Analytische Studien über die Phosphordodekamolybdänsäure, die Bedingungen ihrer Bildung und ihrer Abscheidung als Ammoniumsalz.

Von

Dr. Franz Hundeshagen.

Die Bedingungen der Bildung der gelben Phosphormolybdänsäure (Phosphordodekamolybdänsäure) und ihrer vollkommenen Abscheidung als Ammoniumsalz sind, obgleich für die Analyse von höchster Bedeutung, doch nur oberflächlich bekannt.

Die Ausführung des Sonnenschein'schen Verfahrens in seinen verschiedenen Anwendungen und Abänderungen ist darum häufig noch mit Schwierigkeiten verknüpft und führt nicht immer sicher zum Ziel, besonders wenn es sich um die Abscheidung und Bestimmung sehr kleiner Mengen Phosphorsäure handelt.

Es verlohnte sich darum der Mühe, die Ursachen aufzuklären, welche bei der Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure einen störenden Einfluss üben können, und methodisch die Bedingungen festzustellen, die zu gleichmässigen und zuverlässigen Ergebnissen führen.

Es sei mir gestattet, in den folgenden Blättern Einiges zur Lösung dieser Aufgabe beizutragen.

I. Einfluss der Beschaffenheit der Lösung auf die Zusammensetzung des Niederschlages.

Ich fand die Zusammensetzung der unter den verschiedensten Bedingungen gefällten Niederschläge, wenn sie frei waren von beigemengter freier Molybdänsäure (oder anderen Verunreinigungen), nach dem Waschen mit kalter verdünnter Salpetersäure und Trocknen bei 130—150°, in allen Fällen der Formel $12 \text{ MoO}_3 \cdot \text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3$ entsprechend, gleichgültig ob die Fällungen in stärker oder schwächer saurer, salpeter-, chlor-

wasserstoff- oder schwefelsaurer, mehr oder weniger Ammonsalz enthaltender, concentrirter oder verdünnter, heisser oder kalter Lösung entstanden waren, ob Phosphorsäure oder Molybdänsäure im Ueberschuss, ob fremde (zum Beispiel Kali-) Salze zugegen waren oder nicht.

Der mit überschüssiger Säure gefällte, mit verdünnter kalter Säure gewaschene und im Exsiccator über Chlorcalcium und Aetzkali bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Niederschlag enthielt, je nach der Säure, in deren Gegenwart die Fällung erfolgte und die zum Auswaschen diente, 2 Molecul NO_3H oder ClH nebst einem Molecul H_2O , wahrscheinlich in loser chemischer Verbindung. Säure und Wasser werden theilweise schon bei mässiger Wärme, rasch und vollständig bei über 130° ausgetrieben.

Zur Bestimmung der Molybdänsäure und der Phosphorsäure benutzte ich die bei $130\text{--}150^\circ$ getrocknete Verbindung. Das Molybdän wog ich nicht als Sulfid, sondern als MoO_3 , da mir die Erhaltung eines Sulfids von constanter Zusammensetzung Schwierigkeiten machte. Nachdem die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise durch Magnesiamischung abgeschieden worden war, leitete ich in das ammoniakalische Filtrat so lange Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit eine lebhaft rothe Färbung angenommen hatte. Durch Salzsäure wurde dann alles Molybdän als Sulfid gefällt; keine Spur blieb in Lösung. Das Sulfid wurde mit schwefelwasserstoff- und salzsäurehaltigem Wasser anhaltend ausgewaschen, vom Filter herunter in eine weite Platinschale gespritzt, das dem Papier anhaftende Restchen durch Bromdämpfe oxydirt, mit Wasser gelöst und zum Uebrigen hinzugefügt. Nach sorgfältigem Verrühren und wiederholtem Eindampfen mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, Abrauchen der Säuren und vorsichtiges Glühen des Rückstandes bei ganz dunkler Rothgluth war alles Sulfid zu Molybdäntrioxyd oxydirt. Um geringe Mengen zurückgehaltener Schwefelsäure zu vertreiben und zugleich die Substanz zur Wägung herzurichten, führte ich diese in einen Platintiegel über, wusch die Schale mit verdünntem Ammoniak und goss die Lösung ebenfalls in den Tiegel. Durch vorsichtiges Eindampfen, sehr allmähliches Erhitzen des Rückstandes und schliessliches Glühen bei dunkler Rothgluth wurde die Molybdänsäure rein erhalten. Sie stellte ein dichtes Pulver dar — heiss lebhaft gelb, kalt fast weiss — und wurde nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

Die directe Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation des Phosphormolybdates mit Natronlauge und Titration des Destillates gab

keine befriedigenden Resultate. Hingegen erwies sich seine indirecte Bestimmung durch Sättigen des Salzes mit titrirter Ammoniak- oder Natron-Lösung als zweckmässig und bequem.

Mit Hülfe dieser Methode, welche im Anhang genauer beschrieben ist, wurden auch die locker gebundenen Säureäquivalente ermittelt.

Der Phosphorsäuregehalt der bei 150° getrockneten Niederschläge von verschiedener Darstellung, deren mikroskopische Prüfung die Abwesenheit freier Molybdänsäure erwiesen hatte, schwankte zwischen 3,72 und 3,77 %; der an Molybdäntrioxyd wurde gefunden zu 91,86 bis 92,11 %. Die Formel $12 \text{ Mo O}_3 \cdot \text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3$ würde 3,78 % P_2O_5 und 91,71 % Mo O_3 verlangen ($\text{O} = 16$, $\text{Mo} = 96$).

In Uebereinstimmung mit diesen Werthen betrug das nach einer später zu beschreibenden Methode ermittelte Gewicht des bei circa 150° getrockneten Ammoniumphosphormolybdates, welches durch Fällen einer bekannten Menge Phosphorsäure durch 24 Molecüle oder einen Ueberschuss Molybdänsäure erhalten worden war, das 26,90- bis 26,65fache des Gewichtes der angewendeten Phosphorsäure, entsprechend einem Gehalte an dieser Säure von 3,72 bis 3,75 %, der auch zum Ueberfluss in zwei Fällen noch durch die Analyse bestätigt wurde. (Wiedergefunden 3,74 % P_2O_5).

Die mit überschüssiger Säure gefällten, mit verdünnter Säure gewaschenen und im Exsiccator über Chlorcalcium und Aetzkali mehrere Wochen lang bis zur Gewichtsconstanz*) getrockneten Niederschläge verloren beim Erhitzen auf 130 bis 150° unter Abgabe stark saurer, feuchter Dämpfe an Gewicht:

die Salpetersäure-Verbindung 7,13 % = 7,67 % der bei 150° getrockneten Substanz,

die Chlorwasserstoff-Verbindung 4,78 % = 5,02 % der bei 150° getrockneten Substanz.

*) Die Constanz war nur eine annähernde, da die Niederschläge, nachdem sie ihre Feuchtigkeit und die freie Säure ausgehaucht und staubige Beschaffenheit angenommen hatten, zwar nicht mehr nach Säure rochen und auch innerhalb einiger Tage nur noch unmerklich an Gewicht verloren, doch weiterhin in Folge ihrer grossen Zersetzlichkeit ganz allmählich mehr und mehr ihrer flüchtigen Säure abgaben. So hatte die Chlorwasserstoff-Verbindung im Exsiccator nach Verlauf von 3 Monaten den grössten Theil ihrer Salzsäure, die andere etwa die Hälfte ihrer Salpetersäure eingeüsst.

Die Verbindungen sind vermuthlich zur Verhütung einer Zersetzung im Dunkelen und bei niederer Temperatur aufzubewahren.

Zur Sättigung des mit Salpetersäure gefällten Niederschlages waren erforderlich beim

exsiccatorgetrocknenen Salze				} bezogen auf 1 P.
23,03 % NH_3 ,	entsprechend	25,43	Molecülen	
oder 53,89 « NaOH ,	«	25,28	«	
nach dem Erhitzen auf 150°				
20,96 % NH_3 ,	entsprechend	23,14	Molecülen	
oder 50,01 « NaOH ,	«	23,46	«	

Das mit Salzsäure gefällte Salz wurde neutralisirt im exsiccatorgetrocknenen Zustande durch $54,01\% \text{ NaOH} = 25,34$ Aequivalenten,
nach dem Erhitzen auf 150° durch $49,92\% \text{ NaOH} = 23,42$ Aequivalenten.

Diese Zahlen sind, damit sie direct vergleichbar seien, auf die trockene und säurefreie Substanz umgerechnet. Triammoniumphosphordodekamolybdat würde durch 23 Aequivalente Alkali abgesättigt werden.

Wie man sieht, verlangen die im Exsiccator getrockneten Niederschläge zur Neutralisation etwa 2 Aequivalente Alkali mehr als die bei 150° getrockneten, entsprechend eben so vielen Aequivalenten Salpetersäure oder Salzsäure, welche mit dem Phosphormolybdat verbunden sind.

Dem Gewicht nach würden ausmachen, auf 100 Theile säure- und wasserfreien Phosphormolybdates bezogen,

$$2 \text{ Molecüle } \text{NO}_3\text{H} = 6,71\%.$$

$$2 \quad \quad \quad \text{«} \quad \text{ClH} = 3,89 \text{ «}$$

Vermindert man um diese Beträge die als Gewichtsverlust beim Erhitzen der exsiccatorgetrocknenen Salze auf 150° gefundenen Zahlen, so bleiben für Wasser $7,67 - 6,71 = 0,96\%$

$$\text{und } 5,02 - 3,89 = 1,13 \text{ «}$$

von welchen Zahlen die erstere genau, die zweite annähernd einem Molecül Wasser entspricht.

Der im Exsiccator getrocknete Niederschlag hätte demnach, je nach der Säure, die zu seiner Fällung und Auswaschung diente, die Zusammensetzung:

Auf eine Bestimmung des Wassergehaltes des mit Wasser gewaschenen Niederschlages habe ich verzichtet, da die Verbindung, neutral gewaschen, bei längerem Verweilen im feuchten Zustande sich verändert.

II. Einfluss des Gehaltes der Lösung an Ammoniumsalz (Nitrat) auf die Abscheidung des Niederschlages.

Zu diesen Versuchen bediente ich mich folgender titrirter Flüssigkeiten:

Lösung A, im Liter 5,043 g Natriumhydrophosphat, im cc also 0,001 g P_2O_5 ,

Lösung B, neutrales Natriummolybdat, im cc 0,010 MoO_3 , ferner

Lösung C, Ammoniumnitrat, im cc 0,010 NO_3NH_4 , und

Lösung D, Salpetersäure, im cc 0,10 g NO_3H enthaltend.

