

# Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse.

Von

F. A. GOOCH und MARTHA AUSTIN.<sup>1</sup>

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit aus diesem<sup>2</sup> Laboratorium wurde gezeigt, daß bei der Fällung von Mangan durch Phosphorsalz unbedingt Ammonchlorid oder ein anderes Ammonsalz zugegen sein muß, wenn die Zusammensetzung des Niederschlages mit der theoretischen Formel  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$  übereinstimmen soll.

Es wurde auch nachgewiesen, daß der lösende Einfluß des Ammoniumchlorids auf das gefällte Ammoniummanganphosphat kaum merkbar ist, wenn sich ein Überschufs des Fällungsmittels in Lösung befindet.

Die in dieser Arbeit beobachteten Verhältnisse legen den Gedanken nahe, daß nicht durch mechanische Verunreinigung oder wechselnde Löslichkeit — eine Erklärungsweise, die von einem von uns in einer früheren Arbeit<sup>3</sup> vertreten wurde — sondern durch die chemische Zusammensetzung des Niederschlages die Abweichungen in dem Gewicht des beim Glühen des ähnlichen Magnesiumsalzes, des Ammoniummagnesiumphosphats, erhaltenen Rückstandes zu erklären seien, wenn die Fällung entweder in der Lösung des Magnesiumsalzes durch überschüssiges Phosphat oder in der Lösung eines löslichen Phosphats durch überschüssiges Magnesiumsalz ausgeführt wurde.

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> *Journ. Am. Soc. [Sill.]* 6, 233. *Z. anorg. Chem.* 18, 339.

<sup>3</sup> *Am. Chem. Journ.* 1, 391.

### Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch einen Überschufs von Phosphatlösung.

Es wurde zunächst die Fällung des Magnesiumsalzes durch einen Überschufs von Phosphatlösung studiert. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von reinem Magnesiumnitrat in der folgenden Weise hergestellt. Reines Magnesiumoxyd des Handels wurde in einem geringen Überschufs von Salzsäure gelöst, sodann wieder mit einem Überschufs von Magnesiumoxyd gekocht und durch Filtration von dem Überschusse sowie von Spuren von Eisen und von Metallen der anderen Gruppen getrennt; die Lösung wurde mit Ammonkarbonat gefällt und der Niederschlag durch wiederholtes Auskochen und Filtrieren gereinigt, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Das gefällte Karbonat löste man fast völlig in Salpetersäure auf, kochte die Lösung mit einem Überschufs von Karbonat (um Spuren von Baryum, Strontium und Calcium zu entfernen), filtrierte und verdünnte auf ein bestimmtes Volumen. Zur Bestimmung des Titers der Lösung hätte es nahe gelegen, ein abgemessenes Volumen zu verdampfen und den Rückstand zu verglühen; doch da RICHARDS und ROGERS<sup>1</sup> nachgewiesen haben, daß das so dargestellte Magnesiumoxyd eine gewisse Menge Stickstoff und Sauerstoff festhält, wodurch eine Gewichtserhöhung verursacht wird, wurde das Nitrat in Sulfat übergeführt und als solches gewogen, indem entweder ein bestimmtes Volumen in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne gedampft, zu Oxyd verglüht und durch Schwefelsäure in Sulfat verwandelt wurde, oder aber indem das Nitrat durch Erhitzen mit halbverdünnter Schwefelsäure direkt in Sulfat übergeführt wurde. Bei dieser Behandlung wurde der Überschufs der Säure dadurch entfernt, daß der Platintiegel derart auf einem Porzellanring oder Dreifuß in einen Porzellantiegel gesetzt wurde, daß die Wände des inneren Tiegels überall 1 cm von den Wänden und dem Boden des äußeren Tiegels abstanden.

Der Säureüberschufs läßt sich dann leicht entfernen, und der äußere Tiegel kann bis auf Rotglut erhitzt werden, ohne daß man eine Zersetzung des Magnesiumsulfats zu befürchten hätte.

Die Resultate dieser Versuche, bei denen  $O = 16$ ,  $Mg = 24.3$ ,  $N = 14.03$ ,  $S = 32.06$  angenommen wurde, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* 16, 567.

Tabelle I.

MgSO <sub>4</sub> erhalten durch Überführung von geglühtem MgO in das Sulfat	MgSO <sub>4</sub> direkt aus 50 ccm Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung erhalten	Theoretische Menge des im MgSO <sub>4</sub> enthaltene MgO
g	g	g
0.5748	—	0.1924
0.5739	—	0.1923
—	0.5741	0.1922
—	0.5750	0.1925

Das durch direktes Verglühen des Nitrats erhaltene MgO wog durchschnittlich 0.0010 g mehr als die theoretisch in dem gewogenen Sulfat aus einem gleichen Volumen der Lösung enthaltene Menge.

