

punktweis unterscheidende Chemie und Physik der einzelnen Organsysteme und ihrer Teilvorrichtungen, und zwar im lebenden — gesunden oder kranken — Zustand. Da kann aber naturgemäß die chemische Trennungsanalyse überhaupt nicht zum Ziele führen, weil bei der biochemischen Prüfung hier allein die sich ändernde Lebensreaktion, die Tätigkeit oder Reizbarkeit der unzerlegten Zelle die gewünschte Antwort geben kann: damit wären wir aber wieder auf die experimentell-pharmakologische Methode verwiesen. Zwar sind so nun wirklich einige biochemische Grundtatsachen entdeckt worden, wie die verschiedene Verteilung und physiologische wie pharmakologische Bedeutung der lebenswichtigen Elemente Ca, K, Na, Mg in verschiedenen Organen und Zellen; oder andererseits das Vorkommen ein und desselben eigenartigen Reaktionskörpers in Organ-Elementen sehr verschiedener Art und Bestimmung, z. B. eines auf Digitalis-Glykoside spezifisch ansprechenden Körpers in den Herz-, den Gefäß-, aber auch den Iris-Muskelzellen; oder einer dem Adrenalin angepaßten Gruppe in allen sympathischen Endapparaten, und ähnliches mehr; aber bis zum chemischen Erkennen dieser fraglichen protoplasmatischen Reaktionsgruppen und einer darauf zu gründenden Theorie der spezifischen pharmakologischen Wirkungen ist es noch unendlich weit; wir haben uns da einstweilen in enger Spirale gedreht, und sind nun kaum weiter als wie zuvor. So geht es im Grund aller Forschung, die sich an die Fragen des Lebendigen wagt, an das Leben, das wir mit unseren physikalisch-chemischen, maschinenhaften Begriffen bestenfalls doch nur im Gleichnis erfassen können. Aber die aufrichtige Bemühung um die Wahrheit verleiht ja nach Lessings prometheischem Wort noch höheren Wert als ihr Besitz; so werden wir Biologen uns die Mühe nicht verdrießen, die hoffende Freude nicht verkümmern lassen — zumal an der stützenden Hand der erfindungsreichen, unwiderstehlich vorwärtsdrängenden Chemie —, weiter geduldig zu forschen, um der Wahrheit, wenn auch ohne sie je zu erreichen, doch langsam immerhin näher und näher zu kommen.

2. F. Oberhauser: Verfahren zur Abscheidung der Phosphorsäure im qualitativen Analysengang mit Zirkonsalz.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Die Abscheidung der Phosphorsäure zählt zu den schwierigsten Teilen im systematischen Gang der qualitativen Analyse und ist daher häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die Ausführung der Ferrichlorid-, Blei- und Zinn-Methoden ist ziemlich mühsam; es liegt dies teils an der schlechten Filtrierbarkeit und leichten Zersetzlichkeit der Niederschläge, teils an der Unsicherheit des Nachweises einiger Metalle, teils auch an der langwierigen Beseitigung von Verunreinigungen, die in die Analyse gelangen. Auch das von A. Kersch an ausgearbeitete Verfahren¹⁾, das sich auf die Schwerlöslichkeit des Wismutphosphates in verd. Salpetersäure gründet, kann infolge des störenden Einflusses mancher Anionen und Kationen, z. B. der Halogene und des Sulfat-Ions, sowie des Ferri-Ions, nicht als besonders empfehlenswert bezeichnet werden.

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. **65**, 346 [1925].

Im Folgenden soll nun eine Phosphorsäure-Trennung angegeben werden, die auf der Unlöslichkeit des Zirkonphosphats in Essigsäure beruht und manche Vorteile gegenüber den bisher üblichen Methoden bietet. Kürzlich wurde ich auf eine Arbeit von L. J. Curtman, C. Margulies und W. Plechner aufmerksam²⁾, die eine Phosphat-Trennung mit überschüssiger Zirkonsalz-Lösung bei Anwesenheit von Asbest in salzsaurer Lösung durchzuführen suchen.

Phosphorsäure-Abscheidung in salzsaurer Lösung.

Eigene Arbeiten auf diesem Gebiete zeigten, daß vor allem die Phosphorsäure nicht quantitativ ausgefällt wird, der Niederschlag wegen seiner schleimigen Beschaffenheit sehr schlecht filtrierbar und auf dem Filter kaum auszuwaschen ist; außerdem entgehen kleine Mengen der Gruppen der Erdalkalien und des Magnesiums überhaupt dem Nachweis. Der Zusatz von 0.2 g feinem Asbest, der nach Angaben der Verfasser die Abscheidung des kolloidalen Zirkonphosphats erleichtern soll, erschwert jedoch das Filtrieren des Niederschlages bedeutend.

