

253. Ludwig Gattermann und Hans Schindhelm: Die Entfernung der Phosphorsäure in der qualitativen Analyse.

[Aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium (naturw. Abt.)
zu Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1916.)

Die Entfernung der Phosphorsäure für analytische Zwecke erfolgt vielfach nach der Methode von Reynoso (mit Zinn und Salpetersäure), welche nach ihrem Entdecker auf der Bildung von unlöslichem Stanniphosphat, nach neueren Untersuchungen von Mecklenburg auf bloßer Adsorption durch Zinnsäure beruht. Letzterer hat diese in verschiedenen Richtungen nicht ganz ideale Methode dahin verbessert, daß er an Stelle von naszierender Zinnsäure ein fertiges Zinnsäure-Gel verwendet¹⁾. Für beide Methoden wird vorgeschrieben, daß die Lösung möglichst frei von Salzsäure sein soll. Wir haben nun gefunden, daß in bei weitem einfacherer Weise und mit wesentlich geringeren Mengen einer Zinnverbindung die Phosphorsäure selbst bei Gegenwart von Salzsäure entfernt werden kann, indem man sie in der zu untersuchenden Lösung in der Siedehitze durch Zusatz einer Lösung von krystallisiertem Zinntetrachlorid ($\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) als Stanniphosphat ausfällt. Da überdies der hierbei entstehende Niederschlag im Gegensatz zur Zinnsäure sogar an der Saugpumpe sich äußerst leicht und vollkommen klar filtrieren läßt, so beansprucht die Entfernung der Phosphorsäure auf diese Weise auch einen wesentlich geringeren Zeitaufwand wie nach der alten Methode.

Wir stellten uns zunächst die Aufgabe, größere Mengen von Phosphorsäure, wie solche im Phosphorit, Apatit, Thomasmehl, Superphosphat vorkommen, zu entfernen. Zu unsern Vorversuchen verwandten wir das sogenannte »Phosphorsalz«, welches rund 50% Phosphorsäure enthält.

Versuch. 1 g Phosphorsalz wurde in 100 ccm Wasser gelöst, mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure eben sauer gemacht und mit 3 ccm verdünnter Salzsäure (2-n. = 7–8-prozentig) versetzt. Zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit setzten wir schnell 3 ccm einer wäßrigen, in der Kälte frisch hergestellten Lösung von krystallisiertem Zinnchlorid, welche 3 g krystallwasserhaltiges Salz enthielt. Hierbei bildet sich bereits beim Zusatz des ersten Tropfens ein milchigweißer, gelatinöser Niederschlag. Um zu prüfen, ob alle Phosphorsäure entfernt ist, filtrierten wir 1 ccm der Flüssigkeit ab und versetzten das Filtrat unter Erwärmen mit 5 ccm der üblichen Ammoniummolybdat-

¹⁾ Fr. 52, 293.

Lösung, wobei sich keine Spur eines gelben Niederschlages abschied. Auch die Flüssigkeit war wasserhell und zeigte nur am Meniscus eine kaum sichtbare Gelbfärbung. Nun wurde die Gesamtmenge an der Saugpumpe abfiltriert, wobei wir uns eines nicht zu kleinen Büchner-schen Trichters (Durchmesser der Siebfläche 7—8 cm; Doppelfilter) bedienten. Das Filtrieren erforderte wenige Minuten; das Filtrat war vollkommen wasserklar; der Niederschlag läßt sich auf ein kleines Volumen zusammensaugen und hat eine Beschaffenheit wie halbsteife, plastische Vaseline.

