Revision des Atomgewichtes von Phosphor.

1. Mitteilung: Die Analyse von Silberphosphat.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und GRINNELL JONES.¹

Der Phosphor ist eines der am besten bekannten und wichtigsten Elemente; diesen Tatsachen entspricht aber durchaus nicht unsere Kenntnis von seinem Atomgewicht. Die früheren Bestimmungen dieser Konstanten von DULONG,² PELOUZE,³ BERZELIUS⁴ und JACQUELAIN⁵ zeigen große Unterschiede und haben keine besondere Bedeutung. Die Arbeiten von SCHRÖTTER, DUMAS, VAN DER PLAATS und BERTHELOT andererseits führten alle zu Werten in der Nähe von 31.0 und diese Zahl ist auch von der internationalen Kommission für Atomgewichte gewählt worden. Obwohl diese Untersuchungen bereits von CLARKE,⁶ BRAUNER⁷ und anderen besprochen worden sind, mögen doch noch einige wichtigere Fehlerquellen hier Erwähnung finden.

SCHRÖTTER,⁸ der Entdecker des roten Phosphors, verwandelte gewogene Mengen dieses Stoffes in Phosphorpentoxyd durch Verbrennung in einem Sauerstoffstrom. Als Mittel von zehn Bestimmungen, die von 30.94—31.06 variierten, erhielt er 31.03 für das Atomgewicht des Phosphors. Der benutzte Sauerstoff muß, wie BRAUNER gezeigt hat, etwas feucht gewesen sein, denn obwohl er durch Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, mußte er schließlich doch noch ein Rohr mit Calciumchlorid passieren! Das bei der Verbrennung gebildete Phosphorpentoxyd wird diese geringe Feuchtmenge enthalten haben, wodurch das Atomgewicht des Phosphors zu niedrig erscheint. SCHRÖTTER läßt die Möglichkeit offen,

¹ Aus den Proc. Am. Acad. ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Ann. Chim. Phys.* 2 (1816), 149.

³ *Compt. rend.* 20 (1845), 1053.

⁴ Lehrbuch, 5. Aufl., 3 (1845), 1188.

⁵ *Compt. rend.* 33 (1851), 693.

⁶ A Recalculation of the Atomic Weights, Smith. Misc. Coll., 1897.

⁷ ABEGG, Handb. der anorg. Chem., 1907, Bd. III, 3, S. 866.

⁸ *Ann. Chim. Phys.* [3] 38 (1853), 131.

daß die Verbrennung unvollständig war, und da hierdurch das Atomgewicht des Phosphors erhöht würde, so schließt er, daß der wahre Wert 31.00 ist.

DUMAS¹ titrierte das Phosphortrichlorid nach Zersetzung mit Wasser gegen Silber. Da die benutzte Probe nicht bei konstanter Temperatur siedete, sondern zwischen 76 und 78 destillierte, so muß sie unrein gewesen sein. Wenn sie, wie CLARKE vermutete, Oxychlorid enthielt, so würde das Atomgewicht des Phosphors zu hoch gefunden sein. DUMAS übersah auch die Löslichkeit des Chlorsilbers und benutzte deswegen bei diesen Titrationen einen falschen Endpunkt. Überdies sind keine Vorsichtsmaßregeln erwähnt, durch die Zutritt von Wasser zu dem Material vor der Wägung sowie Reduktion des Silbersalzes durch die bei der Zersetzung des Trichlorids mit Wasser entstehende phosphorige Säure verhindert wurden. Berechnet man die Werte auf Silber 107.88, so liefern seine fünf Analysen Zahlen, die zwischen 30.99 und 31.08 liegen. Das Mittel ist 31.03.

VAN DER PLAATS² machte je zwei Bestimmungen nach drei verschiedenen Verfahren. Er erhielt die Werte 30.90 und 30.97 durch Fällung von Silber aus Silbersulfatlösung durch Phosphor. Seine Werte aus der Analyse des Silberphosphats waren 31.08 und 30.95. Er gibt keine Einzelheiten über die Darstellung und Analyse dieses Stoffes, sondern sagt nur: „Es ist schwierig, über die Reinheit des Salzes Sicherheit zu erhalten.“ Schließlich erhielt er durch Verbrennung von gelbem Phosphor in Sauerstoff die Werte 30.99 und 30.96. Die sehr mangelhaften Beschreibungen dieser Versuche lassen eine Kritik unmöglich erscheinen.

Unter Benutzung von LEDUCS Daten für die Dichten und die Kompressibilitäten von Phosphorwasserstoff und Sauerstoff hat DANIEL BERTHELOT³ nach der Methode der Grenzdichten das Molekulargewicht von Phosphorwasserstoff zu 34.00 berechnet und daraus das Atomgewicht des Phosphors zu 30.98.

Ganz neuerdings hat GAZARIAN⁴ einen beträchtlich niedrigeren Wert für das Molekulargewicht von Phosphin erhalten, nämlich 33.93. Diese Zahl wurde berechnet aus dem experimentell bestimmten Gewicht des Normalliters nach den vier Methoden der

¹ *Ann. Chem. Pharm.* **113** (1860), 28.

² *Compt. rend.* **100** (1885), 52.

³ *Compt. rend.* **126** (1898), 1415.

⁴ *Journ. Chim. Phys.* **7** (1909), 337.

Molekularvolumina (LEDUC), Grenzdichten (BERTHELOT), kritischen Konstanten (GUY) und der indirekten Grenzdichten (BERTHELOT). Die verschiedenen Methoden geben im wesentlichen identische Resultate, ausgenommen die direkte Methode der Grenzdichten. Durch die letztere wird ein Wert erhalten, der 0.06 Einheiten höher ist, aber GAZARIAN verwirft dies Resultat wegen der mangelhaften Kenntnis der Kompressibilität von Phosphin. Es wäre sehr wünschenswert, zuverlässigere Daten über die Kompressibilität dieses Gases zu erhalten, da die Methode der Grenzdichten das sicherste Verfahren zur Anbringung der Dichtekorrektionen ist, die notwendig werden durch die Abweichungen von den Gesetzen vollkommener Gase.

Die anderen Methoden sind mit willkürlichen Annahmen und empirischen Konstanten belastet, und überdies hat BAUME¹ gezeigt, daß sowohl die Methode der Molekularvolumina wie auch die der kritischen Konstanten nur für solche Gase zuverlässige Resultate liefert, bei denen das Verhältnis $T_c/4 P_c$ nahezu 1 ist, während für Phosphin dies Verhältnis 1.26 wird.

Nimmt man das Molekulargewicht des Phosphins zu 33.93 an, so wird das Atomgewicht des Phosphors 30.91. Angesichts dieses niedrigen Resultates ist es zu bedauern, daß GAZARIAN das Phosphin nur nach einer Methode bereitet hat und daß er die Reinheit des Gases nicht bestimmte, z. B. durch Absorption. GAZARIAN benutzte das Verfahren von MATIGNON und TRANNOY,² das darin besteht, daß man Calciumphosphat und Aluminium zusammen erhitzt, bis sie reagieren und dann das Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung in einem Gaserzeuger mit Wasser behandelt. MATIGNON und TRANNOY zeigen, daß das so hergestellte Gas ungefähr 3% Wasserstoff erhält, der wahrscheinlich aus Calcium stammt, das dem Calciumphosphid beigemischt ist. In diesem Falle würde auch etwas Calciumnitrid gebildet werden, da das Phosphid in Luft hergestellt war, und hierdurch müßte Ammoniak als Verunreinigung des Phosphins auftreten.

Obwohl das Gas durch fraktionierte Destillation gereinigt war, ist doch nach GAZARIAN'S Angaben Wasserstoff nur schwierig zu entfernen und eine Menge von nur 0.4% würde hinreichen, um das Atomgewicht des Phosphors um 0.1 Einheit zu erniedrigen. Ammoniak würde noch viel schwieriger zu entfernen sein, da sein

¹ *Journ. Chim. Phys.* 6 (1908), 76 u. 86.

² *Compt. rend.* 148 (1909), 167.

