



Während dieses Salz sich auf der äussern Seite der Blase bildete, krystallisirte auf der innern Seite der Blase nach und nach, das Doppelsalz von kohlensaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron heraus, und zwar in einzelnen gut ausgebildeten Krystallen, die viel grösser als diejenigen sind, die ich nach der oben beschriebenen Methode erhielt.

XLII.

Ueber die Benutzung des molybdänsauren Ammoniumoxyds als Reagens für Phosphorsäure.

Von

H. Struve.

Im Jahre 1848 beschrieben Svanberg und ich*) in unserer Abhandlung „über einige Verbindungen des Molybdäns und über das Atomgewicht desselben“ in dem molybdänsauren Ammoniumoxyd ein neues sehr empfindliches Reagens auf Phosphorsäure und zeigten, dass man mit Hülfe dieses Reagens in allen Feldspatharten die Gegenwart der Phosphorsäure nachweisen könnte.

Bald darauf wurde dieses Reagens von verschiedenen Chemikern benutzt und mit demselben in einer grossen Reihe der verschiedensten Mineralien das Vorkommen der Phosphorsäure dargelegt. So zeigte H. Rose**), dass in allen, und vorzüglich in den Apatit haltigen Basalten, immer Phosphorsäure nachzuweisen sei. Dann legte Heidepriem***) bei der Untersuchung des Nephelinfelses im Löbauer Berge dar, dass er bei der Prüfung einer ganzen Reihe von Gebirgsarten aus den verschie-

*) J. f. p. Ch. 1848. Bd. 44. S. 257.

**) Pogg. Ann. 1849. Bd. 78. S. 217.

***) J. f. p. Ch. 1850. Bd. 50. S. 511.

densten Formationen immer die Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammoniumoxyds entdecken konnte. Als besonders reich an Phosphorsäure fand er die Basalte und Dolerite, aber auch im Granit, Syenit und anderen Gesteinen und in der Lava vom diesjährigen Auswurf des Vesuvs entdeckte er diese Säure.

Marchand und Scheerer*) in ihrer Arbeit über das Aequivalent des Magnesiums, fanden im reinsten Magnesit von Frankenstein Spuren von Phosphorsäure.

Schliesslich fand Rammelsberg**) fast in allen Turmalinen Spuren von Phosphorsäure. Durch die Benutzung dieses neuen Erkennungsmittels der Phosphorsäure von den oben angeführten Chemikern, ist die Brauchbarkeit und Güte des Reagens aufs unzweideutigste dargelegt, und zu gleicher Zeit gezeigt worden, wie sehr die Phosphorsäure in der Natur verbreitet ist.

Da ausserdem nun noch die Phosphorsäure eine so überaus wichtige Rolle im Haushalte des vegetabilischen und animalischen Lebens spielt und da das Gedeihen alles Organischen von dem Vorhandensein der Phosphorsäure abhängig ist, so ist es dem Mineralogen, Agronomen und Physiologen von der grössten Wichtigkeit und hohem Interesse, ein einfaches Mittel zu haben, um sich rasch und mit Leichtigkeit von dem Vorhandensein oder dem Fehlen des Phosphors oder der Phosphorsäure überzeugen zu können.

Diese Gründe veranlassten mich zu folgender Mittheilung über die Anwendung des molybdänsauren Ammoniumoxyds als Erkennungsmittel für Phosphorsäure. Ist die Substanz, die man auf einen Gehalt an Phosphorsäure prüfen will, in Wasser oder Salzsäure löslich, so löst man sie in der möglichst kleinsten Quantität eines dieser Lösungsmittel auf, füge dann einen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von molybdänsaurem Ammoniumoxyd hinzu und darauf einen Ueberschuss an Salzsäure, bis der am Anfange sich ausscheidende weisse Niederschlag wieder verschwunden ist. Enthält nun die zu prüfende Substanz Phosphorsäure, so bildet sich entweder augenblicklich oder nach einigen Augenblicken ein gelber Niederschlag, der aus

*) J. f. p. Ch. 1850. Bd. 50. S. 401.

**) Pogg. Ann. 1850. Bd. 80. S. 449.

einer Verbindung von Phosphorsäure, Molybdänsäure, Ammoniak und Wasser besteht, und der in Säuren fast ganz unlöslich ist. Sollte sich aber in der Flüssigkeit, nach dem Zusatz von Salzsäure, kein Niederschlag einstellen und nimmt die Lösung nur eine gelbe Färbung an, so ist schon dieses ein hinreichendes Zeichen der Gegenwart von Spuren der Phosphorsäure. In einem solchen Falle hat man aber nur nöthig die gelbe Lösung etwas zu concentriren, indem sich alsdann der gelbe Niederschlag ausscheidet.