Bevor wir den Einfluß des Ammoniumchlorids auf die etwaige Zusammensetzung des entstandenen Ammoniummagnesiumphosphats studieren konnten, mußte natürlich zuerst die lösende Wirkung des Ammonsalzes auf dasselbe bei Gegenwart des Fällungsmittels festgestellt werden.

Nach FRESSENIUS löst sich Magnesiumammoniumphosphat in 15293 Teilen kalten Wassers; doch ist es bei der von ihm angewendeten Methode nicht unmöglich, daß der zur Verwendung kommende ursprüngliche Niederschlag lösliche Substanzen enthielt, die auch als Ammoniummagnesiumphosphat betrachtet wurden.<sup>1</sup> Nach KISSEL<sup>2</sup> ist das Phosphat, von welchem sich in einer Ammoniaklösung 0.0040 g pro Liter und bei Zusatz von 18 g Ammoniumchlorid 0.0110 g lösen, praktisch in dem letzteren Gemisch unlöslich, wenn ein Überschuß von Magnesiummischung zugefügt wird; und HEINTZ<sup>3</sup> zeigte, daß ein Zusatz von überschüssigem Natriumphosphat zu der Lösung in der gleichen Weise wirkt.

Quantitative Versuche, bei denen das Verhalten einer Mischung von Ammonchlorid und Magnesiumsalz mit einem unlöslichen Phosphat in schwach ammoniakalischer Lösung untersucht wurde, scheinen nicht zu existieren, obgleich aus rein praktischen Gründen die Anwendung einer schwach ammoniakalischen Lösung und schwach ammoniakalischen Waschwassers der Benutzung einer Mischung von starkem Ammoniak und Wasser (1:3), die gewöhnlich angewendet

<sup>1</sup> Fresenius (6. Aufl.), S. 805.

<sup>2</sup> Zeitschr. anal. Chem. 8, 173.

<sup>3</sup> Zeitschr. anal. Chem. 9, 16.

wird, vorgezogen werden muß. Zur Orientierung für die im folgenden beschriebene Untersuchung wurden daher zunächst Versuche darüber angestellt, welche Mengen von Magnesium sich in Lösung durch Fällern mit Phosphorsalz mit oder ohne Zusatz von Ammonchlorid in schwach ammoniakalischer Lösung nachweisen ließen. Das zu diesen Proben (wie auch das bei der quantitativen Untersuchung) benutzte Ammoniumchlorid wurde gereinigt durch Kochen mit einem geringen Überschuß von Ammoniak, Filtrieren, zwölfstündiges Digerieren mit Phosphorsalz und nochmaliges Filtrieren. Die Resultate folgen in Tabelle II.

Tabelle II.

MgO, angewandt als Nitrat	H(NH <sub>4</sub> )NaPO <sub>4</sub> . 4H <sub>2</sub> O angewandt	Volumen	NH <sub>4</sub> Cl angewandt	Opalisierender Niederschlag
g	g	ccm	g	
{ 0.0003	1.75	100	—	deutlich
{ 0.0003	1.75	500	—	"
{ 0.0003	1.75	100	10	"
{ 0.0003	1.75	500	10	"
{ 0.0003	1.75	500	30	schwach
0.0001	1.75	100	—	deutlich
0.0001	1.75	100	10	"
{ 0.0001	1.75	500	10	schwach
0.0001	1.75	500	60	"

Die Resultate dieser Versuche zeigen, das sogar Mengen von 0.0001 g Magnesiumoxyd in 500 ccm einer schwach ammoniakalischen Lösung, welche 60 g Ammonchlorid<sup>1</sup> enthält, nachgewiesen werden können. Es ist klar, daß die stark ammoniakalischen Flüssigkeiten unter den geschilderten Versuchsbedingungen überflüssig sind. In fast sämtlichen folgenden Versuchen wurden daher schwach ammoniakalische Lösungen und ebensolches Waschwasser benutzt.

In Tabelle III sind die Resultate der Versuche enthalten, die den Einfluß wechselnder Mengen Ammonchlorid und löslichen Phosphat auf die Zusammensetzung des Niederschlages feststellen sollten. Alle

<sup>1</sup> Zufällig wurde gefunden, daß die Gegenwart von nicht allzu großen Mengen von Ammonoxalat (100 ccm einer gesättigten Lösung) die Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch Phosphorsalz nicht stört.

