

Nach einer maßanalytischen Methode wird der gewaschene Molybdätniederschlag mit überschüssiger  $n/10$  Lauge gekocht, dann die Lauge mit  $n/10$  Säure zurücktitriert und so der Verbrauch bestimmt.

## Gravimetrische Methode.

### Erforderliche Reagentien:

1. Sulfat-Molybdänreagens: 50 g Ammoniumsulfat werden in 500 ccm Salpetersäure ( $d = 1,36$ ) gelöst, 150 g Ammoniummolybdat werden in 400 ccm siedend heißem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Molybdänlösung unter Umrühren im dünnen Strahl der Ammonsulfatlösung zugefügt, schließlich das Volumen mit Wasser auf ein Liter ergänzt. Nach zweitägigem Stehen wird die Lösung in eine braune Vorratsflasche filtriert, diese gut verschlossen und an einem dunklen und kühlen Orte aufbewahrt.

2. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure: 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) werden mit einem Liter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,19 bis 1,21 vermischt.

3. 2%ige wäßrige Lösung von Ammoniumnitrat. Die Lösung soll schwach sauer reagieren, eventuell gibt man auf einen Liter Lösung einen Tropfen Salpetersäure zu.

4. Reiner 95%iger Alkohol.

5. Reinstes Äther (frei von Wasser und Alkohol) oder Acetonum purissimum des Handels (neutral, aldehydfrei).

6. Je nach der Arbeitsmethode entweder ein Gemisch von reinstem feingepulverter Soda und feinst gepulvertem Kaliumnitrat (1:1) oder konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salpetersäure und Perhydrol.

### Zerstörung der Substanz.

**Soda-Salpeterschmelze.** Zur Oxydation mit Hilfe der Soda-Salpeterschmelze wird die Substanz (2 bis 5 mg) in ein Mikro-Platinschiffchen eingewogen und mit dem Soda-Salpetergemisch im Überschuß versetzt. Man rührt mit Hilfe eines kleinen Platindrahtes um und überdeckt schließlich mit einer Schicht Soda-Salpetergemisch. Der Platindraht verbleibt im Schiffchen.

Das Schiffchen wird in ein 15 cm langes Mikro-Verbrennungsrohr gestellt, welches an einem Ende rechtwinkelig abgebogen und zu einer Spitze ausgezogen ist. Die Mündung wird durch einen Gummistopfen abgeschlossen, durch welchen ein zur Spitze ausgezogenes Glasröhrchen führt. Man leitet einen Sauer-

stoffstrom durch das Röhrchen (2 bis 4 ccm pro Minute), beginnt mit dem Bunsenbrenner vor dem Schiffchen zu heizen und verschiebt diesen allmählich in der Richtung gegen den Sauerstoffstrom. Sobald die Reaktion abgeklungen ist, glüht man das Schiffchen mit dem Kegel der Bunsenflamme einige Minuten. Nach dem Abkühlen des Rohres bringt man das Schiffchen in ein Reagenzglas, kocht es mit 4 bis 5 ccm verdünnter Salpetersäure aus und filtriert die Lösung in ein weithalsiges Reagenzglas (4 bis 5 cm Durchmesser), welches vorher mit heißer Schwefelchromsäure gereinigt und dann gründlichst gewaschen wurde. Das Verbrennungsrohr wird, wenn Teile der Schmelze verspritzt sind, ebenfalls mit wenig heißer, verdünnter Salpetersäure ausgespült, die Spülflüssigkeit durch das ausgezogene Röhrchen abfließen gelassen (Zweck des Röhrchens). Das klare Filtrat wird mit 2 ccm schwefelsäurehaltiger Salpetersäure versetzt und mit destilliertem Wasser auf 15 ccm ergänzt.

