

## Die Bestimmung der Phosphorsäure als 3-Ammonium-Phosphor-12-Molybdat, bzw. Phosphor-12-Molybdänsäureanhydrid

VON A. VON ENDRÉDY

Mit einer Figur im Text

HANS VON JÜPTNER<sup>1)</sup> beobachtete als erster, daß, wenn man dem üblichen Molybdänreagens Weinsäure zufügt, aus diesem beim Erhitzen keine Molybdänsäure ausgeschieden wird, ohne daß dadurch die vollständige Abscheidung der Phosphorsäure gestört würde. Außerdem wies er darauf hin, daß in der Gegenwart von Weinsäure die Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat durch anwesende Ferriionen wesentlich weniger beeinflusst wird. Die Untersuchungen von JÜPTNER und die neuesten Untersuchungen von FEIGL<sup>2)</sup> gaben eine Grundlage zu einer zweckmäßigen Abänderung der direkten Molybdänmethode.

Bevor aber auf das Verfahren selbst eingegangen werden kann, müssen einige Worte über die Zusammensetzung des „gelben Niederschlages“ gesagt werden. Der genannte Niederschlag wurde bisher beinahe ausschließlich von analytischen Gesichtspunkten aus studiert und deshalb ist seine Zusammensetzung noch immer nicht genügend sicher bekannt. Sicher ist er das dreibasische Ammonsalz der Phosphor-12-Molybdänsäure, aber die Angaben der Literatur über den Gehalt an Wasser und adsorbierter Säure sind sehr mannigfaltig.<sup>3)</sup> Meine Untersuchungen könnten den sicheren Beweis bringen, daß unter sehr wechselnden Bedingungen gefällte Niederschläge immer genau  $3\text{NH}_4$  auf 1 P enthalten. Aber gleichzeitig ergab sich, daß der Gehalt der Niederschläge an Wasser und Salpetersäure sehr von den Fällungsbedingungen und der Temperatur abhängig ist. Selbstverständlich

<sup>1)</sup> H. VON JÜPTNER, Fortschritte in Eisenhütten-Laboratorien (Leipzig 1896), zitiert nach KONINCK-MEINECKE; Lehrb. der qual. u. quant. chem. Analyse (Berlin 1904) Bd. 2, § 1831—33.

<sup>2)</sup> FEIGL, Z. anal. Chem. 74 (1929), 386.

<sup>3)</sup> E. ABEGG-AUERBACH, Hdb. d. anorg. Chem. 4, 1. Teil, 2. Abt. S. 1020. Vollständige Literaturzusammenstellung bis 1920.

enthalten die Niederschläge immer Molybdänsäure, deren Menge anscheinend einer Adsorptionsisotherme entsprechenden Gesetzmäßigkeit folgt. Die Untersuchungen ergaben weiterhin, daß der Niederschlag nach dem Abzuge der Menge adsorbierter Molybdänsäure einer Zusammensetzung von der Formel



am nächsten kommt. Obengenannte Formel entspricht einem 3,577%igen Gehalte des Niederschlages an  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Auffassung des Niederschlages als Tetrahydrat wird übrigens durch die Untersuchungen von PUF AHL<sup>1)</sup> über das isomorphe 3-Ammonium-Arsen-12-Molybdat gestützt, der dieses sicher als Tetrahydrat identifiziert hat. Um doch gewisse Anhaltspunkte bei der Berechnung der den angewandten Mengen Phosphatlösung entsprechenden Niederschlagsgewichte zu haben, wählte ich zur Berechnung der theoretisch erforderlichen Niederschläge den Faktor 0,03577. Selbstverständlich war es vorauszusehen, daß die Niederschläge nicht das berechnete Gewicht besitzen werden. Deshalb beabsichtige ich im Sinne L. W. WINKLER's<sup>2)</sup> Verbesserungswerte anzuwenden. Weil aber bei den von mir ausgearbeiteten Versuchsbedingungen die Niederschläge ziemlich viel adsorbierte Molybdänsäure enthielten und deswegen die Verbesserungswerte sehr groß ausgefallen sein würden, habe ich einen empirischen Faktor berechnet und zwar 0,0355, mit dem man die erhaltenen und verbesserten Niederschläge zu multiplizieren hat, um die Menge der anwesenden  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu erhalten. Selbstverständlich muß man auch hier die Niederschlagsgewichte erst verbessern, wenn man vollkommen genaue Resultate erhalten will. Mittels Anwendung der Verbesserungswerte und beim Gebrauche des Faktors 0,0355 kann man 0,0003—0,035 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit der Methode bei einer mittleren Genauigkeit von  $\pm 0,02$  mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  bestimmen.

Es wäre noch ein anderer Weg vorhanden gewesen, mit dem man die Anwendung von Verbesserungswerten vielleicht hätte umgehen können: namentlich die Anwendung der Reagenzien im größeren Überschusse, wie es bei der Methode von LORENZ-NEUBAUER üblich ist. Diesen Weg habe ich aber aus Gründen der Sparsamkeit nicht einschlagen wollen.

<sup>1)</sup> O. PUF AHL, Ber. 17 (1887), 217.

<sup>2)</sup> L. W. WINKLER, Beiträge zur Gewichtsanalyse. Z. angew. Chemie, Jahrgänge 1917—1922.

Das Seihen der Niederschläge erfolgte in den von WINKLER<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Kelchtrichtern, als Filtersubstanz diente reinste Verbandwatte. Die Niederschläge wurden bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, als Deckflüssigkeit (Trocknungsmittel) diente wasserfreies Aceton. Die Trichter wurden mit 0,3—0,4 g Watte beschickt, mit Wasser angefeuchtet, das englumige Ansatzrohr mittels eines Gummischlauchstückes angesetzt, dann die Watte mittels eines passend plattgedrückten Glasstabes niedergestampft, daß eine Trichterfüllung (ungefähr 7 cm<sup>3</sup> Wasser) in 7—12 Sekunden durchging, dann der Reihe nach mit 5 cm<sup>3</sup> 4 n-Salpetersäure, 5—6 mal mit heißem Wasser und schließlich mit 5 cm<sup>3</sup> Aceton ausgewaschen. Jetzt wurde der Trichter von dem Ansatzrohre getrennt, mittels der Wasserstrahlpumpe kurz abgesaugt, dann von der Pumpe genommen, das Ansatzrohr wieder aufgesetzt und 15 cm<sup>3</sup> Aceton in 3—4 Anteilen randwärtsherum auf das Filter gegossen, Trichter und Ansatzrohr wieder getrennt und das Filter mit der Wasserstrahlpumpe so lange gesaugt, bis die Betauung verschwunden war, dann die Glocke des WINKLER'schen Trockenturmes<sup>2)</sup> aufgesetzt und 20 Minuten lang ein kräftiger Luftstrom durch den Trichter gesaugt. Nach 20 Minuten wurde der Trichter von der Pumpe genommen und in das Wägegläschen gesetzt, nach 15 Minuten Stehen in dem Wagekasten gewogen; oder aber in einem Exsikkator, der mit CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O beschickt war, 24 Stunden lang stehen gelassen, und nach dem Verstreichen dieser Zeit nach der Entnahme sofort in das Wägegläschen gestellt und gewogen. Das Verfahren der sofortigen Wägung nenne ich im folgenden „Schnellverfahren“, die Wägung nach 24 Stunden nenne ich „Zeitverfahren“.