Niederschläge wurden auf Asbest im Filtertiegel gesammelt, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen und in der üblichen Weise verglüht. Die Fällung war immer eine vollständige; denn wenn die Filtrate mit dem Waschwasser vereinigt nach weiterem Zusatz von Phosphorsalz mehrere Tage lang stehen blieben, so zeigten sich nur ganz undeutliche Spuren eines Niederschlages, die nicht mehr als 0.0001 g betrugen. In den Versuchen der Reihe A wurden die Fällungen in der Kälte ausgeführt durch Zusatz eines beträchtlichen Phosphorsalzüberschusses zu einer Magnesiumnitratlösung, die wechselnde Mengen von Ammonchlorid enthielt. Bei den Versuchen Nr. 1—5 war die Flüssigkeit nach Zusatz des Fällungsmittels schwach ammoniakalisch und der Niederschlag wurde unmittelbar nach dem völligen Absetzen abfiltrirt; bei Nr. 6 bis 10 wurde der zuerst gefällte Niederschlag wieder in wenig Salzsäure gelöst und dann nochmals mit verdünntem Ammoniak gefällt (die Operation wurde mehrmals wiederholt), um die krystallinische Struktur des Niederschlages zu verbessern; durch dieses Verfahren wurde natürlich eine geringe Menge Ammonchlorid — wahrscheinlich weniger als 1 g — in die Lösung hineingebracht. Aus den Versuchsdaten ergibt sich, daß die gefundenen Mengen stets etwas zu groß ausfielen, und zwar waren die Fehler um so größer, je größer die verwendeten Mengen Ammonchlorid waren.

Bei den Versuchen der Reihe B wurde so gearbeitet, daß die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Absetzen abgegossen wurde (durch denselben Filtertiegel, der später zur Aufnahme des Phosphats diente) und daß dann das unlösliche Phosphat wieder in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen durch Zusatz von verdünntem Ammoniak nochmals ausgefällt wurde. Durch diese Entfernung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit nach der ersten Fällung wurde die Hauptmenge des Fällungsmittels und des ursprünglich vorhandenen Ammonchlorids entfernt, so daß der Einfluß dieser Körper bei der nochmaligen Fällung auf ein Minimum reduziert wurde. Durch Zusatz verschiedener Mengen von Ammonchlorid — event. auch durch gänzliches Fortlassen dieses Körpers — wurde es möglich, den individuellen Einfluß desselben in Abwesenheit von überschüssigem Phosphorsalz zu demonstrieren. Es ist auffallend, daß bei den Versuchen Nr. 11 und 12, bei denen nach dem Dekantieren der über dem ersten Niederschlage stehenden Flüssigkeit überhaupt kein Ammonsalz hinzugefügt wurde, die Resultate ideal waren, und daß die positiven Fehler in dem

Masse zunehmen, wie größere Mengen von Ammonsalzen zugesetzt wurden. Die Menge des während der ersten Fällung vorhandenen Ammonsalzes beeinflusst den Fehler bei der schließlichen Fällung nicht, vorausgesetzt, daß dieselbe nicht so bedeutend war, daß nach dem einfachen Dekantieren noch eine so beträchtliche Menge zurückbleibt, daß sie ihren Einfluss bei der zweiten Fällung geltend machen kann.

(Siehe Tabelle III auf S. 127.)

Es ist klar, daß die Plusfehler, welche sich zeigen, wenn entweder Ammonchlorid oder ein lösliches Phosphat im Überschufs vorhanden ist, entweder wegen der krystallinischen Struktur des Niederschlages mechanischen Einflüssen zuzuschreiben sind, oder aber auf Rechnung der Abweichungen des gefällten Ammonmagnesiumphosphats von der idealen Zusammensetzung zu setzen sind, indem sich ein Phosphat bildet, das überschüssiges Ammoniak und infolgedessen ein Minus an Magnesium enthält. Würde in dem Niederschlag eine merkliche Menge von Ammonchlorid eingeschlossen werden, so müßte nach dem Verglühen notwendigerweise Magnesiumchlorid entstanden sein; es liefs sich jedoch bei keinem der Versuche — sogar nicht bei denen, in welchen 60 g Ammonchlorid angewandt wurden — im Rückstande nach dem Lösen in Sapersäure mit Silbernitrat mehr als eine unwägbare Menge von Chlor nachweisen.

Es wurde außerdem ein besonderer Versuch angestellt, bei dem das nach dem Auflösen des nicht geglühten Niederschlages<sup>1</sup> in Salpetersäure entstehende Silberchlorid gewogen werden sollte; es zeigte sich jedoch, daß dasselbe nicht wägbar war. Wenn bei Gegenwart so großer Mengen von Ammonchlorid in dem Niederschlag keine merkliche Menge eingeschlossen ist, so scheint es auch ausgeschlossen, daß irgend welche beträchtliche Mengen von Phosphorsalz in demselben enthalten sind. Wenn aber das letztere nicht mechanisch eingeschlossen war, so muß die Gewichtszunahme dem chemischen Einfluß der Reagentien zugeschrieben werden — d. h. es muß sich ein ammonreicherer und magnesiumärmerer Phosphat bilden.