Von den Lösungen A und B wurden bestimmte Volumina vermischt, so dass Phosphorsäure und Molybdänsäure im Molecularverhältniss 1 : 24, oder in einigen Versuchen auch in einem andern, vorhanden waren. In einigen Fällen wurde die Mischung durch Eindampfen noch concentrirt, in andern durch Wasserzusatz verdünnt. Dann setzte ich eine gemessene Menge der Salpetersäure D hinzu, erhitzte die gelbe Flüssigkeit bis nahe zum Sieden und liess ganz allmählich unter Umrühren und Reiben mit dem Glasstab Ammoniumnitratlösung so lange hinzufliessen, bis der bald entstehende Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat sich nicht mehr vermehrte.

Bei der Bildung des letzteren war Folgendes zu beobachten: Anfangs immer wieder verschwindend, wenn man nach jedem Tropfen Ammoniumnitratlösung eine kurze Zeit wartete, und erst beständig werdend, wenn ein guter Theil der Lösung zugesetzt war, vermehrte er sich zunächst noch sichtbar mit jedem Tropfen neu hinzugefügten Ammonsalzes und ertheilte bald der Flüssigkeit ein blassgelbes, milchiges Aussehen. In diesem, einer Emulsion vergleichbaren Zustande wollte sich die Flüssigkeit selbst nach lange fortgesetztem Erhitzen nicht im Mindesten klären und ging, wenn man sie zu filtriren versuchte, stark getrübt durch's Filter.

Jetzt genügten aber in der Regel nur wenige Tropfen Ammoniumnitratlösung, um den Niederschlag sich verdichten und nach einiger Zeit sich absetzen zu lassen, so dass die Lösung, gegen ein blaues Glas betrachtet, klar erschien. Nun erzeugte neues Ammoniumnitrat keine Fällung mehr; die Abscheidung der Phosphormolybdänsäure war beendet, die Lösung vollkommen farblos.

Es wurde die verbrauchte Menge Ammoniumnitrat notirt, das Endvolum der Flüssigkeit bestimmt und berechnet, wie viel Ammoniumsals in 100 cc der Lösung enthalten war.

Es zeigte sich nun, dass diese Menge, innerhalb der Grenzen des Versuchs, unabhängig vom Gehalt der Lösung an Phosphor- und Molybdänsäure sowie an Salpetersäure, immer wesentlich dieselbe war, nämlich etwa 0,4—0,5 g Ammoniumnitrat in 100 cc. Bei etwas weniger als 0,4 g blieb die Flüssigkeit stets unfiltrirbar und milchig. Bei mehr als 0,5 g in 100 cc erfolgte die Abscheidung der Phosphormolybdänsäure (wenn die Lösung nicht etwa weniger als 0,01 g Phosphorsäure auf 100 cc enthielt) schon nach einer Reihe Minuten, um so rascher, je mehr Phosphormolybdänsäure vorhanden war.

Folgende Daten, nach dem Endvolum der Flüssigkeiten geordnet, mögen das Gesagte unterstützen:

Die Lösung enthält g				End-	NO ₃ NH ₄	Ungefähre Dauer
P ₂ O ₅	MoO ₃	NO ₃ H	NO ₃ NH ₄	volum	in 100 cc	der Abscheidung
				cc	g	Minuten
0,005	0,1215	0,5	0,046	10	0,46	2—3
0,005	0,1215	0,5	0,082	18	0,45	2—4
0,005	0,2430	2,0	0,098	20	0,49	2
0,005	0,1215	0,5	0,150	37	0,40	5
0,005	0,1215	1,5	0,250	57	0,44	15
0,010	0,1215	1,0	0,280	60	0,47	15
0,010	0,2430	0,5	0,290	70	0,41	20
0,010	0,2430	1,5	0,360	70	0,51	20
0,005	0,1215	0,5	0,370	70	0,53	45

Um eine möglichst rasche Abscheidung des Phosphormolybdates zu bewirken, schien mir für den praktischen Zweck am geeignetsten ein Gehalt der Lösung von 5—10 % NO₃NH₄, doch würden auch 2—5 % vollkommen genügen.

Ich habe in ähnlicher Weise das zur Fällung der Phosphordodekamolybdänsäure als Kaliumsals notwendige Minimum des Gehaltes der Lösung an Kaliumnitrat festgestellt und gefunden, dass die Fällung, auch hier wie es scheint unabhängig von den übrigen Bedingungen, erst vollständig ist, wenn die Flüssigkeit in 100 cc 1,76 g NO₃K enthält. Zur Fällung der Phosphormolybdänsäure sind also $\frac{1,76}{101} : \frac{0,45}{80} =$ etwa 3 mal soviel Molecüle Kalisals als Molecüle Ammonsals erforderlich.

Es war interessant, auch den Einfluss des relativen Ammonsals- und Kalisals-Gehaltes der Lösung auf die Zusammensetzung des Niederschlages zu kennen.

Aus einer Lösung von 0,010 g P_2O_5 und 0,243 g MoO_3 , welche in 50 cc ausserdem noch 2,5 g Ammon- und 3,15 Kali-Salpeter, also von beiden Salzen gleiche Moleküle in verhältnissmässig hohem Sättigungsgrade enthielt, fällte Salpetersäure im geringen Ueberschuss reines Ammoniumphosphormolybdat. Es wog 0,2691 g.

Man hätte erwarten können, dass in einer Lösung, welche beide Salze im Verhältniss ihrer vorhin ermittelten specifischen Minimal-Sättigungscoefficienten enthielt, und zwar in 50 cc 2,5 g NO_3NH_4 und 9,45 g NO_3K , ein gemischtes Phosphormolybdat entstehen würde. Dies war nicht der Fall: auch hier war der Niederschlag (aus 0,010 g P_2O_5 , 0,2679 g wiegend) reines Ammoniumphosphormolybdat ohne eine Spur (nicht einmal spektroskopisch nachweisbare Mengen) Kali.

Es hätte mich zu weit abgeführt, festzustellen, bei welchem Mischungsverhältniss eine Bildung von Kalium- neben Ammoniumphosphormolybdat beginnt.

III. Die Bedingungen der Temperatur und der Concentration

sind ebenfalls nur wenig studirt; einige Bemerkungen über diesen Gegenstand sind darum wohl nicht ohne Nutzen.

Uebereinstimmend mit Stünkel, Wetzke und Wagner*) fand ich die Temperatur, bei übrigens günstigen Bedingungen, ohne Einfluss auf die Vollständigkeit der Abscheidung des Phosphormolybdats. Die Fällung erfolgt jedoch um so prompter, je mehr die Lösung von den Elementen der Phosphormolybdänsäure enthält, und je stärker man erhitzt.

So schied der Niederschlag sich in Lösungen, die nicht einmal mehr als 0,05 g P_2O_5 in 100 cc enthielten, fast momentan ab, wenn man die Lösung bis nahe zum Sieden erwärmt hatte und Molybdänsäurelösung hinzumischte, während in der Kälte zwar sofort ein Niederschlag entstand, dieser aber zu seiner völligen Abscheidung wohl einer halben bis einer ganzen Stunde bedurfte.

0,010 g P_2O_5 in 100 cc Flüssigkeit, welche aus heisser Lösung in wenigen Minuten vollständig gefällt wurden, bildeten bei gewöhnlicher Temperatur die ersten Spuren eines Niederschlages in Gestalt zarter Streifen und Schleier an den Gefässwänden erst, nachdem die Lösung 10 Minuten unter häufigem Umrühren gestanden hatte. (Von welcher bedeutendem Einfluss selbst geringe Temperaturunterschiede sein können, möge die Beobachtung beweisen, dass die Beschläge am deutlichsten an den Stellen der Gefässwand sich zeigten, durch welche bei der Berührung mit der Hand sich die Körperwärme der Flüssigkeit mitgetheilt

*) Diese Zeitschrift 21, 353.

hatte.) Die Abscheidung wurde dann langsam reichlicher und war nach $2\frac{1}{2}$ Stunden nahezu vollendet. Doch blieben selbst nach 12 Stunden noch Spuren Phosphormolybdänsäure gelöst; ihre Abscheidung musste durch Erhitzen und Umrühren unterstützt werden.

Umrühren und Reiben mit dem Glasstabe befördern bekanntlich in allen Fällen die Abscheidung ausserordentlich; unter Umständen ist dieser mechanische Anstoss zur Erregung der Reaction sogar unerlässlich.

Was die physikalischen Eigenschaften der unter verschiedenen Temperatur- und anderen -Bedingungen gefällten Niederschläge betrifft, so schienen mir bei mikroskopischer Prüfung die aus recht heisser, nicht zu saurer Lösung und mit einem Ueberschuss von Molybdänsäure gefällten am vollkommensten krystallinisch. Ein Gehalt der Lösung an Sulfat scheint die krystallinische Ausbildung des Niederschlages zu begünstigen, verzögert aber dessen Abscheidung.

Der aus kalter Lösung gefällte Niederschlag setzt sich aus runden Körnern von sehr verschiedener Grösse zusammen; sehr gleichmässig im Korn hingegen und aus scharf ausgebildeten Octaedern bestehend ist der in heisser Lösung entstandene Niederschlag. Die Grösse seiner Theilchen entspricht der mittleren Grösse der Körner des vorigen.

Dies ist der Grund, warum der heiss gefällte Niederschlag sich viel rascher und vollkommener absetzt und viel leichter ohne Verlust zu filtriren und zu waschen ist, als der kalt gefällte, dessen feinste Theilchen lange in der Lösung schweben bleiben und bei der Filtration durch die Poren des Filters gehen können.

IV. Einfluss des Säuregrades der Lösung auf die Bildung des Phosphordodekamolybdates.

Wenn man zu einer neutralen, die Elemente der Phosphordodekamolybdänsäure nebst einer gehörigen Menge Ammonsalz enthaltenden Lösung unter Erhitzen allmählich verdünnte Salpetersäure hinzufliessen lässt, so ist Folgendes zu beobachten:

Zunächst bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos, bei weiterem Säurezusatz entstehen Gelbfärbungen und Trübungen, die beim Umrühren nach kurzer Zeit wieder verschwinden; hierauf blasse, dann immer intensiver werdende bleibende Gelbfärbung und beginnende Fällung, dann reichliche gelbe Niederschläge, die sich erst nur langsam, bei weiterem Ansäuern aber immer vollkommener absetzen. Endlich wird keine sichtbare Fällung mehr erzeugt, doch entstehen in der sich

nun leicht klärenden Flüssigkeit noch geringe Abscheidungen, die sich verrathen durch die Bildung eines gelblichen Beschlages, besonders deutlich an der Stelle der Gefässwand, wo man die letzten Tropfen Säure einfallen liess. Noch einige Tropfen — und die Abscheidung des gelben Phosphormolybdates hat ihre Totalität erreicht.

