

Analysengang bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Von

Heinrich Remy.

Die Entfernung der Phosphorsäure aus der Analysensubstanz durch Zinn und Salzsäure oder nach der Ferriphosphatmethode bedeutet unstreitig eine der störendsten Komplikationen des Kationentrennungsganges. Nicht nur, dass die genannten Arbeitsverfahren wegen der schlechten Filtrierbarkeit der Niederschläge unangenehm und zeitraubend sind, sondern sie geben auch wegen deren Neigung, Teile der gelösten Salze zu adsorbieren oder sonstwie mitzureißen, nicht immer befriedigende Resultate.

Wie E. H. Riesenfeld¹⁾ vor einigen Jahren mitgeteilt hat, lässt sich die Entfernung der Phosphorsäure vermeiden, für den Fall dass diese nicht in erheblicher Menge neben grösseren Mengen Aluminium, Chrom oder Eisen in der Analysensubstanz vorliegt. Sie gelangt dann beim Ausfällen dieser Metalle durch Ammoniak und unmittelbar darauf zugesetzte Essigsäure in den Niederschlag, dessen weitere Verarbeitung sie nicht hindert. Ist aber mehr Phosphorsäure zugegen, als den genannten dreiwertigen Stoffen entspricht, so muss zur Prüfung auf Erdalkalien jene entweder nach der Ferriphosphatmethode entfernt oder die Lösung nach einem besonderen, von Riesenfeld angegebenen Verfahren weiter verarbeitet werden.

Der Nachteil, der dieser Methode anhaftet, dass die Arbeitsweise von dem relativen Gehalt der Analysensubstanz an Phosphorsäure abhängig ist, lässt sich, wie ich gefunden habe, leicht dadurch beseitigen, dass man zur Erzielung definierterer Verhältnisse nach Bedarf noch PO_4 -Ionen zusetzt. Die Verfolgung dieses Gedankens führte mich zur Ausarbeitung eines Trennungsganges bei Gegenwart von Phosphorsäure, der aus der Not eine Tugend macht, indem er nämlich die PO_4 -Ionen, statt sie als Störenfriede zu entfernen, als Gruppenreagens verwendet. Die praktische Erprobung hat gezeigt, dass dies nicht nur ohne Nachteile ausführbar ist, sondern dass die hierauf beruhende Methode sogar gegenüber dem gewöhnlichen, bei

¹⁾ Anorganisch-chemisches Praktikum, S. 231, 3. Aufl. (Leipzig 1913).

Abwesenheit von Phosphorsäure benutzten Trennungsgang an Einfachheit, Sicherheit und Schnelligkeit des Arbeitens nicht zurücksteht.

Das Verfahren, das ich im Nachstehenden beschreiben will, wurde von mir bereits Ende 1913 im Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br. ausgearbeitet. Da inzwischen zahlreiche Analysen danach von den Praktikanten des genannten Instituts¹⁾ sowohl wie seit Herbst 1918²⁾ auch im Allg. Chem. Laboratorium der Universität Göttingen mit bestem Erfolge ausgeführt worden sind, glaube ich wohl in einem gewissen Umfange von einer praktischen Bewährung des Verfahrens reden zu können und mit der Veröffentlichung desselben nicht länger zurückhalten zu sollen.

Prinzip der Methode.

Die Methode beruht darauf, dass Mangan, Eisen, Aluminium, Chrom und die Erdalkalien mit Einschluss des Magnesiums durch PO_4 -Ionen aus ammoniakalischer Lösung als Phosphate, bzw. Ammoniumphosphate gefällt werden, während Zink, Nickel und Kobalt infolge von Komplexsalzbildung aus stark ammoniakalischer Lösung nicht ausfallen. Diese letzteren sind aber durch Schwefelammonium fällbar. Man erhält daher im Analysengang statt der Schwefelammoniumgruppe mit sieben Metallen³⁾ eine Phosphatgruppe mit acht Metallen und statt des Karbonatniederschlags mit drei Stoffen einen Sulfidniederschlag mit gleichfalls drei Stoffen. Das Filtrat des Sulfidniederschlags enthält nur noch die Alkalien. Der Umfang der analytischen Gruppen bleibt also nahezu unverändert, während hingegen ihre Bestandteile sich anders und zwar in mancher Hinsicht für die Trennung günstiger gruppieren.