BERZELIUS<sup>2</sup> nahm die Existenz eines solchen Magnesiumphos-

<sup>1</sup> Zur Fällung war Phosphorsalz in Gegenwart von 60 g Ammonchlorid benutzt worden.

<sup>2</sup> BERZELIUS, *Jahresbericht* (3. Jahrgang, 1824), übersetzt von C. G. Gmelin, Seite 92.

Tabelle III.

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend der angewandten Menge $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden	Fehler auf $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bezogen	Fehler auf $\text{MgO}$ bezogen	$\text{NH}_4\text{Cl}$ in Lösung	Angewandte Menge $\text{HNaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	V
g	g	g	g	g	g	
A.						
0.5311	0.5418	+0.0107	+0.0038	—	2.5	
0.5311	0.5462	+0.0151	+0.0057	2	2.5	
0.5311	0.5408	+0.0097	+0.0035	2	2.5	
0.5311	0.5500	+0.0189	+0.0068	60	2.5	
0.5311	0.5520	+0.0209	+0.0075	60	2.5	
0.5311	0.5345	+0.0034	+0.0012	*	2.5	
0.5311	0.5371	+0.0060	+0.0022	*	2.5	
0.5311	0.5384	+0.0073	+0.0026	*	2.5	
0.5311	0.5386	+0.0075	+0.0027	*	2.5	
0.5311	0.5415	+0.0104	+0.0037	*	2.5	
B.						
0.5311	0.5312	+0.0001	0.0000	* —	2.5	
0.5311	0.5311	0.0000	0.0000	* —	2.5	
0.5311	0.5346	+0.0035	+0.0013	2+2	2.5	
0.5311	0.5348	+0.0037	+0.0014	2+2	2.5	
0.5311	0.5383	+0.0072	+0.0026	5+5	2.5	
0.5311	0.5368	+0.0057	+0.0021	5+5	2.5	
0.5311	0.5376	+0.0065	+0.0023	10+10	2.5	
0.5311	0.5395	+0.0084	+0.0030	10+10	2.5	
0.5311	0.5396	+0.0085	+0.0031	60+5	2.5	
0.5311	0.5389	+0.0078	+0.0028	60+5	2.5	

\* Wahrscheinlich weniger als 1 g.

solchen Körpers nicht mehr geachtet zu haben. Wenn überhaupt, so würde die Bildung desselben zu erwarten sein, wenn die Fällung in Gegenwart von freiem Ammoniak und Ammonsalzen durch überschüssiges Phosphat ausgeführt wird. Die Einflüsse dieser sämtlichen Körper würden sich dazu vereinigen, ein Salz zu bilden, welches für eine gegebene Magnesiummenge mehr Ammoniak und mehr Phosphorsäure enthält.

Die in der Tabelle III enthaltenen Resultate scheinen deutlich auf derartige Einflüsse und demnach auf die Existenz eines derartigen Körpers hinzuweisen. So ist bei Nr. 11 und 12, wo die gröfsere Menge des überschüssigen Phosphorsalzes vor der zweiten Fällung durch Dekantieren entfernt war, während Ammonchlorid — abgesehen von der geringen Menge, die durch die Lösung und Wiederausfällung des Niederschlages entstand — überhaupt nicht vorhanden war, der Fehler praktisch gleich Null. Bei den Versuchen Nr. 13 und 14, 15 und 16, 17 und 18, die abgesehen von den Ammonchloridzusatz wie 11 und 12 ausgeführt wurden, betrug der mittlere Fehler (berechnet auf Magnesiumpyrophosphat)  $+ 0.0036$  g resp.  $0.0064$  g resp.  $0.0074$  g — er wächst also mit der bei der schließlichen Fällung vorhandenen Menge des Ammoniumchlorids. Bei den Versuchen 19 und 20 betrug die zugesetzte Ammonchloridmenge bei der ersten Fällung 60 g und bei der zweiten Fällung 5 g (abgesehen von der Menge, die beim Dekantieren der konz. Lösung zurückbleiben mußte). Der Fehler von  $+ 0.0082$  g im Mittel nähert sich dem Fehler, der auftrat, wenn durchweg kleinere Mengen von Ammonchlorid angewendet wurden, und es folgt hieraus, dafs nur die bei der zweiten Fällung vorhandene Chloridmenge für denselben in Betracht kommt. Weiterhin geht aus einem Vergleich der korrespondierenden Versuche aus Reihe A und B hervor, dafs beim Entfernen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit, bei dem Wiederauflösen des Niederschlages und der nochmaligen Fällung die Gewichtsüberschüsse zurückgehen. So ist z. B. in den Versuchen Nr. 2 u. 3 der Fehler  $= + 0.0124$  g (berechnet auf Magnesiumpyrophosphat), während in den Versuchen Nr. 13 u. 14, die — mit Ausnahme der Dekantation der Auflösung und Wiederfällung — ebenso ausgeführt wurden, der Fehler  $+ 0.0036$  g beträgt. In den folgenden Versuchen wurde der spezielle Einfluss des freien Ammoniaks untersucht.