Ein weiterer geringer Zusatz hat zunächst keinen Einfluss auf die abgeschiedene Verbindung; beträchtlichere Ueberschüsse zersetzen sie jedoch, und zwar um so erheblicher, je grösser der Ueberschuss. — Augenfälliger ist die zersetzende Wirkung eines Säureüberschusses, wenn man die Säure nicht auf das fertig gebildete Phosphormolybdat wirken lässt, sondern dieselbe vor der Vermischung der Phosphor- und der Molybdänsäurelösung einer der beiden Lösungen hinzufügt.

Während in einer Lösung von günstigem Säuregrade P_2O_5 durch 24 Molecüle MoO_3 quantitativ gefällt wird, kann in stark angesäuerten Lösungen das doppelte Quantum und mehr an Molybdänsäure verbraucht werden, ehe überhaupt eine Fällung entsteht. Erst beim Abstumpfen des schädlichen Säureüberschusses scheidet die Flüssigkeit alle Phosphormolybdänsäure ab, die im dissociirten Zustande vorhanden war. Die dissociirte Phosphormolybdänsäure kann auch durch einen Ueberschuss von Molybdänsäure zur Abscheidung gebracht werden, welch' letzterer um so grösser sein muss, je saurer die Flüssigkeit. *)

Ich habe die im Vorstehenden angedeuteten Erscheinungen quantitativ verfolgt und erlaube mir, die Ergebnisse meiner Studien und die angewendeten Methoden kurz wiederzugeben.

Die Entstehung des Triammoniumphosphordodekamolybdates aus seinen in neutraler Lösung vorhandenen Elementen unter dem Einfluss der Salpetersäure.

Ich verwendete zu jedem Versuche

0,010 g P_2O_5 und 0,243 g MoO_3 ,

also beide Körper gemischt im Molecularverhältniss $P_2O_5 : 24 MoO_3$.

Die Concentration der Salpetersäure ward so gewählt, dass im *cc* enthalten waren 0,04437 g NO_3H , welche Menge, auf das vorhandene P_2O_5 bezogen, 10 Molecülen, auf das Molecül zu fällenden Phosphormolybdates bezogen also 5 Molecülen entsprach. Die Anzahl der ver-

*) Die Aufhebung der dissociirenden Wirkung der Säuren durch überschüssige Molybdänsäure hat schon J. Craw (Chem. Gaz. 1852, p. 216) beobachtet.

brauchten *cc* Salpetersäure, mit 5 multiplicirt, gab mithin an, wie viele Molecüle Salpetersäure auf ein Molecül Ammoniumphosphormolybdat in jedem Augenblick eingeführt waren.

Das Gemisch der abgemessenen Molybdat- und Phosphat-Lösungen wurde mit etwas alkalischem Phenolphthalein gefärbt und hierauf mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt. Nach Hinzufügen von einigen Grammnen neutralen Ammoniumnitrats brachte ich das Ganze auf 50 *cc* und liess unter Umrühren tropfenweise und mit Unterbrechungen (indem ich zugleich die Lösung mehr und mehr, später, als ein Verlust von Ammoniak nicht mehr zu befürchten war, bis nahe zum Sieden erhitze) aus dem Messrohr so lange von der titrirten Salpetersäure zufließen, bis eben eine bleibende, deutliche Gelbfärbung eintrat.

Hier waren verbraucht

2,95—3,05 *cc* Säure, im Mittel 3,00 *cc* = 15 Molecülen.

Bis 3,30 wurde die Färbung immer lebhafter, doch verschwanden die örtlich entstehenden Fällungen wieder bis auf eine schliesslich hinterbleibende unerhebliche Trübung.

Von 3,35—3,45 *cc* an (= 17 Molecülen) erzeugte jeder Tropfen einen kräftigen bleibenden Niederschlag bis zu etwa

4,50—4,60 *cc* = 23 Molecülen NO_3H .

Jetzt begann die Flüssigkeit sich zu klären.

Bis zu 5,10—5,20 *cc* waren nun nur noch geringe Abscheidungen in Gestalt blassgelber Beschläge zu beobachten. Jenseits dieser Grenze (= etwa 26 Molecülen) war die Fällung des Ammoniumphosphormolybdates vollendet.

Zur Deutung der in dieser Reaction auftretenden drei Hauptphasen mögen uns folgende Betrachtungen dienen:

Die farblose Flüssigkeit, welche das Ende der ersten Phase darstellt, hat genau die Eigenschaften der Lösung, welche man erhält, wenn man Ammoniumphosphormolybdat mit Ammoniak behandelt, die Flüssigkeit so oft unter Erneuerung des Wassers eindampft, bis sie kein Ammoniak mehr aushaucht und den farblosen Rückstand*) wieder in Wasser löst.

*) Dieser Verdampfungsrückstand, welchen O. Hehner (Diese Zeitschrift 20, 292) als Wägeform für das P_2O_5 empfiehlt, enthält, getrocknet, nach genanntem Autor $\frac{1}{28,5} = 3,509\%$ P_2O_5

Das wasserfreie Gemisch von der Zusammensetzung (siehe obenstehende Gleichung) $7[5\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O}] + 19[7\text{MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O}]$ müsste enthalten $\frac{1}{29,35} = 3,407\%$ P_2O_5 .

Sie ist, wie diese, ohne Zweifel ein Gemisch von Hexammonium-diphosphor-pentamolybdat und Hexammonium-heptamolybdat (sogenanntem gewöhnlichem Molybdat) und kann nur folgender Reaction ihre Entstehung verdanken:

In dieser Gleichung verhalten sich P: NO₃H wie

$$14 : 208, \text{ das ist } = 1 : 14 \frac{6}{7}.$$

15 Molecüle ergaben sich im Versuch als die Säuremenge, welche zur Herstellung einer beginnenden Gelbfärbung erforderlich ist. *)

Die zweite Phase, zwischen 15 und 17 liegend, kennzeichnet sich durch eine wachsende Gelbfärbung ohne dauernde Abscheidung und liesse sich erklären durch die Annahme der Bildung eines löslichen, gelben Zwischenproductes des farblosen, löslichen und des gelben, unlöslichen Phosphormolybdates.

Am einfachsten wäre es, sich vorzustellen, dass die Diphosphor-pentamolybdänsäure unter Abspaltung eines Phosphorsäurerestes und unter Paarung des letzteren mit 5 Molecülen MoO₃ in zwei Molecüle einer als Ammonsalz löslichen Phosphorpentamolybdänsäure übergeht, deren Entstehung als Ammoniumsalz aus der ursprünglichen Lösung, neben noch unverändertem gewöhnlichem Molybdat, thatsächlich 17 Molecüle NO₃H beanspruchen würde:

In der dritten Phase würden dann unter dem Einfluss von 6 weiteren Molecülen NO₃H die sieben im Heptamolybdat enthaltenen Molecüle MoO₃ sich mit dem Pentamolybdat vereinigen zu Phosphordodekamolybdat.

Ich erhielt durch Fällung von 0,010 g P₂O₅ 0,2682 g Ammoniumphosphormolybdat (= 3,73% P₂O₅), welches, in das farblose Gemisch verwandelt und bei 110° getrocknet 0,2930 g wog, also $\frac{1}{29,30} = 3,41\%$ P₂O₅ enthielt. (Mittel aus 5 Bestimmungen).

*) Fast dieselbe Zahl, 15,10, fand ich umgekehrt als das Alkaliäquivalent (auf P bezogen), welches das farblose Salzgemisch neutralisirt. Es fiel vermuthlich etwas zu hoch aus, da der Rückstand in Folge einer etwas zu hohen Temperatur beim Trocknen eine geringe weitergehende Zersetzung erlitten hatte, weshalb auch seine Lösung eine schwache Gelbfärbung zeigte.

Die Bildung dieses letzteren würde im Ganzen 23 Molecüle NO_3H erfordern im Sinne der Gleichung:

Auch diese Voraussetzung findet sich im vollen Einklange mit den Beobachtungen.

Die Ausdehnung der Reaction endlich von 23 bis ungefähr 26 Molecülen ist jedenfalls auf Rechnung der zwei Aequivalente Salpetersäure zu setzen, die, wie wir anzunehmen berechtigt sind, mit dem Phosphormolybdat eine lose chemische Verbindung eingehen, sowie eines geringen die Vollendung der Abscheidung befördernden Ueberschusses von Salpetersäure.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass ein Mehr des einen oder des anderen Componenten der Phosphordodekamolybdänsäure in der ursprünglichen neutralen Lösung einen Mehrverbrauch an Salpetersäure bedingt, so zwar, dass für je 6 Molecüle im Ueberschuss vorhandenen $\text{MoO}_4 (\text{NH}_4)_2$ 11 Molecüle $\text{NO}_3 \text{H}$, für je ein Molecül $\text{PO}_4 \text{H} (\text{NH}_4)_2$ etwas weniger als zwei Molecüle $\text{NO}_3 \text{H}$ mehr zur Abscheidung des Phosphormolybdates erforderlich waren, als wenn die Substanzen genau im Verhältniss $\text{P}_2 \text{O}_5 : 24 \text{MoO}_3$ gemischt waren.

Was den ersten Fall betrifft, so sind 11 Molecüle $\text{NO}_3 \text{H}$ gerade die Menge, welche 6 Molecüle $\text{MoO}_4 (\text{NH}_4)_2$ in ein saures Molybdat verwandeln würden, das auf 1 NH_4 6 MoO_3 enthält, und im zweiten Falle würden 2 Molecüle $\text{NO}_3 \text{H}$ mehr als ausreichen, um das überschüssige Hydrophosphat in Dihydrophosphat überzuführen.

Diese Thatsachen zwingen uns zu der Annahme, dass die Bildung des Phosphordodekamolybdates an das Vorhandensein von Monammoniumhexamolybdat einer- und Dihydrophosphat andererseits gebunden ist und auf einer Condensation von zwei Molecülen des ersteren mit einem Molecüle des letzteren, unter Austritt von 2 Molecülen Wasser, beruht:

Die gelbe Phosphordodekamolybdänsäure wäre demnach eine Phosphor-di-hexamolybdänsäure.

Einfluss eines Ueberschusses an Salpetersäure auf die Bildung und Dissociation der Phosphordodekamolybdänsäure, sowie das zu ihrer Abscheidung erforderliche Quantum Molybdänsäure.