Siedepunkt nur 50° höher ist als der des Phosphins. Der Einfluß eines gegebenen Prozentgehaltes der Verunreinigung ist beim Ammoniak viel geringer als beim Wasserstoff, liegt aber in derselben Richtung.

Aus dieser kurzen Übersicht ergibt sich, daß die Unsicherheit im Atomgewicht des Phosphors 0.1 Einheiten beträgt, und daß, wie BRAUNER am Schluß seiner Betrachtungen über diesen Gegenstand bemerkt, „eine Revision des Atomgewichtes von Phosphor mit modernen Mitteln dringend notwendig ist“.

Als die am meisten versprechende Methode zur Lösung dieses Problems wurde die Analyse von Silberphosphat ausgewählt, da der Prozentgehalt an Silber genau nach einem Verfahren bestimmt werden kann, das besonders in diesem Laboratorium eingehend studiert ist. Die Genauigkeit der Resultate wird demnach in erster Linie abhängen von dem Erfolg, den man bei der Darstellung von Silberphosphat in vollkommen reinem und definiertem Zustande erzielt. Der größere Teil der folgenden Untersuchung war diesem Problem gewidmet, das nach VAN DER PLAATS so viele Schwierigkeiten bietet.

Die Analyse der Halogenverbindungen des Phosphors bietet gewisse Schwierigkeiten, weil diese Substanzen so leicht durch Wasser zersetzt werden, und weil es erforderlich ist, die bei der Zersetzung der Halogenverbindungen mit Wasser entstehende phosphorige Säure vor Zusatz des Silbernitrats zu oxydieren. Eine Untersuchung über das Phosphortribromid ist jetzt in diesem Laboratorium in Ausführung begriffen. Phosphoniumverbindungen sind wegen ihrer Unbeständigkeit für eine genaue Analyse nicht geeignet.

Reinigung der Materialien.

Wasser. Alles bei dieser Untersuchung verwendete Wasser war erhalten aus dem destillierten Wasser des Laboratoriums durch Destillation, zuerst aus einer alkalischen Permanganatlösung und dann nach Zusatz einer Spur Schwefelsäure durch einen Zinnkühler.

Ammoniak. Das beste Ammoniak des Handels wurde in das reinste Wasser destilliert.

Salpetersäure. Die beste konzentrierte Säure des Handels wurde zweimal durch einen Platinkühler fraktioniert destilliert, wobei das erste Drittel des Destillates beseitigt wurde. Für jede Probe wurde durch sorgfältige Untersuchung mit dem Nephelometer die Abwesenheit von Chlor erwiesen.

Chlorwasserstoffsäure. Die beste käufliche chemisch reine Säure wurde nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser durch einen Platinkühler destilliert.

Bromwasserstoffsäure. Diese Substanz stellten wir in Gemeinschaft mit Herrn F. B. COFFIN her, der mit einer Paralleluntersuchung über das Atomgewicht des Arsens¹ beschäftigt ist. Käufliches Brom wurde durch Zusatz von umkrystallisiertem Kaliumoxalat in Kaliumbromid verwandelt. In einem mit Eis gekühlten Destillationskolben wurde in einer konzentrierten Lösung dieses Bromids Brom gelöst und aus der Lösung in eine mit Eis gekühlte Flasche destilliert. Ein Teil des gereinigten Broms wurde dann wie vorher mit reinem Kaliumoxalat in Kaliumbromid verwandelt und das verbleibende Brom wurde aus einer Lösung in diesem reinen Kaliumbromid destilliert. Das erhaltene Produkt wurde so zweimal aus einer Bromidlösung destilliert, wobei das Bromid bei der zweiten Destillation im wesentlichen frei von Chlor war. Diese Behandlung genügt erwiesenermaßen, um das Brom von Chlor zu befreien.²

Bromwasserstoffsäure wurde synthetisch dargestellt aus reinem Brom durch Einleiten von Wasserstoffgas (aus „Hydron“ und Wasser) in Brom, das auf 40—44° erhitzt war, und Leiten der gemischten Gase über heißen platinieren Asbest in einem Glasrohr. Der Apparat bestand vollständig aus Glas. Der Wasserstoff war gereinigt durch zwei Waschflaschen mit verdünnter Schwefelsäure und einen Turm mit Perlen, die gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet waren. Das Bromwasserstoffgas wurde in reinem Wasser in einer gekühlten Flasche absorbiert. Um das Jod zu entfernen, wurde die Lösung von Bromwasserstoffsäure mit Wasser verdünnt und zweimal mit einer geringen Menge Brom gekocht, dann wurde eine geringe Menge umkrystallisiertes Kaliumpermanganat in die Bromwasserstofflösung hineingegeben und das freigemachte Brom durch Kochen vertrieben. Schließlich wurde die Säure durch einen Quarzkühler destilliert, wobei man das erste Drittel verwarf. Sie wurde aufgehoben in einer Flasche von „Nonsol“-Glas mit eingeschlifffenem Glasstopfen.

Die Reinheit der Bromwasserstoffsäure wurde geprüft durch eine quantitative Synthese von Silberbromid. Das benutzte Silber wurde

¹ BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 179.

² BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 201.

uns freundlichst von Herrn G. S. TILLEY überlassen, der es mit aller für Atomgewichtsbestimmungen erforderlichen Sorgfalt bereitet hatte, um damit die Atomgewichte von Silber und Jod zu bestimmen.¹ Das Verfahren von BAXTER² für die Synthese von Silberbromid aus einer gewogenen Silbermenge wurde mit allen Einzelheiten eingehalten. Bei diesem Versuch lieferten 6.02386 g Silber 10.48627 g Silberbromid; demnach enthält das Silberbromid 57.4452% Silber, während BAXTER als Mittel von 18 Bestimmungen 57.4453% fand. Die Bromwasserstoffsäure war demnach offenbar rein.

Silbernitrat. Rohes Silbernitrat wurde mit Ammoniumformiat reduziert, das hergestellt war durch Einleiten von Ammoniakgas in destillierte Ameisensäure. Das reduzierte Silber wurde so lange mit reinstem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr mit NESSLERS Reagens auf Ammoniak reagierte; sodann schmolz man das Silber auf Zuckerkohle. Die Stückchen wurden mit Seesand abgescheuert und weiter mit Ammoniak und Salpetersäure gereinigt. Hierauf löste man sie in frisch destillierter Salpetersäure in einer Platinschale; nach dem Verdampfen der Silbernitratlösung auf dem Wasserbad bis zur Sättigung wurde ein gleiches Volumen destillierter Salpetersäure zugesetzt und die Lösung abgekühlt. Das ausgefällte Silbernitrat trocknete man sehr sorgfältig in der Zentrifuge, die mit Goochtiegeln zur Aufnahme des Salzes ausgestattet war.³ Eine ähnliche Krystallisation folgte; das Endprodukt wurde in Gefäßen aus Jenaer Glas unter einer Glocke aufgehoben.

Dinatriumphosphat. Ein Kilogramm von MERCKs bestem Dinatriumphosphat wurde in heißem Wasser in einer Porzellanschale gelöst und mehrere Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach 24stündigem Stehen wurde die Lösung wieder erhitzt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und filtriert. Das Filtrat war schwach grün durch geringe Mengen Eisen. Nach dem Aufkochen der Lösung zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs konnte eine geringe Menge eines grünen Niederschlages abfiltriert werden. Das Filtrat war noch deutlich grün. Das Natriumphosphat wurde dann 15 mal umkrystallisiert und zwar 5 mal im Porzellan unter Trocknung der Krystalle in einer großen Porzellan zentrifuge, und 10 mal in Platingefäßen mit Trocknung der Krystalle in einer Zentrifuge

¹ BAXTER und TILLEY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 201.

² *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 208.

³ BAXTER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 286.

mit Platin-Goochtiiegeln. Die grüne Farbe konzentrierte sich in der ersten Mutterlauge.

Bei der Prüfung nach dem Verfahren von MARSH zeigte dieses Material nur eine Spur Arsen, die auf 0.01 mg in 10 g des Salzes geschätzt wurde. Diese geringe Menge konnte auf die analytischen Resultate keinen Einfluß haben, besonders da der Prozentgehalt an Silber in Silberarsenat nahezu derselbe ist wie im Silberphosphat. Durch das Nephelometer wurde nachgewiesen, daß das Material keine Chloride oder andere Substanzen enthielt, die durch Silbernitrat in Gegenwart von verdünnter Salpetersäure gefällt werden konnten.