Es soll nachstehend über einige Versuche berichtet werden, die beweisen, daß Zirkonphosphat, Zirkonhydroxyd und Salzsäure verschiedener Konzentration beim Kochen in der Weise aufeinander einwirken, daß Zirkonphosphat unter Bildung eines komplexen Salzes gelöst wird. Curtman und Mitarbeiter geben an, daß in der Hitze gefälltes Zirkonhydroxyd auch bei längerem Kochen in verd. Säuren unlöslich ist, und daß ein Überschuß von Zirkonsalz, das im weiteren Gang der Analyse als Zirkonhydroxyd niedergeschlagen wird, nicht stört. Es wurde daher zunächst die Einwirkung von verd. Salzsäure auf in der Hitze gefälltes Zirkonhydroxyd studiert. Der aus Zirkonsalz durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniak erhaltene, längere Zeit gekochte und leicht filtrierbare Niederschlag wurde jeweils mit 100 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration versetzt, 2 Min. gekocht, filtriert und im Filtrat das gelöste Zirkonsalz als Zirkondioxyd bestimmt. Das ungelöste Hydroxyd war in allen Fällen gallertig und sehr schwer filtrierbar geworden. In Tabelle I sind die Versuchs-Ergebnisse zusammengefaßt:

Tabelle I.

| Normalität der Salzsäure | ZrO ₂ gelöst | Normalität der Salzsäure | ZrO ₂ gelöst |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0.04-n. | — | 0.44-n. | 0.0626 g |
| 0.09-n. | 0.0035 g | 0.52-n. | 0.1162 g |
| 0.15-n. | 0.0064 g | 0.60-n. | 0.2190 g |
| 0.20-n. | 0.0090 g | 0.77-n. | 0.3826 g |
| 0.28-n. | 0.0253 g | 1.0 -n. | 0.5078 g |
| 0.36-n. | 0.0446 g | | |

Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus voneinander nur wenig abweichenden Versuchs-Ergebnissen.

Die Löslichkeit des Zirkonhydroxyds ist mithin schon bei sehr geringer Salzsäure-Konzentration ganz bedeutend.

²⁾ Ztschr. analyt. Chem. **68**, 299 [1926]; Chem. News **129**, 299, 316 [1924].

Zirkonphosphat wurde ebenfalls mit Salzsäure verschiedener Konzentration gekocht; es konnten aber selbst nach längerer Einwirkung von konz. Salzsäure in der Hitze nur Spuren, ca. 2 mg, Zirkonium im Filtrat nachgewiesen werden.

Bildung des komplexen Zirkonphosphats: Im Zusammenhang mit den vorstehenden Studien war es von Wichtigkeit, zugleich den Einfluß des Zirkonhydroxyds und der Salzsäure auf die Löslichkeit des Zirkonphosphats in der Hitze genau zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurden jedesmal verschiedene Mengen Hydroxyd und Phosphat mit einem ganz bestimmten Volumen Salzsäure verschiedener Konzentration 2 Min. gekocht. Das Filtrieren und Auswaschen nahm wegen der gallertigen Beschaffenheit des Niederschlages immer einige Stunden in Anspruch. Eine Menge von 0.1162 g ZrO_2 als $Zr(OH)_4$ löst bei einer Salzsäure-Konzentration von ca. 2% nach 2 Min. langem Kochen:

Tabelle II.

| | |
|-------------------|-------------------|
| 0.0098 g P_2O_5 | 0.0069 g P_2O_5 |
| 0.0110 g „ | 0.0088 g „ |
| 0.0084 g „ | 0.0096 g „ |
| 0.0136 g „ | „ |

Die Zahlen ergeben also ein Minimum von ca. 7 mg gelöstem P_2O_5 , das bei Zunahme der Salzsäure-Konzentration erheblich ansteigt.

Der bisher übliche Nachweis der Phosphorsäure im Filtrat mit Ammoniummolybdat nach dem bekannten Verfahren von Woy³⁾ fiel negativ aus. Selbst wenn beträchtliche Mengen Zirkonphosphat gelöst waren, wurden auch nach Entfernung der Salzsäure nur eine intensive Gelbfärbung oder Spuren eines gelben Niederschlages gefunden. Erst nach mehrmaligem Eindampfen mit viel konz. Salpetersäure fiel der Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat quantitativ aus. Nach öfterem Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure, Ammoniumnitrat und Ammoniummolybdat erhält man ihn völlig rein.