1) Die Erscheinungen der Dissociation der Phosphormolybdänsäure habe ich auf folgende Weise studirt:

Es kamen abermals Gemische von 0,010 g P_2O_5 und 0,243 g MoO_3 zur Verwendung. Die Salpetersäure aber nahm ich, um eine ungebührliche Vergrösserung der Volumina zu umgehen, zehnmal so stark, als in den vorhergehenden Versuchen, so dass mit jedem cc Säure auf das Molecül in seinen Elementen vorhandenen Phosphormolybdates 50 Molecüle Salpetersäure eingeführt wurden. Die Salpetersäure durfte aus naheliegenden Gründen diesmal nicht zu dem fertigen Phosphat- und Molybdat-Gemisch zugesetzt werden. Vielmehr bereitete ich erst das Gemisch von neutralem Molybdat mit Ammoniumnitrat, setzte die gewollte Menge Salpetersäure hinzu, liess unter Umschwenken die gemessene Phosphatlösung hinzuffliessen und brachte das Volum, um in allen Fällen die gleiche Molecularconcentration für P_2O_5 und MO_3 zu wahren, auf circa 60 cc. Um einen störenden Verlust an Säure durch Verdampfen zu verhüten, wurden die Flüssigkeiten in Kölbchen mit aufgesetztem Verdichtungsrohr erhitzt.

Die Lösungen mit geringeren Säureüberschüssen schieden den gelben Niederschlag schon nach wenigen Augenblicken bis Minuten ab; bei den säurereichen aber verzögerte die Fällung sich um so mehr und erfolgte um so unvollständiger, je grösser der Ueberschuss an Säure war — blieb schliesslich auch ganz aus.

Sobald in jedem Falle die Abscheidung ihr Maximum erreicht hatte, was daran zu erkennen war, dass nach dem Beseitigen des gelben Beschlages an einer Stelle der Gefässwand, darauffolgendes Reiben mit dem Glasstabe und längeres Erhitzen keine gelblichen Streifen oder Ueberzüge sich mehr erzeugten, wurde die heisse Lösung filtrirt, der Niederschlag mit etwas verdünnter, Ammonnitrat enthaltender Salpetersäure gewaschen und das Filtrat mit den Waschwassern durch Ammoniak bis zum Säure-Optimum abgestumpft.

Eine hierbei auftretende schwache Gelbfärbung ohne darauffolgende Abscheidung eines Niederschlages deutete auf Spuren von Phosphorsäure und Molybdänsäure, die in Folge einer beginnenden Dissociation im Filtrat

enthalten waren. Die mit dem Säuregrad der Lösung zunehmende Dissociation bekundete sich durch das Anwachsen der beim Abstumpfen der Säure in den Filtraten erzeugten Niederschläge. Dieselben wurden auf's Filter gebracht, gewaschen und auf die später anzugebende Weise gewogen.

Von dem Punkte an, wo die Abscheidung des Phosphormolybdates aus dem neutralen Gemisch durch Salpetersäure eine vollständige ist, das heisst 26 Moleculen, bis zu etwa 80 Moleculen (Ueberschuss = 54) war eine Dissociation nicht nachzuweisen. Das Filtrat von dem aus einer Lösung mit 90 Moleculen Salpetersäure gefällten Niederschlage färbte sich jedoch beim Abstumpfen des Säureüberschusses schwach gelb. Bei 100 Moleculen (Ueberschuss also = 74) war die Dissociation noch merklicher: das Filtrat schied nach der Herstellung des Optimums und theilweisem Eindampfen Spuren Niederschlages ab. Von hier an aber nahm die Dissociation stetig und rasch zu.

Als der Lösung zugesetzt waren Moleculé NO_3H	enthielt das Filtrat Phosphormolybdat dissociirt:	in Procenten des Totals von 0,2690 g*)
100	Spuren	—
150	0,0084 g	3,10
200	0,01695 <	6,30
300	0,03175 <	11,80
500	0,0592 <	22,00
1000	0,1304 <	48,50
1500	0,2101 <	78,10

2000 Moleculé Salpetersäure verhinderten die Fällung vollständig; die Flüssigkeit war farblos, färbte sich aber auf Zusatz nur einer geringen Menge Ammoniak gelb, zugleich wenig Phosphormolybdat abscheidend. Die Grenze der totalen Dissociation konnte also nicht erheblich überschritten sein und mochte bei etwa 1900 Moleculen liegen.

2) Als ich nun in einem Parallelversuche feststellte, welche Mengen Molybdänsäure bei verschiedenen Säuregraden der Lösungen zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure erforderlich waren, zeigte sich, dass die über die Norm von 24 Moleculen MoO_3 (auf 1 Molecul P_2O_5) hinaus mit dem Säuregrade der Lösung wachsenden Ueberschüsse fast genau den in Folge der

*) Das mittlere Gewicht des im nächsten Versuche aus 0,010 g P_2O_5 erhaltenen Phosphormolybdates. Dass es wahrscheinlich etwas zu hoch gefunden wurde, ist für den vorliegenden Zweck ohne Bedeutung.

Dissociation in Lösung bleibenden Mengen Molybdänsäure des vorigen Versuches gleich waren.

Die abgemessenen Volumina der Phosphatlösung wurden, mit wechselnden Mengen Salpetersäure angesäuert, unter Anwendung der im VII. Abschnitt zu beschreibenden Kunstgriffe bei der Titration, so lange mit Molybdänlösung, welche im *cc* 0,010 *g* freier Molybdänsäure enthielt,*) versetzt, bis die letzten Tropfen keine Fällung mehr erzeugten. Die Niederschläge wurden, nachdem die Lösungen noch mit einem weiteren geringen Ueberschuss Molybdänsäure erwärmt worden waren, filtrirt, gewaschen und gewogen.

Die gefundenen Zahlen stimmen, bis auf kleine, wohl von Beobachtungsfehlern herrührende Unregelmässigkeiten, so genau wie möglich mit den oben mitgetheilten Werthen überein; sie sind vielleicht im Ganzen ein wenig grösser.

Die Niederschläge hatten alle wesentlich das gleiche und normale Gewicht. Die Ergebnisse der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Der neutralen Phosphatlösung waren zugesetzt Moleculé NO_3H	Zur völligen Abscheidung von 0,010 <i>g</i> P_2O_5 waren erforderlich			Der Niederschlag wog
	MoO_3	Ueberschuss	in Procenten von 0,243 <i>g</i>	
26	0,243 <i>g</i>	0,000 <i>g</i>	0,0	0,2701 <i>g</i>
50	0,244 „	0,001 „	0,4	0,2676 „
100	0,246 „	0,003 „	1,2	0,2696 „
150	0,250 „	0,007 „	2,9	0,2678 „
200	0,258 „	0,015 „	6,2	0,2690 „
300	0,271 „	0,028 „	11,5	0,2666 „
500	0,300 „	0,057 „	23,1	0,2695 „
1000	0,371 „	0,128 „	52,7	0,2704 „
1500	0,437 „	0,194 „	80,0	0,2694 „
2000	0,517 „	0,274 „	112,8	0,2700 „

im Mittel 0,2690 *g*

Die eben geschilderten Verhältnisse habe ich in nachfolgendem Diagramm zu veranschaulichen gesucht. Die auf der Abscisse eingezeichneten Theilungen von 0—2000 entsprechen der Anzahl der jedesmal

*) Diese Molybdänlösung stellte ich dar durch Lösen von 10 *g* MO_3 in etwas überschüssigem verdünntem Ammoniak, genaues Neutralisiren der Flüssigkeit, Hinzufügen von 9 *g* NO_3H (= 2 Mol.) und Verdünnen des Ganzen auf 1 Liter.

der neutralen Phosphat- und Molybdat-Lösung zugesetzten Molecüle Salpetersäure, bezogen auf das Molecül zu bildenden Ammoniumphosphormolybds. Die von dem letzteren bei den verschiedenen Säuregraden gebildeten relativen Mengen werden ausgedrückt durch die Ordinatenhöhen der Curve, welche ihren Ursprung nimmt bei 17, ihren Höhepunkt erreicht bei 26, in der Tangente T-T, welche die Totalität der Abscheidung bezeichnet, verläuft bis etwa 80, wo die Dissociation beginnt, und dann gleichmässig abfällt bis etwas über 1900, um hier wieder die Abscisse zu treffen.

Fig. 11.

In der Figur links ist der Abschnitt 10—25, welcher in der Hauptfigur fast zur Senkrechten zusammenschrumpft, der Deutlichkeit halber mit 100 mal grösserem Abscissenmaass gezeichnet.

Der in der Hauptfigur von 80—2000 über der Tangente aufsteigend gezeichnete Curvenzweig versinnlicht die zur Fällung des Phosphormolybdates erforderlichen, gradatim mit dem Säuregrade wachsenden Ueberschüsse an Molybdänsäure.

Beim Ausziehen der Curven glaubte ich von kleinen Unregelmässigkeiten absehen zu dürfen, welche den aus dem Experiment entnommenen Werthen anhaften. Die letzteren habe ich als bezifferte Punkte auf den entsprechenden Ordinaten eingetragen.

Ein Blick auf das Diagramm genügt, zu zeigen, dass die Grösse der Dissociation der Phosphormolybdänsäure im Ganzen proportional ist der in Lösung vorhandenen überschüssigen Salpetersäure.

Die Bildung des Ammoniumphosphormolybdates wird durch $1900 - 26 = 1874$ Molecüle freier NO_3H vollständig verhindert,*) die dissociirte Verbindung aber durch eine äquivalente Menge überschüssiger Salpetersäure zur Abscheidung gebracht.

Es müsste also in einer Phosphatlösung, welche überschüssige Salpetersäure enthält, ausser der zur Bildung von Phosphordodekamolybdänsäure erforderlichen Menge MoO_3 noch auf je $\frac{1874}{12} = 156$ Molecüle freier Salpetersäure ein Molecül MoO_3 im Ueberschuss vorhanden sein, damit die Abscheidung der Phosphorsäure vollständig sei.

Der über der Tangente liegende Theil der Figur links stellt die verschiedenen Phasen der Vereinigung der Phosphor- und der Molybdänsäure graphisch dar. Auf der Abscisse (hier die Tangente T-T) sind wieder die Säuregrade abgetragen, die Ordinatenhöhen bezeichnen die relativen Mengen der mit Phosphorsäure verbundenen Molecüle MoO_3 , bezogen auf ein Atom P; so sind also 12 Theile $= 12$ Molecülen MoO_3 auf die Ordinate 23, 5 auf Ordinate 17 und $2\frac{1}{2}$ auf Ordinate $14\frac{6}{7}$ abgemessen.

Die Endpunkte dieser drei Ordinaten (E, D, C) fallen, wie eine einfache Rechnung ergibt, in eine gerade Linie, welche, nach der Abscisse verlängert, diese bei A, in $12\frac{5}{7}$, treffen würde. Diesen Punkt könnte man unter der a priori wohl berechtigten Voraussetzung, die Vereinigung der Phosphor- und der Molybdänsäure ginge gleichmässig und proportional mit der Säurezunahme vor sich, als denjenigen ansehen, wo diese Vereinigung ihren Anfang nimmt.