Natrium-Ammoniumhydrophosphat. Das beste käufliche Phosphorsalz wurde 4 mal in Platingefäßen umkrystallisiert. Es wurde auf Arsen nach dem MARSHschen Verfahren mit negativem Erfolg geprüft und gab auch im Nephelometer mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure keine Opaleszenz.

Darstellung von Trisilberphosphat.

Silberphosphat wurde hergestellt durch Vermischen verdünnter Lösungen von Silbernitrat mit Lösungen von Natrium- und Ammoniumphosphaten. Da es nicht möglich ist, Silberphosphat durch Umkrystallisieren zu reinigen, so müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß sogleich ein reines Produkt entsteht.

Um Inklusion oder Okklusion von Silbernitrat, Natriumnitrat, Natriumphosphat oder Mono- oder Disilberphosphat zu vermeiden, wurden alle Lösungen für die Fällung ungefähr 0.03-norm. gemacht. Nach der Fällung wurden alle Proben sorgfältig gewaschen und blieben wenigstens 24 Stunden in Wasser stehen, damit sich eingeschlossene saure Phosphate in Trisilberphosphat verwandeln konnten. Qualitative Prüfungen auf Nitrat mit Diphenylamin und auf Natrium mit dem Spektroskop zeigten, daß die drei zuerst genannten Substanzen vollständig ausgewaschen werden konnten.

JOLY¹ gibt an, daß Disilberphosphat in Gegenwart von Phosphorsäure mit 40% P_2O_5 (11.8-norm.) beständig ist, daß es sich aber in Trisilberphosphat verwandelt, wenn die Säure nur 38% (11.0-norm.) oder weniger Phosphorsäureanhydrid enthält. Da alle für die Fällung von Silberphosphat benutzten Lösungen nahezu neutral waren, so ist es klar, daß die Fällung von Disilberphosphat

¹ *Compt. rend.* 103 (1886), 1071.

als besondere Phase im Gleichgewicht mit der Lösung nicht zu fürchten war.

Es ist dagegen nicht so einfach, die Abwesenheit von okkludiertem Disilberhydrophosphat oder Monosilberdihydrophosphat zu zeigen. Aufgeklärt wird diese Angelegenheit in einer neueren Untersuchung von ABBOTT und BRAY¹ über die Dissoziationskonstanten der drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure, die zu 1.1×10^{-2} , 1.95×10^{-7} und 3.6×10^{-13} gefunden wurden.

Da das Phosphation (PO_4''') fast vollständig selbst in schwach alkalischer Lösung in das Monohydrophosphation (HPO_4'') hydrolysiert ist, und da in schwachsaurer Lösung das Dihydrophosphation ($\text{H}_2\text{PO}_4'$) eine merkliche Konzentration erlangt, so muß die Möglichkeit der Okklusion mit besonderer Sorgfalt geprüft werden.

Die Konzentrationen in der folgenden Tabelle sind entweder direkt aus einer von ABBOTT und BRAY angegebenen Aufstellung entnommen oder aus diesen Zahlen mit den Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure berechnet. Die Werte sind ausgedrückt in Formelgewichten pro Liter. Die ganze Konzentration des Salzes beträgt in jedem Falle 0.05.

	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$	$\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$
$\text{H}_2\text{PO}_4'$	0.001184 ²	0.000002 ³
HPO_4''	0.03265 ²	0.03219 ³
PO_4'''	0.0000016 ³	0.001123 ²
OH'	0.00000079 ²	0.000502 ³
H'	0.0000000075 ³	0.00000000012 ³

Man erkennt, daß der Ersatz des verbleibenden Wasserstoffs im Natrium-Ammoniumhydrophosphat durch Natrium die Konzentration des Wasserstoffions auf 0.16% ihres Wertes in der Phosphorsalzlösung, und die Konzentration des Dihydrophosphations auf 0.2% ihres früheren Wertes herabsetzt. Die Konzentration des Monohydrophosphations bleibt im wesentlichen unverändert, während die Konzentration des Phosphations um das 700fache zunimmt.

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 755.

² Diese Zahlen sind direkt der Tabelle von ABBOTT und BRAY entnommen.

³ Diese Zahlen sind aus den anderen der obigen Tabelle mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnet:

$$(\text{H}')(\text{OH}') = 0.59 \times 10^{-14}$$

$$\frac{[\text{H}'][\text{PO}_4''']}{[\text{HPO}_4'']} = 3.6 \times 10^{-13}$$

$$\frac{[\text{H}'][\text{HPO}_4'']}{[\text{H}_2\text{PO}_4']} = 1.95 \times 10^{-7}.$$

Dinatriumphosphat nimmt zweifellos in dieser Beziehung eine Zwischenstellung zwischen den beiden anderen Lösungen ein, da es alkalischer ist als Phosphorsalz und weniger alkalisch als Dinatriumammoniumphosphat. Die oben angeführten Zahlen beziehen sich auf Lösungen, die 5 mal so konzentriert sind als die bei dieser Untersuchung benutzten, aber die Bedingungen in den verdünnteren Lösungen müssen sehr ähnlich gewesen sein. Überdies haben die genauen Werte keine besondere Wichtigkeit, da die Konzentrationen der verschiedenen Ionen kontinuierlich während der Fällung sich ändern. Es ergibt sich aus den angeführten Zahlen und dem Wert der Dissoziationskonstanten des zweiten Wasserstoffatoms der Phosphorsäure, daß bei Zunahme der Konzentration des Wasserstoffions über ihren Wert in der Phosphorsalzlösung auch die Konzentration des Dihydrophosphations auf Kosten des Monohydrophosphations stark zunimmt. Wenn Tendenz zur Okklusion von Disilberhydrophosphat oder Monosilberhydrophosphat vorhanden ist, so wäre zu erwarten, daß die Mengen der okkludierten Salze von den Konzentrationen der nichtdissoziierten Molekel dieser Salze in der Lösung abhängen würden und demnach weiterhin von der Konzentration des Silberions und den Konzentrationen der Monohydrophosphats oder Dihydrophosphationen.

Die genauen Konzentrationen der Ionen während der Fällung können nicht berechnet werden, da die Löslichkeit von Silberphosphat in schwachsauren Lösungen sowie das Löslichkeitsprodukt von Silberphosphat nicht bekannt sind. Aus einer Untersuchung über die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Proben von Silberphosphat gefällt wurden, ist aber leicht zu ersehen, daß diese Konzentrationen bei der Bereitung der verschiedenen Proben stark gewechselt haben, so daß die Konstanz der Zusammensetzung eine kräftige Stütze für die Annahme ist, daß nur wenig oder keine Neigung zur Okklusion der unerwünschten sauren Salze vorliegt.

Präparate N und O. Eine 0.03-Normallösung von Silbernitrat wurde langsam in eine 0.03-Normallösung von Dinatriumhydrophosphat unter fortwährendem Schütteln hineingebracht. Man kann im Rohen annehmen, daß diese Reaktion nach den folgenden 2 Gleichungen stattfindet:

Bei Beginn der Fällung ist die Lösung sehr schwach alkalisch, und sie bleibt sehr nahezu neutral, während des Zusatzes der ersten

Hälfte des Silbernitrats. Die Konzentration des Silberions wird durch den Überschufs an Phosphat sehr niedrig gehalten und infolgedessen ist nur geringe Okklusion des sauren Salzes zu erwarten, trotz der Tatsache, dafs die Lösung merkliche Mengen von Monohydrophosphat und Dihydrophosphation enthält. Die Fällung während dieses Stadiums ist sehr fein verteilt und setzt sich schlecht ab, so dafs kein Versuch gemacht wurde, sie getrennt zu sammeln.

Beim Zusatz der zweiten Hälfte des Silbernitrats wird die Lösung schwach sauer und die Löslichkeit des Silberphosphats nimmt stark zu. Der Niederschlag setzt sich leicht ab, während des zweiten Stadiums sind die Bedingungen der Okklusion des sauren Phosphats viel günstiger, aber es wird in diesem Stadium nur eine geringe Menge Silberphosphat ausgefällt.