Offenbar liegt hier ein komplexes Salz von Zirkonphosphat vor, dessen genauere Untersuchung mich noch beschäftigt. Gebildet wird diese komplexe Verbindung, die wasser-löslich ist und auch im festen Zustande erhalten werden kann, durch rasches Zugeben von überschüssiger Zirkonsalz-Lösung zu einer sauren Phosphat-Lösung oder durch Erhitzen von Zirkonphosphat mit Zirkonhydroxyd und Salzsäure; in beiden Fällen kann das gesamte Zirkonphosphat in den Komplex eingeführt werden, so daß dann eine fast klare Lösung resultiert; eine etwa auftretende geringe Trübung rührt von kolloidalem komplexem Zirkonphosphat her. Eigenartig ist, daß hier die Phosphorsäure nach der gewöhnlichen Methode von Woy nicht nachzuweisen ist; meines Wissens ist dies das einzige, bis jetzt bekannte anorganische Phosphat, das diese Eigenschaft besitzt.

Bemerkenswert ist ferner, daß Zirkonhydroxyd sowohl wie Zirkonphosphat in salzsaurer Lösung größere Mengen Eisen-, Chrom- und Aluminiumhydroxyd zurückhalten können. Versuche zeigten, daß bis zu einer Salzsäure-Normalität von etwa 0.3-n., d. i. ca. 1-proz. HCl, die genannten Hydroxyde total adsorbiert sein können. Erst beim Kochen mit 0.7-n. Salzsäure wurden sie vollständig aufgelöst; gleichzeitig gehen aber dabei, wie aus den auf-

³⁾ Chem.-Ztg. 21, 442, 469 [1897].

geführten Tabellen I und II ersichtlich ist, bedeutende Mengen des Zirkonhydroxyds und des Zirkonphosphats in Lösung, welche dann im weiteren Gang der Analyse beim Ausfällen durch ihre große adsorbierende Wirkung den Nachweis kleinerer Mengen der Erdalkalien und des Magnesiums stören.

Phosphorsäure-Abscheidung in essigsaurer Lösung.

Dagegen ergaben schon frühere Versuche, daß sich diese Übelstände in essigsaurer Lösung vermeiden lassen, und die Phosphorsäure-Abscheidung sich so recht bequem und schnell durchführen läßt. Am zweckmäßigsten ist folgende Arbeitsweise:

Das bei Anwendung von ca. 1 g Substanz erhaltene Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag wird durch Erhitzen von H_2S befreit und die Prüfung auf Phosphorsäure mit dem gewöhnlichen Molybdän-Reagens vorgenommen. Bei Anwesenheit derselben wird nach der üblichen Trennung von Kobalt und Nickel die oxydierte Lösung, welche $Fe(III)$, Al , Cr , Mn , Zn , Ba , Ca , Sr , Mg , Na , K , eventuell auch Ti , enthält, mit etwas Ammoniumchlorid und ca. 10 ccm einer gesättigten Zirkonnitrat- oder -oxychlorid-Lösung versetzt und erwärmt. Bei beginnender Siedehitze fügt man Ammoniak hinzu bis zur alkalischen Reaktion, hält die Flüssigkeit noch ca. 3 Min. im lebhaften Sieden, wobei öfters mit dem Glasstab umgerührt werden muß, und säuert dann mit Essigsäure deutlich an. Zu beachten ist, daß die Gesamtlösung nicht über 8% Essigsäure enthalten darf; es genügt, wenn weit weniger Essigsäure vorhanden ist. Nun erhitzt man wiederum zum Sieden und filtriert.

Im Rückstand befindet sich das gesamte Phosphat als basisches Zirkonphosphat, das überschüssige Zirkonsalz als $Zr(OH)_4$, ebenso der größte Teil von Eisen-, Aluminium- und Chromhydroxyd; im Filtrat, Zink, Mangan, die Erdalkalien, Magnesium, die Alkalien und kleinere Mengen Eisen, Chrom und Aluminium als Acetate.