Eine Gleichung von einfachen algebraischen Verhältnissen lässt sich auf diese Zahl nicht begründen; nimmt man aber ein Molecül Säure mehr, nämlich $13\frac{5}{7} = \frac{96}{7}$ Aequivalente, an, so ergibt sich die Gleichung:

welche besagt, dass in dem neutralen Phosphat- und Molybdat-Gemisch durch $\frac{96}{7}$ Aequivalente NO_3H alles neutrale Molybdat in gewöhnliches

*) Von der Chlorwasserstoffsäure sind zur Dissociation der Phosphormolybdänsäure beträchtlich weniger, etwa 1000 Molecüle, erforderlich. Wahrscheinlich beruht die stärker zersetzende Wirkung dieser Säure auf einer Bildung von Chloriden. Die Wirkung der Schwefelsäure ist verschieden je nach dem Salzgehalte der Lösung, immer aber viel stärker als die der Salpetersäure.

Molybdat (Hexammonium-heptamolybdat) übergeführt werden kann, ehe das Hydrophosphat eine Veränderung erleidet. Hier ist aber vermuthlich die Grenze, an welcher eine Bildung von Phosphormolybdänsäuren beginnt.

Die Vereinigung beider Säuren müsste demnach diesseits der vollendeten Bildung der Diphosphor-pentamolybdänsäure, zwischen B und C, verhältnissmässig rascher erfolgen, von da an aber, zwischen C und E, langsamer und vollkommen gleichmässig bis zur vollendeten Bildung der Phosphordodekamolybdänsäure, ohne dass in D für die hypothetische Phosphorpentamolybdänsäure eine besondere Phase hervorträte.

V. Einfluss des Gehaltes der Lösung an fremden Salzen auf die Bildung und Abscheidung des Ammoniumphosphormolybdates.

In ähnlicher Weise wie ein Ueberschuss von Phosphat oder Molybdat in dem neutralen Salzgemisch (vergl. Seite 152) einen Mehrverbrauch von Säure bei der Fällung des Ammoniumphosphormolybdates bedingt, so auch ein Gehalt an anderen Salzen mehrbasischer Säuren, während indifferente Salze einbasischer Säuren, wie Chloride und Bromide, keinen merklichen Einfluss auf den Gang der oben besprochenen Reaction ausüben.

Ich beschränkte mich darauf, die Erscheinungen an dem Beispiel des Ammoniumsulfates und des Borax zu studiren.

Als ich eine neutrale Ammoniumnitrat-Lösung, welche die Componenten der Phosphordodekamolybdänsäure enthielt, mit titrirter Schwefelsäure fällte, waren zur Abscheidung des Ammoniumphosphormolybdates, obgleich die Schwefelsäure eine zweibasische Säure ist, ebenfalls ungefähr 23 Molecüle erforderlich, wie von der einbasischen Salpetersäure (der Endpunkt der Reaction war nicht scharf erkennbar).

Es ging also mit der Bildung des Ammoniumphosphormolybdates eine Bildung von 23 Molecülen Ammoniumhydrosulfat Hand in Hand.

Enthielt nun die Lösung von vorn herein Sulfat, so war (bei gleichem Gehalte an Phosphat und Molybdat) der Verbrauch an Schwefelsäure noch grösser und zwar um so grösser, je reicher die Lösung an Sulfat war.

Obgleich die scharfe Feststellung des Punktes, wo die Bildung des Phosphormolybdates vollendet war, wegen der ausserordentlichen Verlangsamung der Abscheidung aus sulfathaltigen Lösungen, grosse Schwierig-

rigkeiten bot, auch wenn zur Abscheidung Salpetersäure verwendet wurde, so liessen sich doch folgende Regelmässigkeiten erkennen:

Die Fällung des Ammoniumphosphormolybdates aus sulfathaltigen Lösungen war erst dann als vollendet anzusehen, wenn die typischen 23 Molecüle Hydrosulfat gebildet und von dem ausser diesem vorhandenen Sulfat noch etwa der zehnte Theil in Hydrosulfat umgewandelt war, und zwar war es gleichgültig ob Salpeter- oder Schwefelsäure zur Fällung verwendet wurden, ob Ammoniumnitrat zugegen war oder nicht.

Zur Fällung des Ammoniumphosphormolybdates aus 0,010 g Phosphorsäure und 0,243 g Molybdänsäure aus neutraler Lösung,

welche enthielt:

waren erforderlich:

1) 5 g	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	= 269 Molecüle	0,65 g	NO_3H	= 73 Molecüle
2) 5 <	<	= 269 <	0,48 <	SO_4H_2	= 35 <
3) 10 <	<	= 538 <	0,88 <	NO_3H	= 99 <
4) 10 <	<	= 538 <	0,68 <	SO_4H_2	= 50 <
- 3) und 4) ausserdem 5 g NO_3NH_4 .

Diese letzteren Säuremengen würden erzeugt haben neben einem Molecül $12 \text{MoO}_3 \cdot \text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3$ und 12 Molecülen H_2O :

	NO_3NH_4	$\text{SO}_4\text{H}(\text{NH}_4)$ (= n)	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ (= m)	n — 23 : m
1)	73	50	219 Molecüle*)	1 : 8
2)	—	47	257 <	1 : 10,7
3)	99	76	462 <	1 : 8,7
4)	—	77	511 <	1 : 9,5
			Im Mittel	1 : 9,2

Die Anzahl der entstandenen Molecüle Hydrosulfat (= n), vermindert um 23, verhält sich zu dem unveränderten neutralen Sulfat (m) im Mittel wie 1 : 9,2; es wären also, wie schon gesagt, bei diesen Reactionen 23 Molecüle Ammoniumsulfat und von dem Rest im Durchschnitt noch etwa der zehnte Theil in Hydrosulfat übergeführt worden.

In Lösungen, welche sehr grosse Mengen Sulfat enthalten, kann jedoch das Ammoniumphosphormolybdat nicht völlig zur Abscheidung

*) Zum leichteren Verständniss dieser Zahlen gebe ich hier wenigstens für die beiden ersten Reactionen die Gleichungen:

- 1) $12 \text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2 + 269 \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 73 \text{NO}_3\text{H} = 12 \text{MoO}_3 \cdot \text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3 + 73 \text{NO}_3\text{NH}_4 + 50 \text{SO}_4\text{H}(\text{NH}_4) + 219 \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$.
- 2) $12 \text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2 + 269 \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 35 \text{SO}_4\text{H}_2 = 12 \text{MoO}_3 \cdot \text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3 + 47 \text{SO}_4\text{H}(\text{NH}_4) + 257 \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$.

gebracht werden, selbst wenn das Ansäuern der Flüssigkeit sehr vorsichtig ausgeführt und die Erhitzung sehr anhaltend fortgesetzt wird: Es häufen sich hier jedenfalls die Wirkungen der Heterostasie*) und der Dissociation.

Einfacher liegen die Verhältnisse, wie es scheint, bei den Boraten:

Die Abscheidung des Phosphormolybdates aus Borat enthaltenden Lösungen ist erst dann beendet, wenn durch die Salpetersäure alle Borsäure in Freiheit gesetzt ist. Dies beweist folgender Versuch:

Eine 0,010 g P_2O_5 und 0,243 g MoO_3 nebst Ammoniumnitrat enthaltende neutrale Lösung wurde mit 5 g prismatischem Borax versetzt (das sind ungefähr 93 Molecüle $B_4O_7Na_2$, 10 H_2O in Bezug auf das Molecül zu fällenden Phosphormolybdates). Zur abermaligen Neutralisation der durch den Borax-Zusatz alkalisch gewordenen Flüssigkeit war erforderlich (Punkt nicht scharf zu erkennen) ungefähr 1,50 g $NO_3H = 170$ Molecüle, zur Fällung des Niederschlages im Ganzen 1,90 g $NO_3H = 214$ Molecüle. Vermindert man nun diese Zahl um die Anzahl der zur Ueberführung von $12 MoO_4(NH_4)_2 + PO_4H(NH_4)_2$ in Ammoniumphosphormolybdat erforderlichen 23 Molecüle (ich sehe auch hier von den lose gebundenen Aequivalenten NO_3H ab), so bleiben für die Umwandlung des Borax in die dem Phosphormolybdat »isostate«**) Form 191 Molecüle.

Etwas weniger — 186 Molecüle NO_3H — wären ausreichend, um in 93 Molecülen Borax alle Borsäure in Freiheit zu setzen.

*) Vergleiche die folgende Bemerkung.

**) Mit diesem Wort (von *ἰσος* u. *στάσις* = gleichgestellt, gleichstehend) könnte man kurz diejenige Verbindungsform eines Körpers bezeichnen, welche das gleichzeitige Bestehen einer bestimmten Verbindungsform eines anderen Körpers in der Art bedingt, dass eine Veränderung der einen eine Veränderung der anderen nach sich ziehen würde.

In diesem Sinne sind in Bezug auf das Triammoniumphosphordodekamolybdat und unter einander isostat: Ammoniumhydrosulfat, -Dihydrophosphat, Monammoniumhexamolybdat, Borsäure.

Eine Isostasie besteht ferner zwischen dem Triammoniumheptamolybdat und dem Triammoniumdiphosphorpentamolybdat.

„Heterostate“ Systeme würden andererseits vorstellen:

Ammoniumphosphordodekamolybdat und Triammoniumheptamolybdat oder neutrales Molybdat, oder, um ein ganz einfaches Beispiel zu wählen, Borax und Salpetersäure, welche als solche neben einander nicht würden existiren können.

VI. Einwirkung der Salze, des Wassers und der Säuren auf das fertig gebildete Ammoniumphosphormolybdat. *)

Die Wirkung der genannten Verbindungen, nach den Erfahrungen, die wir bei den Versuchen über die Bedingungen der Bildung des Ammoniumphosphormolybdates gesammelt haben, im Ganzen leicht voraus zu bestimmen, ist nach der chemischen Natur der Körper eine sehr verschiedene und lässt sich in folgende 3 Hauptgruppen unterscheiden:

1. Das Ammoniumphosphormolybdat wird nicht angegriffen durch Chlorammonium und Ammoniumnitrat, wenn ihre Lösung nicht zu verdünnt und schwach sauer ist, sowohl in der Kälte wie in der Wärme.

Im ganz neutralen Zustande lösen die genannten Salze keine nachweisbaren Mengen in der Kälte, eliminiren aber die zwei lose gebundenen Aequivalente Säure, so dass der Niederschlag nach dem Waschen mit der neutralen Salzlösung wie das bei 150° getrocknete Phosphormolybdat durch 23 Moleküle Alkali gesättigt wird. Vermuthlich werden in der Verbindung die 2 eliminirten Moleküle Säure durch eben so viele Moleküle neutralen Salzes ersetzt.

