefelsäure eben so gut zur Hydratation benutzt werden; denn die Angaben O. BÄBERS^{10b)} und H. ROSES^{65g)}, dass sich mit den Salzsäure- bzw. Schwefelsäuredämpfen Phosphorsäure verflüchtigt, haben sich mir nicht bestätigt. Ich habe nämlich 50 Cm.³ der Phosphorsalzlösung mit 50 Cm.³ rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad zu Trocknis abgedampft und dieselbe Menge mit 20 Cm.³ Schwefelsäure bis zu 10 Cm.³ abgeraucht und in beiden Fällen die ganze Phosphorsäuremenge wiedergefunden.

In den wässrigen Auszügen der Doppelsuperphosphate wird oft die Gegenwart von Kalziumpyrophosphat vermutet; es kann jedoch nicht das normale Salz gelten, weil dieses so gut wie unlöslich im Wasser ist. So fand ich nach Schütteln während 5 Tage eine Löslichkeit, die pro Liter 0.000108 Mole (0.0077 g. P₂O₅ entsprechend) betrug.

Dagegen ist die Löslichkeit des Monokalziumpyrophosphats im Wasser eine beträchtliche, und deshalb habe ich mich davon überzeugt, dass die Hydratation dieses Salzes eben so schnell erfolgt wie die des Natriumsalzes.

Die Darstellung des Monokalziumpyrophosphats ist im Kapitel III, Seite 16, besprochen; hier ist noch hinzuzufügen, dass etwa 0.25 g. des Salzes, mit Wasser und Salpetersäure versetzt, im Wasserbad erhitzt wurden, und dass die Kalziummengen der Niederschläge wie im Kapitel VI, B, 3, a, Seite 71, ermittelt wurden.

Die Pyrophosphorsäurekonzentration betrug etwa 0.018 Mole pro Liter.

Erhitzungsdauer in Stunden	1	0.5	0.25
Mole Salpetersäure im Liter	0.31	0.62	1.24
Gefundene Phosphorsäure	1.0012	0.9986	1.0014

Auch die Hydratation des Kalziumpyrophosphats mittels Salpetersäure vervollständigt sich somit leicht.

Freilich ist hier die Pyrophosphorsäurekonzentration geringer als bei den Versuchen mit dem Natriumsalz; dieses ist aber absichtlich getan, weil die Zitratfällungsmethode bei grösseren Kalziumkonzentrationen nicht so zuverlässig ist.

VIII.

Düngeranalysen.

A. Die Arbeitsmethode.

Indem ich zur Analyse von Stoffen unbekanntem Phosphorsäuregehalt übergehe, werde ich es nicht unterlassen, auszusprechen, dass eine der sichersten Weisen, in welcher man erfahren kann, inwiefern die mittels einer Methode gefundenen Zahlen dem wirklichen Gehalt entsprechen, die ist, dass man die richtigen Ergebnisse findet, wenn man unter denselben Bedingungen mit bekannten Phosphorsäuremengen arbeitet.

Stehen mehrere Methoden zur Verfügung, gibt die Übereinstimmung zwischen deren Ergebnissen noch eine Garantie für die Richtigkeit der gefundenen Werte.

In dieser Lage befinde ich mich den Düngemittelanalysen gegenüber, und ich bin deshalb überzeugt, dass, wenn mehrere Analysen nach einer der zuverlässig befundenen Methoden unter sich die erforderliche Genauigkeit aufweisen, die gefundenen Zahlen der wahre Ausdruck der vorhandenen Phosphorsäure sein werden.

Fasst man die Verhältnisse bei der Phosphorsäurebestimmung in den gewöhnlichen Düngemitteln und Rohphosphaten ins Auge, so ergibt sich, dass bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate und der Doppelsuperphosphate auf je zwei Phosphoratome bis ein Kalziumatom vorhanden ist; eventuell kann auch etwas Pyrophosphorsäure und bisweilen ganz geringe Mengen von Arsensäure gegenwärtig sein; bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure des Thomasphosphatmehls finden sich in der Lösung ausser der Zitronensäure noch Kieselsäure, Eisen, Kalzium und ein wenig Schwefelwasserstoff, und endlich sind bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in den Superphosphaten, Rohphosphaten, im Knochenmehl und Thomasmehl sowohl die zur Lösung verwendete Säure als Kalzium, Ferri- und Aluminiumverbindungen zu berücksichtigen. In allen Fällen ist somit die Molybdän-Magnesiummethode als die zuverlässigste zu bevorzugen; doch ist die Zitratmethode in einigen Fällen brauchbar, besonders wenn keine Kiesel- oder Arsensäure und nicht zu viele Ferri-, Aluminium- und Kalziumsalze oder Sulfate gegenwärtig sind; jedoch lassen sich auch grössere Mengen Kalzium durch Bestimmung des Kalziumgehalts des Magnesiumniederschlags eliminieren.

Zuvörderst hat man die Aufmerksamkeit auf die Reinheit der Reagenzien sowie auch auf die Genauigkeit der Massgeräte zu lenken. Die Reagenzien und die Lösungen derselben sind im Kapitel III, S. 16—18 behandelt; in Betreff der Messinstrumente sei bemerkt, dass eine zeitweilige Nachprüfung derselben unerlässlich ist, weil sich ihr Volum bei längerem Gebrauch vergrössert.

ist die grössere Molybdänmenge zu verwenden. Sind noch grössere Mengen von den starken Säuren als die oben angegebenen gegenwärtig, ist eine Abstumpfung mit Ammoniak ratsam.

Die zu verwendenden Mengen der Molybdänlösung ergeben sich aus der Tabelle:

Phosphatlösung Cm. ³	Phosphorsäure- anhydrid Gram	Molybdänlösung, Cm. ³	
		I	II
50 } 25 }	0.20	{ 75	100
		{ 72	91
50 } 25 }	0.15	{ 58	79
		{ 55	70
50 } 25 }	0.10	{ 41	58
		{ 38	50
50 } 25 }	0.05	{ 24	38
		{ 21	29

Der Molybdänniederschlag wird durch ca. 10maliges Dekantieren mit je 20—25 Cm.³ einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung (1% HNO₃, 5% NH₄NO₃) gewaschen und danach in einer nach der Grösse des Niederschlags zu bemessenden Menge 2.5% Ammoniakflüssigkeit gelöst, die auf 0.2 g. P₂O₅ rund 100 Cm.³ beträgt; bei geringeren Mengen P₂O₅ nimmt man entsprechend weniger von der Ammoniakflüssigkeit; hält man das Auswaschen des Filters für ungenügend, ist mit kleinen Wassermengen nachzuwaschen. Die Lösung wird im bedeckten Gefäss bis zu eben eintretender Dampfblasenentwicklung erhitzt und tropfenweise mit neutraler Magnesiumlösung versetzt, von welcher 15 bis 20 Cm.³ für je 0.2 g. P₂O₅ genügen; bei geringeren Mengen Phosphorsäure nehme man auch ungefähr $\frac{1}{5}$ der Ammoniakflüssigkeitsmenge.

Während des Kühlens ist oftmaliges Schütteln anzuraten, besonders bis sich der Niederschlag in die dichte, kristallinische Form umgewandelt hat, was bei einigermaßen langsamem Zutropfeln und nicht allzu grossem Ammoniaküberschuss in der Regel erreicht ist, bevor die ganze Menge der Magnesiumlösung hinzugesetzt ist. Die gewöhnlichen Rührapparate können hier guten Dienst leisten.