Es steht selbstverständlich nichts im Wege, die bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknenden Niederschläge durch Berliner Porzellan oder Jenaer Glasfiltertiegel abzufiltrieren. Die Vorbereitungen des Filters bleiben dieselben, das Absaugen der Niederschläge geschieht aber in dem von H. H. WILLARD<sup>3)</sup> vorgeschlagenen einfachen Apparate (Trichter mit inneren und äußeren Gummidichtungsringen und Glocke), der mit dem WINKLER'schen Trockenapparat (Turm und Waschflasche mit CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O gefüllt), verbunden wird. Es ist aber möglich, daß dadurch die einzelnen Verbesserungswerte um 0,2—0,3 mg geändert werden.

<sup>1)</sup> L. W. WINKLER, Z. angew. Chemie **30** (1917), 251.

<sup>2)</sup> L. W. WINKLER, Z. angew. Chemie **31** (1918), 215 ff.

<sup>3)</sup> H. H. WILLARD, Journ. Am. Chem. Soc. **52** (1930), 571.

Als Ausgangssubstanz diente reines Kaliumdihydrophosphat. Das KAHLBAUM'sche Präparat „nach SÖRENSEN“ wurde einmal aus Wasser umkristallisiert und war völlig rein. Es wurde bei 105° C getrocknet. Zur Kontrolle des Gehaltes wurde aus mehreren Portionen des Salzes der Glührückstand bestimmt. In sechs Proben wurden die folgende Glührückstände gefunden:

|            |            |
|------------|------------|
| 86,756     | 0/0        |
| 86,770     | „          |
| 86,754     | „          |
| 86,764     | „          |
| 86,754     | „          |
| 86,745     | „          |
| <hr/>      |            |
| Im Mittel: | 86,757 0/0 |

während der berechnete Wert 86,775% beträgt. Die Präparate waren also genügend rein. Von den gereinigten Präparaten wurden mehrere Lösungen bereitet.

|        |   |         |          |                                 |           |         |             |                               |                    |
|--------|---|---------|----------|---------------------------------|-----------|---------|-------------|-------------------------------|--------------------|
| Lösung | 1 | enthält | 3,0107 g | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | im Liter, | entspr. | 0,0015709 g | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | im cm <sup>3</sup> |
| „      | 2 | „       | 3,0226 g | „                               | „         | „       | 0,0015771 g | „                             | „                  |
| „      | a | „       | 4,0572 g | „                               | „         | „       | 0,0021170 g | „                             | „                  |
| „      | b | „       | 2,5518 g | „                               | „         | „       | 0,0013315 g | „                             | „                  |
| „      | c | „       | 0,6383 g | „                               | „         | „       | 0,0003331 g | „                             | „                  |
| „      | d | „       | 4,1144 g | „                               | „         | „       | 0,0021468 g | „                             | „                  |
| „      | e | „       | 2,5593 g | „                               | „         | „       | 0,0013354 g | „                             | „                  |
| „      | f | „       | 0,6399 g | „                               | „         | „       | 0,0003339 g | „                             | „                  |

Die zu den Berechnungen benutzten Atomgewichte sind sogenannte „Atomgewichte in der Luft“. Sie sind aus den Atomgewichten der Deutschen Atomgewichtskommission für 1930 nach SCHOORL<sup>1)</sup> berechnet.

Verdünnte Lösungen von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> müssen, wenn man sie länger aufbewahren will, sterilisiert werden. Dies geschieht am besten, wenn man die Lösung im Jenaer Meßkolben bis zum Sieden erhitzt, den Kolbenhals mit einem Wattepfropfen verschließt, und erst nach 1 bis 2 Tagen mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke füllt.

Um zu prüfen, ob der Ammoniumphosphormolybdatniederschlag sich durch Watte seihen und in der erläuterten Weise trocknen läßt, wurden Portionen von 2, 5 und 10 cm<sup>3</sup> der Phosphatlösung 1 abgemessen und genau nach den Angaben von NEUBAUER<sup>2)</sup> gefällt, mit dem Unterschiede, daß schließlich die Niederschläge durch Kelchtrichter geseiht und in der beschriebenen Weise getrocknet wurden. Es wurde „schnell“ getrocknet. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 1.

<sup>1)</sup> N. SCHOORL, Z. anal. Chemie **57** (1918), 209.

<sup>2)</sup> H. NEUBAUER u. F. LÜCKER, Z. anal. Chem. **51** (1912), 161.

Tabelle 1

| Lösung<br>in cm <sup>3</sup> | Niederschlag<br>gef. in g   | Mittel<br>in g | Berechnet mit<br>0,03295 g | Differenz<br>in mg |
|------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------------------|--------------------|
| 2,00                         | {0,0961<br>0,0956           | 0,0959         | 0,0954                     | + 0,5              |
| 5,00                         | {0,2394<br>0,2386<br>0,2377 | 0,2386         | 0,2384                     | + 0,2              |
| 10,00                        | {0,4769<br>0,4781           | 0,4775         | 0,4786                     | + 0,7              |

Die Analysenwerte zeigen, daß die Molybdatniederschläge sehr gut durch Watte filtrierbar sind, und sich in der beschriebenen Weise trocknen lassen. Die Resultate sind zwar etwas zu hoch, aber die Abweichungen sind beinahe von der Größenordnung der Genauigkeit des Verfahrens (0,2%).

Nachdem die Frage des Trocknens erledigt war, könnten die Fällungsbedingungen untersucht werden. Erst hatte ich den Einfluß wechselnder Weinsäuremengen auf die Fällung des Ammonphosphormolybdats untersucht. Das Verfahren, welches ich erst benutzte, war dem Wox'schen<sup>1)</sup> nachgebildet:

Die Phosphatlösung wurde mit 8 g Ammonnitrat versetzt, auf 50 cm<sup>3</sup> verdünnt, 15 cm<sup>3</sup> 4 n-Salpetersäure zugefügt, die Lösung zum Sieden erhitzt und siedend heiß mit 50 cm<sup>3</sup> kalter, 3%iger Ammonmolybdatlösung in dünnem Strahl aus einem Tropftrichter unter Umschwenken des Becherglasinhaltes versetzt. Die Lösung samt Niederschlag wurde über Nacht stehengelassen, und am nächsten Tag in Kelchtrichter geseiht, mit 50 cm<sup>3</sup> warmer Waschflüssigkeit, enthaltend 50 g Ammonnitrat und 40 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>,  $d = 1,4$  im Liter, ausgewaschen und weiter vorschriftsmäßig behandelt. Es wurde „schnell“ getrocknet. Anteile von je 5 und 10 cm<sup>3</sup> der Phosphatlösung 1 wurden mit steigender Menge Weinsäure versetzt gefällt. Die Resultate enthält die Tabelle 2, S. 244.

