Eine genaue Titrimethode zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Arsensäure.

Von

A. Christensen,

Docent an der pharmaceutischen Lehranstalt zu Cöpenhagen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure sind zwar viele Titrimethoden vorgeschlagen worden, wenn aber keine derselben für die so häufig und so allgemein benutzte Phosphorsäurebestimmung irgend welche Anwendung gefunden hat, so ist der Grund darin zu suchen 1) dass die Methoden nicht hinlänglich genau sind, oder 2) dass sie entweder auf freie Phosphorsäure oder auf gewisse Phosphate beschränkt sind oder aber 3) in Fehlerquellen, die den Methoden an und für sich anhaften. Die alkalimetrischen Methoden mit Phenolphthalein¹⁾, wodurch secundäres Phosphat und mit Methylorange, wodurch primäres Phosphat gebildet wird, sind beide nur mit $\frac{1}{1}$ normaler Flüssigkeit auszuführen. Bei dem ersteren Verfahren entspricht 1 Cubikcentimeter Normalnatronlauge 32,6 mg H_3PO_4 , und die Grenzreaction ist dennoch gar nicht scharf. Methylorange gibt wohl einen deutlichen Farbenübergang mit $\frac{1}{1}$ normaler Flüssigkeit, aber 1 Cubikcentimeter von dieser entspricht hier der doppelten Phosphorsäuremenge (65,2 mg). — $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge gibt eine unsichere Endreaction. Wenn die letztere dieser Methoden sich demnach auf freie Phosphorsäure wohl anwenden lässt, während die erstere sich auch hier unsicher erweist, hat keine der Methoden irgend welche Bedeutung für die Bestimmung in Phosphaten, von welchen man nicht ohne grössere Nachtheile²⁾ die nöthigen Quanta

1) E. Geissler, Pharm. Centralhalle **34**, 729 (1893).

2) Emmerling, siehe R. Fresenius, quantitat. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 700.

in Arbeit nehmen kann. Die älteste Titrimethode, die Uranmethode, gibt auch kaum genaue Resultate¹⁾ und ist jedenfalls auf eisenfreie und aluminiumfreie Phosphate beschränkt. Auch die Methode mit Bleiacetat (und ähnliche) sind ungenau²⁾. Die in neuerer Zeit von A. F. Holleman³⁾ angegebene Methode, durch Titrirung mit Silbernitrat nach Volhard, lässt sich auch nur auf eisen- und aluminiumfreie Phosphate anwenden und leidet übrigens an dem Fehler, dass Silbernitrat vom Niederschlage mitgerissen werden kann, was auch aus den von Holleman mitgetheilten Zahlen⁴⁾ hervorgeht.

Nach der Methode, die ich hier vorlege, kann man die Phosphorsäure durch $\frac{1}{10}$ normale Flüssigkeit so genau titriren, dass man über einen Tropfen mehr oder weniger nie zweifelhaft ist.

Als ich freie Phosphorsäure nach der jodometrischen Titrimethode⁵⁾ zu bestimmen versuchte, und zwar so, dass die Titrirung sofort nach Zusatz des Jodkaliums und Kaliumjodats vorgenommen wurde, ergab es sich, dass die frei gemachte Jodmenge hauptsächlich der Bildung des primären und nur einer kleineren Menge des secundären Salzes entsprach. Demgemäss wurden bei einer Bestimmung mit 0,3203 g P_2O_5 , die mit Bezug auf primäres Salz 45,1 cc $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung entsprachen, 46,8 cc gebraucht. Bei einer anderen Bestimmung mit 0,2295 g P_2O_5 , 23,4 cc $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfat entsprechend, wenn nur primäres Phosphat gebildet war, wurden 15 Minuten nachdem die Jodsalze zugefügt waren, 31,8 cc gebraucht.

Wie wir schon aus diesen Zahlen ersehen, ist das Resultat im hohen Grad von der Zeit abhängig, während welcher man die Mischung stehen lässt, von dem Zeitpunkt an, da die Jodausscheidung beginnt bis die Titrirung vorgenommen wird. Dieses bestätigt sich während man die Titrirung vornimmt; die Flüssigkeit wird nämlich gleich nach der Entfärbung mit Natriumthiosulfat so stark gelb, dass es unmöglich ist, die Grenze für die Reaction anzugeben. So habe ich z. B. bei einer Titrirung gleich nach dem Zusatz von Jodkalium und Kaliumjodat 25,2 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung gebraucht, eine halbe Stunde nachher noch 2 cc, am nächsten Tage wieder 5,2 cc u. s. w.

1) A. F. Jolles; diese Zeitschrift **31**, 516 ff. (1892).

2) Diese Zeitschrift **2**, 256 und **4**, 121.

3) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas T. **12**, 1; diese Zeitschrift **33**, 185.

4) Diese Zeitschrift **33**, 186.

5) Fr. Mohr, Titirbuch, 6. Aufl., bearbeitet von A. Classen, S. 358.