Falls die Analysesubstanz Chromate oder Permanganate enthält und im Analysengang Schwefelwasserstoff nicht eingeleitet zu werden brauchte, gehen diese nicht in den Phosphatniederschlag über, sondern fallen nachher mit Schwefelammonium aus. Der Umstand, dass ein Stoff, je nachdem er als Kation oder als Säurebildner vorliegt, in eine verschiedene analytische Gruppe eingeht, ist ein instruktives Beispiel für die Bedeutung, die der Art des Ions für seine Reaktionen zukommt.

¹⁾ Wie Herr Prof. Riesenfeld mir freundlicherweise mitteilt, ist in Freiburg seither ständig nach meiner Methode gearbeitet worden.

²⁾ Seit meiner Rückkehr aus dem Heeresdienst.

³⁾ Von seltenen Stoffen wird vorläufig abgesehen.

Arbeitsverfahren.

Wenn im Analysengang Schwefelwasserstoff eingeleitet worden ist, wird das Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe zunächst zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht¹⁾ und der gebildete Schwefel abfiltriert.

Das Filtrat, bzw. wenn kein Schwefelwasserstoff eingeleitet zu werden brauchte, die Lösung der Analysensubstanz, wird nun zunächst mit Ferricyankalium auf zweiwertiges Eisen geprüft. Ist dieses vorhanden, so oxydiert man es durch Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure und Kochen. Alsdaun fügt man zu der Lösung festes Ammoniumkarbonat, solange noch kein bleibender Niederschlag entsteht, und giesst sie darauf unter lebhaftem Rühren in ein gleiches Volumen mäßig erwärmten konz. Ammoniaks. Man gibt so viel Ammoniumphosphatlösung zu, dass im Filtrat noch Phosphorsäure nachweisbar ist. Hierdurch werden Aluminium, Chrom, Eisen, Kalzium, Strontium und Baryum als Phosphate, Mangan und Magnesium als Ammoniumphosphate gefällt (N_A). Das Filtrat enthält Zink, Nickel und Kobalt (s. Bemerkung 1) als Ammoniakkomplexsalze, ferner die Alkalimetalle und, falls Chromate oder Permanganate in der Analysensubstanz enthalten waren und Schwefelwasserstoff nicht eingeleitet zu werden brauchte, auch diese letzteren beiden Stoffe als Anionen (Lsg. 1).

Verarbeitung des Phosphatniederschlags.

(Vergl. Schema I).

Der Phosphatniederschlag N_A wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und nicht zu konzentrierte Kaliumsulfatlösung zugegeben. Hierdurch werden die Erdalkalien als Sulfate, bzw. Alkali-Erdalkali-Doppelsulfate ausgefällt. Bei Anwesenheit von wenig Kalzium entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Auch bleiben geringe Mengen von Kalzium in Lösung.

Die Erdkalisulfate werden durch Schmelzen mit Soda-Pottasche aufgeschlossen und können nach den üblichen Methoden getrennt oder spektralanalytisch untersucht werden.

Zu dem Filtrat der Erdkalisulfate gibt man unter gleichzeitigem Erhitzen bis zum Sieden festes Natriumazetat und etwas Chlor-

¹⁾ War die Lösung vorher sehr stark verdünnt worden, so empfiehlt es sich, gleichzeitig etwas einzudampfen.

Schema I.

Verarbeitung des Phosphatniederschlags.