Aus den Versuchen läßt sich sofort erkennen, daß unter den gegebenen Bedingungen bei der Bildung eines Niederschlages von 0,4 g die ganze Menge Molybdänsäure schon ohne Weinsäurezusatz sozusagen „stabilisiert“ ist, weil Zusatz von 0,0–0,2 g Weinsäure an dem Gewichte des Niederschlages nichts ändert. Aber wenn Niederschläge von 0,2 g gebildet werden, zeigt sich sofort die stabilisierende Wirkung der Weinsäure, was auch in der Gleichmäßigkeit der Resul-

<sup>1)</sup> L. Wox, Chem. Ztg. 21 (1897), 441–443, 469–472.

Tabelle 2

| Lösung<br>in cm <sup>3</sup> | Weinsäure<br>zug. in g | Niederschlag<br>gef. in g | Mittel<br>in g | Berechnet mit<br>0,03577 g | Differenz<br>in mg |
|------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------|----------------------------|--------------------|
| 5,00                         | 0,0                    | 0,2434                    | 0,2487         | 0,2196                     | +29,1              |
|                              | 0,0                    | 0,2540                    |                |                            |                    |
|                              | 0,5                    | 0,2424                    | 0,2424         |                            | +22,8              |
|                              | 1,0                    | 0,2269                    | 0,2269         |                            | + 7,3              |
|                              | 2,0                    | 0,2241                    | 0,2241         |                            | + 4,5              |
|                              | 5,0                    | 0,2126                    | 0,2126         |                            | — 7,0              |
|                              | 0,0                    | 0,4445                    | 0,4462         |                            | + 7,0              |
|                              | 0,0                    | 0,4488                    |                |                            |                    |
|                              | 0,0                    | 0,4452                    |                |                            |                    |
|                              | 10,00                  | 0,5                       | 0,4464         |                            | 0,4465             |
| 0,5                          |                        | 0,4465                    |                |                            |                    |
| 1,0                          |                        | 0,4502                    | 0,4490         | + 9,8                      |                    |
| 1,0                          |                        | 0,4478                    |                |                            |                    |
| 2,0                          |                        | 0,4460                    | 0,4465         | + 7,2                      |                    |
| 2,0                          |                        | 0,4461                    |                |                            |                    |
| 2,0                          |                        | 0,4463                    |                |                            |                    |
| 2,0                          |                        | 0,4453                    |                |                            |                    |
| 2,0                          |                        | 0,4480                    |                |                            |                    |
| 2,0                          |                        | 0,4474                    |                |                            |                    |
| 5,0                          |                        | 0,4234                    | 0,4225         | —16,7                      |                    |
| 5,0                          |                        | 0,4216                    |                |                            |                    |

tate beim Zusatz von 1—2 g Weinsäure zu erkennen ist. 5 g Weinsäure bewirken schon unter den gegebenen Bedingungen tiefergreifende Änderungen, welche in der Änderung der Zusammensetzung des Niederschlages und teilweise unvollständiger Fällung zutage treten.

Aus dem oben Ausgeführten folgte, daß 2,0 g Weinsäure genügen, um 1,5—3,0 g Ammonmolybdat in stark saurer Lösung molekular gelöst zu halten (infolge Komplexbildung). Zunächst habe ich versucht, mit einer konzentrierten, statt verdünnten Molybdatlösung zu arbeiten, um ein größeres „freies Arbeitsvolumen“ zu haben und langwieriges Eindampfen zu vermeiden. Das Verfahren gestaltete sich folgendermaßen: Die mit 8 g Ammonnitrat und 15 cm<sup>3</sup> 4 n-NH<sub>4</sub>O<sub>3</sub> versetzte Phosphatlösung wurde mit 2 g Weinsäure versetzt und mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt. Dann wurde sie auf einer Kochplatte zum Sieden erhitzt und der siedenden Lösung 10 cm<sup>3</sup> 15- oder 20%ige Ammonmolybdatlösung aus einer WINKLER'schen Fällungsbürette in sanftem Strahle zugefügt und nach der Beendigung der Fällung 24 Stunden lang stehengelassen. Geseiht, ausgewaschen und getrocknet wurden die Niederschläge, wie in der vorigen Versuchsreihe. Zu den Versuchen mit 15%iger Ammonmolybdatlösung diente die

Phosphatlösung 1, zu denen mit 20%iger Lösung die Phosphatlösung 2. Tabelle 3 enthält die Resultate.

Tabelle 3

## a) Versuche mit 15%iger Ammonmolybdatlösung

| Lösung<br>in cm <sup>3</sup> | Niederschlag<br>gef. in | Mittelwert<br>in g | Berechnet mit<br>0,03577 g | Differenz<br>in mg |
|------------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|
| 1,00                         | 0,0450                  | 0,0458             | 0,0439                     | + 1,9              |
|                              | 0,0481                  |                    |                            |                    |
|                              | 0,0444                  |                    |                            |                    |
| 10,00                        | 0,4415                  | 0,4407             | 0,4392                     | + 1,5              |
|                              | 0,4396                  |                    |                            |                    |
|                              | 0,4411                  |                    |                            |                    |
| 25,00                        | 1,0624                  | 1,0604             | 1,0980                     | - 37,6             |
|                              | 1,0584                  |                    |                            |                    |

## b) Versuche mit 20%iger Ammonmolybdatlösung

|       |        |        |        |       |
|-------|--------|--------|--------|-------|
| 10,00 | 0,4465 | 0,4473 | 0,4409 | + 6,4 |
|       | 0,4488 |        |        |       |
|       | 0,4466 |        |        |       |
| 20,00 | 0,8776 | 0,8803 | 0,8818 | - 1,5 |
|       | 0,8814 |        |        |       |
|       | 0,8820 |        |        |       |
| 25,00 | 1,0939 | 1,0960 | 1,1023 | - 6,3 |
|       | 1,0939 |        |        |       |
|       | 1,0992 |        |        |       |
|       | 1,0968 |        |        |       |

Die Versuche brachten das merkwürdige Resultat, daß, wenn man dieselbe Menge Ammonmolybdat in konzentrierter Lösung unter etwas geänderten Versuchsbedingungen anwendet, die Niederschlagsgewichte kleiner ausfallen, was eine geringfügigere Adsorption von Molybdänsäure bedeutet. Die Ursache der Erscheinung liegt in der Hydrolyse des Ammoniumparamolybdats und kann durch die wohlbekannte Trägheit hydrolytischer Reaktionen der Heteropolyanionen gedeutet werden.

Die großen negativen Abweichungen im Gebiete größerer Phosphorsäuremengen können aber mit den im Anfange erwähnten Überlegungen nicht erklärt werden, weil z. B. in der Versuchsreihe mit 15%iger Molybdatlösung die Abweichungen 1 g schwerer Niederschläge von dem berechneten Werte bereits 4 Zentigramme betragen (beinahe 4%). Trotzdem war die Fällung vollständig. Teilweise konnte bei den Schlußversuchen gezeigt werden, daß ein Minus an Wasser (bzw. adsorbierter Säure) daran schuld ist, aber diese Erklärung reicht nicht vollkommen aus. Der größere Teil der Minus-

beträge muß wahrscheinlich durch die Bildung des Ammoniumsalzes der 2-Phosphor-17-Molybdänsäure<sup>1)</sup> verursacht worden sein.

Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, daß die positive Abweichungen von geringeren zu höheren Phosphorsäuremengen erst ziemlich gut der Adsorptionsisotherme folgen (was man durch Darstellung der adsorbierten Menge  $\text{MoO}_3$  in Molen, bezogen auf  $\text{P} = 1$  Mol, als Funktion der molaren Menge Phosphorsäure auf doppelseitiges Logarithmenpapier gezeichnet sehen kann); um später im negativen Sinne abzuweichen und schließlich im negativen Sinne eine Kurve (also nicht Gerade) befolgen. Über diese Frage wird am Ende der Arbeit näher berichtet.

Wenn man 20%ige Molybdatlösung gebraucht, sind die Resultate ziemlich zufriedenstellend. Einerseits aber ist die Spanne der Abweichungen noch immer ziemlich groß, andererseits sind konzentrierte Ammonmolybdatlösungen ziemlich schlecht haltbar. Deswegen erprobte ich für die Fällung 3 g Ammonmolybdat und 2 g Weinsäure als Reagens zu verwenden, während die Ammonnitratmenge 8 g blieb; Untersuchungen über die Fällung in Anwesenheit fremder Bestandteile ergaben, daß es zweckmäßig ist, 20 cm<sup>3</sup> 4 n- $\text{HNO}_3$  statt 15 cm<sup>3</sup> zu verwenden. Der neue Reagens enthielt im Liter 150 g Ammonmolybdat und 100 g Weinsäure. Es wurden davon 20 cm<sup>3</sup> verwendet. Dieser Reagens ist sehr gut haltbar, etwa auftretende Blaufärbungen (Reduktion) können durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure verhindert bzw. beseitigt werden.

Das Verfahren wird in seiner endgültigen Form folgenderweise ausgeführt: Die Lösung, die nicht mehr als 0,0003—0,035 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthalten soll und sich in einem Jenaer Kochbecher hoher Form von 300 cm<sup>3</sup> Inhalt befindet, wird mit 8 g Ammonnitrat und 20 cm<sup>3</sup> 4 n- $\text{HNO}_3$  versetzt und mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt, auf einer Kochplatte zum Sieden erhitzt. Während des Erhitzens wird das Becherglas mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt gehalten. Wenn die Lösung zu sieden beginnt, schwenkt man das Becherglas, um lokale Überhitzungen zu vermeiden, dann wird der siedenden Lösung aus der WINKLER'schen Fällungsbürette 20 cm<sup>3</sup> Reagens (kalt) zugefügt. Wenn die Lösung mehr als 0,005—0,01 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält, wird der Brenner nach dem Zufügen von 6—7 cm<sup>3</sup> Reagens beiseitegestellt, um das Stoßen zu vermeiden. Nach der Beendigung der Fällung wird der Becher von der Kochplatte genommen, 5—6 Minuten lang stehen

<sup>1)</sup> F. KEHRMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **7** (1894), 422; A. ROSENHEIM u. A. TRAUBE, Z. anorg. u. allg. Chem. **91** (1915), 101.



gelassen und dann der Becherglasinhalt kräftig umgeschwenkt. Der Niederschlag wird mit einem gewöhnlichen Uhrglase bedeckt, 24 Std. lang stehengelassen, dann in der beschriebenen Weise abgeseiht, mit 25 cm<sup>3</sup> kalter und 50 cm<sup>3</sup> heißer Waschflüssigkeit ausgewaschen, mit 5 + 15 = 20 cm<sup>3</sup> Aceton gedeckt und nach der Zeitmethode getrocknet.

Um die Vollständigkeit der Fällung zu prüfen, wurden die abfiltrierten Lösungen (ohne Waschflüssigkeit) mit 1 g Ammonmolybdat versetzt und 2 Stunden lang am Wasserbade erhitzt. Ein Niederschlag oder eine Gelbfärbung konnte nie beobachtet werden, obwohl nach dem Zusatz von 0,01 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu den genannten Lösungen sofort Gelbfärbung und in 10 Minuten eine Trübung beobachtet werden konnte.

Die erforderlichen Lösungen sind:

1. 4 n-Salpetersäure. Sie wird durch Verdünnen von 276—280 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure von der  $D = 1,4$  auf 1 Liter bereitet. Ihr Gehalt wird maßanalytisch kontrolliert. Sie soll auf  $\pm 3\%$  richtig sein.

2. Eine Weinsäureammonmolybdatlösung. Man löst einerseits 100 g Weinsäure in 300 cm<sup>3</sup>, andererseits 150 g Ammonmolybdat in 600 cm<sup>3</sup> Wasser, läßt die Lösungen erkalten und filtriert sie in einem Literkolben, fügt 10—12 Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu und füllt auf 1 Liter auf. Man muß die Lösungen gut mischen, weil sie sehr geneigt zur Schlierenbildung sind. Die Lösung ist beinahe unbegrenzt haltbar, eine etwaige Blaufärbung (Reduktion) kann durch einige Tropfen Salpetersäure beseitigt werden.

3. Eine Waschflüssigkeit. 50 g Ammonnitrat und 40 cm<sup>3</sup> Salpetersäure von der  $D = 1,4$  werden auf 1 Liter gelöst.

Das Ammonnitrat kann man in fester Form zufügen, aber bei Massenarbeit empfiehlt es sich, davon eine 40%ige Lösung zu bereiten und 20 cm<sup>3</sup> dieser Lösung = 8 g Salz zu gebrauchen.

Wenn der Niederschlag als Phosphormolybdänsäureanhydrid gewogen wird, so sammelt man ihn auf einem Porzellanfiltertiegel A 1 oder B 1 der Berliner Manufaktur, wäscht ihn mit der vorgeschriebenen Menge Waschflüssigkeit aus, spült die Tiegelwände mit 5 cm<sup>3</sup> Aceton ab und trocknet den Niederschlag bei 100° C  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Dann setzt man den Tiegel in einen größeren Nickeltiegel, auf dessen Boden man die Porzellansiebplatte eines Gooch'schen Tiegels gelegt hat, und erhitzt langsam den Nickeltiegel bis schließlich dessen Boden eben rotglühend wird. Das Erhitzen wird bis zur Gewichts-

konstanz fortgesetzt. Den Tiegel läßt man im Exsikkator erkalten und wägt nach  $\frac{3}{4}$  Stunden. Der Niederschlag soll in diesem Zustande theoretisch Phosphormolybdänsäureanhydrid sein ( $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ ), und sollte 3,497%  $P_2O_5$  enthalten.

Um die Verbesserungswerte möglichst genau berechnen zu können, habe ich ziemlich viele Versuche ausgeführt. Die Resultate der Versuche enthalten die Tabellen 4 und 5.