Bei längerem Erhitzen jedoch mit ganz neutraler Ammoniumnitrat- oder Chlorid-Lösung geht ein minimaler Theil des Ammoniumphosphormolybdates in Lösung und wird durch eine Spur Salpetersäure wieder abgeschieden. Vielleicht beruht diese geringe Zersetzung des Salzes auf einer theilweisen rückläufigen Reaction, welche auf die Erzeugung zweier Moleküle Salpetersäure oder Salzsäure hinausläuft, die sich dann mit dem unveränderten Phosphormolybdat verbinden.

2. Das Ammoniumphosphormolybdat wird aufgelöst ohne Zersetzung der Phosphormolybdänsäure, und zwar

a) wegen mangelnden Ammonsalz-Gehaltes der Lösung in geringem Maasse durch kaltes Wasser**) bei lang andauernder Berührung (die ähnliche, aber viel stärkere Wirkung heissen Wassers siehe unter 3.), ebenso durch sehr verdünnte Ammoniaksalzlösungen (weniger als 0,4—0,3 g

*) Vergl. E. Richters, Diese Zeitschrift 10, 469 u. f.

**) Eggertz, (Journ. f. prakt. Chemie LXXIX) gibt die Löslichkeit des Ammoniumphosphormolybdates in reinem Wasser an zu 1:10000. Sie ist jedoch nach meiner Erfahrung bei längerer Berührung des Salzes mit Wasser weit beträchtlicher.

NO_3NH_4 in 100 cc) beim Erwärmen und durch verdünnte Säuren*), besonders bei längerem Erwärmen. Die Lösungen, in den beiden ersten Fällen meist milchig trübe und durch Filtriren kaum zu klären, sind gelblich und scheiden mit Ammoniumnitrat die gelöst gewesene Phosphormolybdänsäure wieder ab.

b) In Folge einer Umsetzung zu löslichem Phosphormolybdat. Bei der Berührung mit Chlornatrium oder Natriumnitrat löst sich Ammoniumphosphormolybdat, rasch beim Erwärmen, zu einer gelben Lösung von Natriumphosphormolybdat, welche mit Ammoniaksalz einen Niederschlag erzeugt.

Ebenso wirken andere Chloride und Nitrate, deren Base lösliches Phosphormolybdat bilden kann.

Kalium-Chlorid und -Nitrat haben nur eine geringe Wirkung wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Kaliumphosphormolybdates.

3. Das Ammoniumphosphormolybdat wird gelöst unter mehr oder weniger weitgehender Zersetzung der Phosphormolybdänsäure.

a) In Folge einer Wirkung, welche einer theilweisen Sättigung durch Alkali gleichkommt.

Durch Erhitzen mit Wasser können beträchtliche Mengen Ammoniumphosphormolybdat in kurzer Zeit gelöst werden. Die stark saure, je nach der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger gelbe, opalisirende Lösung färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure lebhafter gelb und gibt mit Ammoniumnitrat einen kräftigen Niederschlag. Ein solcher wird durch Ammonsalz auch in der nicht vorher mit Salpetersäure versetzten Lösung erzeugt: Das Filtrat davon scheidet dann mit einigen Tropfen Salpetersäure unter Umständen noch grössere oder geringere Mengen Niederschlags ab; der erstere Niederschlag ist im Verhältniss zum zweiten um so reichlicher, je länger die Einwirkung des Wassers dauerte.**)

*) Nach demselben Autor löst sich die Verbindung in 6600 Theilen mit 1 Volumprocent NO_3H .

**) Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Zusammensetzung der heiss hergestellten wässrigen Lösung je nach der Dauer der Einwirkung des Wassers eine verschiedene ist, schliesslich aber der einer Lösung von Phosphormolybdänsäure entsprechen muss, welcher man drei Aequivalente Alkali zusetzte. Sie darf jedoch in keinem Falle als eine einfache Lösung von phosphormolybdänsaurem Ammoniak aufgefasst werden.

Ob das Gelöste einheitlicher Natur und welcher Natur es ist, wird am besten durch Diffusionsversuche zu entscheiden sein. Es ist nach dem oben beschriebenen

Die Salze mehrbasischer anorganischer Säuren in den dem Phosphormolybdat nicht isostaten Sättigungsstufen lösen den gelben Niederschlag in der Kälte wenig, mit grösster Leichtigkeit aber beim Erhitzen, zu farblosen, auch wenn das Salz neutral war, stark sauren Lösungen, die, mit Salpetersäure versetzt, die gelbe Verbindung von Neuem wieder bilden. So die neutralen Sulfate, die Phosphate, Hydrophosphate, Molybdate u. s. w.

Einer Wirkung freien Alkalis ganz analog ist auch die der Salze organischer Säuren. Während aber aus Lösungen der Salze einbasischer Säuren, wie aus dem in dieser Richtung studirten Verhalten des Acetates zu schliessen war, das Ammoniumphosphormolybdat (genügenden Ammonsalz-Gehalt vorausgesetzt) durch Salpetersäure völlig wieder abgeschieden wird, sobald alle organische Säure in Freiheit gesetzt ist, verhindert bekanntlich die Gegenwart mehrbasischer Säuren, wie Oxalsäure und Weinsäure, die Wiedervereinigung der Elemente der Phosphormolybdänsäuren gänzlich, was daran zu erkennen ist, dass die farblose Lösung beim Ansäuern mit Salpetersäure weder einen Niederschlag bildet, noch sich gelb färbt.

b) In Folge einer Dissociation.

Durch Mineralsäuren wird der fertig gebildete Niederschlag, selbst bei Gegenwart von Ammonsalz, besonders beim Erhitzen, beträchtlich angegriffen. Die farblosen sauren Lösungen scheiden das dissociirte Phosphormolybdat beim Abstumpfen des Säureüberschusses wieder ab. Am schwächsten scheint verhältnissmässig die Salpetersäure, stärker die Chlorwasserstoffsäure, am stärksten die Schwefelsäure zu wirken.

Wie heftig die Zersetzung des fertig gebildeten Niederschlages durch Salpetersäure, selbst in Gegenwart von Ammoniumnitrat ist, möge folgender Versuch beweisen:

Verhalten sehr wahrscheinlich, dass Gemische vorliegen von freier Phosphormolybdänsäure mit grösseren oder geringeren Mengen saurer Molybdate und molybdärmerer Phosphormolybdate des Ammoniums. Ein roher Versuch lehrte in der That, dass die gelbe Lösung der Dialyse unterworfen, in zwei Flüssigkeiten sich scheiden lässt, von denen die eine, das Diffusat, etwas Phosphorsäure, die andere, der Diffusionsrückstand, etwas Molybdänsäure im Ueberschuss enthält.

Dass übrigens die Beschaffenheit der gelösten Verbindungen auch je nach der Temperatur der Lösung verschieden sein muss, beweist die interessante Thatsache, dass die Lösung beim Erhitzen für sich lebhafter gelb wird, um bei der Abkühlung wieder zu verblassen. Man kann unter Umständen eine Flüssigkeit erhalten, welche in der Kälte fast farblos, heiss aber weingelb ist.

Aus einer neutralen Lösung von 0,010 g P_2O_5 , 0,243 g MoO_3 und circa 10 g NO_3NH_4 wurde das Phosphormolybdat durch einen ganz geringen Ueberschuss Salpetersäure gefällt. Einige Tropfen Molybdänsäure-Lösung erzeugten in der Flüssigkeit (deren Volum circa 50 cc betrug) keine Spur eines Niederschlages mehr. Nachdem nun aber noch etwa 1000 Moleküle NO_3H (20 cc der in einem früher beschriebenen Versuche verwendeten Salpetersäure) zugesetzt worden waren und das Ganze etwa 10 Minuten lang unter Umrühren bis nahe zum Sieden erhitzt worden war, entstand von Neuem wieder eine Fällung mit Molybdänsäure, und zwar so lange, bis im Ganzen noch 0,051 g MoO_3 zugesetzt waren. Die Abscheidung des P_2O_5 erforderte nun also etwa 21 % MoO_3 mehr als vorher, zum Beweis, dass in der kurzen Zeit schon etwa der fünfte Theil des Niederschlages durch die Säure zersetzt worden war. Hätte man die Erhitzung genügend lange fortgesetzt, so wäre wahrscheinlich, nach unserem Diagramm, schliesslich die Hälfte des Niederschlages zerstört worden.

Organische mehrbasische Säuren, Oxalsäure, Weinsäure, lösen, wie ihre Salze, den Niederschlag in der Wärme mit grosser Leichtigkeit. Ihre Gegenwart verhindert, wie schon oben angedeutet, die Wiedervereinigung der Phosphor- und der Molybdänsäure unter allen Umständen.

Die Einwirkung reducirender Agentien fiel ausserhalb des Bereiches unserer Untersuchungen. —

Von allen den genannten Stoffen würden sich nach dem Gesagten zum Auswaschen des Ammoniumphosphormolybdates am besten eignen: schwach angesäuerte Lösungen von Ammonium-Nitrat oder -Chlorid, sowohl kalt wie warm, und zwar würden davon etwa 5 % in der Waschflüssigkeit genügen; sodann angesäuerte Ammoniumsulfat-Lösung (5 bis 10 %) *), wie auch kalte verdünnte Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure (1—2 %), doch dürfen diese Säuren mit dem Niederschlag nicht lange in Berührung bleiben; zum Neutralwaschen: Kalte Lösungen (circa 5 %) von neutralem Ammonium-Nitrat oder -Chlorid, bei beschleunigtem Waschen auch eiskaltes Wasser. Wasser von gewöhnlicher Temperatur

*) von der Pfordten, diese Zeitschrift, 23, 413, wäscht, behufs der Reduction mit Zink und Salzsäure und Titrirung des Mo_2O_3 mit Chamaeleon, das Ammoniumphosphormolybdat mit 10% Ammoniumsulfat aus. Ohne Zweifel war das von ihm verwendete Sulfat (wie das käufliche wohl in der Regel) von saurer Reaction; neutrales würde den Niederschlag, auch in der Kälte, angegriffen haben.

ist zu vermeiden *), da selbst bei grösster Sorgfalt kaum zu verhindern ist, dass wenigstens Spuren des Niederschlages, die Flüssigkeit trübend, durch's Filter gehen oder sich lösen.