Nach mindestens 4-stündigem Stehen kann der Niederschlag abfiltriert werden, längeres Stehen — auch mehrtägiges — beeinflusst aber das Ergebnis nicht. Als Waschflüssigkeit bedient man sich einer 2.5% Ammoniakflüssigkeit. Sehr zweckmässig sind die Tiegel mit Platinschwammfilter, wobei das Glühen auf dem Gebläse unnötig ist. Der Umrechnungsfaktor ist 0.63757 (log. 0.80453 ÷ 1).

3. Die Zitratfällungsmethode.

Die sicherste Form der Zitratfällung ist die folgende: Die Phosphatlösung wird mit 25 oder bei grösserem Kalziumgehalt mit 30 Cm.³ neutraler Ammonium-

zitratlösung und mit 25 Cm.³ einer 10%-igen Ammoniaklösung versetzt, im bedeckten Gefäss bis gegen Siedehitze erwärmt und nach der Menge des Ammoniumzitrats mit 30 bzw. 40 Cm.³ der neutralen Magnesiumlösung gefällt. Bei häufigem Rühren oder Schütteln kristallisiert der Niederschlag aus und kann nach mindestens 4-stündigem Stehen abfiltriert werden; bei kleineren Phosphorsäuremengen ist jedoch 24-stündiges Stehen ratsam. Die weitere Behandlung ist wie oben bei der Molybdän-Magnesiummethode angegeben.

In dieser Weise lässt sich die Methode bei Aluminium- und Ferrisalzen verwenden, jedenfalls wenn nicht über 0.06 g. Al⁺⁺⁺ oder 0.11 g. Fe⁺⁺⁺ gegenwärtig sind. Bei Gegenwart von grösseren Mengen Kalziumverbindungen (über 0.03 g. Ca⁺⁺) tritt zu viel Kalzium — wahrscheinlich als CaNH₄PO₄ — in den Niederschlag ein, als dass man es vernachlässigen könnte, und die Methode ist in solchem Falle nur zuverlässig, wenn hierauf Rücksicht genommen wird. Bei Gegenwart von Kieselsäure oder grösseren Mengen Sulfate ist diese Methode nicht verwendbar, und wägbare Mengen von Arsensäure sind zuerst mittels Schwefelwasserstoffs zu beseitigen.

Die Methode ist somit nur bei wässerigen Superphosphatlösungen von nicht zu hochprozentigen Superphosphaten zuverlässig; bei den Lösungen der hochprozentigen Superphosphate (bis 20% P₂O₅) ist entweder die 0.5 g. des Stoffes entsprechende Menge in Arbeit zu nehmen, oder die Kalziummenge des Niederschlags zu ermitteln.

Diese habe ich in folgender Weise bestimmt: Der Niederschlag wird durch längeres Erhitzen mit Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak abgestumpft und mit Ammoniumazetat versetzt, filtriert und mit Ammoniumoxalat gefällt. Nach 24 bis 48 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert und als CaO gewogen. Die Methode ist für die Praxis nicht empfehlenswert.

In der unten stehenden Tabelle sind die nach den Kalziumoxydgehalten von den Gewichtsmengen des Pyrophosphatniederschlags abzuziehenden Werte angeführt.

Für g. CaO	abzuziehen	Für g. CaO	abzuziehen
0.001	0.00028	0.008	0.00224
0.002	0.00056	0.009	0.00253
0.003	0.00084	0.010	0.00281
0.004	0.00112	0.011	0.00309
0.005	0.00140	0.012	0.00337
0.006	0.00168	0.013	0.00365
0.007	0.00196	0.014	0.00393

Bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Doppelsuperphosphaten sowie der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten und im Thomasmehl (die Salzsäuremethode) lässt sich diese Methode nicht mit der erforderlichen Sicherheit benutzen, weil der Kalziumgehalt der Lösungen zu gross ist. Beim Aufschliessen

des Thomasmehls mit Schwefelsäure bewirkt das Ammoniumsulfat unkontrollierbare Fehler, und bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasphosphatmehl ist der Kieselsäuregehalt hinderlich. In allen diesen Fällen ist somit unter den praktischen Methoden die Molybdän-Magnesiummethode die einzige zuverlässige.

B. Untersuchungen von Kunstdüngemitteln und Rohphosphaten.

Die Aufschliessmethoden sind hauptsächlich die, welche vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten³³⁾ vereinbart sind.

Noch soll bemerkt werden, dass bei den mit x bezeichneten Versuchen mit 0.5 g. Substanz gearbeitet wurde, bei den mit xx bezeichneten 30 Cm.³ Ammoniumzitratlösung und 40 Cm.³ Magnesiumlösung verwendet sind; sonst sind 1 g. Substanz und 25 bzw. 30 Cm.³ der Lösungen zur Verwendung gekommen.

1. Wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate.

Wässrige Auszüge aus zwei Superphosphaten gaben nach der Molybdän-Magnesiummethode die folgenden Werte:

I		II	
	Das Mittel = 1 gesetzt		Das Mittel = 1 gesetzt
17.21 % P ₂ O ₅	1.0010	17.62 % P ₂ O ₅	1.0003
17.18 % —	0.9993	17.61 % —	0.9997
17.20 % —	1.0004		
17.18 % —	0.9993		

Ferner sind mehrere Superphosphate sowohl nach der Molybdän-Magnesiummethode als nach der Zitratsmethode untersucht, wobei zugleich der Kalziumgehalt des nach letzterer Methode gewogenen Magnesiumniederschlags ermittelt wurde.

Bei den Zitratsbestimmungen ist ausser dem Prozentgehalt in Klammern der Wert angeführt, der sich ergibt, wenn der nach der Molybdän-Magnesiummethode gefundene Gehalt = 1 gesetzt wird.

Die Ergebnisse waren, wie die umstehende Tabelle zeigt.

Die Ergebnisse bestätigen durchaus das früher Gefundene, und zwar, dass die Molybdän-Magnesiummethode Zahlen gibt, die unter sich hinreichend übereinstimmen, und die auch mit den nach der Zitratsmethode gefundenen Werten durchgängig gute Übereinstimmung geben, wenn der Kalziumgehalt des Niederschlags berücksichtigt wird; sonst sind die Ergebnisse fast überall zu hoch und zwar in wechselndem Masse, wobei jedoch die Bestimmungen mit nur 0.5 g. Substanz so geringfügige Abweichungen ergeben haben, dass die Zitratsmethode in dieser Form

Nr.	Molybdän-Magnesium- methode	Zitratmethode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
III	19·17 % P ₂ O ₅	xx 19·22 % P ₂ O ₅ (1·0026) x 19·20 % — (1·0016)	19·17 % P ₂ O ₅ (1·0000) 19·16 % — (0·9995)
IV	18·71 % — 18·73 % — (mit HNO ₃ hydratisiert)	18·87 % — (1·0080)	18·73 % — (1·0005)
V	17·57 % —	17·65 % — (1·0045)	17·57 % — (1·0000)
VI	17·11 % —	xx 17·15 % — (1·0023) 17·17 % — (1·0035)	17·12 % — (1·0006) 17·11 % — (1·0000)
VII	16·89 % —	xx 16·96 % — (1·0042) x 16·89 % — (1·0000)	16·92 % — (1·0018) 16·87 % — (0·9988)
VIII	16·57 % —	16·65 % — (1·0048)	16·57 % — (1·0000)
IX	16·57 % —	16·71 % — (1·0085)	16·60 % — (1·0018)
X	16·52 % —	16·59 % — (1·0043)	16·52 % — (1·0000)
XI	16·34 % —	xx 16·38 % — (1·0024)	16·35 % — (1·0006)
XII	16·23 % —	x 16·27 % — (1·0025)	16·23 % — (1·0000)
XIII	10·53 % —	10·53 % — (1·0000)	10·50 % — (0·9972)

bei den hochprozentigen Superphosphaten als praktisch verwendbar anzusehen ist. Arsen war höchstens in Spuren gegenwärtig.