Tabelle 4  
Getrocknete Niederschläge.

| Lösung |                 | Niederschlag<br>gef. in g | Mittelwert<br>in g | Berechnet mit<br>0,03577 in g | Differenz<br>in mg |
|--------|-----------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| Bez.   | cm <sup>3</sup> |                           |                    |                               |                    |
| c      | 1,000           | 0,0106                    | 0,0107             | 0,0093                        | + 1,4              |
|        |                 | 0,0107                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,0104                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,0111                    |                    |                               |                    |
| a      | 1,000           | 0,0626                    | 0,0622             | 0,0592                        | + 3,0              |
|        |                 | 0,0618                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,0621                    |                    |                               |                    |
| c      | 10,000          | 0,0966                    | 0,0967             | 0,0931                        | + 3,6              |
|        |                 | 0,0966                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,0967                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,0968                    |                    |                               |                    |
| f      | 20,000          | 0,1918                    | 0,1916             | 0,1867                        | + 4,9              |
|        |                 | 0,1920                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,1907                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,1914                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,1917                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,1920                    |                    |                               |                    |
| a      | 5,000           | 0,3022                    | 0,3017             | 0,2959                        | + 5,8              |
|        |                 | 0,3006                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3017                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3021                    |                    |                               |                    |
| d      | 5,000           | 0,3058                    | 0,3059             | 0,3001                        | + 5,8              |
|        |                 | 0,3059                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3058                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3055                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3065                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3057                    |                    |                               |                    |
| b      | 10,000          | 0,3770                    | 0,3777             | 0,3723                        | + 5,4              |
|        |                 | 0,3780                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3779                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3778                    |                    |                               |                    |
| e      | 10,000          | 0,3789                    | 0,3787             | 0,3733                        | + 5,4              |
|        |                 | 0,3786                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3794                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3779                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3781                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,3792                    |                    |                               |                    |

Tabelle 4 (Fortsetzung)

| Lösung |                 | Niederschlag<br>gef. in g | Mittelwert<br>in g | Berechnet mit<br>0,03577 in g | Differenz<br>in mg |
|--------|-----------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| Bez.   | cm <sup>3</sup> |                           |                    |                               |                    |
| f      | 50,000          | 0,4741                    | 0,4742             | 0,4667                        | + 7,5              |
|        |                 | 0,4731                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,4741                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,4739                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,4753                    |                    |                               |                    |
| a      | 10,000          | 0,4746                    | 0,5992             | 0,5918                        | + 7,4              |
|        |                 | 0,5990                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,5990                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,5990                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,6002                    |                    |                               |                    |
| d      | 10,000          | 0,5986                    | 0,6079             | 0,6002                        | + 7,7              |
|        |                 | 0,5991                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,6073                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,6085                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,6079                    |                    |                               |                    |
| b      | 20,000          | 0,6084                    | 0,7515             | 0,7445                        | + 7,0              |
|        |                 | 0,6079                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,6084                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,7510                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,7519                    |                    |                               |                    |
| e      | 25,000          | 0,7509                    | 0,9363             | 0,9334                        | + 2,9              |
|        |                 | 0,7521                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,9372                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,9349                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,9360                    |                    |                               |                    |
| a      | 20,000          | 0,9370                    | 1,1816             | 1,1837                        | — 2,1              |
|        |                 | 1,1820                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 1,1804                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 1,1824                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 1,1814                    |                    |                               |                    |

Tabelle 5

Geglühte Niederschläge

| Lösung |                 | Niederschlag<br>gef. in g | Mittelwert<br>in g | Berechnet mit<br>0,03947 in g | Differenz<br>in mg |
|--------|-----------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| Bez.   | cm <sup>3</sup> |                           |                    |                               |                    |
| f      | 1,000           | 0,0091                    | 0,0092             | 0,0084                        | + 0,8              |
|        |                 | 0,0096                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,0090                    |                    |                               |                    |
| f      | 20,000          | 0,1737                    | 0,1735             | 0,1693                        | + 4,2              |
|        |                 | 0,1729                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,1737                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,1738                    |                    |                               |                    |
| a      | 5,000           | 0,2748                    | 0,2743             | 0,2682                        | + 6,1              |
|        |                 | 0,2731                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,2742                    |                    |                               |                    |
|        |                 | 0,2751                    |                    |                               |                    |

Tabelle 5 (Fortsetzung)

| Lösung<br>Bez. | cm <sup>3</sup> | Niederschlag<br>gef. in g | Mittelwert<br>in g | Berechnet mit<br>0,03947 in g | Differenz<br>in mg |
|----------------|-----------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| f              | 50,000          | 0,4308                    | 0,4305             | 0,4230                        | + 7,5              |
|                |                 | 0,4288                    |                    |                               |                    |
|                |                 | 0,4314                    |                    |                               |                    |
|                |                 | 0,4310                    |                    |                               |                    |
| d              | 10,000          | 0,5518                    | 0,5522             | 0,5439                        | + 8,3              |
|                |                 | 0,5527                    |                    |                               |                    |
|                |                 | 0,5517                    |                    |                               |                    |
|                |                 | 0,5526                    |                    |                               |                    |
| e              | 25,000          | 0,8499                    | 0,8499             | 0,8459                        | + 4,0              |
|                |                 | 0,8487                    |                    |                               |                    |
|                |                 | 0,8500                    |                    |                               |                    |
|                |                 | 0,8508                    |                    |                               |                    |
| a              | 20,000          | 1,0746                    | 1,0743             | 1,0728                        | + 1,5              |
|                |                 | 1,0724                    |                    |                               |                    |
|                |                 | 1,0754                    |                    |                               |                    |
|                |                 | 1,0747                    |                    |                               |                    |

Die Resultate zeigen untereinander sehr gute Übereinstimmung; auch Werte unabhängiger Versuchsreihen stimmen sehr gut. Aber weil die Anwendung so hoher Verbesserungswerte, wie sie sich aus den Differenzen berechnen lassen, zwar einwandfrei, aber nicht praktisch ist, habe ich mittels der GAUSS'schen Methode einen empirischen Faktor berechnet, bei dessen Verwendung die Verbesserungswerte viel geringer ausfallen. Der Faktor ist 0,0355, mit dem man die verbesserten Niederschlagsmengen zu multiplizieren hat, um die Mengen  $P_2O_5$  zu erhalten. Die Rechnungsergebnisse enthält Tabelle 6.

Tabelle 6

| Niederschlag<br>gef. in g | Niederschlag<br>mit 0,0355<br>ber. in g | Differenz<br>in mg | Niederschlag<br>gef. in g | Niederschlag<br>mit 0,0355<br>ber. in g | Differenz<br>in mg |
|---------------------------|---|--------------------|---------------------------|---|--------------------|
| 0,0107                    | 0,0094                                  | + 1,3              | 0,3787                    | 0,3762                                  | + 2,5              |
| 0,0622                    | 0,0596                                  | + 2,6              | 0,4742                    | 0,4703                                  | + 3,9              |
| 0,0967                    | 0,0938                                  | + 2,9              | 0,5992                    | 0,5963                                  | + 2,9              |
| 0,1916                    | 0,1881                                  | + 3,5              | 0,6079                    | 0,6047                                  | + 3,2              |
| 0,3017                    | 0,2982                                  | + 3,5              | 0,7515                    | 0,7501                                  | + 1,4              |
| 0,3059                    | 0,3024                                  | + 3,5              | 0,9363                    | 0,9404                                  | - 4,1              |
| 0,3777                    | 0,3751                                  | + 2,6              | 1,1816                    | 1,1927 <sup>1)</sup>                    | - 11,1             |

Aus diesen Werten wurden graphisch die folgenden Verbesserungswerte berechnet:

<sup>1)</sup> Dient nur zur Extrapolation.