Ist die zu prüfende Verbindung in der Säure unlöslich, wie zum Beispiel die meisten Silicate, so muss man sie vorher mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron schmelzen, die Kieselerde abscheiden und die Lösung, wie oben angegeben, auf Phosphorsäure prüfen. In solchen Fällen ereignet es sich, dass die Reaction auf Phosphorsäure nicht deutlich genug sich zeigt und, um sicherer zu sein, muss man dann folgenden Weg einschlagen. Enthält die kieselsaure Verbindung Thonerde oder Thonerde und Eisenoxyd, so muss man diese Basen durch Ammoniak fällen und dann diesen Niederschlag auf den Gehalt an Phosphorsäure prüfen. Die Gegenwart des Eisenoxyds verhindert nicht die oben besprochenen Erscheinungen der Reaction.

Ist aber in der zu untersuchenden Flüssigkeit keine Thonerde vorhanden, so muss man erst eine Thonerdelösung hinzusetzen, dann durch Ammoniak die Thonerde fällen und darauf den gesammelten Niederschlag prüfen. Tritt bei der Prüfung eines solchen Niederschlags nicht die Reaction auf Phosphorsäure ein, so kann man von der Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugt sein.

Gebraucht man aber zur Abscheidung der kleinen Quantitäten Phosphorsäure eine Thonerdelösung, so muss man nur ja nicht vernachlässigen, erst diese Lösung auf einen Gehalt an Phosphorsäure zu prüfen. Eine Lösung von gewöhnlichem Alaun darf man hierzu nicht anwenden, da der Alaun, wie er im Handel vorkommt, immer Spuren von Phosphorsäure enthält. Ich habe sehr verschiedene Alaunsorten hierauf geprüft und immer in denselben die Gegenwart der Phosphorsäure darlegen können. Diese Verunreinigung des Alauns ist sehr leicht zu

erklären, indem alle Alaunsteine eine bedeutende Quantität Phosphorsäure enthalten.

Die Empfindlichkeit des molybdänsauren Ammoniumoxyds als Reagens auf Phosphorsäure kann man noch in folgender Weise erhöhen:

Man löse die zu prüfende Substanz in einer geringen Quantität Salzsäure auf, füge alsdann von molybdänsaurem Ammoniumoxyd hinzu und nun einen Ueberschuss von Essigsäure. Enthielt die Lösung Phosphorsäure, so nimmt sie eine dunkelgelbe Farbe an. Giebt man nun einige Tropfen Salzsäure hinzu, so bildet sich fast augenblicklich der gelb gefärbte Niederschlag, wodurch sehr geringe Spuren von Phosphorsäure entdeckt werden können. Sollten sich aber in der zu prüfenden Flüssigkeit nur so geringe Spuren von Phosphorsäure finden, dass nach dem Zusatz von Essigsäure und Salzsäure, die Lösung keine gelbe oder gelbliche Färbung annimmt, so muss man nur die Lösung erwärmen. Sind die kleinsten Spuren von Phosphorsäure vorhanden, so nimmt die Lösung beim Erwärmen eine gelbliche Färbung an, die nach dem Erkalten wieder verschwindet.

Wodurch die Gegenwart der Essigsäure die Empfindlichkeit des Reagens, so bedeutend erhöht, kann ich nicht erklären.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der oben beschriebenen Reaction führte ich folgenden Versuch aus:

Ich fällte eine Lösung von phosphorsaurem Natron durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak, sammelte das erhaltene Salz auf einem Filter und wusch es so lange mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak hinzugesetzt waren, aus, bis beim Eindampfen einer kleinen Probe auf einem Platinblech kein Rückstand mehr blieb. Darauf setzte ich das Auswaschen ziemlich lange fort.