Abgemessene Volumina der Magnesiumnitratlösung wurden aus einer Bürette in eine Platinschale gebracht, 10 g Ammonchlorid hinzugefügt, das Magnesium in Gegenwart von Phosphorsalz durch



verdünntes Ammoniak ausgefällt und zu der Lösung ein Drittel ihres Volumens an starkem Ammoniak hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit über Asbest im Filtertiegel abgesaugt, der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1:3) ausgewaschen und nach dem Befeuchten mit einem Tropfen konzentrierte Ammonnitratlösung gegläht und gewogen. Die Resultate sind unter Nr. 1 und 2 in Tabelle IV verzeichnet. Bei diesen Bestimmungen war der mittlere Fehler + 0.0183 g (bezogen auf Pyrophosphat); bei Nr. 3 und 4 dagegen, wo die über dem ersten Niederschlag stehende Flüssigkeit abdekantiert wurde und der Niederschlag selbst in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen zunächst mit verdünntem Ammoniak gefällt und dann noch mit soviel konz. Ammoniak versetzt wurde, daß das letztere  $\frac{1}{4}$  der ganzen Lösung betrug, war der mittlere Fehler (bezogen auf Pyrophosphat) nur + 0.0061.

Tabelle IV.

Nr.	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend dem angew. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden	Fehler bezogen auf $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Fehler bezogen auf $\text{MgO}$	Angewandtes $\text{NH}_4\text{Cl}$	Angewandtes $\text{HNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Volumen ccm
	g	g	g	g	g	g	
1	0.5311	0.5503	+0.0192	+0.0069	10	2.5	200
2	0.5311	0.5505	+0.0194	+0.0070	10	2.5	200
3	0.5311	0.5393	+0.0082	+0.0029	10	2.5	200.100
4	0.5311	0.5351	+0.0040	+0.0017	10	2.5	200.100

Bei Versuch Nr. 1 und 2 wirkte auf den Niederschlag ein großer Überschufs von Phosphorsalz, Ammonchlorid und freiem Ammoniak ein; in den Versuchen Nr. 3 und 4, wo durch das Dekantieren der Überschufs von Phosphorsalz und Ammonchlorid auf ein Minimum reduziert war, kommt beim Vergleich mit den Versuchen Nr. 11 und 12 aus Tabelle III die Wirkung des freien Ammoniaks zur Geltung. Die diskutierten Versuche scheinen mit Sicherheit darauf hinzudeuten, daß das freie Ammoniak in Verbindung mit Ammonchlorid und überschüssigem Phosphat die Tendenz hat, ein ammoniakreiches und magnesiaarmes Salz zu bilden, welches, bei gegebener Magnesia-menge, natürlich einen Rückstand hinterlassen muß, dessen Gewicht größer ist als beim normalen Phosphat.

Nimmt man an, daß die Verbindung  $(\text{NH}_4)_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$  — die

dem normalen  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  nächststehende Verbindung — in dem Niederschlag vorhanden ist, so würde beim Glühen dieses Körpers das Metaphosphat  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$  zurückbleiben. Aus den Beziehungen der Formeln für Magnesiumpyrophosphat und Magnesiummetaphosphat, dem Gewicht des erhaltenen Rückstandes und dem theoretisch aus dem Gewicht der angewandten Menge Magnesiumsalzes zu berechnenden Gewicht des Pyrophosphates ist es natürlich möglich, das Verhältnis von Pyrophosphat zu Methaphosphat in dem Rückstand zu berechnen. Verfährt man in dieser Weise, so zeigt es sich, daß es wegen der erhaltenen Abweichungen oftmals notwendig ist, die Abwesenheit sehr beträchtlicher Mengen von Metaphosphat anzunehmen.

So beträgt bei den Versuchen, welche in der gewöhnlichen Weise durch Fällen und Auswaschen mit starkem Ammoniak ausgeführt wurden z. B. bei Nr. 1 und 2, Tabelle IV die Mengs des Metaphosphates, die dem gefundenen Überschufs entspricht, 10%.