Nach kurzem Stehen wurde die Mutterlauge vom Niederschlage abdekandiert und zu ihr die genau berechnete Menge von frisch destilliertem Ammoniak, auf einen Liter verdünnt, hinzugefügt, um den Überschufs an Säure zu neutralisieren und die Fällung zu Ende zu führen. Da diese Probe in einer Lösung erzeugt worden war, die bei Beginn der Fällung schwach sauer, dagegen am Ende sehr nahe neutral war und da sie eine beträchtliche Menge Silber enthielt, so waren die Bedingungen für die Bildung saurer Salze günstig.

Beide Niederschläge wurden in eine grofse Platinschale gebracht und mehrfach durch Dekantation mit reinstem Wasser gewaschen. Dies wurde mehr als 24 Stunden fortgesetzt, um alle löslichen Substanzen auszulaugen. Bei der Prüfung der Niederschläge mit Diphenylamin auf Nitrat ergaben sich negative Resultate. Natrium war nach spektroskopischer Prüfung nicht vorhanden. Die Niederschläge wurden, so weit wie möglich, in einer Platinzentrifuge getrocknet, und das Trocknen wurde zu Ende geführt durch mehrstündiges Erhitzen in Platintiegeln in einem elektrisch geheizten Luftbad, zuerst bei 90° und dann bei 130° . Die getrockneten Stücke von Silberphosphat wurden dann in einer Achatreibschale etwas zerrieben. Man bewahrte diese Proben in Platintiegeln über Schwefelsäure im Dunkeln auf. Alle Operationen wurden in einem dunklen Zimmer vorgenommen.

Die durch Zusatz von Silbernitrat zur Dinatriumphosphatlösung hergestellte Probe ist mit N bezeichnet, die durch Zusatz von Ammoniak zur Mutterlauge hergestellte mit O.

Probe P. Eine 0.03-norm. Lösung von Dinatriumammonium-

phosphat wurde hergestellt durch Auflösen einer gewogenen Menge von Dinatriumhydrophosphat und Zusatz der berechneten Menge von destilliertem Ammoniak. Die Lösung wurde dann langsam in eine 0.03-Normallösung von Silbernitrat hineingegossen. Bei dieser Art der Fällung wird die Lösung so nahe neutral gehalten wie möglich, da der Silberüberschuß verhindert, daß die Konzentration des Phosphats in der Lösung über einen sehr kleinen Wert hinausgeht, so daß die Lösung nicht durch Hydrolyse alkalisch werden kann, und die Konzentration an Hydrophosphat keinen merklichen Wert annimmt. Man muß erwarten, daß das Fehlen von Hydrophosphationen Bildung und Okklusion von saurem Silberphosphat in dieser Probe verhindert, während bei Probe N dasselbe Ergebnis wahrscheinlich durch die Abwesenheit des Silberions erreicht wird. Leider können diese beiden günstigen Bedingungen nicht bei einer Fällung kombiniert werden, wie später gezeigt werden wird. Dieser Niederschlag setzte sich schnell ab. Auswaschen, Prüfen und Trocknen wurden ausgeführt, wie bereits für die Proben N und O angegeben ist. Diese Probe wurde mit P bezeichnet.

Probe R. Eine 0.03-Normallösung von Natrium-Ammonium-hydrophosphat wurde langsam in eine ähnliche Lösung der äquivalenten Menge von Silbernitrat eingegossen. Unter diesen Bedingungen enthält die Lösung einen Überschuß an Silber, der zur Okklusion von sauren Phosphaten Veranlassung geben kann, da die Lösung mit fortschreitender Fällung immer saurer wird; und da die Fällung infolgedessen durchaus nicht vollständig ist, so nimmt die Konzentration der beiden Hydrophosphationen allmählich einen beträchtlichen Wert an. In keinem Stadium konnte die Lösung durch Hydrolyse alkalisch werden. Es ist zu bemerken, daß das Verfahren von dem bei Probe N benutzten sich darin unterscheidet, daß der Niederschlag in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat anstatt von überschüssigem Phosphat sich bildete und daß dieser Unterschied im Verfahren der Mischung die Bedingungen der Fällungen erheblich verändert.

Der Niederschlag, der mit Probe R bezeichnet wurde, ballte sich zusammen und setzte sich schnell ab. Auswaschen und Trocknen wurden in der üblichen Weise vorgenommen.

Es wird gezeigt werden, daß die unter diesen verschiedenen Bedingungen hergestellten Proben von Silberphosphat nahezu, wenn nicht vollständig dieselbe Zusammensetzung haben. Der weitere Beweis für die Abwesenheit von sauren Phosphaten in diesen Proben

wird später durch Versuche geführt werden, welche zeigen, daß beim Schmelzen des Materials kein Wasser abgegeben wird.

Ein Versuch, eine Probe herzustellen durch Eingießen von Silbernitrat in eine Dinatrium-Ammoniumphosphatlösung, gab unbefriedigende Resultate. Da die Dinatrium-Ammoniumphosphatlösung wegen der Hydrolyse alkalisch war, enthielt sie freies Ammoniak, das die Fällung von Silberphosphat zuerst verhinderte. Nahezu $\frac{1}{4}$ des Silbernitrats wurde zugesetzt, bevor ein dauernder Niederschlag erschien. Am Ende der Fällung war die Lösung natürlich im wesentlichen neutral. Selbst nach 4tägigem Stehen hatte sich der Niederschlag nicht merklich abgesetzt. Da das Zusammenballen des Niederschlages viel besser in Gegenwart von Silber stattzufinden schien, so wurde eine beträchtliche Menge von Silbernitrat in Lösung zugesetzt. Der Niederschlag ballte sich zusammen und setzte sich sofort ab. Es wurde, wie gewöhnlich, gewaschen und getrocknet. Diese Probe hatte eine etwas dunklere Färbung als die andere und gab bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure einen starken unlöslichen Rückstand. Die Analyse zeigte, daß sie ungefähr 0.02% Silber zuviel enthielt. Diese Darstellungsmethode ist offenbar nicht zufriedenstellend.

Drei erfolglose Versuche wurden gemacht, Silberphosphat aus Trinatriumphosphat darzustellen. Die in dieser Weise erhaltenen Proben erschienen nach dem Trocknen nicht homogen und enthielten trotz fortgesetzten Waschens erhebliche Mengen Natrium. Zwei von diesen Proben enthielten nach den Analysen 4.1 und 4.4% weniger Silber als das reine Trisilberphosphat. Die dritte dieser Proben zeigte ein so unbefriedigendes Aussehen und verhielt sich bei der Darstellung so eigenartig, daß wir sie nicht analysierten. Diese Methode zur Darstellung von Silberphosphat ist offenbar für unseren Zweck nicht geeignet. Es fehlte an Zeit, um das anormale Verhalten näher zu untersuchen.

Analysenmethode.

Leider war es wegen des hohen Schmelzpunktes des Silberphosphats nicht möglich, diesen Stoff vor der Analyse zu schmelzen und alles Wasser zu vertreiben. Statt dessen wurde es in einem Platinschiffchen im trockenen, reinen Luftstrom 7 Stunden lang auf 400° erhitzt und dann mit Hilfe des Füllapparates¹ in ein Wäge-

¹ RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

gläschen eingeschlossen, ohne mit der feuchten Luft des Laboratoriums in Berührung zu kommen. Während des Erhitzens trat kein Licht zu der Probe hinzu. Der kontinuierliche Luftstrom, der während des Erhitzens über das Silberphosphat ging, kam von einer Wasserpumpe zuerst durch einen EMMERLINGschen Turm mit Perlen, die mit Silbernitratlösung befeuchtet waren; dann durch einen Turm mit kleinen Stücken von geschmolzenem Ätzkali, dann durch drei Türme mit konzentrierter Schwefelsäure auf Perlen und schließlich durch ein langes Rohr mit Phosphorpentoxyd, das im Luftstrom umsublimiert war. Das Hartglasrohr mit dem Platinschiffchen war von Aluminiumblöcken umgeben,¹ die oben und an der Seite mit Asbest verkleidet waren und direkt von unten durch einen starken Brenner erhitzt wurden. Das Platinschiffchen wurde nicht im geringsten angegriffen, was daraus hervorging, daß sein Gewicht konstant blieb.