Tabelle 7

Verbesserungswerte für getrocknete Niederschläge

| Niederschlag<br>in g | Verbesserungswert<br>in mg | Niederschlag<br>in g | Verbesserungswert<br>in mg |
|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| 0,01                 | — 1,3                      | 0,45                 | — 3,7                      |
| 0,05                 | — 2,4                      | 0,50                 | — 3,8                      |
| 0,10                 | — 3,0                      | 0,60                 | — 3,1                      |
| 0,20                 | — 3,5                      | 0,70                 | — 2,1                      |
| 0,30                 | — 3,5                      | 0,80                 | — 0,4                      |
| 0,35                 | — 2,7                      | 0,90                 | + 2,0                      |
| 0,40                 | — 2,7                      | 1,00                 | + 4,9                      |

Aus den Ergebnissen der Bestimmungen des  $P_2O_5$  als Phosphormolybdänsäureanhydrid wurde als bestgeeigneter Faktor 0,0392 berechnet. Tabelle 8 enthält die Resultate der Rechnung.

Tabelle 8

| Niederschlag<br>in g | Niederschlag mit<br>0,0392 ber. in g | Differenz<br>in mg |
|----------------------|--------------------------------------|--------------------|
| 0,0092               | 0,0085                               | + 0,7              |
| 0,1735               | 0,1704                               | + 3,1              |
| 0,2743               | 0,2700                               | + 4,3              |
| 0,4305               | 0,4259                               | + 4,6              |
| 0,5522               | 0,5477                               | + 4,5              |
| 0,8499               | 0,8517                               | — 1,8              |
| 1,0743               | 1,0801                               | — 5,8              |

Aus den Werten der Tabelle 8 wurden graphisch die folgenden Verbesserungswerte berechnet:

Tabelle 9

Verbesserungswerte für geglühte Niederschläge

| Niederschlag<br>in g | Verbesserungswert<br>in mg | Niederschlag<br>in g | Verbesserungswert<br>in mg |
|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| 0,01                 | — 0,7                      | 0,60                 | — 3,7                      |
| 0,10                 | — 2,2                      | 0,70                 | — 1,5                      |
| 0,20                 | — 3,5                      | 0,80                 | + 0,8                      |
| 0,30                 | — 4,4                      | 0,90                 | + 2,7                      |
| 0,40                 | — 4,6                      | 1,00                 | + 4,4                      |
| 0,50                 | — 4,5                      |                      |                            |

Also kurz rekapituliert möchte ich folgendes bemerken: Wenn man den Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur (mittels Aceton) trocknet, so muß man von den gefundenen Niederschlagsgewichten den in der Tabelle 7 enthaltenen entsprechenden Betrag abziehen bzw. zuzählen und das so verbesserte Gewicht mit 0,355 multiplizieren, um

die Menge der Phosphorsäure zu erhalten. Dasselbe gilt für die Glührückstände, wo die entsprechenden Beträge aus der Tabelle 9 zu entnehmen sind. Der Faktor der geglühten Niederschläge ist 0,0392.

In Anwesenheit fremder Bestandteile habe ich in drei Konzentrationen Untersuchungen angestellt. Es ergab sich, daß Kalium, Natrium, Calcium, Barium, Ferrieisen, Chlorid und Perchlorationen selbst in großen Mengen nicht störend wirken. Nur  $\text{SO}_4$  stört stark, was aus den Adsorptionsgesetzen voraus zu erwarten war. Dem kann aber leicht abgeholfen werden, indem man  $\text{SO}_4$  durch Ba fällt, dessen Überschuß nicht mehr stört. Die Resultate enthält Tabelle 10.

Tabelle 10

| Lösung<br>Bez. | cm <sup>3</sup> | Niederschlag<br>gef. in g | Mittel<br>in g | Im Leerversuch<br>gef. Mittel in g | Differenz<br>in mg | Fremdes Salz<br>in g                   |
|----------------|-----------------|---------------------------|----------------|------------------------------------|--------------------|--|
| f)             | 20,000          | 0,1920                    | 0,1920         | 0,1916                             | + 0,4              | 1 $\text{NH}_4\text{Cl}$               |
| f)             | 20,000          | 0,1906<br>0,1906          | 0,1906         | 0,1916                             | — 1,0              | 1 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$           |
| d)             | 25,000          | 0,9342                    | 0,9342         | 0,9363                             | — 2,1              | 2 $\text{NaNO}_3$                      |
|                |                 | 0,9354                    | 0,9354         | 0,9363                             | — 0,9              | 2 $\text{KNO}_3$                       |
|                |                 | 0,9387                    | 0,9387         | 0,9363                             | + 2,4              | 2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$           |
|                |                 | 0,9358                    | 0,9368         | 0,9363                             | + 0,5              | 1 $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ |
|                |                 | 0,9379                    |                |                                    |                    |  |
|                |                 | 0,9350                    | 0,9362         | 0,9363                             | — 0,1              | 1 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$           |
|                |                 | 0,9374                    |                |                                    |                    |  |
|                |                 | 0,9351                    | 0,9351         | 0,9363                             | — 1,2              | 1 $\text{NH}_4\text{Cl}$               |
|                |                 | 0,9377                    | 0,9375         | 0,9363                             | + 1,2              | 1 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$            |
|                |                 | 0,9374                    |                |                                    |                    |  |
|                |                 | 0,9662                    | 0,9635         | 0,9363                             | + 27,2             | 0,5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$       |
|                |                 | 0,9608                    |                |                                    |                    |  |
| a)             | 20,000          | 1,1827                    | 1,1818         | 1,1816                             | + 0,2              | 2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$           |
|                |                 | 1,1824                    |                |                                    |                    |  |
|                |                 | 1,1803                    |                |                                    |                    |  |
|                |                 | 1,1791                    | 1,1805         | 1,1816                             | — 1,1              | 1 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$           |
|                |                 | 1,1797<br>(: 1,1840:)     |                |                                    |                    |  |

Die Resultate sind zufriedenstellend; die mittlere Abweichung von den berechneten Beträgen (Mitteln der leeren Versuche) macht im Mittel — 0,16 mg aus.

Anläßlich einiger Bodenuntersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß  $\text{TiO}_2$  in Mengen über 0,10 g bedeutende und eigenartige Störungen hervorrufen kann. Weil aber im Laufe gewöhnlicher Analysen selten so große Mengen vorhanden sind, wurde auf die weitere

Untersuchung verzichtet. Um so mehr konnte das getan werden, weil die genannten Störungen bei der Woy'schen Methode beobachtet wurden, so daß man berechtigt ist anzunehmen, daß die Anwesenheit von Weinsäure auch diese Störungen beheben wird.

Zitronensäure in Mengen bis 0,4 g stört auch nicht.

Eine bedeutende Vereinfachung der Anwendung von Verbesserungswerten kann bewerkstelligt werden, wenn man keine höhere Genauigkeit als 0,6—0,8‰ (relative, d. h. auf die Menge des Ndd. bezogene) fordert. Verbessert man nämlich die 0,05—0,80 g schweren getrockneten oder die 0,10—0,80 betragenden geglühten Niederschläge mit — 3,0 mg, dann sind die Fehler mit Ausnahme des 5 cg Wertes bei den getrockneten Niederschlägen + 0,25 bis — 0,30‰, bei den Glührückständen + 0,80 bis — 0,42‰.