Den Rückstand übergießt man mit verd. Salzsäure, erwärmt, bis der Niederschlag gelöst ist, macht die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch, setzt etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzu und kocht. $Fe(OH)_3$ und $Zr(OH)_4$ fallen aus. Das Eisen ist nach der Berliner-Blau-Reaktion zu identifizieren; Zirkonerde stört dabei nicht. Im Filtrat, welches Aluminat, Chromat und etwas Zirkonat enthält, fällt man durch Zusatz von genügend Ammoniumchlorid $Al(OH)_3$ und eventuell $Zr(OH)_4$ aus. Einen Teil des Niederschlages löst man in Salzsäure und identifiziert Aluminium mikroskopisch als Kalium- oder Caesium-alaun. Auch hier beeinträchtigt Zirkon den Nachweis des Aluminiums nicht. Will man trotzdem die beiden voneinander trennen, dann gibt man zur salzsauren Lösung irgendein Alkali-phosphat oder -jodat hinzu und weist nun im Filtrat Aluminium nach. Mit Ammoniak fällt $AlPO_4$ bzw. $Al(OH)_3$ aus. Das Chromat erkennt man an den sonst üblichen Reaktionen. Das eingeeengte Filtrat behandelt man mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Schwefelammonium und verfährt dann nach dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse.

Unter diesen Bedingungen gehen keine Spuren Zirkonhydroxyd oder Zirkonphosphat in das Filtrat. Lösungsversuche mit frisch gefälltem Zirkonhydroxyd in Essigsäure zeigten, daß erst ca. 10-proz. Essigsäure nach 3 Min. langem Kochen wägbare Mengen Zirkonhydroxyd in Lösung bringt. Bis zu einem Gehalt von 8% Essigsäure im Gesamtvolumen werden

keine Spuren aufgelösten Zirkonhydroxyds gefunden. Zirkonphosphat selbst ist in Essigsäure jeder Konzentration vollkommen unlöslich.

Fällungsreagens: Die zur Ausfällung der Phosphorsäure benötigte Zirkonsalz-Lösung stellt man sich in der Weise her, daß man ca. 20 g Zirkonnitrat oder -oxychlorid in 160 ccm heißem Wasser löst; 1 ccm dieser Lösung enthält ca. 50 mg Zr und scheidet ca. 70 mg PO_4 ab, die angewandten 10 ccm Zirkonsalz-Lösung fällen also über 0.7 g PO_4 . Bei Anwesenheit von wenig Phosphorsäure kann natürlich entsprechend weniger Zirkon-Lösung verwendet werden.

Weiter war nun wichtig, das Verhalten der einzelnen in Frage kommenden Metalle der Schwefelammonium- und Ammoniumcarbonat-Gruppe, sowie des Magnesiums und der Alkalien bei der Phosphorsäure-Abscheidung zu untersuchen. Zur Prüfung der angegebenen Methode und um gleichzeitig ein etwaiges Mitreißen der Metallverbindungen durch den Niederschlag festzustellen, führte ich eine Anzahl Analysen durch, von denen ein Teil in nachstehender Tabelle III aufgeführt ist.

Tabelle III.

| Fe | Al | Cr | Zn | Mn | Ba | Ca | Sr | Mg | K | PO_4 |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|---------------|
| 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 |
| 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 600 |
| — | — | — | — | — | — | 2 | — | 2 | — | 500 |
| — | 3 | — | — | — | — | — | — | — | — | 600 |
| — | — | — | 3 | — | — | — | — | — | 5 | 600 |
| 100 | — | — | — | — | — | — | — | 100 | 100 | 400 |
| — | — | 50 | — | 50 | 50 | — | — | 50 | 50 | 400 |
| 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 600 |
| — | 80 | — | 80 | 80 | — | 2 | — | 2 | 5 | 400 |
| 80 | — | 80 | — | 80 | — | — | 80 | 80 | — | 2 |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 600 |

Die Zahlen bedeuten die Menge des betreffenden Metalls in mg. Zunächst setzte ich nur so viel einer geeigneten Verbindung des zu findenden Metalls zu, als bei Abwesenheit von Phosphorsäure gerade noch deutlich festgestellt werden konnte, was etwa 1—3 mg der betreffenden Elemente entsprach. Dann verwandte ich Mischungen von zwei und mehreren Metallverbindungen in verschiedensten Mengenverhältnissen bei verschiedenem Phosphorsäure-Gehalt. Bei allen Analysen war nach einmaliger Behandlung mit Zirkonsalz-Lösung nach obiger Methode die Gesamtphosphorsäure gefällt worden. In jedem Falle konnte mit derselben Schärfe, wie im normalen Analysengang bei Abwesenheit von Phosphorsäure, das Vorhandensein der zugegebenen Metalle an der richtigen Stelle nachgewiesen werden. Die beiden letzten Zahlen sind Leerversuche, die ebenfalls zeigten, daß irgendwelche Störungen dabei nicht auftreten.