+ HCl	CrPO ₄	AlPO ₄	Mn(NH ₄)PO ₄	FePO ₄	Mg(NH ₄)PO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Sr ₃ (PO ₄) ₂	Ba ₃ (PO ₄) ₂
+ K SO ₄	Cr'''	Al'''	Mn''	Fe'''	Mg''	Ca''	Sr'''	Ba''
+ NaC ₂ H ₃ O ₂	Cr'''	Al'''	Mn''	Fe'''	Mg''	Ca''	CaSO ₄	BaSO ₄
+ NH ₄ Cl	CrPO ₄	AlPO ₄	Mn(NH ₄)PO ₄	FePO ₄	Mg''	Ca''	SrSO ₄	BaSO ₄
+ HCl	Cr'''	Al'''	Mn''	Fe'''	Mg''	CaC ₂ O ₄	+ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	
+ NaOH	CrO'' ₄	AlO ₂ '	MnO(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Mg(NH ₄)PO ₄	+ NH ₃		
+ H ₂ O ₂	CrO'' ₄	AlO ₂ '	MnO(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Mg(NH ₄)PO ₄			
+ NH ₄ Cl	CrO'' ₄	AlPO ₄						

ammonium (vergl. Bemerkung 2). Es fallen Eisen, Chrom und Aluminium als Phosphate, Mangan als Manganammoniumphosphat aus (N_B). Das schwach essigsäure Filtrat wird mit Ammoniumoxalat versetzt. Hierdurch wird etwa noch vorhandenes Kalzium als Oxalat ausgefällt. Dasselbe wird abfiltriert und im Filtrat durch Zusatz von Ammoniak auf Magnesium geprüft. Ein kristallinischer Niederschlag¹⁾ zeigt Magnesium an.

Der Niederschlag der durch Natriumazetat ausgefallten Phosphate (N_{II}) wird in Salzsäure gelöst, die Lösung erhitzt und mit so viel gepulvertem Natriumkarbonat versetzt, dass der beim Eintragen dieses Salzes entstehende Niederschlag sich gerade noch beim Umrühren auflöst. Die Lösung wird nunmehr unter Erwärmen in eine Mischung von 20%iger Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd, die man vorher in einer Porzellanschale bereitet hat, eingegossen. Hierdurch fällt Ferrihydroxyd und Mangansuperoxydhydrat aus, während Chrom und Aluminium als Chromat und Aluminat in Lösung bleiben.

Im abfiltrierten Niederschlag kann Eisen durch Ferrocyankalium, Mangan durch die Oxydationsschmelze nachgewiesen werden. Aus der Lösung wird das Aluminium durch Zusatz von festem Chlorammonium und Kochen gefällt. Das Chrom, dessen Anwesenheit schon an der Gelbfärbung der Lösung zu erkennen ist, kann durch die Überchromsäurereaktion identifiziert werden.

Schema II.

Verarbeitung des Sulfidniederschlags.

+ 2 n HCl	Mn S	Cr (OH) ₃	Zn S	Co S	Ni S
+ 20%ige Na OH	Mn ^{..}	Cr ^{...}	Zn ^{..}	Co S	Ni S
+ H ₂ SO ₄	Mn (OH) ₂	Cr (OH) ₃	Zn O'' ₂		
+ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ .	Mn ^{..}	Cr ^{...}			
	Mn O (OH) ₂	Cr ^{...}			

Das Filtrat (Lsg. 1) des Phosphatniederschlags, welches Zink, Nickel, Kobalt, Chromat, Permanganat und Alkalien ent-

¹⁾ Da bekanntlich Magnesiumammoniumphosphat leicht übersättigte Lösungen bildet, empfiehlt es sich, die Abscheidung durch Schütteln oder durch vorsichtiges Reiben mit einem Glasstab zu fördern. (Vergl. Böttger, Qualitative Analyse, 3. Aufl., S. 403 (Leipzig, 1913).

halten kann, wird in der Hitze mit Ammoniumsulfid versetzt (vergl. Bemerkung 3). Hierdurch fallen Zink, Nickel, Kobalt und Mangan als Sulfide, Chrom als Hydroxyd aus.