Es wurde befürchtet, daß trotz der langen Erhitzung das Silberphosphat noch eine Spur Wasser zurückhielt; da wir aber die Bedingungen bei den verschiedenen Versuchen möglichst gleichmäßig machten, konnten wir hoffen, daß auch die zurückgehaltene Wassermenge konstant blieb. Es wird später bewiesen werden, daß die Trocknung sehr wirksam war. Das so für die Analyse vorbereitete Salz blieb über Nacht in einem mit schwarzem Tuch bedeckten Exsiccator im Wageraum stehen und wurde dann in seiner Flasche mit Glasstopfen durch Substitution gewogen, wobei ein anderes Wägegläschen von ähnlichem Volumen und Oberfläche als Gegengewicht diente.

Die Wage war eine fast neue Trömmnerwage Nr. 10; sie war leicht bis auf 0.02 mg empfindlich. Die Gewichte waren bereits bei einer Untersuchung über das Atomgewicht des Schwefels² benutzt worden; sie wurden mit sehr zufriedenstellendem Erfolge nochmals geeicht. Keine der Korrekturen differierte auch nur um 0.02 mg von den im Jahre vorher gefundenen und nur wenige um 0.01 mg. Die Wage war mit einigen Milligrammen Radiumbromid von der Aktivität 10000 versehen, um die elektrischen Ladungen, die beim Anfassen der Wägegläschen mit Pinzetten mit Korkspitzen entstehen konnten, zu zerstreuen.

Das Platinschiffchen mit dem Silberphosphat wurde in eine Erlenmeyerflasche von unlöslichem Glas mit 1 Liter Inhalt gebracht

¹ BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 184.

² RICHARDS und JONES, *Pub. Carn. Inst.* 1907, No. 69, p. 69.

und mit ungefähr 30 ccm einer 5-norm. Salpetersäure behandelt. Die Lösung erfolgte schnell, die Flüssigkeit erschien jedoch nicht vollständig klar wegen einer sehr geringen Menge eines unlöslichen Rückstandes, der sich bisweilen beim Stehen absetzte. Die Lösung wurde dann auf einem Dampfbad erhitzt, bis der Rückstand vollständig verschwand. Bei Zusatz von ungefähr einem Liter kaltem Wasser trat eine sehr geringe Opaleszenz auf, die aber nur bei sorgfältiger Prüfung in sehr günstiger Beleuchtung zu erkennen war. Die Lösung wurde wieder erwärmt, bis sie vollkommen klar war. Das Wasser und die Salpetersäure, die bei diesen Operationen zur Verwendung kamen, gaben im Nephelometer bei der Behandlung mit Silbernitrat keine Opaleszenz. Die Natur dieses Rückstandes wird eingehender besprochen werden, wenn die Rückstände beim analytischen Verfahren beschrieben werden.

Ungefähr 800 ccm Wasser wurden in einen großen mit Glasstopfen versehenen Fällungskolben gebracht und aus einer Bürette mit Bromwasserstoffsäure in sehr geringem Überschufs versetzt. Die Silberphosphatlösung wurde dann langsam in die Bromwasserstofflösung einfließen gelassen. Diese Methode der Fällung gibt weniger Gelegenheit zur Okklusion von Silberphosphat oder -Nitrat als das umgekehrte Verfahren. Die Okklusion von Bromwasserstoff kann keinen Schaden anrichten. Die Flasche wurde 20 Minuten geschüttelt und blieb dann mehrere Tage stehen, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte. Dann sammelte man den Niederschlag auf einem gewogenen Goochtiigel nach vielem Ausspülen mit reinem Wasser. Um die Filterschicht des Goochtiigels vor Zerstörung zu schützen, wurde sie von einer runden Scheibe von dünner Platinfolie bedeckt, die mit vielen kleinen Löchern versehen war. Der Niederschlag wurde in einem elektrisch geheizten Luftbade mehrere Stunden bei 90° , dann eine Zeitlang bei 130° und schließlich wenigstens 8 Stunden auf 180° erhitzt. Nach der Wägung des Tiegels mit dem Silberbromid brachte man dieses in einen Porzellantiegel und bestimmte den Gewichtsverlust beim Schmelzen. Die Platinscheibe auf der Filterschicht ermöglicht es, fast das ganze Silberbromid in den Porzellantiegel zu bringen, ohne die Asbestschicht zu beschädigen, und deswegen ist es unnötig, für die geringe nichtgeschmolzene Silberbromidmenge eine Korrektur anzubringen. Der Verlust beim Schmelzen, der das im Silberbromid zurückbleibende Wasser darstellt, wurde vom Gewicht des Silberbromids abgezogen. Die Asbestfasern, die vom Waschwasser mit-

gerissen waren, sowie etwaiges Silberchlorid, das vom Goochtiegel nicht zurückgehalten war, wurden gesammelt durch ein sehr kleines Filterchen, durch das man das Filtrat hindurchlaufen liefs. Das Papier wurde dann verbrannt und der Rückstand nach Behandlung mit einem Tropfen Salpeter- und Bromwasserstoffsäure zur Umwandlung von reduziertem Silber in Silberbromid wieder schwach erhitzt und zuletzt gewogen. Das Gewicht des Asbests, korrigiert für die Papierasche, zählte man dem Gewicht des Silberbromids zu. Um das lösliche Silberbromid zu bestimmen, verdampfte man das Filtrat, bis der größte Teil der Salpetersäure vertrieben war. Die Fällungsflasche und alle anderen Flaschen, die das Filtrat enthalten hatten, wurden mit starkem Ammoniak ausgespült und diese Spülflüssigkeit dem verdampften Waschwasser wieder zugefügt. Es kam so viel Ammoniak zur Anwendung, dafs die Lösung alkalisch war, und dann wurde sie in einem Mefskolben auf 100 ccm verdünnt. Die Silberbromidmenge darin bestimmte man durch Vergleich mit einer sehr ähnlichen Lösung von bekanntem Gehalt an Silberbromid im Nephelometer. Beide Niederschläge löste man in Ammoniak und fällte sie gleichzeitig und unter genau gleichen Bedingungen¹ in den Nephelometerröhren durch einen geringen Überschuß von Salpetersäure. Der so gefundene Betrag kam zu dem Gewicht des Silberbromids hinzu.

Um zu bestimmen, ob Silberphosphat vom Silberchlorid eingeschlossen wird, wurden etwa 6 g Silberphosphat in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit verdünnt und in einen Überschuß von Chlorwasserstoffsäure gegossen. Nachdem sich beim Stehen die Flüssigkeit klar abgesetzt hatte, wusch man den Niederschlag sehr sorgfältig mit Wasser und löste ihn dann in destilliertem Ammoniak. Nach dem Verdünnen der Lösung fällte man das Silberchlorid wieder mit Salpetersäure. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat in einer Platinschale durch Eindampfen konzentriert, mit wenig Natriumcarbonat versetzt und der Rückstand in der Schale zur Vertreibung der Ammonsalze erhitzt. Der Rückstand wurde in etwa 3 ccm Wasser gelöst und mit überschüssigem Ammoniummolybdatreagens unter schwachem Erwärmen behandelt. Nach dreitägigem Stehen war nicht der geringste Niederschlag oder Gelbfärbung eingetreten, woraus sich ergab, dafs das Silberchlorid kein Phosphat einschließt. Man kann mit Recht annehmen, dafs Silberbromid,

¹ RICHARDS und STAEHLER, Pub. Carnegie Institute, Nr. 76, p. 20.

welches allerdings experimentell nicht geprüft wurde, gleichfalls nicht die Eigenschaft besitzt, merkliche Mengen von Silberphosphat oder Phosphorsäure einzuschließen.

Unlöslicher Rückstand.