2. Wasserlösliche Phosphorsäure der Doppelsuperphosphate.

Es waren bei jeder Bestimmung 0·5 g. Substanz in der Lösung.

Die Ergebnisse waren:

Nr.	Molybdän-Magnesium- methode	Zitratmethode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
XIV	41·58 % P ₂ O ₅ (0·9998) 41·60 % — (1·0002)	xx 41·72 % P ₂ O ₅ (1·0031) xx 41·72 % — (1·0031)	41·58 % P ₂ O ₅ (0·9998) 41·64 % — (1·0012)
XV	40·38 % — (1·0005) 40·34 % — (0·9995)	40·56 % — (1·0050) xx 40·56 % — (1·0050)	40·38 % — (1·0005) 40·44 % — (1·0020)

Bei den Molybdänfällungen, nicht aber bei den Zitratfällungen, wurde mit Salpetersäure hydratisiert; es war somit keine Pyrophosphorsäure gegenwärtig.

Der Gehalt an Kalzium in den Lösungen betrug ca. 0·045 g., somit mehr als dass die direkte Zitratfällung hinreichend genaue Zahlen geben kann.

3. Gesamtphosphorsäure der Rohphosphate und des Knochenmehls.

Als Aufschliessmittel kam Salpetersäure zur Verwendung.

Mit verschiedenen Mengen der Rohphosphatlösungen wurden nach der Molybdän-Magnesiummethode folgende Resultate erreicht:

	Roh-phosphat	Gefunden	Das Mittel = 1 gesetzt		Roh-phosphat	Gefunden	Das Mittel = 1 gesetzt
XVI	0.6 g.	35.40 % P_2O_5	0.9993	XVII	0.6 g.	30.75 % P_2O_5	1.0000
	0.5 g.	35.38 % —	0.9988		0.5 g.	30.76 % —	1.0003
	0.4 g.	35.46 % —	1.0011		0.5 g.	30.74 % —	0.9997
	0.25 g.	35.45 % —	1.0008				

Nach den beiden Methoden wurden verschiedene Auszüge desselben Rohphosphats untersucht und zwar mit den folgenden Ergebnissen, wobei in der verwendeten Lösung 0.5 g. Substanz waren:

	Molybdän-Magnesium-methode	Das Mittel = 1 gesetzt	Zitratmethode
XVIII	31.10 % P_2O_5	0.9999	31.46 % P_2O_5 (1.0115)
	31.11 % —	1.0003	31.48 % — (1.0121)
	31.12 % —	1.0006	31.24 % — (1.0044)
	31.08 % —	0.9993	31.32 % — (1.0070)

Die Aufschliess- und Fällungsbedingungen sind etwas variiert, was nur die Ergebnisse nach der Zitratmethode beeinflusst hat.

Bei der Untersuchung von einer Probe Knochenmehl (0.5 g. zu jedem Versuch) waren die Ergebnisse:

	Molybdän-Magnesium-methode	Zitratmethode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
XIX	29.32 % P_2O_5	29.60 % P_2O_5 (1.0096)	29.38 % P_2O_5 (1.0020)
		xx 29.48 % — (1.0055)	29.30 % — (0.9993)

Auch bei diesen für die Praxis sehr wichtigen Analysen ist somit die Molybdän-Magnesiummethode das einzige hinreichend genaue Verfahren.

4. Thomasphosphatmehl.

a. Zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Der Kalziumgehalt beträgt für 50 Cm.³ der Lösung mit 0.5 g. Substanz ca. 0.14 g. Kalzium, der Kieselsäuregehalt ca. 0.025 g. SiO_2 , somit Mengen, die bei Verwendung der Molybdän-Magnesiummethode belanglos sind (siehe Seite 82).

Bei der Molybdänfällung färbt sich die Flüssigkeit wegen des Ferrosalzes und des Schwefelwasserstoffs blau; sie wird aber während des Erwärmens wieder farblos.

Die Fällungsbedingungen wurden bei der Untersuchung desselben Auszugs eines Thomasmehls nach der Molybdän-Magnesiummethode variiert, wodurch die folgenden Ergebnisse erzielt wurden:

	Molybdän- lösung Cm. ³	Magnesium- lösung Cm. ³	Stehen des Magnesium- niederschlags, Stunden	Gefunden	Das Mittel = 1 gesetzt
XX	60	10	24	12·61 % P ₂ O ₅	1·0012
	60	10	24	12·58 % —	0·9988
	60	8	24	12·62 % —	1·0020
	60	8	24	12·58 % —	0·9988
	45	6	4	12·60 % —	1·0004
	75	6	24	12·58 % —	0·9988

Die Übereinstimmung ist genügend, besonders in Betracht der kleinen Gewichtsmengen; man erinnere sich, dass, wenn wie hier 0·5 g. Substanz zur Verwendung kommen, eine Abweichung von 0·0004 g. im Gewicht des Magnesiumpyrophosphats 0·05 % P₂O₅ entspricht.

Bisweilen ist der Molybdänniederschlag in Ammoniak nicht ganz klar löslich, was jedoch die Ergebnisse nicht beeinträchtigt; denn durch Zusatz von einigen Cm.³ Ammoniumzitratlösung klärt sich die ammoniakalische Lösung beim Erwärmen, und die Zahlen stimmen überein, sei es dass Ammoniumzitrat zugesetzt wird oder nicht, nur verwende man nicht zu wenig der Magnesiumlösung, z. B. 10 Cm.³.

Ferner sind mehrere Proben von Thomasmehl sowohl mittels der Molybdän-Magnesiummethode als nach dem Verfahren KELLNER-BÖTTCHERS^{33f)} untersucht, weil hier die Zitratfällung aus heisser Lösung der Kieselsäure wegen nicht verwendbar ist.

Die Ergebnisse waren:

Nr.	Molybdän- Magnesium- methode	Kellner-Böttchers Methode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
XXI	14·07 % P ₂ O ₅	14·42 % P ₂ O ₅ (1·0249)	14·09 % P ₂ O ₅ (1·0014)
XXII	13·80 % —	14·16 % — (1·0261)	13·85 % — (1·0036)
XXIII	12·60 % —	12·82 % — (1·0175)	12·71 % — (1·0087)
XXIV	12·03 % —	12·17 % — (1·0116)	11·98 % — (0·9958)
XXV	14·13 % —	14·34 % — (1·0149)	...
XXVI	11·90 % —	12·22 % — (1·0269)	...
XXVII	7·79 % —	8·07 % — (1·0359)	...