#### **Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch überschüssiges Magnesiumsalz.**

Im folgenden sind die Versuche beschrieben, durch welche die Erscheinungen, die bei der umgekehrten Fällung — also bei der Einwirkung eines Überschusses von Magnesiumsalz auf lösliches Phosphat — sich zeigen, klargelegt werden. — Eine Lösung von reinem Dinatriumphosphat wurde hergestellt nach fünfmaligem Umkrystallisieren des „reinen“ Handelsproduktes aus destilliertem Wasser in einer Platinschale durch Auflösen der Krystalle und Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volumen. Der Titer der Lösung wurde so festgestellt, daß bestimmte Volumina der Lösung in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne gedampft wurden, worauf der Rückstand geglüht und als Pyrophosphat gewogen wurde. Die Magnesiamischung — das Fällungsmittel — wurde dargestellt durch Lösen von 55 g Magnesiumchlorid in möglichst wenig Wasser und Vermischen dieser Lösung nach dem Filtrieren mit einer Lösung von 28 g Ammonchlorid, welche durch Behandlung mit Bromwasser und Ammoniak in konzentrierter Lösung, Filtration, Verdünnen auf 1 Liter und nochmalige Filtration nach einigem Stehen gereinigt war.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Proben zeigen, daß die Fällung eines löslichen Phosphats durch Magnesiamischung in schwach ammoniakalischer Lösung praktisch vollständig ist, sogar wenn sehr verdünnte und mit viel Ammonchlorid versetzte Lösungen

verwendet werden, vorausgesetzt, daß ein hinreichend großer Überschufs von Magnesiamischung angewendet wird.

Tabelle V.

$P_2O_5$ entsprechend dem angew. $HNa_2PO_4$ g	Angewandte Magnesia- mischung g	Volumen ccm	Angewandtes $NH_4Cl$ g	Niederschlag
0.0005	10	100	—	} sofort sichtbar in der Flüssigkeit
0.0005	50	100	—	
0.0005	10	100	10	
0.0005	10	200	60	
0.0005	50	250	60	
0.0001	10	100	—	
0.0001	10	100	10	
0.0001	50	200	10	
0.0001	10	250	60	} sichtbar nach dem Ab- setzen
0.0001	50	300	60	
0.0001	50	500	60	

Dieser Schlufs wurde weiterhin thatsächlich gestützt durch eine direkte Prüfung des Glührückstandes (nach der Molybdatmethode), der erhalten war durch Verdampfen des Filtrates von Ammonmagnesiumphosphat (entsprechend 0.8614 g Pyrophosphat), welches durch eine schwach ammoniakalische Magnesiamischung in Gegenwart von 60 g Ammonchlorid gefällt war.

Dieser Rückstand gab einen Niederschlag von Ammonphosphomolybdat, aus dem 0.0002 g Pyrophosphat erhalten wurden. Es ist hieraus ersichtlich, daß irgendwelche beträchtlichen Verluste im Gewicht des Magnesiumphosphats, welches durch Fällen gleicher Mengen von löslichem Phosphat mit Magnesiamischung in Gegenwart verschiedener Mengen von Ammonchlorid erhalten war, nicht auf Rechnung der wechselnden Löslichkeit des Magnesiumphosphats bei verschiedenen Ammonchloridgehalt der Lösung zu setzen sind.

Die unter A in Tabelle VI zusammengestellten Resultate wurden folgendermaßen erhalten. Bestimmte Volumina einer Lösung von reinem Dinatriumphosphat wurden mit einem geringen Überschufs über die zur Ausfällung notwendige Menge Magnesiamischung behandelt und dann schwach ammoniakalisch gemacht. Nach vollständigem Absetzen wurde der Niederschlag über Asbest im Platinfiltriertiegel abgesaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser ge-

waschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Bei den Versuchen 1, 5 und 6 war nur die in der Magnesiamischung enthaltene Quantität Ammonchlorid vorhanden; bei den anderen Versuchen wurden gewogene Mengen dieses Körpers zugesetzt. Bei den Versuchen der Reihe *B* wurde der Niederschlag nach dem Abfiltrieren der über demselben stehenden Flüssigkeit in Salzsäure gelöst, durch einen deutlichen Überschuss von Ammoniak wieder gefällt und dann wie bei den Versuchen der Reihe *A* weiter behandelt. Die Versuche der Reihe *C* wurden ähnlich ausgeführt wie 1, 5 und 6 unter *A*, nur wurde die Magnesiamischung tropfenweise in die ammoniakalische Phosphatlösung aus einer Bürette hinzugefügt. Die Fällungen in *A*, *B* und *C* waren praktisch quantitativ; denn beim nochmaligen Behandeln des Filtrats mit Magnesiamischung und beim Stehen setzte sich nur noch eine ganz geringe Quantität Phosphat — etwa 0.0001 g meistens — ab. Der geglühte Rückstand enthielt immer nur eine ganz geringe Spur Chlor.

(Siehe Tabelle VI auf S. 183.)