VII. Die Titrirung der Phosphorsäure mit Molybdänsäure **) und der Molybdänsäure mit Phosphorsäure-Lösung.

Damit man zuverlässige Schlüsse aus der zur Fällung der Phosphorsäure verbrauchten Menge MoO_3 auf das vorhandene P_2O_5 machen könne, muss die Menge der Salpetersäure, wenigstens annähernd, bekannt sein, welche bei der Bildung des Ammoniumphosphormolybdates mitwirkte. ***)

Man versichert sich dieser Kenntniss und erreicht zugleich den Zweck, dass man in jedem Augenblick einen der Bildung der Phosphormolybdänsäure günstigen Säuregrad bewahrt, indem man die zu titrierende Lösung neutral oder ganz schwach sauer macht, der Molybdänsäurelösung aber von vorn herein nicht mehr und nicht weniger als das zur Bildung des Phosphormolybdates aus neutraler Lösung und zu seiner raschen Ausscheidung günstigste Quantum Salpetersäure zusetzt, nämlich auf das Molecül MoO_3 etwa 3—4 Molecüle NO_3H , entsprechend 36—48 Molecülen auf ein Molecül zu fällenden Phosphormolybdates. Die Lösung würde dann nach der Bildung des Niederschlages nur etwa 10—22 Molecüle freie Salpetersäure enthalten; wie man sich erinnert, ist in einer Lösung von diesem Säureverhältnisse der Einfluss der Dissociation

*) Auf einen kleinen Verlust beim Auswaschen mit Wasser ist wohl der Umstand zurückzuführen, dass Hehner (l. c.) das Gewicht des Rückstandes durch 28,5 theilen muss, um die richtige Menge P_2O_5 zu finden (vergl. die Anmerkung auf Seite 150). Der genannte Autor behält allerdings denselben Divisor bei, nachdem er später das Wasser durch 45 procentigen Alkohol ersetzt hat, den er für eine geeignetere Waschflüssigkeit hält.

) Vergl. Pemberton jun., diese Zeitschrift **23, 69, und A. Grete, Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin, 1888, **13**, 2762 u. f.

***) Die Methode von Pemberton kann nicht in allen Fällen genaue Resultate geben, da der genannte Chemiker, ohne Berücksichtigung der vorhandenen Menge Phosphorsäure, der zu titrierenden Lösung stets das gleiche Quantum Salpetersäure zusetzt und von dem verbrauchten Quantum Molybdänsäure stets die gleiche Menge in Abzug bringt, welche er für den zur Fällung nöthigen Ueberschuss hält. Nun ist aber der zur Fällung nöthige Ueberschuss proportional dem relativen Säureüberschuss und kann daher für verschiedene Phosphorsäure-Mengen nicht immer derselbe sein. Die Zahlen werden für phosphorsäurereichere Lösungen etwas zu niedrig, für phosphorsäureärmere etwas zu hoch ausfallen.

noch unmerklich, und es wird aus einer solchen das Molecül P_2O_5 durch 24 Molecüle MoO_3 quantitativ gefällt.

Ich bediene mich seit längerer Zeit zur Titrirung kleinerer Mengen Phosphorsäure mit Vortheil einer Lösung, welche auf folgende Weise bereitet wurde:

10 g reiner Molybdänsäure*) (oder 12,262 g reines krystallisirtes Hexammoniumheptamolybdat) werden in verdünntem Ammoniak (von letzterem ein Ueberschuss) gelöst, die Flüssigkeit wird mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit circa 15 g NO_3H (z. B. 39 cc Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,20) versetzt und auf ein Liter verdünnt. Sie enthält so auf das Molecül neutralen Molybdates 3,43 Molecüle NO_3H oder auf das Molecül freien MoO_3 1,43 Molecüle freier NO_3H , welche genügen, um neben dem aus neutraler Phosphat-Lösung gefällten Ammoniumphosphormolybdat noch einen Ueberschuss von circa 15 Molecülen NO_3H zu erzeugen (Abwesenheit von Sulfat vorausgesetzt).

Von dieser Lösung wurden, innerhalb gewöhnlicher Grenzen, unabhängig von dem Gehalt der zu titirenden Flüssigkeit an Phosphorsäure — sie enthielt immer ungefähr 10 % Ammoniumnitrat — zur Ausfällung von 0,010 g P_2O_5 verbraucht: 24,3 bis 24,5 cc, also genau die theoretisch verlangte Menge Molybdänsäure.

Bei der Titrirung verfare ich folgendermaassen: Die neutrale oder schwach saure Phosphatlösung, welche übrigens nicht mehr als 0,025 g P_2O_5 in 100 cc zu enthalten braucht, besser aber concentrirter ist, wird mit so viel Ammoniumnitrat versetzt, dass in 100 cc etwa 10—15 g NO_3NH_4 enthalten sind, und bis nahe zum Sieden erhitzt. Man lässt nun von der Molybdänlösung so lange kleine Mengen, zuletzt immer nur einige Tropfen auf einmal, zufließen, bis kein neuer Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat mehr entsteht. Das Erscheinen oder Ausbleiben einer neuen Fällung wird unfehlbar und auf bequeme Weise,

*) Ganz reine phosphorsäurefreie Molybdänsäure in einer in Ammoniak leicht löslichen Form kann man sich rasch in grösseren Mengen darstellen, indem man durch eine concentrirte, siedend heisse Lösung von Ammoniummolybdat einen kräftigen Luft- oder Dampfstrom hindurchtreibt. Ammoniak wird der Lösung entrissen, ein schneeweisses, schwerlösliches, krystallinisches Molybdat abgeschieden. Durch Absaugen des Niederschlages, Waschen mit alkoholischem Wasser, eventuell erneutes Ausdämpfen, Lösen in wenig verdünntem Ammoniak, Filtriren, Füllen mit Alkohol, Absaugen und oxydirendes Glühen wird eine nach der Abkühlung weisse, dicht pulverige Molybdänsäure erhalten. (Alle etwa vorhanden gewesene Phosphorsäure bleibt in den dann gelb gefärbten Filtraten.)

ohne dass man genöthigt wäre Proben zu filtriren, folgendermaassen erkannt:

Zunächst sorgt man durch eine geeignete Aufstellung des Brenners dafür, dass der aufsteigende Strom der erhitzten Flüssigkeit nicht vorn, sondern in dem dem Beschauer abgewandten Drittel des Gefässes sich befindet, so dass in den Schichten der Flüssigkeit, welche dem Beschauer sich am nächsten befinden, eine ganz langsam nach unten gerichtete Bewegung stattfindet, welche hier eine nur allmähliche Mischung der aufgeschichteten Molybdänsäurelösung mit der übrigen Flüssigkeit bewirkt. Sodann stellt man hinter dem Gefässe, dicht an dasselbe angelehnt, einen Scherben blauen Kobaltglases so auf, dass dessen oberer Rand den Spiegel der Flüssigkeit um einige Centimeter überragt. Gegen dieses Glas betrachtet, treten in der Flüssigkeit die allerfeinsten Theilchen, die geringsten Spuren eines sich bildenden Niederschlages, deutlich hervor.

Die Molybdänsäurelösung lässt man nun jedesmal an der vorderen Wandung des Gefässes so einfließen, dass sie auf der specifisch schwereren Lösung schwimmt. In der Zone, wo sich die Flüssigkeiten mischen, zeigt sich sofort ein blassgelber dichter Nebel, aus welchem der sich verdichtende Niederschlag langsam herniederschneit. Man mischt und beseitigt, während sich der Niederschlag absetzt, mittelst des an seinem unteren Ende mit einem ringförmigen Stückchen Gummischlauch umkleideten Glasstabes an der Vorderwand des Becherglases die gelben Streifen und Beschläge, welche der Beobachtung der Erscheinungen hinderlich sein würden. Hat sich nun die Flüssigkeit genügend geklärt, was anfangs längere Zeit in Anspruch nimmt, später aber, gegen Ende der Fällung, ziemlich rasch erfolgt, so schichtet man von neuem etwas Molybdänsäurelösung auf, wartet einige Secunden, bis sich der Niederschlag gebildet, rührt um und fährt in der geschilderten Weise fort, bis die letzten Tropfen keine trübe Zone mehr erzeugen. Entsteht nun auf Zusatz von 2—3 Tropfen Molybdänsäurelösung an der Stelle der Gefässwand, wo die Tropfen in die Oberfläche der Flüssigkeit eintraten, nach Verlauf einer halben Minute nicht mehr ein blasses Streifchen, so ist die Fällung als beendet zu betrachten. Solange dieses Streifchen, welches, im oberen Rande des Meniscus verlaufend, am deutlichsten zu erkennen ist, wenn man unter einem Winkel von etwa 45° von oben gegen letzteren hinblickt, noch zum Vorschein kommt, sind noch Spuren von Phosphorsäure in Lösung.

Dieses letztere Kennzeichen ist besonders wichtig, wenn es sich um Titirung sehr kleiner Mengen Phosphorsäure handelt. Welche Genauigkeit bei Beobachtung aller Feinheiten erzielt werden kann, mögen folgende Titirungen beweisen, die mit nur wenigen Zehntel-Milligrammen P_2O_5 ausgeführt wurden — die beiden letzten mit Quantitäten, die ich mir, um jede Beeinflussung durch ein im Voraus bekanntes Resultat auszuschliessen, zumessen liess. Die Genauigkeit der Bestimmung des verbrauchten Volumen Molybdänsäurelösung wurde durch Tropfenzählung erhöht.

1) 0,00050 g P_2O_5 erforderten zur Fällung 1,260 cc MoO_3 -Lösung = 0,0126 MoO_3 = 0,000518 P_2O_5 .

2) 0,00025 g P_2O_5 erforderten zur Fällung 0,598 cc MoO_3 -Lösung = 0,00598 MoO_3 = 0,000246 P_2O_5 .

3) 0,00040 g P_2O_5 erforderten zur Fällung 0,972 cc MoO_3 -Lösung = 0,00972 MoO_3 = 0,00040 P_2O_5 .

4) 0,00025 g P_2O_5 erforderten zur Fällung 0,564 cc MoO_3 -Lösung = 0,00564 MoO_3 = 0,000232 P_2O_5 .

Die erwähnte Molybdänsäurelösung hält sich, selbst bei häufigem Temperaturwechsel, Monate lang, ohne ihren Werth zu ändern. Wenig concentrirtere jedoch scheiden leicht nach einiger Zeit geringe Mengen Molybdänsäure ab. Wollte man daher mit Lösungen von grösserem Molybdänsäuregehalte arbeiten, so müsste man sich eine neutrale titrirte Molybdat-Lösung und eine titrirte Salpetersäure bereiten, beide getrennt aufbewahren und sich beim Versuch zweier Büretten oder einer Art Doppelbürette bedienen, deren eines Rohr die Molybdänsäurelösung, deren anderes die Säure aufnimmt, und aus der man abwechselnd in kleinen Abschnitten die eine und die andere Flüssigkeit im richtigen Verhältnisse ausfliessen lässt.