Um festzustellen, wieviel Phosphorsäure in der Gesamtmenge des Filtrates event. noch vorhanden war, entfernten wir geringe Mengen in Lösung gebliebenen Zinns durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, wobei weniger als 0.1 g Zinnsulfid ausfiel. Das Filtrat von diesem wurde zur Trockne eingedampft, zweimal mit Salpetersäure abgeraucht, mit einigen Kubikzentimetern Wasser aufgenommen, mit reichlich Molybdatlösung versetzt und bei gelinder Wärme stehen gelassen, wobei sich ein äußerst geringer gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium abschied. Dieser wurde nach der Methode von Finkener gewogen; sein Gewicht betrug 6.8 mg, denen rund 0.3 mg Phosphorsäure entsprechen. Von den angewandten 0.5 g Phosphorsäure sind somit 0.06% ungefällt geblieben, was für die Zwecke der qualitativen Analyse ohne Belang sein dürfte. — Wir führten dann nochmals den gleichen Versuch aus, wobei wir den Zusatz des Zinnchlorides unter lebhaftem mechanischem Rühren vornahmen. Unter diesen Umständen genügten zur Entfernung der Phosphorsäure bereits 2 g Zinnchlorid. Ferner ergab die Untersuchung der wie oben behandelten Gesamtmenge, daß die Phosphorsäure quantitativ entfernt war.

Es war nun weiterhin die Frage zu beantworten, ob es sich hier um eine Adsorption oder um eine chemische Reaktion handelt. Gegen erstere Annahme spricht die Tatsache, daß man zur Ausfällung von 0.5 g Phosphorsäure nur 2 g Zinnchlorid entsprechend rund 1 g Zinn-dioxyd braucht, während Mecklenburg für die gleiche Menge Phosphorsäure 20 g SnO_2 , d. h. die zwanzigfache Menge benötigt. Nimm man die Bildung von Stanniphosphat an, so sind für 0.5 g Phosphorsäure 1.2 g krystallisiertes Zinnchlorid theoretisch erforderlich. Bedenkt man fernerhin, daß das Zinnchlorid äußerst hygroskopisch und deshalb nie 100-prozentig ist, so war zur Ausfällung höchstens das Anderthalbfache der Theorie nötig. Ein weiterer Beweis für den Chemismus der Reaktion ist der folgende Versuch: Wir versetzten die Lösung von 1 g Phosphorsalz unter den gleichen Bedingungen wie oben, nur nicht in der Siedehitze, sondern in der Kälte, mit einer

frisch bereiteten konzentrierten Lösung von 3 g Zinnchlorid, wobei ein beträchtlicher Niederschlag ausfiel. Das Filtrat enthielt nur noch geringe Mengen von Phosphorsäure; der größte Teil war auch in der Kälte ausgefällt. Die Bildung von Zinnsäure durch Hydrolyse kommt hierbei nicht in Frage, indem ein zweiter Versuch, bei dem das Phosphorsalz fortgelassen wurde, ergab, daß nach dem Zusatz des Zinnchlorides zum angesäuerten Wasser kein Niederschlag von Zinnsäure sich bildete. Unsere Reaktion glauben wir aus diesen Gründen der Hauptsache nach als eine chemische ansprechen zu dürfen, wobei nicht geleugnet werden soll, daß in untergeordnetem Maße auch Adsorption stattfinden kann.

Für das Gelingen der Reaktion ist es von Bedeutung, daß die Zinnchlorid-Lösung konzentriert und »in der Kälte frisch **bereitet**« ist. Bei unsern ersten Versuchen hatten wir uns einen größeren Vorrat einer verdünnten Lösung hergestellt und machten dabei die Beobachtung, daß der Wirkungswert dieser mit der Zeit immer mehr abnahm. Es steht dies im Einklang mit der bekannten Erscheinung, daß eine wäßrige Zinnchlorid-Lösung ohne sichtbare Abscheidung von Zinnsäure beim längeren Stehen an Leitfähigkeit immer mehr zunimmt, was man durch Hydrolyse unter Bildung von Salzsäure und kolloidal gelöst bleibender Zinnsäure erklärt. Dieser Zustand muß somit für die chemische Ausfällung von Phosphorsäure ungeeignet sein, so daß diese auf die direkte Einwirkung von Zinnchlorid auf die Phosphorsäure zurückzuführen ist. Das »Zinnchlorid **krystallisiert**« bezogen wir von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Adlershof. Wir prüften es auf seine Reinheit, indem wir 1 g des Salzes in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelten und das Filtrat vom Zinnsulfid zur Trockne eindampften, wobei nur eine unwägbare Spur eines Glührückstandes hinterblieb. An Stelle von Zinnchlorid kann man auch dessen Doppelverbindungen mit Chlornatrium oder Chlorammonium (Pinksalz) verwenden. Wir ziehen jedoch wegen seiner Reinheit das erstere Salz vor.