Es ergibt sich, dass man nach der KELLNER-BÖTTCHER'schen Methode viel zu hohe Resultate findet, und dass dieses in dem Kalziumgehalt des Magnesiumniederschlags begründet ist. Die Mengen von Eisen, die wegen des Schwefelwasserstoff-

gehalts der Lösung in den Niederschlag eintreten, betragen nur wenige Zehntelmilligramme, und auch der Kieselsäuregehalt des Niederschlags ist ohne wesentlichen Belang. Wenn man oft einen grösseren Kieselsäuregehalt im Magnesiumniederschlag vermutet hat, rührt dies vielmehr von der Bildung von etwas $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ her, das sich beim Glühen in das in Salzsäure unlösliche Magnesiummetaphosphat umwandelt (IV, B, 3, b, α , Seite 32), und der Minderbefund bei Doppelfällungen rührt sicherlich grösstenteils von dem Kalziumgehalt des ersten Niederschlags her.

Wenn die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Molybdän-Magnesiummethode und der Zitratmethode mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts nicht besser ist, liegt dies ohne Zweifel an der unrichtigen Zusammensetzung des kalt gefällten Magnesiumniederschlags (VI, B, 2, a, Seite 69).

Das Verfahren beim Ausziehen des Thomasmehls mit der Zitronensäurelösung nach P. WAGNER^{33f)} ist sehr genau beschrieben, und ich habe deshalb untersucht, inwieweit Variationen der Temperatur und der Zeit während des Schütteln die Ergebnisse beeinflussen.

Es wurden die folgenden Zahlen gefunden:

Zeit des Schüttelns →	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
15°	12·86 % P_2O_5	13·32 % P_2O_5	13·53 % P_2O_5
23°	13·07 % —	13·38 % —	13·59 % —

Die vorgeschriebene Zeit, 30 Minuten, ist somit zu befolgen; die Temperatur beeinflusst die Ergebnisse in weit geringerem Masse, obschon eine etwas grössere Löslichkeit bei höherer Temperatur ersichtlich ist; wichtiger ist es sicherlich, dieselbe Temperatur beim Auffüllen des Messkolbens und beim Abmessen der filtrierten Flüssigkeit einzuhalten.

b. Gesamtphosphorsäure.

Als Aufschliessmittel wird entweder Salzsäure oder Schwefelsäure benutzt.

Ich habe bei Verwendung der Schwefelsäuremethode keine befriedigende Übereinstimmung finden können, wahrscheinlich weil das gefällte Kalziumsulfat teils eine Verminderung der Flüssigkeitsmenge verursacht, teils zur Adsorption von etwas Phosphorsäure geneigt ist.

Die Salzsäuremethode liefert eine so gut wie kieselsäurefreie, aber sehr kalziumhaltige Lösung (0·002 g. SiO_2 und 0·37 g. Ca in 50 Cm.³), und die Ergebnisse nach der Molybdän-Magnesiummethode waren übereinstimmend.

Das Ferrosalz verursacht auch hier eine Blaufärbung bei der Molybdänfällung, und die ammoniakalische Lösung des Ammoniumphosphomolybdats lässt sich, wenn ein wenig getrübt, mittels ein wenig Cm.³ Ammoniumzitratlösung klären.

Mit verschiedenen Auszügen desselben Thomasmehls wurden erzielt:

Die Salzsäuremethode	14·65 % P_2O_5	14·67 % P_2O_5	14·69 % P_2O_5
Die Schwefelsäuremethode . . .	14·59 % —	14·78 % —	14·93 % —

Die Zitratfällung aus heisser Lösung ist bei der Salzsäuremethode wegen des grossen Kalziumgehalts, bei der Schwefelsäuremethode wegen des Ammoniumsulfats unbrauchbar.

Bei der Zitratfällung des salzsauren Auszugs nach M. MÄRCKER^{33g}) ist die Fällung unvollständig, andererseits tritt viel Kalzium in den Magnesiumniederschlag ein, und die zwei Fehler glichen sich bei einem Versuch dermassen aus, dass 14·70 % P_2O_5 (statt 14·67 %) gefunden wurden. Dass dies Zufall war, betrachte ich als gegeben; denn es waren 0·0038 g. P_2O_5 im Filtrat und 0·013 g. CaO im Niederschlag.

Eine solche Kompensationsmethode ist entschieden zu verwerfen.

Wenn hier die Fällung der Phosphorsäure so unvollständig ist, liegt es daran, dass die Menge der Magnesiumlösung in Verhältnis zu der verwendeten Menge Ammoniumzitratlösung gar zu gering ist. Würde man versuchen, die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats zu verringern durch Herabminderung der Ammoniumzitratmenge auf die Hälfte, so erhält man gar keinen Niederschlag, weil in solchem Falle die grossen Kalzium- und Eisenmengen mit der geringeren Menge Ammoniumzitrat Komplexe bilden, die zur Komplexbildung mit der Phosphorsäure fähig sind (VI, B, 3, a, S. 72—73).

Diese Untersuchungen haben somit erwiesen, dass bei der Analyse von Thomaspophosphatmehl die Molybdän-Magnesiummethode die einzige zuverlässige ist. Ferner hat man, beim Ausziehen des Thomasmehls mit der Zitronensäurelösung, die vorgeschriebene Zeit so genau wie möglich einzuhalten und als Aufschliessmittel bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure Salzsäure zu verwenden.

5. Rückblick.

Diese Ergebnisse der Untersuchung von verschiedenen Düngemitteln und Rohphosphaten bestätigen durchaus die Schlüsse, die ich aus den Untersuchungen von Phosphatlösungen bekannten Phosphorsäuregehalts gezogen habe, und ich bin deshalb davon überzeugt, dass die von mir vorgeschlagenen Methoden für die Praxis hinreichend genau sind, während die älteren Methoden, die eine geringere Genauigkeit als die von mir gewählte (1:1000) besitzen, nicht die erforderliche Sicherheit darbieten, um als Grundlage für den Kauf und Verkauf der Handelsphosphate Verwendung finden zu dürfen. Auch gegen die Handbarkeit und Geschwindigkeit der beschriebenen Methoden können nach meiner Ansicht keine berechtigten Einwände geltend gemacht werden.

Für Betriebsanalysen lassen sich gewiss abgekürzte Methoden verwenden, z. B. Titration der mit hinreichender Magnesiumlösung zitratgefällten Phosphorsäure entweder azidimetrisch (Indikator: Methylorange, Karminsäure, Kochenille) oder mittels Uranlösung (Vgl. IV, A, 11 u. 12, Seite 24, sowie VI, A, Seite 66).

IX.

Zusammenfassung.

1. Das Natriumammoniumphosphat ist eins der am leichtesten darstellbaren, wasserlöslichen Phosphate von konstantem Phosphorsäuregehalt, das während der Aufbewahrung seine Zusammensetzung nicht ändert.

2. Das zur Zeit als reines Molybdänsäureanhydrid verkaufte Präparat ist für die Phosphorsäurebestimmungen ungeeignet, weil es nicht genügend rein ist und deshalb zu hohe Ergebnisse liefert. Das käufliche Ammoniummolybdat ist von viel besserer Qualität.