Das Auftreten eines geringen Rückstandes oder einer Opaleszenz nach dem Auflösen des getrockneten Silberphosphats in verdünnter Salpetersäure ergab die größte Schwierigkeit, der wir begegneten. Die Anstrengungen, das Wesen dieser unlöslichen Substanz zu erkennen und sie zu eliminieren, nahm einen großen Teil der für diese Untersuchung verwendeten Zeit ein. Um sicher zu stellen, daß es sich nicht um eine unbekannte Verunreinigung handle, wurden 19 verschiedene Proben hergestellt, wobei die Quelle des Materials, die Reinigungsmethode und die Fällung variiert wurden. Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat und Natrium-Ammoniumphosphat wurden sorgfältig gereinigt und unter verschiedenen Bedingungen in Silberphosphat übergeführt, ohne daß dadurch ein merklicher Einfluß auf die Menge des Rückstandes ausgeübt wurde. Phosphoroxychlorid wurde zweimal fraktioniert destilliert, in Phosphorsäure und dann in Dinatriumphosphat verwandelt durch Natriumhydroxyd, das aus Natriumamalgam bereitet war. Das Produkt wurde dreimal umkrystallisiert. Silberphosphat aus diesem Material gab einen geringen Rückstand, der dem aus den auf anderem Wege bereiteten besten Proben sehr ähnlich war. Leider erwies es sich als notwendig, die analytischen Resultate mit dieser Probe zu verwerfen, weil sie eine geringe Menge Metaphosphat enthielt. Wir konnten nicht dazu gelangen, eine Probe von Silberphosphat herzustellen, die ganz frei war von einem Rückstand.

Inzwischen hatten wir unsere Aufmerksamkeit auch dem Rückstand selbst zugewendet. Die geringe Materialmenge, die zur Verfügung stand, machte diesen Teil der Untersuchung schwierig. Silberphosphat löst sich nach dem Fällen und Auswaschen, aber ohne Trocknung, in verdünnter Salpetersäure zu einer dem unbewaffneten Auge vollkommen klaren Lösung, allerdings zeigten einige Proben im Nephelometer eine kaum sichtbare Opaleszenz, die viel zu gering war, um irgend welchen Einfluß auf die analytischen Resultate ausüben zu können. Die getrockneten Proben gaben stets eine Opaleszenz.

Trockenes Silberphosphat wird durch die Einwirkung von Licht sehr langsam dunkel gefärbt. Dieser Einfluß ist stärker vorhanden,

wenn das Silberphosphat dem Licht in Gegenwart von Wasser ausgesetzt wird. Diese dunklen Proben gaben einen viel größeren Rückstand als das ungefärbte Material. Der Rückstand war unlöslich in Ammoniak, langsam löslich in verdünnter Salpetersäure, besonders beim Erhitzen und leicht löslich in starker Salpetersäure. Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu diesen salpetersauren Lösungen gab einen Niederschlag von Silberchlorid, während Ammoniummolybdat die Gegenwart von Phosphorsäure anzeigte.

Um festzustellen, ob während des Dunkelns durch Licht ein Gewichtsverlust stattfand oder nicht, wurde eine Probe von Silberphosphat getrocknet und in der üblichen Weise gewogen; das Gewicht betrug 3.01901 g. Es wurde dann einen Tag lang der direkten Einwirkung des hellen Sonnenlichtes ausgesetzt, wobei es sich in einem Wägegläschen in einem Exsiccator über Schwefelsäure befand. Die Farbe hatte sich etwas verdunkelt und das Gewicht betrug 3.01903 g. Die Zunahme von 0.02 mg liegt innerhalb der Fehlergrenze der Wägung. Diese Probe gab bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure einen viel stärkeren Rückstand als sonst, der 1.8 mg wog. Diese Menge ist viel größer als wir gewöhnlich in Proben von 4—8 g Silberphosphat fanden. Es ist zu schätzen, daß die Proben, die so viel wie möglich vor der Einwirkung des Lichtes geschützt waren, und die nur in den unvermeidlichen Fällen bei der Wägung oder wenn sie in den Ofen oder den Fällungskolben gebracht wurden, dem diffusen Tageslicht ausgesetzt waren, nur 0.01% Rückstand enthielten.

Zwei Analysen wurden ausgeführt von dem Rückstand, den man erhielt, wenn man Silberphosphat unter Wasser mehrere Tage der Einwirkung des Lichtes aussetzte, dann den Überschufs von Silberphosphat in verdünnter Salpetersäure löste und den Rückstand sorgfältig wusch und trocknete. 0.02674 g dieses Rückstandes gaben 0.03551 g Silberchlorid, woraus hervorgeht, daß der Rückstand 99.9% Silber enthielt. Bei einer anderen Rückstandsprobe, die in derselben Weise hergestellt und analysiert war, gaben 0.04320 g Rückstand, 0.05747 g Silberchlorid, was einem Gehalt von 100.1% Silber entspricht. Das Mittel dieser beiden Analysen ergibt 100.0% Silber. Diese Analysen zeigen entscheidend, daß bei Einwirkung von Licht in Gegenwart von Wasser Silberphosphat derartig verändert wird (vielleicht durch Bildung eines dem Subchlorid ähnlichen Subphosphats), daß bei der Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure metallisches Silber zurückbleibt.

Hieraus folgt jedoch nicht, daß es ein korrektes Verfahren sein würde, den Prozentgehalt dieses Rückstandes aus den für die Analysen angewandten Proben zu bestimmen, und eine Korrektur anzubringen unter der Annahme, daß das Material aus reinem Silberphosphat und einer kleinen Menge von reinem Silber bestände. Dieses Verfahren würde zur Voraussetzung haben, daß das zweite Produkt der Zersetzung entfernt wird und nicht zur Wägung kommt. Es liegen zwei Tatsachen vor, die zeigen, daß diese Annahme unrichtig sein würde. Bei fast allen Analysen zeigte sich, nachdem man den Rückstand durch Erhitzen auf dem Dampfbade in Lösung gebracht hatte, beim Verdünnen eine schwache Opaleszenz. Sorgfältige Prüfungen des benutzten Wassers ergaben, daß diese Opaleszenz nicht auf eine Verunreinigung des Wassers zurückzuführen sei. Es ist wahrscheinlich, daß die Substanz, die diese Opaleszenz verursachte, zum Teil von dem Phosphatradikal herstammte, das sich während der Zersetzung bildete, die den Rückstand hervorbrachte. Die andere Tatsache ist, daß trockenes Silberphosphat keinen Gewichtsverlust erleidet, wenn es durch Sonnenlicht dunkel gefärbt wird, obwohl diese Behandlung die Menge des Rückstandes zunehmen läßt. Die Folgerungen über diesen Rückstand können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Das ausgewaschene feuchte Silberphosphat war frei von Rückstand und enthielt Silber und Phosphorsäure in atomistischem Verhältnis. Während des Trocknens und Wägens fand eine geringe Zersetzung statt, die ohne Zweifel wenigstens zum Teil auf die Wirkung des Lichtes zurückgeführt werden muß. Es ist wahrscheinlich, daß während dieser Zersetzung kein Gewichtsverlust stattfindet, und daß demnach die Probe den richtigen Prozentgehalt an Silber enthält. Wird dieses schwach dunkelgefärbte Silberphosphat mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das unveränderte Silberphosphat und vielleicht auch ein Teil des veränderten Materiales auf und es hinterbleibt eine schwache Opaleszenz, die sich in einigen Fällen als sehr geringer Rückstand beim Stehen absetzte. Dieser Rückstand wird auf 0.01 % vom Gewicht des Silberphosphats geschätzt. Wird die Lösung erwärmt, bis sie vollkommen klar ist, und dann verdünnt, so entsteht gewöhnlich eine sehr geringe Opaleszenz, die durch Erwärmen der Lösung wieder aufgeklärt werden kann. Diese Opaleszenz ist wahrscheinlich durch die Gegenwart des veränderten Phosphatanions bedingt. Wenn diese Erklärung richtig ist, so kann die Gegenwart des Rückstandes das Resultat nicht beeinflussen und es braucht keine Korrektur angebracht

zu werden. Bis die genaue Natur der Zersetzungsprodukte bestimmt werden kann, muß eine gewisse Unsicherheit darüber bleiben, ob eine Korrektur notwendig ist oder nicht.