**Nasse Verbrennung.** Zur nassen Verbrennung der Substanz werden 3 bis 6 mg in ein Mikro-Kjeldahl-Kölbchen eingewogen (s. S. 76). In das Zersetzungskölbchen füllt man weiters 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 4 bis 5 Tropfen konzentrierte Salpetersäure und erhitzt bis zum Auftreten der Schwefeltrioxydschwaden. Dann gibt man neuerlich einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu und erhitzt abermals bis zum Auftreten der Schwefeltrioxyddämpfe. Schließlich wird das Zufügen und Abrauchen der Salpetersäure noch ein drittes Mal wiederholt. Dann gibt man einige Tropfen Perhydrol in das Kölbchen, erhitzt wieder bis zum Auftreten der Schwefeltrioxydschwaden und wiederholt auch diesen Prozeß ein zweites Mal. Der Kölbcheninhalt wird nun in ein weithalsiges Reagenzglas gespült, 2 ccm schwefelsäurehaltige Salpetersäure zugesetzt und das Volumen auf 15 ccm gebracht.

Die nasse Verbrennung ist bequemer durchzuführen als die Soda-Salpeterschmelze, sie ist auch direkt zur Zersetzung von Flüssigkeiten verwendbar, wird daher im allgemeinen vorzuziehen sein.

### Fällung der Phosphorsäure.

Die nach einem der beschriebenen Verbrennungsverfahren erhaltene Lösung wird zur Fällung der Phosphorsäure in einem siedenden Wasserbade erhitzt. Inzwischen bereitet man 15 ccm des klaren Sulfatmolybdänreagens vor, nimmt die heiße Lösung vom Wasserbad, schwenkt kräftig um und gießt das Reagens zur Lösung. Dann stellt man das Reagenzglas in ein Standgefäß. Nach 3 Minuten langem Stehen schwenkt man

wieder eine halbe Minute lang kräftig um und stellt das Gefäß zurück. Nun läßt man die Fällung mehrere Stunden lang absetzen, ehe man zur Filtration schreitet. Für sehr geringe Phosphormengen ist nach Untersuchungen von R. Kuhn<sup>1)</sup> die für die Abscheidung des Niederschlages erforderliche Zeit wesentlich. Niederschläge, welche weniger als 0,5 mg Phosphor enthalten, müssen 6 bis 18 Stunden, Niederschläge, welche weniger als 0,05 mg Phosphor enthalten, bis zu 36 Stunden stehen, ehe sie filtriert werden dürfen. *Es sei besonders hervorgehoben, daß es unzulässig ist, nach der Fällung die Lösung wieder in das Wasserbad zu stellen, da es sonst zu einer Ausscheidung von Molybdänsäure kommt.*

### Filtration des Ammoniumphosphormolybdätniederschlages.

Die Filtration des Niederschlages erfolgt analog der Halogensilberfiltration auf Filterröhrchen mit Hilfe der automatischen Absaugvorrichtung (s. S. 89). Wesentlich ist die Trocknung und Wägung des Filterröhrchens. Das Filterröhrchen wird zuerst mit heißer, verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen. Anschließend füllt man das Filterröhrchen mit Alkohol, ist dieser abgesaugt, zweimal mit Äther oder Aceton (Verdrängung des Wassers). Nach der Behandlung mit Aceton wischt man das Filterröhrchen mit Rehleder gründlichst ab und trocknet es in einem Vakuumexsikkator.

Als Exsikkator verwendet man entweder ein dickwandiges Reagenzrohr von 2 bis 3 cm Durchmesser, welches durch einen mit Glashahn versehenen Gummistopfen abgeschlossen wird oder man nimmt einen Revolverexsikkator. Der Exsikkator muß tadellos rein sein und *darf kein Trocknungsmittel enthalten*. Zum Trocknen genügt das durch eine Wasserstrahlpumpe erreichbare Vakuum.

Das Filterröhrchen wird eine halbe Stunde im Vakuumexsikkator belassen. Den richtigen Grad der Trocknung erkennt man am Verschwinden des Äther- bzw. Acetongeruches.

Das Filterröhrchen wird unmittelbar nach der Entnahme aus dem Exsikkator zur Wägung gebracht. Die Zeit, welche von der Entnahme des Filterröhrchens aus dem Exsikkator bis zur erfolgten Wägung verstreicht, wird genau notiert.

Für das gute Gelingen der Phosphorbestimmung ist es unerlässlich, die Bedingungen der Trocknung und Wägung des Filterröhrchens vor und nach der Filtration des Niederschlages

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. 129, 66 (1923).