3. Über die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser sind Versuche ausgeführt, die jedoch zur Lösung der Frage nicht ausreichen. Dagegen ist der zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure notwendige Überschuss an Molybdänsäure bei Gegenwart verschiedener Stoffe ermittelt und die geeignetsten Fällungsbedingungen festgestellt worden.

4. Die Wägungs- und Titrationsverfahrensweisen, die auf einem konstanten Verhältnis von P:Mo im Ammoniumphosphomolybdat basiert sind, sind nicht besonders genau, weil die Zusammensetzung der Verbindung mit den Fällungsbedingungen variiert.

5. Im Ammoniumphosphomolybdat ist das Verhältnis P:N viel zu schwankend, um sich zur Ermittlung der Phosphorsäuremenge benutzen zu lassen.

6. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in ammoniakhaltigem Wasser ist einigermassen genau ermittelt worden, auch wenn Chlorammonium, Ammoniumzitrat und gleichzeitig Magnesiumchlorid gegenwärtig sind.

7. Das Gleichgewicht zwischen Magnesiumchlorid, Chlorammonium und Ammoniak bei ca. 100° ist einigermassen genau ermittelt worden.

8. Bei der Fällung der Phosphorsäure mittels Magnesiumlösung aus kalter Lösung ist es nicht möglich Niederschläge von richtiger Zusammensetzung zu erreichen, weder bei direkter Fällung noch bei Verwendung der Molybdän- oder der Zitratmethode.

9. Bei der Fällung aus heisser Lösung können die Fällungsbedingungen recht beträchtlich variiert werden, ohne Eintritt einer Verschiebung des Verhältnisses P:Mg, und bei dieser Modifikation lässt sich die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmung bis auf 1:1000 steigern.

10. Die von mir ausgearbeitete Molybdän-Magnesiummethode gibt auch bei Gegenwart grösserer Mengen von den gewöhnlichen, starken, anorganischen Säuren, von Kieselsäure und Zitronensäure, sowie auch von Kalzium-, Ferri- und Aluminiumverbindungen, dieselbe Genauigkeit.

11. Meine Modifikation der Zitratmethode ist bei kieselsäurehaltigen Flüssigkeiten unverwendbar und nur bei Gegenwart kleinerer Mengen von Kalzium-, Ferri- oder Aluminiumverbindungen genügend genau. Bei beträchtlicherem Gehalt an diesen Metallen oder Sulfaten fallen die Ergebnisse zu hoch aus. Durch Ermittlung des Kalziumgehalts im Pyrophosphatniederschlag lässt sich der Einfluss der Kalziumverbindungen beseitigen. Bei sehr grossem Gehalt an Ferri-, Aluminium- und Kalziumsalzen kann eine Verzögerung oder vollständige Hinderung der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats eintreffen.

12. Die Hydratation der Pyrophosphorsäure der löslichen Pyrophosphate mittels Salpetersäure lässt sich ziemlich leicht bewerkstelligen und ist bei Gegenwart von Molybdänsäure als eine Reaktion erster Ordnung zu betrachten.

13. Beim Abdampfen mit Salzsäure oder Abrauchen mit Schwefelsäure verflüchtigt sich keine Phosphorsäure.

14. In den Düngemitteln und Rohphosphaten lässt sich die Phosphorsäure mittels der Molybdän-Magnesiummethode mit einer Genauigkeit von 1:1000 bestimmen; die Zitratmethode ist dagegen nur bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate als hinreichend genau zu erachten.

X.

Litteraturverzeichnis.

1. Chem. Centralbl. 1856 S. 737, 769 u. 803.
2. Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 388 (1872) — 2, a S. 394 — 2, b S. 384 — 2, c S. 386 — 2, d S. 387 — 2, e S. 382 — 2, f S. 392.
3. Anleit. z. quant. chem. Anal., 6te Aufl. B. 2, S. 820 — 3, a S. 263 — 3, b S. 692 — 3, c S. 691 — 3, d S. 805.
4. Zeitschr. f. anal. Chem. **10**. 136 (1871) — 4, a S. 138 — 4, b S. 147 — 4, c S. 134 — 4, d S. 152.
5. Compt. rend. **78**. 1305 (1874).
6. — — **59**. 384 (1864).
7. — — **66**. 1043 (1868).
8. — — **67**. 1247 (1868).
9. — — **50**. 416 (1860).
10. Zeitschr. f. anal. Chem. **4**. 121 (1865) — 10, a S. 120 — 10, b S. 123.
11. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. **15**. 179, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **5**. 207 (1866).
12. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888 S. 383.
13. Anleit. z. quant. chem. Anal., 6te Aufl. B. 1, S. 411 — 13, a S. 418 — 13, b S. 403 — 13, c S. 405 — 13, d S. 404 — 13, e S. 421 — 13, f S. 204 — 13, g S. 402.
14. Journ. f. prakt. Chem. **76**. 104 (1859).
15. Ann. d. Chem. u. Pharm. **117**. 195 (1861).
16. Zeitschr. f. anal. Chem. **3**. 184 (1864) — 16, a S. 191.
17. Graham-Otto: Ausführl. Lehrbuch d. Chem. II. 2 S. 565 (1863—72).
18. Zeitschr. f. anal. Chem. **12**. 254 (1873) — 18, a S. 258 — 18, b S. 253 — 18, c S. 243 — 18, d S. 252.
19. Listy chemické **1**. 313, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **18**. 360 (1879).
20. Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 288 (1882) — 20, a S. 290.
21. — — **9**. 355 (1870).
22. — — **9**. 204 (1870) — 22, a S. 205.
23. — — **21**. 217 (1882).
24. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888 S. 359 — 24, a S. 357 — 24, b S. 360.
25. Dingl. polyt. Journ. **200**. 383 (1871).
26. Zeitschr. f. anal. Chem. **12**. 4 (1873).
27. — — **16**. 16 (1877).
28. Arch. de Pharm. **2**. 246 und Journ. de Pharm. et de Chim. (5) **16**. 157, durch Chem. Centralbl. 1887 S. 873 und 1181.
29. Anleit. z. qualit. u. quantit. Analyse des Harns, 9te Aufl. 1890 S. 450.
30. Repert. der anal. Chem. **1**. 212, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **22**. 90 (1883).
31. — — **2**. 251, — — **22**. 91 (1883).
32. Zeitschr. f. angew. Chem. 1889 S. 690.