Die nächste Aufgabe bestand darin, festzustellen, bis zu welcher unteren Grenze die in Frage kommenden Ionen der Schwefelammonium-Gruppe, der Erdalkalien und der Alkalien nachweisbar sind, da ja ein Mitreißen durch den Zinnphosphat-Niederschlag nicht ausgeschlossen war. Zu diesem Zwecke verwandten wir jedesmal 1 g Phosphorsalz und setzten hierzu soviel einer geeigneten Verbindung des aufzufindenden Metalles, als 5 mg Kationen entspricht. In der zur Analyse verwandten Substanzmenge von 1 g waren somit rund 50% Phosphorsäure und 0.5% eines Kations vorhanden. Die Entfernung der Phosphorsäure erfolgte unter den gleichen Bedingungen

wie oben. Es ergab sich, daß die Kationen sich wie bei Abwesenheit von Phosphorsäure im normalen Analysengange mit aller Schärfe nachweisen ließen, so daß selbst wesentlich geringere Mengen sich noch hätten auffinden lassen. Eine Sonderstellung nehmen Chrom- und Ferri-Verbindungen ein. Bei Anwesenheit von Chrom ist nämlich der Stannphosphat-Niederschlag nicht rein weiß, sondern schwach olivgrün gefärbt, indem Chrom mitgerissen wird. Trotzdem ist bei Anwendung von 5 mg Cr dieses an der richtigen Stelle noch deutlich erkennbar (z. B. bei der H_2O_2 -Trennung durch die gelbe Farbe des Chromates). Sollten an dieser Stelle Zweifel über die Anwesenheit von Chrom vorliegen, so sind diese leicht dadurch zu heben, daß man den Zinnphosphat-Niederschlag, der sich durch Ausblasen mit dem Munde fast quantitativ vom Trichter und durch Abziehen vom Filter entfernen läßt (flache Glasplatte), in einer Mischung von nicht zu verdünnter Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd unter gelindem Erwärmen löst, wobei die Gegenwart von Chrom mit aller Schärfe durch die gelbe Farbe des Chromates sich zu erkennen gibt. Ist mehr als 0.5% Cr vorhanden, so findet man dieses sicher an richtiger Stelle. Auch dreiwertiges Eisen wird wie Chrom mitgerissen, was jedoch praktisch keine Rolle spielt, da dieses im vollständigen Analysengange durch den Schwefelwasserstoff zu zweiwertigem Eisen reduziert wird. Sollten deshalb keine Elemente der Schwefelwasserstoff-Gruppe vorliegen, so ist es trotzdem erforderlich, nicht nur mit Rücksicht auf das Eisen, sondern auch auf höhere Oxydationsstufen des Chroms und Mangans zuvor Schwefelwasserstoff einzuleiten. Zweiwertiges Eisen konnte im ausgewaschenen Zinnphosphat-Niederschlage nicht nachgewiesen werden. Wir verwandten sodann Mischungen von zwei oder mehreren Kationen (je 5 mg) und schließlich solche in den verschiedensten Mengenverhältnissen (z. B. viel Cr neben wenig Ca oder wenig Cr neben viel Ca) und konnten in allen Fällen mit voller Schärfe ihr Vorhandensein an richtiger Stelle feststellen. Auch Analysen von Apatit, Triphylin, Thomasmehl, Superphosphat gelangen mit dem gleichen Erfolge nicht nur bezgl. der Haupt-, sondern auch der in geringer Menge vorhandenen Nebenbestandteile.