Die aus dieser Quelle fließende Unsicherheit ist jedoch nicht sehr groß. Sogar, wenn aller Phosphor und Sauerstoff, die dem Silberückstand entsprechen, vor der Wägung entfernt werden, würde die Korrektur nur 23 % vom Gewicht des Rückstandes betragen. Wenn der Rückstand, wie geschätzt wurde, 0.01 % beträgt, würde die maximale Korrektur sich nur auf 0.002 % belaufen. Wenn ein Teil des Sauerstoffs verloren ginge, aber der Phosphor zurückbliebe, so müßte die Korrektur natürlich geringer sein. Findet kein Gewichtsverlust statt bei der Einwirkung von Licht auf trockenes Silberphosphat, so brauchte keine Korrektur angebracht zu werden. Aus dem Beweis, der für diese letztere Annahme erbracht werden konnte, wird ihre Wahrscheinlichkeit ziemlich viel größer als die von anderen Annahmen und deswegen ist keine Korrektur angebracht worden.

Die Bestimmung des Wassers in dem getrockneten Silberphosphat.

Um zu finden, wie wirksam die Trocknung des Silberphosphats gewesen ist, wurden Versuche ausgeführt, um die Wassermenge in dem Silberphosphat zu bestimmen, das in der oben beschriebenen Weise für die Analyse getrocknet war (s. S. 108). Das Wasser bestimmten wir durch Schmelzen des getrockneten Phosphats in einem Strom trockener Luft und Sammeln der freigemachten Feuchtigkeit in einem gewogenen Phosphorpentoxydrohr. Da der Schmelzpunkt des Silberphosphats beträchtlich höher liegt als der Erweichungspunkt eines Hartglasrohres, so fanden wir es vorteilhaft, den Schmelzpunkt des Phosphats durch Anwendung von Silberchlorid als Flusmittel zu erniedrigen.

Ungefähr 15 g Silberphosphat wurden an das eine Ende eines Silberschiffchens gebracht, dessen anderes Ende mit ungefähr 12 g von vorher geschmolzenem Silberchlorid beschickt war. Dann brachten wir das Schiffchen in ein Hartglasrohr und trockneten die Substanz unter denselben Bedingungen, wie bei der Herstellung der Proben für die Bestimmung des Silbergehaltes. Nachdem das Silberphosphat 7 Stunden in einem reinen, mit Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom erhitzt war, wurde die Luft, die über das Schiffchen im Ofen ging, eine halbe Stunde durch ein gewogenes U-Rohr mit sublimiertem Phosphorpentoxyd geleitet. Dies taten wir, um sicher

zu sein, daß alles Wasser, welches aus dem Silberphosphat ohne Schmelzung ausgetrieben werden konnte, auch aus dem Apparat entfernt war. In keinem Falle fand hierbei eine Gewichtszunahme von mehr als 0.05 mg statt, was ungefähr der Fehlergrenze bei Wägung der Phosphorpentoxydröhren entspricht. Die Rückdiffusion von Feuchtigkeit wurde durch ein zweites Rohr mit Phosphorpentoxyd verhindert.

Das sorgfältig gewogene Phosphorpentoxydrohr wurde wieder an dem Rohr mit dem Silberschiffchen angebracht, das das Silberphosphat und Silberchlorid enthielt. Das letztere Rohr wurde dann so stark erhitzt, daß das Silberchlorid schmolz, auf das Silberphosphat floß, und so den ganzen Inhalt des Schiffchens vollständig zum Schmelzen brachte. Das freigemachte Wasser wurde in etwa 30 Minuten durch einen Strom trockener Luft in das Phosphorpentoxydrohr getrieben; dieses wog man dann wieder, um das bei dem Schmelzen des Silberphosphats abgegebene Wasser zu bestimmen. Das Pentoxydrohr wurde durch Substitution für ein sehr ähnliches Gegengewicht gewogen, wobei ein Hahn jedes Rohres während der Wägung offen blieb. Vor der Wägung wischte man beide Rohre mit einem feuchten Tuch ab und ließ sie in der Nähe der Wage wenigstens 30 Minuten stehen.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Probe	Gewicht von Silberphosphat	Gewicht des Wassers	% Wasser
P	13.50	0.00012	0.0009
P	15.64	0.00007	0.0004
O	15.66	0.00005	0.0003
O	16.62	0.00003	0.0002

Mittel: 0.0005

Die abgegebene Wassermenge ist kaum größer als der wahrscheinliche Fehler bei der Wägung der Phosphorpentoxydröhren; sie ist sogar geringer als der wahrscheinliche Fehler bei der Bestimmung der Silbermenge in dem Salz. Wir dürfen deswegen schließen, daß das für die Bestimmung des Silbers benutzte Salz im wesentlichen frei war von Wasser, und daß keine Korrektion für eine unvollständige Trocknung anzubringen wäre.

Dieses Resultat bringt demnach den Beweis, daß die Proben frei von sauren Phosphaten sind, die wegen der Umwandlung in

Pyro- oder Metaphosphate beim Schmelzen Wasser abgeben würden. Natürlich ist auch möglich, daß die eingeschlossenen sauren Phosphate während des Trocknens in Pyro- und Metaphosphate übergegangen sind. Probe O, die unter Bedingungen hergestellt war, die für die Bildung von sauren Silberphosphaten sehr günstig sind, scheint nicht mehr Wasser zu enthalten als Probe P, die unter Verhältnissen bereitet war, welche der Entstehung von sauren Phosphaten wenig förderlich sind. Da diese beiden Proben, die sich nach ihrer Darstellungsmethode sehr stark unterschieden, keinen Unterschied in der zurückgehaltenen Wassermenge zeigen, erschien es unnötig, die anderen Proben auch zu prüfen. Leider ist dieses Verfahren zur Auffindung saurer Phosphate nicht sehr empfindlich wegen der ungünstigen Verhältnisse der Atomgewichte. Ein Molekül Wasser entspricht dem Fehlen von zwei Atomen Silber.

Das spezifische Gewicht von Silberphosphat.

Um das scheinbare Gewicht des Silberphosphats auf das Vakuum korrigieren zu können, bestimmten wir das spezifische Gewicht dieses Salzes durch Wägung des von einer bekannten Menge Salz verdrängten Toluols. Das spezifische Gewicht von Toluol bei 25° bezogen auf Wasser von 4° war 0.8633. Grofse Sorgfalt wurde aufgewandt, die Luft aus dem von Toluol bedeckten Salz zu entfernen. Zu diesem Zweck erwärmte man das Pyknometer, brachte es dann in einen Vakuumexsiccator und kochte das Toluol unter vermindertem Druck. Salz und Toluol wurden mechanisch gemischt, um das Entweichen von Luftblasen zu erleichtern. Dies Verfahren wurde mehrere Male wiederholt.

Gew. v. Silberphosphat im Vakuum	Gew. d. verdrängten Toluols im Vakuum	Volumen von Silberphosphat	Dichte von Silberphosphat
22.955 g	3.113 g	3.606 ccm	6.366 25°/4°
16.942	2.295	2.658	6.374

Mittel: 6.37

Demnach wurde das scheinbare Gewicht von Silberphosphat auf das Vakuum korrigiert durch Addition von 0.000044 g für 1 g Salz. Ebenso wurden 0.000041 g für jedes Gramm Silberbromid hinzugefügt.

Die Adsorption von Luft durch Silberphosphat.

Da das Silberphosphat sich in sehr fein verteiltem Zustande befand, und da viele feinen Pulver die Fähigkeit haben, merkliche Mengen von Luft oder anderen Gasen zu adsorbieren, so wurde die Möglichkeit der Adsorption von Luft durch Silberphosphat untersucht. Die Untersuchungsmethode und der Apparat waren dem von BAXTER und TILLEY¹ für die Untersuchung des Verhaltens von Jodpentoxyd benutzten sehr ähnlich.