33. Methoden z. Untersuch. d. Kunstdüngemittel, 3te Aufl. (1903) S. 5 — 33, a S. 3 — 33, b S. 4 — 33, c S. 2 — 33, d S. 6 — 33, e S. 7 — 33, f S. 29 — 33, g S. 28.
34. Glasgows „Philosoph. society“ 1883, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **24**. 231 (1885).
35. Arch. der Pharmacie (3) **22**. 846 (1884).
36. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) **25**. 796 (1901).
37. Arch. der Pharmacie (3) **15**. 325 (1879).
38. Compt. rend. **94**. 529 (1882).
39. Pharm. Zeit. **32**. 562, durch Chem. Centralbl. 1887 S. 1471.
40. Pharm. Centralhalle **15**. 145 (1894).
41. Die wissenschaft. Grundlage d. anal. Chem., 2te Aufl. (1897) S. 116—121.
42. Zeitschr. f. anal. Chem. **22**. 155 (1883).
43. Chem. Zeit. **22**. 691 (1898).
44. Zeitschr. f. anal. Chem. **34**. 33 (1895).
45. — — **15**. 417 (1876).
46. — — **5**. 433 (1866).
47. Die landwirthsch. Versuchsstat. **32**. 429 (1886).
48. Chem. Zeit. **18**. 1533 (1894).
49. Mittheil. des technol. Gewerbemus. Wien, 1894, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1894 S. 408.
50. Zeitschr. f. anal. Chem. **7**. 51 (1868).
51. — — **36**. 81 (1897) — 51, a S. 90.
52. — — **4**. 19 (1865).
53. Gazz. Chim. **22**. 1. 117 (1892), durch Chem. Zeit. Repert. **16**. 148 (1892).
54. Zeitschr. f. angew. Chem. 1892 S. 603.
55. Compt. rend. **93**. 495 (1881).
56. Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 523 (1882).
57. — — **33**. 185 (1894).
58. Dingl. polyt. Journ. **169**. 294 (1863).
59. Zeitschr. f. anal. Chem. **2**. 253 (1863).
60. Sitz. ber. d. k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. 1876, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **16**. 104 (1877).
61. Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**. 123 (1903).
62. Journ. of the Soc. of chem. Ind. 311—13 ²⁰/₄ (Glasgow Sekt.), durch Chem. Centralbl. 1888 S. 912.
63. Zeitschr. f. anal. Chem. **40**. 636 (1901).
64. Bull. de la Soc. chim. de Paris **13**. 523 (1895).
65. Ausführl. Handbuch d. anal. Chem. B. 2 (1851) S. 505 — 65, a S. 511 — 65, b S. 510 — 65, c S. 527 — 65, d S. 534 — 65, e S. 535 — 65, f S. 541 — 65, g S. 508 — 65, h S. 507.
66. Amer. Journ. of scienc. and arts 1871, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **10**. 467 (1871).
67. Zeitschr. f. anal. Chem. **2**. 250 (1863).
68. Chem. Centralbl. 1861 S. 3 — 68, a S. 4.
69. — — 1856 S. 591.
70. Compt. rend. **54**. 468 (1862).
71. Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 157 (1872) — 71, a S. 164 — 71, b S. 166 — 71, c S. 158 — 71, d S. 156.
72. Arch. Néerland B. 5, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **10**. 473 (1871).
73. Journ. f. prakt. Chem. **77**. 201 (1859).
74. Bull. de la Soc. chim. de Paris **50**. 353, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1889 S. 58.
75. Bull. de l'Associat. de Chim. 1884 S. 31, durch Chem. Centralbl. 1884 S. 445.
76. Monit. scient. (3) **15**. 849, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **25**. 593 (1886).
77. Zeitschr. f. anal. Chem. **14**. 303 (1875) — 77, a S. 301.
78. — — **18**. 391 (1879).
79. — — **19**. 499 (1880).
80. Poggend. Annal. **64**. 405 (1845).
81. Compt. rend. **89**. 952 (1879).

82. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 204 (1880).
83. — — **3**. 148 (1864).
84. — — **4**. 151 (1865).
85. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. **15**. 184, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **5**. 208 (1866).
86. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 246 (1880).
87. Annal. der Phys. und Chem. N. F. **7**. 266 (1879).
88. Bul. Soc. Sciinte din Bucuresci **7**. 172 (1898), durch Chem. Zeit. Repert. **22**. 198 (1898).
89. Zeitschr. f. anal. Chem. **8**. 127 (1869) — 89, a S. 125.
90. — — **9**. 19 (1870).
91. — — **16**. 192 (1877) — 91, a S. 190.
92. — — **8**. 173 (1869).
93. Journ. Amer. Soc. **17**. 43, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1895 S. 172.
94. Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 30 (1872).
95. Chem. Zeit. **16**. 109 (1892).
96. Zeitschr. f. anal. Chem. **33**. 342 (1894).
97. Chem. Zeit. **20**. 112 (1896) — 97, a S. 111 — 97, b S. 108.
98. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 446 (1880) — 98, a S. 445.
99. — — **21**. 353 (1882) — 99, a S. 368.
100. Über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimm. u. s. w. Inaug. Dissert. 1893 S. 9 u. 18 — 100, a S. 23 — 100, b S. 25 — 100, c S. 17—18.
101. Chem. News **57**. 19, durch Die chem. Industr. S. 120 (1885).
102. Die landwirthsch. Versuchsstat. **55**. 341 (1901) — 102, a S. 340 — 102, b S. 344 — 102, c S. 345.
103. — — **42**. 104 (1893).
104. Zeitschr. f. anal. Chem. **37**. 309 (1898).
105. — — **37**. 581 (1898).
106. Philos. Magaz. **24**. 380, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **2**. 70 (1863).
107. Die landwirthsch. Versuchsstat. **25**. 433 (1880).
108. Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 552 (1882).
109. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888 S. 427.
110. Chem. News **61**. 63 u. 100, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **30**. 35 (1891).
111. Annal. chim. anal. appl. **6**. 211 (1901), durch Chem. Zeit. Repert. **25**. 220 (1901).
112. Die landwirthsch. Versuchsstat. **45**. 366 (1895).
113. Die chem. Industr. **3**. 64 (1880).
114. Annal. Agronom. **11**. 97, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1885 S. 325.
115. Sitz. ber. d. k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. 1876, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **16**. 100 (1877).
116. Zeitschr. f. anal. Chem. **16**. 326 (1877).
117. Chem. Zeit. **18**. 445 (1894).
118. Zeitschr. f. anal. Chem. **37**. 217 (1898).
119. Chem. Zeit. **11**. 186 (1887), durch Chem. Centralbl. 1887 S. 439.
120. Répert. de Pharm. **49**. 153 (1893), durch Chem. Zeit. Repert. **17**. 122 (1893).
121. Grundriss der allgemein. Chem., 3te Aufl. S. 415.
122. Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**. 404 (1896) — 122, a S. 412.
123. Zeitschr. f. physical. Chem. **41**. 720 u. f. (1902).
124. Chem. Centralbl. 1870 S. 386.
125. Vejledning i quantitativ Analyse (1869) S. 25 und 67.
126. Journ. f. prakt. Chem. **79**. 496 (1860).
127. Zeitschr. f. anal. Chem. **28**. 161 (1889) — 127, a S. 164 — 127, b S. 156 — 127, c S. 141 — 127, d S. 170 — 127, e S. 165.
128. Journ. f. prakt. Chem. **53**. 342 (1851).
129. Zeitschr. f. anal. Chem. **3**. 446 (1864) — 129, a S. 447 — 129, b S. 451.
130. Methoden z. Untersuch. d. Kunstdüngemittel, 2te Aufl. (1898) S. 6.