Nach diesen Ergebnissen erschien es uns selbstverständlich, daß auch die Entfernung kleinerer Mengen von Phosphorsäure keine Schwierigkeiten bieten würde. In der Tat gelang dies auch. Jedoch zeigte sich, daß in diesem Fall ein klares Filtrieren an der Saugpumpe unmöglich war, indem zwar das Zinnphosphat auf dem Filter blieb, die überschüssige Zinnsäure jedoch ihre bekannten üblen Eigenschaften bezgl. des Filtrierens zur Geltung brachte. Dieser Unterschied im Filtrieren gegenüber den früheren Versuchen ist nur so zu

erklären, daß Zinnphosphat die Eigenschaft besitzt, bis zu einem gewissen Grade überschüssige Zinnsäure mitzureißen und dadurch klar filtrierbar zu machen. Da es in der Natur der Fällung liegt, daß man nicht wie bei den meisten anderen Fällungsreaktionen durch Absetzenlassen des Niederschlages und Zusatz einer kleinen Menge des Fällungsmittels erkennen kann, ob die Ausfällung beendet ist, man vielmehr genötigt ist, nach jeweiligem erneutem Zusatz von einem halben oder ganzen Gramme des Zinnchlorides eine kleine Probe abzufiltrieren und mit Molybdat zu prüfen, so ist es nicht zu umgehen, einen Überschuß von Zinnchlorid, der sich auf mehr als ein Gramm belaufen kann, zu verwenden. Um die hieraus entstandene Zinnsäure in filtrierbarer Form mitzureißen, genügen kleinere Mengen Zinnphosphat nicht. Es lag nun nahe, wie dieser Übelstand beseitigt werden konnte. Wir standen vor der scheinbar paradoxen Notwendigkeit, den Stoff, welcher entfernt werden sollte, absichtlich in größerer Menge hinzuzufügen! Und dieser Weg führte in der Tat zum Ziele. Versuche ergaben, daß man die aus einem Überschuß von 1—1½ g Zinnchlorid durch Hydrolyse gebildete Zinnsäure leicht filtrierbar machen kann, wenn man 0.3 g Diammoniumphosphat von Anfang an der Lösung hinzufügt. Wir verwenden zu diesem Zwecke 5 ccm einer stets vorrätigen wäßrigen Lösung, welche in 100 ccm 6 g dieses Salzes enthält. Die Verhältnisse liegen nun genau wieder so wie bei den ersten Versuchen. Ob dieser Zusatz von Ammoniumphosphat in einem unbekannten Falle erforderlich ist oder nicht, wird der Erfahrene bei der ersten Prüfung auf Phosphorsäure an der Intensität des Phosphor-Molybdat-Niederschlags erkennen können. Dem Anfänger wird dies jedoch Schwierigkeiten bereiten. Für diesen schlagen wir deshalb den folgenden, sicheren Weg vor: Angewandt 1 g Substanz. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag wird durch Erhitzen vom H_2S befreit, worauf die Prüfung auf Phosphorsäure wie üblich erfolgt. Ist diese vorhanden, so dampft man auf rund 100 ccm ein (falls trübe, filtrieren) und versetzt mit 5 ccm Ammoniumphosphat-Lösung. Man fügt dann vorsichtig verdünntes Ammoniak hinzu, bis die Lösung eben noch schwach sauer reagiert (Kennzeichen: langsames Verschwinden des entstehenden Niederschlages beim Umschütteln). Wir bedienen uns dabei überdies eines nicht zu hellen Kongo-Papieres, welches nicht mehr rein blau, sondern leicht schmutzig blauschwarz gefärbt werden darf. Ist dieser Punkt erreicht, dann reagiert die Lösung auf Lackmus gerade noch schwach sauer. Man fügt dann 3 ccm verdünnte Salzsäure (7—8-prozentig) hinzu und erhitzt zweckmäßig in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben zum **lebhaften Sieden**, worauf die Ausfällung der Phosphor-