Zum Beispiel folge hier die „Fehlertabelle“ für getrocknete Niederschläge.

„Fehlertabelle“ 11

Getrocknete Niederschläge mit — 3,0 mg verbessert

| Niederschlag<br>in g | Verbesserungswert<br>laut Tab. 7 in mg | Fehler, wenn mit — 3,0 mg<br>verbessert wird in mg | Fehler in ‰ |
|----------------------|--|--|-------------|
| 0,05                 | — 2,4                                  | — 0,6  | — 1,2       |
| 0,10                 | — 3,0                                  | ± 0,0  | ± 0,0       |
| 0,20                 | — 3,5                                  | + 0,5  | + 0,25      |
| 0,30                 | — 3,5                                  | + 0,5  | + 0,17      |
| 0,35                 | — 2,7                                  | — 0,3  | — 0,09      |
| 0,40                 | — 2,7                                  | — 0,3  | — 0,08      |
| 0,45                 | — 3,7                                  | + 0,7  | + 0,15      |
| 0,50                 | — 3,8                                  | + 0,8  | + 0,16      |
| 0,60                 | — 3,1                                  | + 0,1  | + 0,02      |
| 0,70                 | — 2,1                                  | — 0,9  | — 0,13      |
| 0,80                 | — 0,4                                  | — 2,6  | — 0,32      |

Die Berechnung der Menge der Phosphorsäure wird auch hier aus den verbesserten Niederschlägen mittels der Faktoren 0,0355 bzw. 0,0392 bewerkstelligt.

Die Toleranz der Versuchsbedingungen (Volumen, Ammonnitrat-, Salpetersäure- und Reagenzmenge) beträgt ± 25%. Innerhalb dieser Grenzen haben die Verbesserungswerte volle Gültigkeit, d. h. die Genauigkeit bleibt auch dieselbe.

Während der Beschreibung der analytischen Methode wurden einige theoretische Beziehungen erwähnt. Es wurde schon anfangs betont, daß die Menge des Ammoniaks in dem Niederschlage ziemlich gut dem Verhältnis  $P: NH_4 = 1:3$  entspricht. Zum Beweis seien hier drei Zahlen angeführt, die bei der Analyse sehr großer Niederschläge

erhalten wurden, wo aber die Fällung vollständig war. Die Bedingungen der Fällung waren dieselben wie bei den endgültigen Versuchen, nur wurden bei *A* und *C* bloß 15 cm<sup>3</sup> 4 n-HNO<sub>3</sub> (statt 20) angewandt. In *C* war außerdem 1 g Eisennitrat anwesend. Es wurden 20 cm<sup>3</sup> einer Lösung enthaltend 0,0031305 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Kubikzentimeter gefällt.

| Versuch . . . . .             | A      | B      | C        |
|-------------------------------|--------|--------|----------|
| Niederschlag in g . .         | 1,7419 | 1,7404 | 1,7402   |
| NH <sub>4</sub> : P . . . . . | 3,026  | 3,010  | 2,991: 1 |

Zum Vergleich soll hier ein Fall folgen, wo die Fällung etwas anders ausgeführt wurde. 5 cm<sup>3</sup> der genannten Lösung wurden im Anwesenheit von 8 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 15 cm<sup>3</sup> 4 n-HNO<sub>3</sub> in einem Volumen von 100 cm<sup>3</sup> mit 10 cm<sup>3</sup> eines Reagens gefällt, der im Liter 200 g Ammonmolybdat und 246 g neutrales Ammoniumtartarat (entspr. 200 g Weinsäure) enthielt. Die Fällung war vollständig.

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| Niederschlag in g . . .       | 0,4419   |
| NH <sub>4</sub> : P . . . . . | 3,085: 1 |

Hier ist die Verhältniszahl ungefähr mit 3% höher als 3:1, was aber zwanglos durch die starke Pufferung und dementsprechend erhöhte Adsorption von Ammoniumionen erklärlich ist. Je stärker sauer die Fällungsflüssigkeit ist, um so geringere Mengen NH<sub>4</sub> werden adsorbiert. Weiterhin erwähnte ich, daß die Differenzen der getrockneten Niederschläge von den berechneten Werten sich sehr gut mit denselben Differenzen der Glührückstände decken, und daß die Mengen des adsorbierten MoO<sub>3</sub> einer Adsorptionsisotherme folgen. Untenstehend seien die diesbezüglichen Werte angeführt, mit den Bemerkungen, daß die in „Molen“ aufgeführten adsorbierten Mengen MoO<sub>3</sub> die molaren Überschüsse an P:MoO<sub>3</sub> = 1:12 bedeuten, und als „relative Konzentrationen“ der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die auf die kleinste Menge als Einheit bezogenen Konzentrationen zu verstehen sind.

Tabelle 12

| Getrockneter<br>Niederschlag<br>in g | Differenz d.<br>getr. Ndd. v.<br>d. m. 0,03577<br>ber. W. in mg | Differenz d.<br>entspr. Glührückst. in mg | Relative<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -<br>Konzent. | Adsorbierte<br>MoO <sub>3</sub> auf<br>1 P in Molen |
|--------------------------------------|---|---|---|---|
| 0,0103                               | + 1,4   | + 0,8                                     | 1,0   | 1,19  |
| 0,1916                               | + 4,9   | + 4,2                                     | 20,0  | 0,31  |
| 0,3017                               | + 5,8   | + 6,1                                     | 31,7  | 0,285   |
| 0,4742                               | + 7,5   | + 7,5                                     | 50,0  | 0,22  |
| 0,6079                               | + 7,7   | + 8,3                                     | 64,3  | 0,19  |
| 0,9363                               | + 2,9   | + 4,0                                     | 100,0   | 0,06  |
| 1,1816                               | — 2,1   | + 1,5                                     | 126,8   | 0,02  |
| 1,4915                               | — 8,9   | — 0,5                                     | 160,7   | 0,00  |



Es sei bemerkt, daß der siebente Werte der Tabelle 12 den Schluß der Reihe in der Tabelle 4 und 5 bildete; es ist ein Mittelwert von sechs Versuchen, die untereinander  $\pm 1,0$  mg differierten. Der bezügliche Niederschlag wurde durch Fällung von 25 000 cm<sup>3</sup> der Lösung *d* erhalten, er wog 1,4915 g (berechnet mit 0,03577 = 1,5004 g).

Die Mengen des adsorbierten MoO<sub>3</sub> im Zusammenhange mit der relativen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Konzentration sind doppelt logarithmisch in der Fig. 1 dargestellt.