131. Chem. News **57**. 17, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1888 S. 89.
132. The Journ. of anal. and appl. Chemistr. **7**. 279, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **36**. 178 (1897).
133. Die landwirthsch. Versuchsstat. **26**. 424 (1881).
134. Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 289 (1882).
135. Chem. Zeit. **11**. 1089 (1887), durch Zeitschr. f. anal. Chem. **27**. 251 (1888) — 135, a S. 250.
136. Zeitschr. f. anal. Chem. **26** 583 (1887).
137. — — **3**. 94 (1864).
138. Annal. of the Lyc. of nat. hist., New York. **9**. 159, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **9**. 85 (1870).
139. Journ. amer. chem. Soc. **16**. 462, durch Chem. Centralbl. 1894, II 298.
140. Dingl. polyt. Journ. **199**. 183 (1871).
141. Journ. anal. 1880 S. 370, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1889 S. 41.
142. Journ. amer. Chem. **6**. 381, durch Chem. Centralbl. 1892, II 939.
143. Chem. News **35**. 127, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **18**. 477 (1879).
144. Repert. f. anal. Chem. **7**. 469 u. 568, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **27**. 252 (1888).
145. Chem. Centralbl. 1857 S. 691.
146. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **13**. 237 (1876).
147. Chem. Zeit. **11**. 193, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **27**. 251 (1888).
148. Repert. anal. Chem. **6**. 303 u. 325, durch Chem. Centralbl. 1886 S. 682.
149. Listy chemické **13**. 153, durch Chem. Centralbl. 1889, II 57.
150. Journ. amer. chem. Soc. 1893 S. 382, durch The Analyst **19**. 136 (1894).
151. Chem. Zeit. **25**. 421 (1901).
152. Zeitschr. f. angew. Chem. **15**. 1133 (1902).
153. Zeitschr. f. anal. Chem. **10**. 306 (1871).
154. Amer. chem. Journ. **3**. 232, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 122 (1882).
155. Zeitschr. f. anal. Chem. **23**. 489 (1884).
156. Journ. amer. chem. Soc. **16**. 304, durch Chem. Centralbl. 1894, II 111.
157. Journ. f. Landwirthsch. **30**. 519, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **22**. 620 (1883).
158. Journ. amer. chem. Soc. **21**. 1090 (1899), durch Chem. Centralbl. 1900, I 371.
159. Chem. Zeit. **20**. 497 (1896).
160. Zeitschr. f. anal. Chem. **25**. 272—277 (1886).
161. Journ. of anal. Chem. **1**. 370, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **28**. 703 (1889).
162. Poggend. Annal. **109**. 139—40 (1860).
163. Bull. Ass. chim. Belg. **5**. 201 (1891), durch Chem. Zeit. Repert. **15**. 287 (1891).
164. Österr. Zeit. Berg Hütte. **42**. 471, durch Chem. Centralbl. 1894, II 813.
165. Die landwirthsch. Versuchsstat. **55**. 183 u. f. (1901).
166. The Analyst **5**. 135, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **20**. 292 (1881).
167. — **4**. 23 und 29, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 568 (1882).
168. Zeitschr. f. anal. Chem. **25**. 325 (1886).
169. — — **25**. 489 (1886).
170. Bull. soc. chim. Paris N. S. **27**. 6, durch Chem. Centralbl. 1877 S. 184.
171. Compt. rend. **116**. 989 (1893).
172. Bull. soc. chim. Paris (3) **9**. 645 (1893).
173. Journ. amer. chem. Soc. **18**, durch Chem. Centralbl. 1896, I 573.
174. Chem. Zeit. **24**. 1108 (1900).
175. Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11**. 1640 (1878).
176. Zeitschr. f. anal. Chem. **32**. 543 (1893).
177. Österr. Bergh. 1897 S. 326, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1897 S. 636.
178. Annal. Chim. anal. appl. **6**. 248, durch Chem. Centralbl. 1901, II 501.
179. — — **6**. 163, durch — — 1901, I 1389.
180. Chem. Zeit. **21**. 138 (1897).
181. Repert. d. anal. Chem. **5**. 153, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **26**. 636 (1887).

182. Chem. Zeit. **19**. 553 (1895).
183. Zeitschr. landw. Vers. Österr. **3**. 53 (1900), durch Chem. Zeit. Repert. **24**. 72 (1900).
184. Zeitschr. f. anal. Chem. **37**. 303 (1898).
185. Chem. Zeit. 1887 S. 98, durch Zeitschr. f. d. chem. Indust. 1887, I 313.
186. — **21**. 441 u. 469 (1897).
187. Rev. chim. anal. appl. V (20) 405, durch The Analyst **23**. 25 (1898).
188. Journ. amer. chem. Soc. 1900 S. 652, durch — **26**. 51 (1901).
189. Chem. Zeit. **25**. 759 (1901).
190. Amer. chem. Journ. **28**. 298, durch Chem. Centralbl. 1902, II 1342.
191. Chem. News **82**. 55, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1900 S. 1185 u. 1901 S. 927.
192. Zeitschr. f. anal. Chem. **41**. 675 (1902).
- 193, a. Chem. News **46**. 4, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **23**. 69 (1884).
- 193, b. Journ. Franklin, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1893 S. 705.
194. Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. **21**. 2762 (1888).
195. Rev. gen. de chim. pure et appl. **6**, durch Chem. Centralbl. 1903, I 542.
196. Chem. Zeit. **11**. 193 (1887), durch Zeitschr. f. d. chem. Indust. 1887, I 268.
197. Stahl und Eisen **11**. 238, durch Chem. Centralbl. 1891, I 603.
198. — — — **12**. 381, durch — 1892, II 56.
199. J. A. Ch. **6**. 204, durch Chem. Centralbl. 1892 II 185.
200. Pharm. J. Transact. 1894, durch Chem. Centralbl. 1894, I 927.
201. Journ. amer. chem. Soc. **17**. 950, durch Chem. Centralbl. 1896, I 459.
202. Bull. de l'Assoc. belg. du chim. **15**. 125, durch Chem. Centralbl. 1901, I 1341.
203. Journ. amer. **17**. 925, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1896 S. 173.
204. Journ. amer. chem. Soc. **24**. 895, durch Chem. Centralbl. 1902, II 1076.
205. Eng. and Mining Journ. **74**. 781 (1902), durch Chem. Zeit. Repert. **27**. 5 (1903).
206. Annal. chim. anal. appl. **7**. 405 (1902), durch Chem. Centralbl. 1903, I 57.
207. Zeitschr. f. physiolog. Chem. **37**. 115 (1902), durch Chem. Zeit. Repert. **27**. 56 (1903).
208. Zeitschr. f. anal. Chem. **27**. 142 (1888).
209. Gazz. chim. **4**. 567, durch Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. **8**. 258 (1875).
210. A. A. Blair: The chem. Anal. of iron II 95, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **31**. 71 (1892).
211. Journ. amer. chem. Soc. **16**. 553, durch Chem. Centralbl. 1894, II 535 und
— — **17**. 129, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1895 S. 141.
212. Zeitschr. f. anal. Chem. **31**. 75 (1892).
213. Inaug. Dissert. 1883, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **23**. 422 (1884).
214. Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. **8**. 258 (1875).
215. Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**. 117 (1897).
216. Berg. u. Hütte. Zeit. **56**. 83 (1897), durch Zeitschr. f. anal. Chem. **38**. 113 (1899).
217. Monatshefte für Chemie **19**. 5, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **39**. 464 (1900).
218. Bull. chim. **47**. 745, durch Zeitschr. f. d. chem. Indust. 1887, I 312.
219. Zeitschr. f. anal. Chem. **30**. 200 (1891).
220. Bull. soc. chim. Paris (3) **17**. 823 (1897).
221. Journ. Soc. chem. Ind. **16**. 498, durch Chem. Centralbl. 1897, II 386.
222. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 144 (1880) — 222, a S. 143.
223. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891 S. 127 — 223, a S. 128.
224. Zeitschr. f. anal. Chem. **18**. 124 (1879) — 224, a S. 125.
225. Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 138, durch Chem. Centralbl. 1895, II 62.
226. Svensk kemisk Tidskrift 1898 S. 10, durch Chem. Zeit. Repert. **22**. 309 (1898).
227. Compt. rend. **75**. 348 (1872).
228. Chem. Zeit. **27**. 1151 (1903).
229. Annal. de chim. et de phys. (4) **7**. 358 (1866).
230. Zeitschr. f. anal. Chem. **24**. 179 (1885).