säure erfolgen kann. Zu diesem Zwecke löst man 5 g krystallisiertes Zinnchlorid unter Schütteln in der Kälte in einem 5 ccm fassenden Maßzylinder in Wasser auf 5 ccm auf. Man richtet sich ferner drei Filterchen, welche je 2 ccm fassen. Die lebhaft siedende Lösung versetzt man zunächst mit 3 ccm der Zinnchloridlösung, filtriert 1—1 1/2 ccm ab und prüft mit 5 ccm Molybdatlösung unter gelindem Erwärmen, ob noch Phosphorsäure vorhanden ist. Ist dies der Fall, so fügt man zu der siedenden Lösung nochmals 1 ccm der Zinnlösung (bei ganz schwacher Reaktion nur 0.5 ccm) und prüft von neuem. Dies wird so lange fortgesetzt, bis, wie oben ausgeführt, die Probe vollkommen wasserhell bleibt und höchstens am Meniscus eine kaum sichtbare Gelbfärbung zeigt. Nach zwei- oder längstens dreimaliger Prüfung wird dies erreicht sein. Man filtriert nun die Gesamtmenge siedend heiß an der Saugpumpe ab (doppeltes Filter). Sollten hierbei die ersten Anteile opalescierend durchlaufen, so gießt man sie nochmals durch das gleiche Filter, worauf sie absolut klar filtrieren müssen (Nachwaschen mit heißem Wasser; Risse im Niederschlage mit Finger beseitigen). Das Filtrat wird sodann mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und in gelinder Wärme mit H_2S behandelt, wobei geringe Mengen von Zinnsulfid ausfallen. Das Ansäuern ist erforderlich, damit nicht auch Zink ausfällt. Das SnS_2 wird dann abfiltriert (falls anfangs trübe, nochmals durchgießen), worauf der normale Analysengang erfolgen kann (Salmiak, Ammoniak und Schwefelammonium). Ist der Zinnphosphat-Niederschlag grünlich gefärbt, so prüft man ihn mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd auf Chrom.

Der Erfahrene kann sich diese Operationen, die im Vergleich zur alten Methode nur kurze Zeit erfordern, dadurch noch vereinfachen, daß das Ausfällen der geringen Menge von Zinn mit Schwefelwasserstoff unterbleibt, daß man vielmehr das Filtrat vom Zinnphosphat-Niederschlage sogleich mit Salmiak, Ammoniak und nicht zu wenig überschüssigem Schwefelammonium versetzt, wobei das Zinn als Sulfostannat in Lösung bleibt. In diesem Falle muß nur der Schwefelammonium-Niederschlag gut ausgewaschen werden. Zersetzt man nun vor der Fällung der alkalischen Erden das überschüssige Schwefelammonium mit verdünnter Salzsäure, so fällt an dieser Stelle das Zinnsulfid mit dem Schwefel aus, und dies bietet noch einen zweiten Vorteil. Während sonst der Schwefel sich hierbei zuweilen kolloidal abscheidet, wird er hier durch das Zinnsulfid niedergerissen, so daß er stets leicht filtrierbar ist. Wir setzen deshalb nach dieser Beobachtung allgemein bei allen Analysen dem Schwefelammonium-Filtrate vor dem Ansäuern einige Tropfen einer verdünnten Zinnchloridlösung hinzu.

Wieweit die beschriebene Methode für die quantitative Analyse verwendbar ist, vermögen wir heute nicht zu entscheiden. Natürlich handelt es sich nur um die Bestimmung der Kationen bei Gegenwart von Phosphorsäure. Wir überlassen die Beantwortung dieser Frage gern den Interessenten. Da wir naturgemäß nicht alle Kombinationen erschöpfen konnten, so wären wir den Fachgenossen dankbar, wenn sie uns von event. Schwierigkeiten freundlichst in Kenntnis setzen würden.

Berichtigungen.

Jahrg. 49, Heft 13, S. 2041, 91 mm v. v. lies: » μ , N, N' -Trimethyl-benzimidazolinol« statt » μ , v -Trimethyl-benzimidazolinol«.

» 49, » 13, S. 2048, 142 mm v. o. lies: »Dibenzoyl-diindolyl« statt »Diindolyl«.