So überzeugt von der Reinheit des Niederschlags, sammelte ich eine kleine Quantität des Filtrats in einem besondern Glase und prüfte diese Flüssigkeit mittelst molybdänsauren Ammoniumoxyds, Essigsäure und Salzsäure auf einen Gehalt an Phosphorsäure. Ein Niederschlag bildete sich nicht in der Lösung, doch nahm sie eine gelbliche Färbung an, die beim Erwärmen viel deutlicher wurde. Hieraus können wir ungefähr

die Empfindlichkeit der Reaction bestimmen. Fresenius zeigte, dass ein Theil des phosphorsauren Doppelsalzes sich in 45000 Theilen Wasser, das etwas Ammoniak enthalte, auflöse. Somit können wir in Flüssigkeiten, die nur 0,0045 Theile Phosphorsäure enthalten, die Gegenwart dieser Säure aufs Unzweideutigste darlegen.

Nachdem ich dieses über die Auffindung von Phosphorsäure in der Versammlung der mineralogischen Gesellschaft vorgetragen hatte, erhielt ich die neue Ausgabe von Heinrich Rose's Handbuch der analytischen Chemie.

In diesem Werke finden wir das molybdänsaure Ammoniumoxyd als das empfindlichste Reagens für Phosphorsäure aufgenommen, doch mit der Bemerkung, dass nur *c*Phosphorsäure und die Salze derselben diese Reaction hervorbringen können. Die andern Modificationen der Phosphorsäure geben mit dem molybdänsauren Ammoniak nur dann den gelben Niederschlag, wenn sie durch die binzusetzte Salpetersäure in *c*Phosphorsäure verwandelt werden. Dieses geschieht bekanntlich in der Kälte oft sehr langsam und unvollständig.

Dieser Erscheinung kann auch ich beistimmen, doch nur mit dem Unterschiede, dass die Umänderung der *a* und *b* Phosphorsäure oder phosphorsauren Verbindungen selbst in der Kälte immer so rasch, wenn gleich unvollständig vor sich gehen, dass die Reaction immer nach einigen Minuten sich einstellt. Zur Verdeutlichung dieser Erscheinung kann man leicht in folgender Weise verfahren:

Man bereite sich mit dem Löthrohre auf Platindraht eine Perle vom Phosphorsalz, löse diese im Wasser, das man recht kalt anwenden muss, und prüfe diese Lösung mit Salzsäure und molybdänsaurem Ammoniumoxyd auf Phosphorsäure. Man muss beim Zusetzen der Salzsäure nur jede Erwärmung vermeiden. Es bildet sich in diesem Falle kein Niederschlag, noch nimmt die Lösung eine gelbe Färbung an. Nach einigen Minuten fängt aber der gelbe Niederschlag sich auszuscheiden an.

Svanberg und ich versuchten, wie wir in der oben angegebenen Arbeit gezeigt haben, ob nicht auch andere Säuren dieselbe Eigenschaft hätten, mit der Molybdänsäure in Säuren unlösliche Verbindungen zu geben. Viele Versuche führten uns

zu der Ansicht, dass diese Eigenschaft nur der Phosphorsäure zukäme.

Heinrich Rose führt nun in seinem Handbuche der analytischen Chemie an:

„Keine andere Säure, ausser noch Arseniksäure, zeigt gegen das molybdänsaure Ammoniak ein ähnliches Verhalten. Die Arseniksäure ist aber selbst in kleinen Mengen leicht von der Phosphorsäure zu unterscheiden“.

Diesem Ausspruch kann ich so ganz unbedingt nicht beistimmen, indem die Reaction mit Arseniksäure nur dann eintritt, wenn man als Säure, zur Zersetzung des molybdänsauren Ammoniumoxyds, Salpetersäure anwendet. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bin ich nicht im Stande gewesen ähnliche Erscheinungen zu erzeugen.

XLIII.

Ueber die Bestimmung des Broms.

Von

L. Figüier.

(*Ann. de chim. et de phys.* XXXIII, Novbr. 1851, 303.)

Die Bestimmung des Broms bei Gegenwart von Chlor ist eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Die Analogien, welche die Verbindungen des Broms und Chlors darbieten, sind fast vollständig.

Die Löslichkeit und die Unlöslichkeit ihrer Verbindungen ist fast genau die nämliche, es wird daher fast unmöglich, beide Körper durch die Bildung unlöslicher Niederschläge von einander zu trennen.

Die verschiedenen vorgeschlagenen Trennungsarten bieten selbst dann Schwierigkeiten dar, wenn das Brom im Verhältniss zum Chlor überwiegend ist, sie werden aber bedeutend gesteigert, wenn, wie es am gewöhnlichsten der Fall ist, im Verhältniss zum Chlor nur sehr geringe Mengen von Brom zugegen sind. Letztern Fall finden wir bei den Mineralwässern,