Eine Sonderstellung nehmen, wie aus der Analysen-Vorschrift ersichtlich ist, die Eisen-, Chrom- und Aluminium-Verbindungen ein. Diese werden in Form ihrer Hydroxyde zum größten Teil hartnäckig zurückgehalten. Die außerordentlich hohe Adsorption unter diesen Bedingungen ist wohl nur eine Funktion der adsorbierenden großen Oberfläche des Zirkonhydroxyds und des basischen Zirkonphosphats, und zwar ist die Adsorption um so größer, je länger in ammoniakalischer Lösung gekocht

wurde; meistens werden daher im essigsauren Filtrat mit den gewöhnlichen Nachweis-Reaktionen Eisen, Chrom und Aluminium nicht gefunden. Nach längerem Kochen in essigsaurer Lösung gehen zwar größere Mengen der genannten Hydroxyde in Lösung, der Niederschlag wird aber gallert-artig und schwer filtrierbar. Selbst kolloidale Eisenhydroxyd-Lösungen werden beim Schütteln mit etwas Zirkonhydroxyd oder Zirkonphosphat in saurer Lösung fast augenblicklich entfärbt unter Bildung eines hellbraunen Gels.

Zusammensetzung des Zirkonerde-Phosphorsäure-Niederschlages.

Interessant war nun die Frage nach der Natur des Zirkonerde-Phosphorsäure-Niederschlages. In der Literatur sind darüber sehr widersprechende Angaben zu finden. Die von W. Biltz⁴⁾, der übrigens als erster auf die Schwerlöslichkeit des Zirkonphosphats in saurer Lösung hingewiesen hat, geäußerte Vermutung, hier liege jedenfalls ein Analogon des Zinnsäure-Phosphorsäure-Niederschlages vor, also eine Adsorptionsverbindung beider Komponenten, bestätigte sich nicht. Andere Forscher wiesen auf die wahrscheinliche Bildung von basischem oder saurem Zirkonphosphat hin, ohne jedoch nähere Angaben mitzuteilen.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Niederschlages führte ich systematisch mehrere quantitative Analysen durch. Zu einer ganz bestimmten Menge einer gravimetrisch und alkalimetrisch eingestellten Phosphorsäure-Lösung wurde nach Zusatz von 5 ccm einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung entweder Ammoniak oder Wasser oder in wechselnder Menge Salzsäure gegeben, zum Sieden erhitzt und unter Umrühren tropfenweise mit einer genau gemessenen Menge einer gravimetrisch festgelegten Zirkon-Lösung versetzt. Das Endvolumen der Gesamtflüssigkeit betrug jeweils 60 ccm. Der Niederschlag von Zirkonphosphat wurde gut ausgewaschen, getrocknet und gegläht. Das Filtrat war stets klar und frei von Zirkonsalz. Das überschüssige Phosphat wurde mit Magnesia-Mischung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Da die Gesamtmenge der Phosphorsäure aus der Synthese der Lösung bekannt war, ergab die Subtraktion die Menge der in dem geglähten Zirkonphosphat enthaltenen Phosphorsäure. Außerdem wurde bei mehreren Versuchen der Phosphorsäure-Gehalt im Niederschlag mit Ammoniummolybdat direkt bestimmt. Beide Werte stimmten miteinander vollkommen überein.

Die Gesamtmenge des zugesetzten Phosphats betrug bei allen angeführten Versuchen 0.1790 g PO_4 . Die Resultate von 1–9 der Tabelle IV lassen keinen Zweifel darüber, daß der Niederschlag in hoher wie niederer Säurekonzentration eine konstante Zusammensetzung hat, und die aufgenommenen PO_4 -Mengen im Molekül nicht von dem physikalischen Zustande des Niederschlages abhängen, sondern daß tatsächlich eine gewöhnliche chemische Reaktion auftritt. Gegen die zweite Annahme der Bildung von basischem oder saurem Phosphat spricht die Tatsache, daß auf 1 g/Atom Zr immer 1.5 g/Mol. PO_4 gefunden werden, während theoretisch 1 bzw. 0.5 Mol. erforderlich wären. Der Glührückstand hat nach den Analysen-Ergebnissen mit 40.3 % Zr und 60.3 % PO_4 die Formel $2\text{ZrO}_2, 5\text{ZrP}_2\text{O}_7$ (theoretisch 40.4 % Zr und 60.6 % PO_4). Der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Niederschlag verlor beim Glühen 9 Mol. H_2O . Es fällt mithin ein Gemisch eines hydratischen Niederschlages von $\text{Zr}(\text{OH})\text{PO}_4$ und $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ im Verhältnis 4:3 aus.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 25, 2110 [1912].