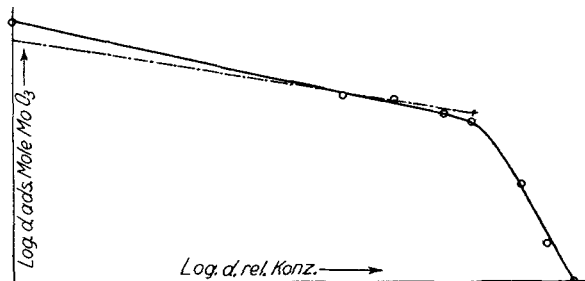


Fig. 1. - - - - Berechnet. ——— Gefunden

Man sieht, daß die ersten fünf Werte ziemlich gut einer Geraden folgen. Versuchsweise habe ich auf Grund der Gleichung

$$a = \alpha c^p, \quad (1)$$

wo *a* die Mole adsorbierter MoO<sub>3</sub>, *c* die relative Konzentration,  $\alpha$  und *p* Konstanten bedeuten), die GAUSS'sche Rechnung ausgeführt. Die Gleichung lautet:

$$a = 0,863 \cdot c^{-0,328} \quad (2)$$

Die Resultate enthält Tabelle 12a.

Tabelle 12a

| Relative Konzentration<br>der P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Adsorbiertes MoO <sub>3</sub><br>berechnet | Adsorbiertes MoO <sub>3</sub><br>gefunden in Mole |
|---|--|---|
| 1,0   | 0,863                                      | 1,19  |
| 20,0  | 0,323                                      | 0,31  |
| 31,7  | 0,277                                      | 0,285   |
| 50,0  | 0,239                                      | 0,220   |
| 64,3  | 0,202                                      | 0,190   |

Die berechneten und gefundenen Werte stimmen ganz gut überein, nur bei der Konzentration 1 ist eine größere Abweichung wahrnehmbar, was aber belanglos ist, weil ein Fehler von  $\pm 0,2$  mg in der Bestimmung des Glührückstandes oder Niederschlages diesen Fehler hervorrufen kann. Von der Konzentration 64,3 an stimmen die Werte nicht mehr, und folgen auch in logarithmischer Darstellung einer

Kurve, besser gesagt, sie nähern sich nach einem Kurvenabschnitt einer anderen Geraden.

Die Deutung der Resultate ist schwierig, kann aber annähernd richtig im folgenden versucht werden:

In dem Gebiete der relativen Konzentrationen 1—64,3 ist der Niederschlag wirklich dem Verhältnisse  $P:MoO_3 = 1:12$  entsprechend zusammengesetzt. Der Überschuß an  $MoO_3$  stellt den wirklich adsorbierten Betrag dar. Von 64,3 ab tritt aber eine andere Form der Phosphormolybdänsäure auf, wo  $MoO_3:P < 12:1$  ist. Mit zunehmendem Niederschlag vermehrt sich die Menge dieser Säure und schließlich wird die Fällung wegen der Bildung einer Phosphormolybdänsäure, deren Ammonsalz gut löslich ist, unvollständig. Es wurde erwähnt, daß die Ursache der Abweichungen die Bildung des Ammonsalzes der 2-P-17-Molybdänsäure, das sicher unlöslich ist, sein dürfte. Vollständig kann aber diese Frage auf Grund dieser Untersuchungen nicht gelöst werden.

Von da an, wo eine andere Säure gebildet wird, können die adsorbierten Mengen Molybdänsäure nicht einer festgelegten Adsorptionsisotherme folgen, weil der Adsorbens nicht homogen ist. Deshalb folgen sie in logarithmischer Darstellung einer Kurve. Von dort an, wo die gebildeten Bodenkörper homogen werden, und solange sie homogen bleiben, können die adsorbierten Mengen wieder einer anderen Adsorptionsisotherme folgen.

Es bleibt noch die Frage offen, warum die gefundenen Niederschlagsmengen, die adsorbierten Molybdänsäuremengen in Rechnung gesetzt, anfangs größer, am Ende geringer sind, als die berechneten Werte (vgl. Tabelle 12). Die Antwort ist einfach: Der Niederschlag entspricht nicht der Zusammensetzung  $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 4H_2O$ , sondern enthält außer adsorbierter Molybdänsäure statt den  $4H_2O$   $n \cdot H_2O \cdot mHNO_3$ . Diese Erscheinung verursacht das scheinbare Minimum der Abweichungen bei den 0,30—0,45 g schweren Niederschlägen, weil das Gewicht des Niederschlages durch drei verschiedene Adsorptionsisothermen beeinflusst wird.

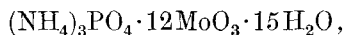
Stillschweigend nahm ich selbstverständlich an, daß die Weinsäure auch adsorbiert wird. Aber Aufschluß über die Adsorption von Wasser, Salpetersäure und Weinsäure können nur weitere bereits begonnene Versuche geben.

Es konnte die Meinung JÖRGENSEN's<sup>1)</sup> bestätigt werden, der bereits im Jahre 1905 erklärte, daß die direkte Molybdänmethode keine

<sup>1)</sup> G. JÖRGENSEN, Z. anal. Chem. **46** (1907), 370 ff.

Präzisionsmethode sei. Es lautet in richtiger Form: Ohne Anwendung der Verbesserungswerte kann man die direkte Molybdänmethode nicht als Präzisionsmethode brauchen. Auch die Anwendung eines empirischen Faktors hilft nichts, weil Abweichungen von einem linearen Gesetze nicht durch Heranziehung eines anderen linearen Zusammenhanges ausgeglichen werden können. Hier hilft nur die stufenweise gehende additive Annäherungsmethode: die Anwendung von Verbesserungswerten.

Es gibt wohl einen anderen Weg, dem N. v. LORENZ folgte: die Reagenzien in sehr großem Überschuß anwenden. Aber auch dieser Weg wäre erfolglos, wenn LORENZ sich nicht instinktiv die große Adsorbierbarkeit des Sulfations durch die Anwendung von Ammonsulfat zunutze gemacht hätte. Die Zusammensetzung des LORENZ'schen Niederschlages ist sicher nicht



sondern muß gar beträchtliche Mengen Molybdänsäure, Sulfation und Nitration enthalten.

#### Zusammenfassung

1. Es wurden die Bedingungen der Fällung des Ammoniumphosphormolybdates in Anwesenheit von Weinsäure untersucht.

2. Es wurde eine Abänderung der direkten Molybdänmethode ausgearbeitet, wo durch Anwendung von Verbesserungswerten eine Genauigkeit von  $\pm 0,6$  mg in dem Niederschlag bzw.  $\pm 0,02$  mg in der Menge der  $\text{P}_2\text{O}_5$  erzielt werden kann.

3. Die Berechnung der  $\text{P}_2\text{O}_5$  aus den getrockneten Niederschlägen geschieht mit dem empirischen Faktor 0,0355, aus den Glührückständen mit 0,0392.

4. Bei mittlerer Genauigkeit kann man getrocknete Niederschläge im Intervalle 0,05—0,80 g, Glührückstände von 0,10—0,80 g mit —3,0 mg verbessern.

5. Es wurde gezeigt, daß im Niederschlage das Verhältnis  $\text{P}:\text{NH}_4 = 1:3$  ist, was einen dreibasischen Ammonsalz entspricht.

6. Die Menge des adsorbierten  $\text{MoO}_3$  folgt bei konstanter Zusammensetzung des Bodenkörpers der Adsorptionsisotherme.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Chefchemiker Dr. KOLOMAN EMSZT für sein wohlwollendes Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

**Budapest**, *Agrochemisches Laboratorium der Kgl. Ung. Geologischen Anstalt, Juni 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1930.