Obgleich die Resultate nicht vollkommen regelmässig sind, so zeigt sich doch die Tendenz des Ammonsalzes, mit steigender Menge gröfser werdende Verluste zu verursachen; dies ergibt sich besonders, wenn man die Resultate der mit gleichen Mengen Phosphorsäure angestellten Versuche der Reihen *A* und *B* vergleicht. Bei einem Vergleich der korrespondierenden Versuche in *A* und *B* zeigt sich deutlich, dafs die Gegenwart eines Überschusses von Magnesiamischung den Fehler, der durch das Ammonchlorid verursacht wird, mehr oder weniger aufhebt.

Diese Thatfachen stehen in vollem Einklang mit der Hypothese, dafs durch überschüssiges Ammonsalz sich ein ammon- und phosphorsäurereicherer und magnesiaärmerer Körper als  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  bilden soll; denn obwohl die Bildung eines solchen Körpers in Gegenwart eines Überschusses des löslichen Phosphats die Verbindung einer bestimmten Menge Magnesia mit mehr als der normalen Menge von Phosphorsäure und Ammoniak bewirkt (wie in den früheren Versuchen der Fall war) so mufs, wenn die Menge des löslichen Phosphats beschränkt ist, die Menge des mit ihr verbundenen Magnesiums unter die normale fallen (wie es sich in der letzten Reihe von Versuchen zeigt).

Tabelle VI.

Nr.	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> entsprechend der an- gewandten Menge HN <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> g	Gefunden Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	Fehler bezogen auf Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	Fehler bezogen auf P g	Volumen ccm	NH <sub>4</sub> Cl in der Magnesia- mischung g	Zugesetztes NH <sub>4</sub> Cl g	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O in der Magnesiameischung g
A.								
1	0.8615	0.8613	-0.0002	-0.00005	150	1.68	—	3.3
2	0.8615	0.8615	0.0000	0.00000	200	1.68	20	3.3
3	0.8615	0.8602	-0.0013	-0.00036	200	1.68	20	3.3
4	0.8615	0.8561	-0.0054	-0.00151	300	1.68	60	3.3
5	0.0852	0.0862	+0.0010	+0.00028	100	0.28	—	0.55
6	0.0852	0.0866	+0.0014	+0.00039	100	0.28	—	0.55
7	0.0852	0.0847	-0.0005	-0.00014	200	0.28	20	0.55
8	0.0852	0.0830	-0.0022	-0.00062	200	0.28	20	0.55
9	0.0852	0.0811	-0.0041	-0.00114	300	0.28	60	0.55
B.								
10	0.8111	0.8114	+0.0003	+0.00008	150.100	1.68	—	3.3
11	0.8615	0.8613	-0.0002	-0.00006	150.100	1.68	—	3.3
12	0.8615	0.8578	-0.0037	-0.00103	200.100	1.68	—20	3.3
13	0.8615	0.8487	-0.0128	-0.00358	200.100	1.68	—60	3.3
14	0.0852	0.0857	+0.0005	+0.00008	100.100	0.28	—	0.55
15	0.0852	0.0856	+0.0004	+0.00011	100.100	0.28	10—	0.55
16	0.0852	0.0853	+0.0001	+0.00003	150.100	0.28	10.10	0.55
17	0.0852	0.0819	-0.0033	-0.00092	200.100	0.28	20.20	—
C.								
18	0.8111	0.8071	-0.0040	-0.00112	120	1.4	—	2.75
19	0.8111	0.8052	-0.0059	-0.00165	120	1.4	—	2.75

Außerdem ist das Verhalten des Fällungsmittels ganz in Übereinstimmung mit der Hypothese; denn obgleich ein Überschufs von Phosphorsäure natürlich (wie beobachtet wurde) in derselben Weise wirkt wie überschüssiges Ammonsalz oder freies Ammoniak, indem sich nämlich ein magnesiumarmes Phosphat bildet, so muß ein Überschufs des Magnesiumsalzes natürlicherweise die Magnesiummenge in dem Phosphat vermehren, wie in den Versuchen der Tabelle VI sich zeigt.

Die Hypothese paßt sich also nach beiden Richtungen den Thatsachen an, und wenn die Fällung praktisch vollständig ist (wie dies durchweg der Fall war), so scheint die Annahme eines solchen Ammonmagnesiumphosphats mit geringerem Magnesiumgehalt — vielleicht  $(\text{NH}_4)_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$  — berechtigt zu sein.

