Methode zur Abscheidung der Phosphorsäure bei der qualitativen Analyse.

Von D. BALAREW.¹⁾

Zur Abscheidung der Phosphorsäure aus der dritten Gruppe der Kationen, kann die geringe Löslichkeit des Bleiphosphats in verdünnter Salpetersäure, bzw. Essigsäure, verwendet werden.

Methode zur Abscheidung.

Nachdem man aus der salzsauren Lösung der Fällung der Schwefelammoniumgruppe (die also schon frei von Co und Ni ist) den Schwefelwasserstoff entfernt hat, tropft man so lange verdünnte NH_3 dazu (Bemerkung 1), bis ein beständiger Niederschlag entstanden ist. (Einen kleinen Teil der Lösung behält man zurück.) Man löst den Niederschlag in möglichst wenig HCl , und fügt PbNO_3 -Lösung in großem Überschuß dazu (Bemerkung 2). Weiter gibt man einige Tropfen Methylorange und unter ständigem Umrühren Natriumacetatlösung dazu, bis die rote Färbung der Lösung zu verschwinden beginnt. Nach ungefähr 5 Minuten anhaltenden Umrührens filtriert man den entstandenen Niederschlag von PbCl_2 und $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ab (Bemerkung 3). Obgleich nun FePO_4 , AlPO_4 und CrPO_4 in Essigsäure unlöslich sind, fällt bei dem großen Überschuß an Pb-Kationen die Phosphorsäure zum größten Teil als Bleiphosphat aus und im Filtrate bleiben immer noch kleine Mengen von Fe^{+++} , Cr^{+++} und Al^{+++} zurück, die zum sicheren Nachweis genügen. Das Filtrat wird mit Ammonium-Molybdatlösung auf Phosphorsäure geprüft. Falls die Säure noch nicht vollständig abgeschieden ist, fügt man noch einige Tropfen Acetatlösung hinzu.

Aus dem Filtrate entfernt man nun zuerst das überschüssige Blei mit HCl (Bemerkung 4) und trennt dann die dritte und vierte Gruppe durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bzw. NH_4Cl und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Der Niederschlag von Gruppe III wird immer durch PbS schwarz gefärbt sein, aber dieses

¹⁾ Bei der Ausführung dieser Arbeit waren mir die Herren G. KANDILAROW und N. PENTSCHEW behilflich. Ich spreche ihnen hiermit meinen Dank aus.

Sulfid bleibt beim Auflösen der Hydrate und Sulfide der dritten Gruppe in verdünnte H_2SO_4 als unlöslich zurück (Bemerkung 5).

Auf diese Weise erhalten wir Filtrate der dritten und vierten Gruppe, die frei von Phosphorsäure und Blei sind (Bemerkung 6).

Analytische Belege.

Es wurde nach der oben angegebenen Methode zuerst eine Mischung, die ca. 0,01 g Al, Cr, Zn, Fe, Mn, Ba, Sr, Ca, Mg und verschiedene Mengen H_3PO_4 (0,5—5 g) enthielt, analysiert. Alle Kationen wurden einwandfrei nachgewiesen.

Außerdem wurde zu den Lösungen der einzelnen Salze der anderen Metalle der dritten Gruppe Phosphorsäure hinzugefügt, und dann die letztere nach der oben angegebenen Bleimethode abgeschieden. Es zeigte sich, daß Titan, Uran und Zirkonium mit dem Bleiphosphat zusammen ausfallen. Nachdem man aber den Niederschlag mit H_2SO_4 ausgezogen hat, kann man leicht die genannten Elemente in dem Filtrat nachweisen.

Vorzüge der von mir angegebenen Bleimethode.

Die oben angegebene Bleimethode zur Abscheidung der Phosphorsäure aus der dritten analytischen Gruppe der Kationen, hat vor den bis jetzt gebräuchlichen Eisen-, Zinn- und Phosphatmethoden folgende Vorzüge:

Die Phosphorsäure wird schon beim ersten Male entfernt, während bei der Eisen- und Zinnmethode die vollkommene Entfernung erst nach der zweiten und dritten Bearbeitung erreicht ist.