„Zwei Wägeröhrchen wurden hergestellt mit langen sehr gut eingeschliffenen Stopfen, die in Hähnen endigten, wodurch die Röhren ausgepumpt werden konnten. Diese Rohre hatten sehr nahezu dasselbe Gewicht und auch denselben inneren Fassungsraum. Sie wurden zuerst ausgepumpt und ihr Gewicht durch Substitution verglichen. Dann wurden sie mit trockener Luft gefüllt und wieder gewogen, wobei die Hähne offen blieben. Beide Operationen wurden dann im wesentlichen mit demselben Resultat wiederholt.“¹

Bei diesen zwei Versuchen nahm das Gegengewicht, wenn Luft zugelassen wurde, um 0.00028 und 0.00021 g (Mittel 0.00025 g) mehr zu, als das Rohr, das später das Silberphosphat enthalten sollte. Nachdem 22.69 g reines trockenes Silberphosphat in das Rohr gebracht waren, wurde dies und sein Gegengewicht ausgepumpt, und die Gewichts Differenz bestimmt. Wenn trockene Luft bei 25° und 766 mm in beide Röhren eingelassen wurde, nahm das Gegengewicht 0.00443 g mehr zu als das Rohr mit dem Silberphosphat. Demnach betrug die vom Silberphosphat verdrängte Luft $0.00443 - 0.00025 = 0.00418$ g. Da 22.69 g Silberphosphat von der Dichte 6.37 ein Volumen von 3.56 ccm einnehmen, so sollte das Volumen der verdrängten Luft bei 25° und 766 mm 0.00425 g wiegen.²

Der Versuch wurde dann wiederholt. Nachdem die Luft aus dem Rohr und seinem Gegengewicht ausgepumpt war, erhitze man das Rohr mit dem Silberphosphat vorsichtig. Gas wurde nicht abgegeben. Das Rohr und sein Gegengewicht wog man dann durch Substitution. Als trockene Luft bei 24.5° und 767 mm in beide eingelassen wurde, gewann das Gegengewicht 0.00445 g mehr als das Silberphosphatrohr. Demnach betrug die vom Silberphos-

¹ BAXTER und TILLEY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 214.

² Es wurde RAYLEIGH'S Wert für die Dichte der Luft bei 0° und 760 mm 1.293 g/Liter benutzt. *Proc. Roy. Soc.* **53**, 147.

phat verdrängte Luft $0.00445 - 0.00055 = 0.00420$ g, während das Gewicht der verdrängten Luft, berechnet aus der Dichte des Salzes, 0.00426 g wird.

Die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Ergebnis und den aus der Dichte von Silberphosphat, unter der Annahme, daß keine Adsorption eintritt, berechneten Zahlen ist eng genug, um zu zeigen, daß keine bedeutende Adsorption stattfinden kann.

Besprechung der Ergebnisse.

Die folgende Tabelle enthält alle Analysen, die nicht durch eine bekannte Verunreinigung in der Probe oder durch einen Zufall bei der Analyse entsteht sind. Eine Zahl dieser Tabelle muß näher erläutert werden. Bei Analyse 5 wurde das Silber nicht als Bromid, sondern als Chlorid bestimmt. Für jedes Gramm Silberphosphat wurde erhalten 1.02707 g Silberchlorid. Da BAXTER fand: $\text{AgBr} : \text{AgCl} = 1.3107 : 1.00000$,¹ zeigt diese Analyse, daß 1 g von Probe N $1.02707 \times 1.31017 = 1.34560$ g Silberbromid ist. Dies Resultat ist zum Vergleich mit den anderen Analysen in die Tabelle aufgenommen und bei der Berechnung des Mittelwertes verwendet.

Reihe I.
 $3 \text{ AgBr} : \text{Ag}_3\text{PO}_4$.

Nr. der Analyse	Probe von Ag_3PO_4	Gewicht von Ag_3PO_4 im Vakuum g	Gewicht von AgBr im Vakuum g	Verlust beim Schmelzen g	Gewicht des Asbests g	Gelöstes AgBr g	Korr. Gew. von AgBr g	Verhältnis $3 \text{ AgBr} : \text{Ag}_3\text{PO}_4$
1	O	6.20166	8.34427	0.00036	0.00034	0.00007	8.34490	1.34558
2	O	6.35722	8.55386	0.00041	0.00003	0.00011	8.55419	1.34559
3	N	5.80244	7.80792	0.00029	0.00005	0.00007	7.80819	1.34567
4	N	5.05845	6.80658	0.00019	0.00020	0.00012	6.80685	1.34564
5	N	3.34498	3.43514	0.00029	0.00009	0.00008	3.43544	1.34560
6	P	7.15386	9.62648	0.00046	0.00013	0.00013	9.62694	1.34570
7	P	7.20085	9.68929	0.00023	0.00005	0.00010	9.68947	1.34560
8	R	6.20182	8.34466	0.00041	0.00027	0.00012	8.34522	1.34561
9	R	5.20683	7.00543	0.00029	0.00040	0.00007	7.00605	1.34555

Mittel: 1.34562

Prozent Ag in Ag_3PO_4 : 77.300

Eine sorgfältige Untersuchung dieser Ergebnisse zeigt, daß die Zusammensetzung von Silberphosphat sehr nahezu, wenn nicht voll-

¹ *Proc. Amer. Acad.* 42 (1906), 213.

ständig, von den Änderungen in der Azidität der Lösungen, aus denen es gefällt wurde, unabhängig ist. Die Proben O und R wurden hergestellt aus wenig mehr sauren Lösungen als N und P. Der mittlere Betrag von Silberbromid aus einem Gramm der Proben O und R ist 1.34558 (77.297% Silber), während das Mittel der Proben N und P 1.34564 (77.301% Silber) beträgt. Diese Differenz, wenn wirklich vorhanden und von Bedeutung, ist wahrscheinlich auf eine sehr kleine Okklusion von Disilberhydrophosphat zurückzuführen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß ein basisches Salz in den Proben N und P vorhanden war, da Silber nur geringe Neigung zeigt zur Bildung basischer Salze, und da die Bedingungen der Fällung gleichfalls dem Entstehen solcher Stoffe nicht günstig waren.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Proben ist so gering, sowohl in der absoluten Menge, wie auch im Vergleich mit den Differenzen zwischen den verschiedenen Analysen derselben Probe, daß bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse es nicht gerechtfertigt erscheint, die Analysen der Proben O und R zu verwerfen. Dieser Schluß wird gestützt durch die Tatsache, daß die Wasserbestimmungen zwischen diesen Proben keinen Unterschied erkennen ließen. Die Resultate zeigen jedoch, daß das mittlere Verhältnis 1.34562 (77.300% Silber) ganz wenig zu klein sein kann wegen der Gegenwart von Silberphosphat. Das Verhältnis 1.34562 führt unter der Annahme eines Atomgewichtes von Silber 107.88, und wenn Silberbromid 57.4453% Silber enthält, zu einem Atomgewicht von 31.043 für Phosphor, während das Verhältnis 1.34564 aus den Proben N und P zu dem Wert 31.037 führt. Der abgerundete Wert 31.04 kann im wesentlichen als frei von dieser Fehlerquelle betrachtet werden.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für freigebige Geldunterstützung für die Zwecke dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet. Ebenfalls haben wir zu danken dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für viele Teile des Platinapparates.

Zusammenfassung.

1. Eine sorgfältige Untersuchung über die zur Herstellung von reinem Trisilberphosphat erforderlichen Bedingungen ist ausgeführt worden.

2. Es wurde gefunden, daß Silberphosphat fast vollständig

ohne Schmelzung durch Erhitzen in einem Strom trockener Luft getrocknet werden kann.

3. Die Dichte von Silberphosphat ergab sich zu 6.37.

4. Es wurde gefunden, daß Silberphosphat keine bedeutenden Mengen von Luft adsorbiert.

5. Neun Analysen mit vier verschiedenen Proben zeigten, daß 1 g Silberphosphat 1.34562 g Silberbromid liefert, woraus sich der Prozentgehalt des Silbers in Silberphosphat zu 77.300 ergibt.

Demnach ist

für Ag = 107.88	P = 31.04
„ Ag = 107.87	P = 31.03
„ Ag = 107.86	P = 31.02.

Cambridge, Mass., Chem. Lab. of Harvard University, 12. November 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Januar 1910.