Wie vorausszusehen, lässt sich die Methode umkehren und mit Erfolg zur Titirung der Molybdänsäure mit Hülfe einer Phosphatlösung von bekanntem Wirkungswerthe verwenden. In einer Lösung von richtigem Säuregrade werden 24 Moleküle MoO_3 genau durch ein Molekül P_2O_5 ausgefällt, gleichgültig ob die Salpetersäure von vorn herein in der Molybdänsäurelösung enthalten ist, oder ob sie erst mit der Phosphatlösung eingeführt wird.

Für den praktischen Zweck würde man die neutrale oder schwach saure Molybdänsäurelösung mit circa 10 % Ammoniumnitrat versetzen und heiss mit einer Natriumhydrophosphat-Lösung titrieren, die auf das

Molecül P_2O_5 etwa 80 Molecüle NO_3H zugesetzt erhielt, im Uebrigen aber genau wie vorhin verfahren.

Als Beleg diene Folgendes:

Von einer Lösung, die im Liter 5,043 g krystallisirtes Natriumhydrophosphat = 1 g P_2O_5 und 36 g NO_3H (= 80 Molecüle) enthielt, wurden zur Fällung von 0,243 g MoO_3 (aus neutraler Lösung) verbraucht: 10 cc = 0,010 g P_2O_5 , die theoretische Menge. (Natürlich konnte auch hier die Titrirung umgekehrt werden, ohne dass sich das Verhältniss der verbrauchten Volumina änderte, abgesehen von ganz unwesentlichen Unterschieden, die auf secundäre Ursachen zurückzuführen sind.)

Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, würden bei den Titirungen nach der geschilderten Methode erhebliche Mengen Sulfat oder andere Salze mehrbasischer Säuren störend wirken; ebenso Salze einbasischer organischer Säuren. Mehrbasische organische Säuren oder reducirende Agentien dürfen natürlich nicht zugegen sein. Geringe Mengen Kieselsäure habe ich jedoch nicht störend gefunden.

Wären einigermaassen erhebliche Mengen von Salzen mehrbasischer anorganischer Säuren, wie Sulfate, oder andere ähnlich wirkende Stoffe zugegen — kleine Mengen sind wegen des ausreichenden Säuregehaltes der obenerwähnten Titerflüssigkeiten ohne Einfluss — so könnte man sich auf folgende Weise helfen:

Man versetzt zunächst die zu titirende, schwach saure Lösung mit einem gemessenen Quantum der Titerflüssigkeit — etwa dem dritten Theil oder der Hälfte der im Ganzen zur Fällung erforderlichen —, säuert mit verdünnter Salpetersäure so lange vorsichtig an, bis ein bleibender Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat sich bildet und derselbe sich nicht mehr vermehrt und titirt dann in der oben beschriebenen Weise weiter bis zu Ende.

In sehr sulfatreichen Lösungen müsste die Phosphorsäure erst auf eine andere Weise abgeschieden und dann behufs der Titrirung wieder in Salpetersäure gelöst werden.

VIII. Anhang.

1. Bemerkung zu Finkener's Methode der directen Wägung des Ammoniumphosphormolybdates.*)

Von den von Hehner einer- und von Finkener andererseits vorgeschlagenen Methoden der directen Wägung des Phosphormolybdän-

*) Diese Zeitschrift 21, 566.

niederschlag es dürfte die des letzteren Chemikers den Vorzug verdienen, da sie das gefährliche Auswaschen des Niederschlages mit Wasser (oder 45procentigem Alkohol), die sehr zeitraubenden wiederholten Eindampfungen der ammoniakalischen Lösung und das umständliche Trocknen des zudem gegen Temperaturerhöhungen recht empfindlichen Rückstandes, welche der H e h n e r 'schen Methode als Mängel anhaften, vermeidet und darum ohne Zweifel zuverlässiger und rascher ausführbar ist. Der ihr von H e h n e r gemachte Vorwurf, das Phosphormolybdat erleide beim Trocknen leicht eine Reduction, fällt hinweg, wenn man folgende Vorsicht gebraucht: Der mit etwa 5procentiger schwach angesäuerter Ammoniumnitrat-Lösung gewaschene Niederschlag wird in warmem verdünntem Ammoniak gelöst. Wurde der Niederschlag, wie es F i n k e n e r thut, vom Filter heruntergespritzt, so darf die Lösung, da sie Papierfasern enthält, nicht eingedampft werden, ehe sie noch einmal das Filter passirt hat. Man fängt das Filtrat in der Schale auf und verdampft es mit den Waschwassern, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, setzt bis zur völligen Fällung des Phosphormolybdates verdünnte Salpetersäure zu und dampft weiter ein, wie es F i n k e n e r angibt: Der hinterbleibende dickliche Rückstand wird über dem Drahtnetz erst gelinde, dann, wenn die Masse nicht mehr schäumt, stärker erhitzt, bis zur gänzlichen Austreibung des Ammonsalpeters. Die Temperatur des Tiegels kann etwa $160-180^{\circ}$ betragen. Wenn ein über den Tiegel gedecktes Uhrschildchen nach einer halben Minute keinen neuen Beschlag mehr zeigt, ist alles Nitrat verflüchtigt. Der gelbe pulverige Rückstand ist säure- und wasserfreies Triammoniumphosphormolybdat und wird, nach dem Erkalten im Exsiccator, im bedeckten Tiegel gewogen.

Er enthält nach F i n k e n e r 3,794 % P_2O_5 $\left(= \frac{1}{26,352} \right)$.

Die Formel verlangt . . 3,78 « « $\left(= \frac{1}{26,46} \right)$.

Ich fand den Gehalt des Rückstandes an P_2O_5 regelmässig etwas geringer. Den aus den Zahlen der Tabelle auf Seite 155 abgeleiteten Gehalt an $P_2O_5 = 3,72$ % $\left(\frac{1}{26,90} \right)$ kann man zwar, wegen der bei den Versuchen angewendeten sehr kleinen Quantitäten, nicht als ganz beweiskräftig ansehen, doch ergibt sich auch aus folgenden Wägungen eine etwas niedrigere Zahl, nämlich im Mittel 3,753 % $\left(= \frac{1}{26,65} \right)$.

1) 0,020 g P_2O_5 gaben 0,5341 g Ammoniumphosphormolybdat = 3,745 % P_2O_5	} $3,753 = \frac{1}{26,65}$
2) 0,020 g P_2O_5 gaben 0,5359 g Ammoniumphosphormolybdat = 3,732 % P_2O_5	
3) 0,050 g P_2O_5 gaben 1,3262 g Ammoniumphosphormolybdat = 3,770 % P_2O_5	
4) 0,050 g P_2O_5 gaben 1,3288 g Ammoniumphosphatmolybdat = 3,763 % P_2O_5	

Die Wahrheit wird auch hier in der Mitte liegen, welche der Forderung der Theorie sehr nahe kommt.

2. Methoden zur indirecten Messung des Ammoniumphosphormolybdates.

Aus den in früheren Abschnitten mitgetheilten Erfahrungen ergeben sich noch folgende Wege zur indirecten Messung des Niederschlages.

Sättigung mit Alkali.

a) Der mit kalter, neutraler, etwa 5procentiger Ammoniumnitratlösung gewaschene Niederschlag wird sammt dem Filter in einem Becherglase durch Rühren mit dem Glasstabe in kaltem destillirtem Wasser möglichst gleichförmig vertheilt. Damit später kein Verlust an Ammoniak eintrete, darf das Volum des Wassers nicht weniger als etwa 30 cc auf 0,010 g P_2O_5 betragen. Man fügt einige Körnchen Phenolphthalein hinzu und lässt unter Umrühren titrirte Natronlauge so lange hinzufliessen, bis die Flüssigkeit deutlich roth gefärbt ist. Hat sich aller Niederschlag gelöst, so titirt man rasch mit Salpetersäure zurück, bis die Lösung farblos ist.*)

Sollte in Folge einer geringen Reduction eine bläuliche Färbung zurückbleiben, so würde ein Uebergang von röthlich- in grünlichblau die Neutralitätsgrenze bezeichnen.

Zur Neutralisation des Molecüles Ammoniumphosphormolybdat sind 23 Molecüle NaOH erforderlich. Beleg:

Der Niederschlag aus

*) Es gelang mir auch, die Sättigung des Ammoniumphosphormolybdates mit titrirtem Ammoniak auszuführen (siehe Sättigungsanalysen Seite 144), doch ist in Ammoniaksalzlösungen, besonders bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator, die Erkennung des Neutralisationspunktes sehr schwer.

1) 0,010 g P_2O_5 wurde neutralisirt durch 0,1302 g Na OH, entsprechend 0,010048 g P_2O_5 .

2) 0,010 g P_2O_5 wurde neutralisirt durch 0,1298 g Na OH, entsprechend 0,010017 g P_2O_5 .

Uebrigens vergleiche die Sättigungsanalysen Seite 144.

Von einer $\frac{n}{10}$ Natronlauge würde 1 cc (= 0,008 g Na OH) entsprechen:
 0,016322 g Ammoniumphosphormolybdat,
 0,00061739 g Phosphorsäure,
 0,015026 g Molybdänsäure.

b). Der säurefrei gewaschene Niederschlag wird, wie vorhin, in Wasser zertheilt und mit einem abgemessenen Volumen verdünnter Natronlauge oder kohlen sauren Natrons gelöst. (Der Wirkungs werth der Alkalilösung braucht nicht bekannt zu sein.) Die Flüssigkeit wird mit einer Spur Phenolphthalein gefärbt und mit $\left(\text{zum Beispiel } \frac{n}{10}\right)$ Säure titirt bis zum Verschwinden der Färbung. Man misst nun ein anderes gleiches Volum der Alkalilösung ab und titirt es mit derselben Säure. Von der im zweiten Falle mehr verbrauchten Säure entsprechen 23 Molecüle einem Molecül Ammoniumphosphormolybdat.

Diese letztere Methode habe ich nicht versucht.

Fällung durch Salpetersäure aus neutraler Lösung.

Der gewaschene Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit wird noch mit Ammoniumnitrat (circa 10 %) versetzt, genau neutralisirt (Lackmus muss röthlich-violett erscheinen) und, unter Anwendung der früher beschriebenen Kunstgriffe, bis zur totalen Fällung mit Salpetersäure titirt.

Oder man fällt die neutrale Lösung mit überschüssiger titirter Salpetersäure, filtrirt, wäscht mit Nitratlösung und bestimmt im Filtrat die überschüssige Salpetersäure. Der Unterschied entspricht der zur Fällung verbrauchten Säure.

Ungefähr 26 Molecüle fallen ein Molecül Ammoniumphosphormolybdat. (Siehe Abschnitt IV.)

1 cc $\frac{n}{10}$ Salpetersäure = 0,0126 g NO_3H entspräche also:

0,01444 g Ammoniumphosphormolybdat,

0,00054616 g Phosphorsäure,

0,0132923 g Molybdänsäure.