Der Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure behandelt. Hierbei lösen sich Zinksulfid, Chromhydroxyd und Mangansulfid auf, während die Sulfide des Nickels und Kobalts ungelöst zurückbleiben. Diese werden in bekannter Weise nachgewiesen.

Auch die Verarbeitung der salzsauren Lösung des Zinks, Chroms und Mangans kann nach einem beliebigen der für die Schwefelammoniumgruppe üblichen Verfahren erfolgen. Schnell und bequem kommt man in folgender Weise zum Ziel. Man versetzt die salzsaure Lösung mit 20%iger Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion, erhält kurze Zeit im Sieden, verdünnt mit Wasser und filtriert. Aus der Lösung fällt man das Zink nach Ansäuern mit Essigsäure als Sulfid. Das durch die Natronlauge niedergeschlagene Chrom- und Manganhydroxyd löst man durch Erwärmen mit wenig starker Schwefelsäure und scheidet nach Verdünnen mit Wasser und annähernder Neutralisation mit Ammoniak das Mangan mittels Ammoniumpersulfats ab. Das in Lösung bleibende Chrom lässt sich ohne Schwierigkeit durch die üblichen Reaktionen nachweisen.

Bei der Untersuchung auf Alkalien im Filtrat der Sulfidgruppe hat man zu berücksichtigen, dass geringe Mengen von Phosphorsäure als im Überschuss zugesetztes Fällungsreagens zugegen sind. Diese stören jedoch nicht, wenn man auf Kalium mit Überchlorsäure und auf Natrium mit saurem Kaliumpyroantimoniat prüft.

Bemerkung 1. Es ist notwendig, dass man die Lösung der Analysensubstanz in das Ammoniak giesst, nicht umgekehrt. In letzterem Falle kann nämlich bei Gegenwart von Kobalt bereits in saurer Lösung Kobaltphosphat entstehen, das nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist. Findet dagegen das Kobalt von vornherein Ammoniak in reichlichem Überschusse vor, so wird es unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs in das leicht lösliche Kobaltammoniakkomplexsalz übergeführt. Sollte (bei Anwesenheit von Aluminium) gleichwohl ein Teil des Kobalts mitausgefällt werden¹⁾, so begleitet dieses im weiteren Trennungsgang das Eisen und Mangan, von denen es leicht zu trennen ist.

1) Erkennbar an der Rosafärbung des Niederschlags.

Bemerkung 2. Um sicher zu sein, dass alles Mangan ausgefallen ist, muss man eine Probe des Filtrats im Reagensglas mit viel festem Natriumazetat unter Zugabe von Chlorammonium und eventuell auch Ammoniumphosphat kochen. Fügt man das Natriumazetat im Reagensglas nach und nach zu, so lässt sich die Menge, die zur vollständigen Ausfällung des Mangans aus der Hauptlösung notwendig ist, leicht abschätzen. Um eine vollständige Ausfällung des Mangans in gut filtrierbarer Form zu erzielen, lässt man zweckmäßig den Niederschlag mit der Lösung einige Minuten in der Wärme stehen.

Bemerkung 3. Bei Gegenwart von Chromat oder Permanganat muss nach Zugabe des Ammoniumsulfids kurze Zeit gekocht werden, damit die Reduktion und die Ausfällung dieser Stoffe als Hydroxyd, bzw. Sulfid, vollständig vor sich geht.