Die Darstellung besonderer Präparate, z. B. Zinnsäure, ist hier nicht nötig.

Alle häufiger vorkommenden Kationen der dritten Gruppe bleiben im Filtrat, während bei der Eisenmethode Al und Cr mit dem basischen Eisenacetat zusammen ausfallen.

Das Aufschließen des BaSO_4 und SrSO_4 ist ein großer Nachteil der Phosphatmethode.

Die Bleimethode führt schneller zum Ziel als die Zinnmethode, weil bei diesen Operationen zur Entfernung des Chlors und zur Beseitigung des Pb und Cu und von Spuren der Zinnsäure nötig sind.

Bemerkungen.

1. Man benutzt zum Neutralisieren nicht NaOH , da die Alkalisalze die Kalzinierung des Rückstandes der vierten Gruppe erschweren, die zur Entfernung der Ammoniumsalze notwendig ist.

2. Der Überschuß an Bleinitratlösung muß 5—10mal so groß sein, als die nach dem Fällen der Cl-Anionen als PbCl_2 zum Fällen der Phosphorsäure noch erforderliche Menge. Beim Arbeiten mit weniger Bleinitratlösung fällt das Chrom mit dem Bleiphosphat zusammen aus. Deshalb sucht man das Chrom, falls es in dem Filtrat der dritten Gruppe nicht nachgewiesen werden kann, in dem zurückbehaltenen kleineren Teil der Lösung; die Phosphorsäure stört diesen Nachweis nicht.

3. Oft läuft das Filtrat trübe durch das Filter. Es handelt sich aber dann nicht um Bleiphosphat, weil dieses stets kristallinisch ausfällt, vielmehr wird die Trübung durch basische Karbonate und Acetate hervorgerufen. Man kann das Filtrat also ungeachtet der Trübung auf Phosphorsäure prüfen.

4. Nicht mit KCl oder NaCl, siehe Bemerkung 1.

5. Beim Arbeiten mit HCl geht ein Teil des Bleis in Lösung und färbt das ZnS schwarz.

6. Falls die Menge der Ammoniumsalze im Filtrate der vierten Gruppe sehr groß ist gegenüber dem vorhandenen Ba, Sr und Ca, so muß das Filtrat eingedampft und kalzinieren werden. Die saure Lösung des kalzinierten Rückstandes gibt mit NH_3 eine amorphe großflockige Fällung, die in Essigsäure löslich ist. Diese Fällung ist kein $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sondern besteht wahrscheinlich aus Salzen der Erdalkalien mit Säuren, die durch Oxydation von Essigsäure infolge der Anwesenheit von Nitraten entstanden sind. Da diese Oxydation nur beim Kalzinieren des Rückstandes stattfindet, so darf bei der zweiten Fällung der schon phosphorsäurefreien Lösung nur ein geringer Überschuß von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zugesetzt werden, um das Kalzinieren des Rückstandes zu vermeiden.

Die in Frage kommende amorphe Fällung hindert jedoch nicht den Nachweis des Ba und Sr, da dabei die Lösung sauer ist. Erst beim Fällen des Calciums und Magnesiums tritt neben kristallinischem CaC_2O_4 und MgNH_4PO_4 aq. auch ein amorpher Niederschlag auf, dessen Bildung jedoch vermieden werden kann, wenn man auf folgende Weise verfährt: Man dampft den Rückstand der vierten Gruppe nicht zur Trockne ein, sondern fällt zuerst das Barium als BaCrO_4 und kocht das Filtrat in einer Porzellanschale mit kleinen Mengen von Na_2CO_3 bis der NH_3 -Geruch verschwindet. Die gefällten Karbonate untersucht man auf Sr, Ca und Mg. Falls hierbei das Magnesium nicht nachgewiesen wird, sucht man es im Filtrat nach Fällen mit Na_2CO_3 .

Softa, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1921.