Die Entfernung der Phosphorsäure in der qualitativen Analyse erfolgt vielfach nach der Methode von Reynoso¹⁾ mit Zinn und Salpetersäure. Die Methode beruht auf der Bildung von unlöslichem Stanniphosphat, nach neueren Untersuchungen von Mecklenburg²⁾ dagegen auf blosser Adsorption der Phosphorsäure durch Zinnsäure. Letzterer verwendet daher statt der naszierenden Zinnsäure fertiges Zinndioxydhydrat. Beide Methoden setzen voraus, dass die Lösungen möglichst frei von Salzsäure sind. L. Gattermann und H. Schindhelm³⁾ haben nun gefunden, dass die Phosphorsäure in weit einfacherer Weise und mit wesentlich geringeren Zinnmengen selbst bei Gegenwart von Salzsäure entfernt werden kann, indem man sie in der zu untersuchenden Lösung in der Siedehitze mit einer konzentrierten und in der Kälte frisch bereiteten Lösung von kristallisiertem Zinntetrachlorid ausfällt.

Aus Versuchen der Verfasser geht hervor, dass sich auf diesem Wege 0,5 g Phosphorsäure mittels 2, bzw. 3 g Zinnchlorid quantitativ oder bis auf äusserst geringe Mengen entfernen lassen. Die Abscheidung erfolgt der Hauptsache nach als Stanniphosphat, wenn auch in untergeordnetem Masse Adsorption stattfinden kann. Bei der Fällung vorhandene Ionen der Schwefelammoniumgruppe, der Erdalkalien und der Alkalien lassen sich im Filtrate mit aller Schärfe nachweisen, nur Chrom- und Ferriverbindungen werden von dem Stanniphosphat teilweise mit niedergerissen; letztere kommen jedoch nicht in Betracht, weil sie im gewöhnlichen Analysengang durch Schwefelwasserstoff zu zweiwertigem Eisen reduziert werden. Die Entfernung kleinerer Mengen Phosphorsäure bietet insofern gewisse Schwierigkeiten, als sich dabei ein schwer filtrierbarer Niederschlag ergibt und kein klares Filtrat erzielen lässt. Dieser Übelstand ist aber leicht dadurch zu beseitigen, dass man der Lösung vor der Fällung 0,3 g Diammoniumphosphat hinzufügt. Ob dieser Zusatz erforderlich ist, wird sich bei der ersten Prüfung auf Phosphorsäure erkennen lassen.

Der Analysengang gestaltet sich folgendermassen: Das bei Anwendung von 1 g Substanz erhaltene Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit und die Prüfung auf Phosphorsäure vorgenommen. Ist diese vorhanden, so dampft man auf etwa 100 ccm ein und versetzt erforderlichenfalls mit 5 ccm einer Ammoniumphosphatlösung, welche in 100 ccm 6 g dieses Salzes enthält. Man macht dann die Lösung mit verdünntem Ammoniak noch eben schwach sauer, wobei man sich eines nicht zu hellen Kongopapieres bedienen kann, das nicht mehr rein blau, sondern leicht schmutzig blauschwarz gefärbt werden darf. Sodann gibt man 3 ccm verdünnte, 7--8 0/ige Salzsäure hinzu und erhitzt in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben zum lebhaften Sieden, worauf die Ausfällung der

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 2, 364 (1863). — ²⁾ Diese Ztschrft. 52, 293 (1913). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 49, 2416 (1916), von den Verfassern eingesandt.

Phosphorsäure erfolgen kann. Zu diesem Zwecke löst man 5 g kristallisiertes Zinnchlorid unter Schütteln in der Kälte in einem Messzylinder in Wasser zu 5 ccm auf und richtet sich ferner drei Filterchen, welche je 2 ccm fassen. Die lebhaft siedende Lösung versetzt man zunächst mit 3 ccm der Zinnchloridlösung, filtriert 1—1½ ccm ab und prüft mit Molybdatlösung, 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 die Probe mit Molybdatlösung vollkommen wasserhell bleibt und höchstens am Meniskus eine kaum sichtbare Gelbfärbung zeigt. Man filtriert nun die Gesamtmenge siedend heiss an der Saugpumpe ab, wobei man sich zweckmässig eines nicht zu kleinen Büchnerschen Trichters mit Doppelfilter bedient und die ersten Anteile des Filtrats zurückgiesst, falls diese opalisierend durchlaufen. Nachdem man mit heissem Wasser nachgewaschen hat, versetzt man das Filtrat mit etwas verdünnter Salzsäure, behandelt mit Schwefelwasserstoff und filtriert das Zinnsulfid ab, worauf man die Prüfungen nach dem normalen Analysengang vornehmen kann. Ist der Zinnphosphatniederschlag grünlich gefärbt, so prüft man ihn mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd auf Chrom.

Die Operationen lassen sich dadurch vereinfachen, dass man das Ausfällen der geringen Menge Zinn mit Schwefelwasserstoff unterlässt und das Filtrat vom Zinnphosphat sogleich mit Salmiak, Ammoniak und nicht zu wenig überschüssigem Schwefelammonium versetzt, wobei das Zinn als Sulfostannat in Lösung bleibt. In diesem Fall muss nur der Schwefelammoniumniederschlag gut ausgewaschen werden. Vor der Fällung der alkalischen Erden wird das überschüssige Schwefelammonium mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das sich abscheidende Zinnsulfid mit dem beigemengten Schwefel abfiltriert.

Die Verfasser lassen noch unentschieden, ob die Methode auch für die quantitative Analyse verwendbar ist.

Über die Bestimmung des Aluminiums als Oxyd hat William Blum¹⁾ Versuche ausgeführt, aus welchen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen lassen: Aus Beobachtungen, welche mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode und mit geeigneten Indikatoren gemacht wurden, ergab sich, dass die Fällung des Aluminiumhydroxyds durch Ammoniak vollständig ist, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen (H^+) zwischen $10^{-6.5}$ und $10^{-7.5}$ ist, Punkte, welche sich annähernd durch den Farbumschlag von Methylrot und von Rosolsäure bestimmen lassen. Die Gegenwart von Ammoniumchlorid ist vorteilhaft, weil sie die Alkalinität herabsetzt und die Abscheidung des Niederschlags begünstigt. Zum Auswaschen des Niederschlags sind Lösungen von Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid gleich geeignet. Die angegebenen Fällungsbedingungen

¹⁾ Scientific Papers of the Bureau of Standards, Nr. 286, S. 515 (1916); vom Verfasser eingesandt.