Es ist eigentümlich, dass die Phosphatgruppe lauter Stoffe enthält, die systematisch ausserordentlich eng zusammen gehören. Denn die Reihe führt vom Magnesium in stetigem Gange über die Erdalkalien zu dem Erdmetall Aluminium, an welches sich die mit ihm eng verwandten Chromi- und Ferriionen anschliessen; diesen gliedert sich ganz naturgemäß das Mangan an, das andererseits wieder zum Magnesium überleitend den Kreis schliesst. Auch die im Sulfidniederschlag enthaltenen Stoffe lassen sich unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringen: Es sind Körper, die entweder hohe Valenzen haben (Cr, Mn) oder kräftige Nebervalenzen zu betätigen vermögen (Co, Ni, Zn). Trotz dieser vom systematischen Gesichtspunkte sehr nahen Verwandtschaft der in den beiden Gruppen jeweils zusammengefassten Stoffe erweist sich deren Zerlegung in ihre Bestandteile als ausserordentlich einfach. Nur die Trennung der Erdalkalien voneinander gestaltet sich insofern etwas umständlicher denn im gewöhnlichen Analyseingang, als die ausgefallten Sulfate zur weiteren Untersuchung aufgeschlossen werden müssen. Die darin liegende Komplikation ist aber nicht erheblich. Falls man sich mit dem spektroskopischen Nachweis begnügt, lässt sich die Überführung in die Chloride (über die Sulfide) bequem mit wenig Substanz durch Reduktion am Platindräht und Befeuchten mit Salzsäure in wenigen Minuten ausführen¹⁾.

¹⁾ Vergl. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, 7. Aufl., Bd. I, S. 78 (Leipzig, 1911).

Der vorstehend beschriebene Trennungsgang dürfte daher das Analysenverfahren bei Gegenwart von Phosphorsäure erheblich zu vereinfachen imstande sein. Nach meinen Erfahrungen gestattet er, im allgemeinen eine phosphorsäurehaltige Substanz in derselben Zeit zu analysieren, wie sie bei völliger Abwesenheit der Phosphorsäure hätte aufgewendet werden müssen.

Zusammenfassung.

Es wird ein Kationentrennungungsverfahren beschrieben, das die umständliche Entfernung der Phosphorsäure aus der Analysesubstanz vermeidet. Dasselbe beruht auf der Möglichkeit, die PO_4 -Ionen als Gruppenreagens zu verwenden. Statt der Schwefelammoniumgruppe und der Gruppen der Erdalkalien und des Magnesiums erhält man in diesem Falle eine Phosphatgruppe mit acht Stoffen (Mn, Fe, Cr, Al, Ba, Sr, Ca, Mg) und eine Sulfidgruppe mit drei, bezw. fünf Stoffen (Co, Ni, Zn, dazu event. CrO_4 und MnO_4).

Die Methode gestattet, Analysen phosphorsäurehaltiger Substanzen im allgemeinen in derselben Zeit wie diejenigen phosphorsäurefreier Substanzen durchzuführen.

Göttingen, Allgem. Chem. Universitäts-Laboratorium.

Zur Bestimmung der Rohfaser.

Von

Otto Nolte, Rostock.

Unter Rohfaser eines Stoffes versteht man bekanntlich das Produkt, welches beim Kochen des Materials erst mit Schwefelsäure, dann mit Kalilauge nach einer von W. Henneberg angegebenen Vorschrift hinterbleibt¹⁾. Der Anfang der heute gültigen Vorschrift lautet:²⁾

»3 g der lufttrockenen, fein gepulverten Substanz werden mit 200 ccm einer 1,25 % igen Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht usw.«.

Und weiter:

»Fettreiche Substanzen müssen vorher grösstenteils entfernt werden«.

In dieser Vorschrift ist eine Unklarheit, den Zerkleinerungsgrad betreffend, nämlich, was unter fein gepulvert zu verstehen, ob es unbedingt notwendig ist, alle Stoffe auf die häufig verlangte Feinheit von 1 mm zu bringen, und ob eine sehr weit gehende Zerkleinerung ohne Einfluss auf die Ausbeute an Rohfaser bleibt.

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft. 1859, S. 367.

²⁾ J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 1898, S. 226. Verlag P. Parey, Berlin.