231. Chem. Zeit. **9**. 1870, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **25**. 416 (1886).
232. Zeitschr. f. angew. Chem. 1890 S. 25.
233. Repert. Pharm. (3) **11**. 145 (1899), durch Chem. Zeit. Repert. **23**. 129 (1899).
234. Zeitschr. f. angew. Chem. 1894 S. 544.
235. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 375 (1880).
236. Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. **13**. 1269 (1880).
237. Zeitschr. f. anal. Chem. **20**. 208 (1881).
238. — — **18**. 221 (1879).
239. Die chem. Industr. **4**. 194 (1881).
240. Compt. rend. **100**. 1595 (1885).
241. Ö. U. 1892 S. 664, durch Chem. Centralbl. 1892, II 630 — 241, a S. 629.
242. Zeitschr. f. angew. Chem. 1890 S. 210.
243. Zeitschr. f. anal. Chem. **20**. 53 (1881) — 243, a S. 51.
244. Svensk kem. Tidskr. 1902, durch Chem. Zeit. Repert. **26**. 297 u. 355 (1902).
245. Chem. News **51**. 102, durch Chem. Centralbl. 1885 S. 282.
246. — **71**. 69, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1895 S. 145.
247. Zeitschr. f. angew. Chem. 1894 S. 678.
248. Chem. Zeit. **12**. 85, durch Chem. Centralbl. 1888 S. 346.
249. — **12**. 1390, — — — 1888 S. 1629.
250. 60. Naturf. Versamml. Wiesbaden, durch Chem. Centralbl. 1887 S. 1526.
251. Die landwirthsch. Versuchsstat. **37**. 302 (1890).
252. Chem. Zeit. **20**. 305 (1896).
253. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893 S. 74.
254. Journ. amer. chem. Soc. **17**. 513, durch Chem. Centralbl. 1895, II 321.
255. Zeitschr. f. angew. Chem. 1904 S. 395.
256. Gazz. chim. Ital. **32** I (1902).
257. Compt. rend. **123**. 773 u. 779 (1896).
258. Poggend. Annal. **73**. 143 u. 146 (1848).
259. Zeitschr. f. anal. Chem. **20**. 57 (1881).
260. Zeitschr. f. angew. Chem. 1890 S. 701.
261. — — 1901 S. 1137.
262. Annal. de Chim. anal. 11 (1) 4, durch The Analyst **22**. 111 (1897).
263. Die landwirthsch. Versuchsstat. **47**. 357 (1896).
264. Zeitschr. f. anal. Chem. **12**. 10 bis 14 (1873).
265. — — **18**. 229 (1879).
266. — — **32**. 535 (1893).
267. Zeitschr. f. angew. Chem. 1892 S. 639.
268. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 148 (1880).
269. — — **43**. 279 (1904).

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
I. Einleitung	3
II. Übersicht über andere Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure	4
A. Die Phosphorsäure wird in eine konstant zusammengesetzte Verbindung übergeführt	4
1. Durch Gewichtsanalyse	4
2. Durch Massanalyse	5
3. Durch Ermittlung eines der anderen Stoffe der Verbindung	10
B. Die Phosphorsäure wird als Differenz bestimmt	10
C. Die Phosphorsäure wird als eine unlösliche Verbindung gefällt, deren Phosphorsäuregehalt ermittelt wird	11
1. Durch Gewichtsanalyse	11
2. Durch Massanalyse	12
D. Die Phosphorsäure wird als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, nachdem die anderen Stoffe umgebildet sind	13
1. In unlösliche Verbindungen	13
2. In komplexe Verbindungen, die nicht gefällt werden	14
E. Andere Methoden	14
III. Allgemeines	14
A. Die Präparate	15
B. Die Reagenzien	16
C. Die Reagenzlösungen	17
D. Die Genauigkeit	18
E. Zur Darstellung der Konzentrationen und der Ergebnisse	19
IV. Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat ohne Rücksicht auf die Zitratmethode	20
A. Historische Übersicht	20
B. Eigene Untersuchungen	25
1. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats	25
2. Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesiumchloridlösungen bei dem Kochpunkt des Wassers	27
3. Fällung der Phosphorsäure aus kalter Lösung	30
a. Direkte Fällung	30
b. Nach Lösung des Ammoniumphosphomolybdats in Ammoniak	31
c. Volumetrische Bestimmungen	36
4. Fällung der Phosphorsäure aus heisser Lösung	39
a. Allgemeines	39
b. Bei Nichtanwesenheit von Ammoniummolybdat	40
c. Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung	42

	Seite
d. Bei Anwesenheit von Ammoniummolybdat	43
e. Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung	45
f. Abschliessende Fällungsversuche	46
V. Die Molybdänfällung	48
A. Historische Einleitung	48
1. Quantitative Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat	48
2. Verwendung des Ammoniumphosphomolybdats zur Ermittlung der Phosphorsäuremenge	51
B. Experimentelles	54
1. Die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser	54
2. Die Fällungsbedingungen	55
3. Das Auswaschen	60
4. Wägung des Molybdänniederschlags	60
VI. Die Zitratfällungsmethode	64
A. Historischer Überblick	64
B. Eigene Untersuchungen	67
1. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats	67
2. Zitratfällung ohne Zusatz fremder Stoffe	69
3. Zitratfällung bei Zusatz fremder Stoffe	71
a. Bei Gegenwart von Kalziumchlorid	71
b. Bei Gegenwart von Ferrichlorid und Kaliumaluminiumsulfat	73
c. Bei Gegenwart von Ammoniumsulfat	74
d. Bei Gegenwart von Kieselsäure	75
e. Bei Gegenwart von Arsensäure	75
f. Zusammenfassung	75
VII. Die Hydratation der Pyrophosphorsäure	76
A. Historischer Überblick	76
B. Eigene Versuche	77
1. Die Reaktionsordnung	78
2. Die Hydratationsgeschwindigkeit	79
VIII. Düngeranalysen	81
A. Die Arbeitsmethode	81
1. Die Hydratation der Pyrophosphorsäure	82
2. Die Molybdän-Magnesiummethode	82
3. Die Zitratfällungsmethode	83
B. Untersuchungen von Kunstdüngemitteln und Rohphosphaten	85
1. Wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate	85
2. Wasserlösliche Phosphorsäure der Doppelsuperphosphate	86
3. Gesamtphosphorsäure der Rohphosphate und des Knochenmehls	86
4. Thomasphosphatmehl	87
a. Zitronensäurelösliche Phosphorsäure	87
b. Gesamtphosphorsäure	89
5. Rückblick	90
IX. Zusammenfassung	91
X. Litteraturverzeichnis	93