### Die praktische Ausführung der Bestimmung von Magnesium- und Phosphorsäure.

Bei der gewöhnlichen Methode der Bestimmung von Magnesium pflegen die Resultate — wie in den Versuchen 1 und 2 der Tabelle IV gezeigt ist — meist zu hoch auszufallen, und zwar infolge des nach derselben Richtung wirkenden Einflusses des überschüssigen Fällungsmittels, der Ammonsalze und des freien Ammoniaks. Die Versuche Nr. 11 und 12 der Tabelle III, B zeigen deutlich, daß diese Fehlerquelle dadurch beseitigt werden kann, daß man sogleich nach dem Absetzen die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abdekantiert (durch dasselbe Filter, welches später zum Sammeln des Niederschlages dient), dann das gefällte Phosphat in möglichst wenig Salzsäure löst und es nach dem Verdünnen durch einen geringen Überschufs von Ammoniak wieder ausfällt, hierauf den Niederschlag (am besten über Asbest) absaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser auswäscht und wie gewöhnlich glüht.

Vor einigen Jahren<sup>1</sup> wurde von Prof. WOLCOTT GIBBS eine Methode zur Fällung von Ammonmagnesiumphosphat vorgeschlagen, welche im wesentlichen darin besteht die Lösung des Magnesiumsalzes mit Phosphorsalz zu kochen, und nach dem Abkühlen Ammoniak zuzusetzen; nach dieser Methode wurden sehr genaue analytische Resultate erzielt. Unsere Versuche bestätigen vollkommen die Erfahrungen von GIBBS und wir möchten die Aufmerksamkeit auf ein Verfahren lenken, welches leider nicht hinreichend bekannt

<sup>1</sup> Amer. Journ. Sc. [Sill.] [3] 5, 114.

und eingeführt ist. Man erhält sogar in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Ammonchlorid ein Phosphat von idealer Zusammensetzung bei dieser Methode, wenn man das Kochen etwa 3 bis 5 Minuten fortsetzt. Die größere Menge des Ammoniummagnesiumphosphats — ungefähr 90% — bildet sich bei diesem Prozeß vor dem Zusatz von freiem Ammoniak, und das Ammonium, welches in das so gebildete Phosphat eintritt, stammt aus dem Phosphorsalz, welches dementsprechend sauer werden muß. Unter diesen Umständen zeigt sich keine Neigung zur Bildung eines Ammonmagnesiumphosphats, das reicher an Ammoniak und ärmer an Magnesium ist, als das normale Salz. Sowohl bei dem Verfahren von GIBBS, als auch bei der modifizierten Methode in der Kälte ist die Anwendung einer schwach ammoniakalischen Lösung ausreichend und vorteilhaft.

Bei der Fällung eines löslichen Phosphats durch Magnesiamischung haben Fällungsmittel und Ammonsalz entgegengesetzte Wirkung, so daß der Einfluß dieses letzteren Körpers — wenn auch unverkennbar — so doch etwas verdeckt ist.

Diese entgegengesetzte Wirkung ist von MAHON<sup>1</sup> bemerkt worden; obgleich derselbe einen genauen Ausgleich für unsicher hält, so ist er doch der Meinung, daß man durch eine sorgfältige Regulierung der relativen Mengen von Ammonsalz und Fällungsmittel genaue Resultate erzielen kann.

MAHON glaubt, die besten Resultate dann zu erhalten, wenn die Magnesiamischung sehr allmählich zu der ammoniakalischen Phosphatlösung, welche ca. 16% Ammonchlorid enthält, zugesetzt und dann starkes Ammoniak hinzugefügt wird. Aus unseren Beobachtungen dagegen — Reihe C, Tabelle IV — folgt, daß beim langsamen Zusatz der Magnesiamischung zur ammoniakalischen Phosphatlösung (auch bei Anwendung hinlänglich großer Mengen, um sonst einwandfreie Resultate erwarten zu können) ein Niederschlag erhalten wird, der zu wenig Magnesium enthält und so zu geringe Werte für Phosphor ergibt. Die Anwendung von starkem Ammoniak ist überdies nicht notwendig und, wie wir gezeigt haben, unvorteilhaft. Unsere Versuche zeigen, daß gute Resultate erhalten werden können, wenn die mit einem geringen Überschuß von Magnesiamischung versetzten Phosphatlösungen, welche nicht mehr als 5—10% Ammonchlorid enthalten dürfen, gefällt werden durch Zusatz

<sup>1</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 445.

von wenig Ammoniak, und wenn der Niederschlag mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen wird. Im allgemeinen jedoch, wenn mehr Ammonchlorid als die genannte Menge vorhanden ist, oder wenn mehr als die doppelte Menge der theoretischen Quantität Magnesiamischung zur Fällung verwendet wurde, so ist es sicherer, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abzudekantieren (durch das Filter, das später zur Aufnahme des Phosphats dient), den Niederschlag in wenig Salzsäure zu lösen, durch verdünntes Ammoniak wieder auszufällen und mit schwach ammoniakalischem Waschwasser auszuwaschen.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1899.