Wird der Niederschlag in ammoniakalischer Lösung gefällt, dann hat er, wie aus den Versuchen 10, 11 und 12 der Tabelle IV hervorgeht, wechselnde Zusammensetzung, je nachdem kleinere oder größere Mengen $Zr(OH)_4$ eingeschlossen werden.

Tabelle IV.

| Nr. | PO ₄ im Filtrat | PO ₄ im Rückstand | Zr vorhanden | Rückstand | Säure-Normalität |
|-----|-------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------|------------------|
| 1 | 0.1387 g | 0.0403 g | 0.0270 g | 0.0675 g | 4.0-n. |
| 2 | 0.1380 g | 0.0410 g | 0.0270 g | 0.0680 g | „ |
| 3 | 0.0976 g | 0.0814 g | 0.0540 g | 0.1340 g | „ |
| 4 | 0.0968 g | 0.0822 g | 0.0540 g | 0.1338 g | „ |
| 5 | 0.0162 g | 0.1628 g | 0.1080 g | 0.2672 g | „ |
| 6 | 0.0166 g | 0.1624 g | 0.1080 g | 0.2683 g | „ |
| 7 | 0.1384 g | 0.0406 g | 0.0270 g | 0.0672 g | 0.72-n. |
| 8 | 0.0980 g | 0.0810 g | 0.0540 g | 0.1348 g | „ |
| 9 | 0.0154 g | 0.1636 g | 0.1080 g | 0.2690 g | „ |
| 10 | 0.1126 g | 0.0664 g | 0.0540 g | 0.0885 g | ammoniakalisch |
| 11 | 0.1454 g | 0.0326 g | 0.0270 g | 0.0406 g | „ |
| 12 | 0.0332 g | 0.1458 g | 0.1080 g | 0.2419 g | „ |

Eine quantitative Zirkonerde-Bestimmung läßt sich also neben anderen Metallen der Schwefelammonium- und Ammoniumcarbonat-Gruppe in stark salzsaurer Lösung durch eine überschüssige Phosphat-Lösung leicht durchführen. Was die Empfindlichkeit des Nachweises anlangt, so lassen sich auf diese Weise in der Hitze bei Anwesenheit von etwas Ammoniumchlorid bequem 0.0001 g/Atom Zirkon in 100 ccm Lösung bestimmen.

Die beschriebene Methode umgekehrt zur quantitativen Phosphorsäure-Bestimmung zu verwenden, scheidet daran, daß trotz verschiedener Vorsichtsmaßregeln das lösliche komplexe Zirkonphosphat gebildet wird und außerdem ganz erhebliche Mengen Zirkonsalz vom gefällten Zirkonphosphat adsorbiert werden. Diese Adsorptionsverbindungen von Zirkonphosphat mit Zirkonsalz sind in Säuren unlöslich. Bis zu welchem Grade der Niederschlag die Adsorptions-Eigenschaft besitzt, zeigen aufgenommene Adsorptions-Isothermen.

Über die Zusammensetzung des Niederschlages bei der Abscheidung der Phosphorsäure im qualitativen Analysengang ist also zusammenfassend zu sagen, daß sich in saurer Lösung, solange Phosphorsäure vorhanden ist, beim langsamen Zugeben von Zirkonsalz ein Gemisch von basischem und saurem Zirkonphosphat abscheidet. Dieser Niederschlag bildet dann mit einem Teil des überschüssigen Zirkonsalzes Adsorptionsverbindungen.

Die angeführte Methode gestattet auch Ungeübten die schnelle und vollkommene Abscheidung der Phosphorsäure im Analysengang ohne besondere Schwierigkeit. Dazu kommt, daß auch der Preisunterschied zwischen der Zinn-, Wismut- und Zirkonerde-Methode zu Gunsten der letzteren spricht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. W. Manhot für die wohlwollende gütige Förderung meiner Arb it, sowie für die Erlaubnis, das angegebene Verfahren im hiesigen Laboratorium auch von Assistenten und Praktikanten ausführen zu lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.