Wenn die Titrirung in einer mit einem Glasstöpsel verschlossenen Flasche vorgenommen wurde, so ging es allerdings etwas besser; aber zu der erst erwähnten Bestimmung, bei der 31,8 cc gebraucht wurden, konnten am nächsten Tage doch noch 2,7 cc hinzugesetzt werden, ehe die Entfärbung eintrat. Die verschiedenen Veränderungen, die ich bei der Ausführung der Methode versuchte, wie »starke Abkühlung« oder »Titrirung in verdünntem Weingeist« oder »Bestimmung des ausgeschiedenen Jods mit Wasserstoffsuperoxyd und Messung des frei gemachten Sauerstoffs nach Baumann¹⁾ ergaben kein besseres Resultat.

Es ist also einleuchtend, dass man auf diesem Wege die Phosphorsäure nicht einmal annähernd bestimmen kann. Es war daher überraschend, dass ich bei der Anwendung von Kaliumbromat statt des Jodats genau übereinstimmende Resultate erzielte, die völlig der Bildung von primärem Phosphat entsprachen. Die Reaction geht viel langsamer vor sich als bei jodsaurem Kali, was bei verdünnten Phosphorsäurelösungen deutlich zu Tage tritt, die sogar einen Augenblick nach dem Zusatz von Jodkalium und Kaliumbromat farblos verblieben und sich dann langsam gelb oder braun färbten. Die Reaction ist jedoch auf dem Wasserbad bei 40 bis 50° im Laufe einer halben Stunde beendigt und bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls am nächsten Tage.

Die Reaction muss folgende sein:

Säuren wie Salzsäure und Schwefelsäure gegenüber reagirt die Mischung dieser Salze gerade so wie Jodkalium und Kaliumjodat. Wenn man nur die Salze im Ueberschuss nimmt, so kann man, nachdem man die Mischung einen Tag hat stehen lassen oder eine halbe Stunde erwärmt hat, die Säure jodometrisch eben so genau bestimmen wie bei der Verwendung von Jodat. Und umgekehrt kann man bekanntlich auch Bromate durch Zusatz eines Jodkalium- und Schwefelsäureüberschusses titriren. Bei der Anwendung der Methode hat sich übrigens gezeigt, dass die Titrirung mit ungefähr demselben Volumen, 100—120 cc, ausgeführt werden muss. Brauchte ich eine Verdünnung bis zu 50 cc, so waren die Resultate etwas zu hoch, wogegen bei einer Verdünnung bis zu 250 cc sich zu niedrige Zahlen ergaben.

Bei der Titrirung von 5 cc einer Phosphorsäurelösung, die nach einer Gewichtsbestimmung 0,2295 g H_3PO_4 enthielt, was der Berechnung

1) Diese Zeitschrift, 31, 447.

nach 23,4 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht, brauchte ich, wenn ich bis zu 50 cc auffüllte, 0,2 cc zu viel, wenn ich bis zu 250 cc auffüllte, 0,2 cc zu wenig, während ich bei einer Verdünnung bis zu 100 oder 120 cc genau 23,4 cc gebrauchte.

Man muss also die Natriumthiosulfatlösung auf $\frac{1}{10}$ normale Schwefelsäure mit Hilfe eines Jodkalium- und Kaliumbromat- (oder jodat) Ueberschusses stellen, indem die Lösung auf 100 cc verdünnt wird, und dann die Titirung der Phosphorsäure in einem ähnlichen Volumen vornehmen, das man leicht messen kann, wenn man an der Flasche ein Zeichen macht.¹⁾

Bei der Bestimmung muss man einen reichlichen Ueberschuss von den Salzen nehmen, was aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Eine Phosphorsäurelösung, die durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure dargestellt wurde, enthielt nach der Gewichtsbestimmung 1,85 % H_3PO_4 ; 20 cc davon, die in Arbeit genommen wurden, enthielten also 0,370 g was 37,6 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht. Die Jodmenge, welche auf diese 37,6 cc reagirt, lässt sich etwa durch 0,1 g KBrO_3 und 0,6 g KJ produciren. Nahm ich nun zunächst bis zu 20 cc von der Phosphorsäurelösung, 0,2 g KBrO_3 und 2 g KJ, was mit Bezug auf das erste Salz das Doppelte, mit Bezug auf das zweite das Dreifache des theoretisch Nöthigen ist, so bekam ich ein zu niedriges Resultat, nämlich 36,9 cc statt 37,6. Auch wenn ich $20 \times \frac{2}{3}$ cc derselben Phosphorsäurelösung nahm und eben so viel von den Salzen hinzusetzte wie vorher, so war das Resultat noch zu niedrig, indem 24,8 cc gebraucht wurden statt der theoretisch erforderlichen 25,1 cc. Wenn ich nun ferner zu 20 cc 0,25 g KBrO_3 und 3 g KJ hinzufügte, so brauchte ich 37,3 cc und endlich bei einem Zusatze von 0,5 g KBrO_3 und 2 g KJ zu 20 cc Phosphorsäurelösung 37,4 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung, wogegen ich bei einem Zusatze von 0,5 g des erstgenannten und 3 g des letztgenannten Salzes bei mehreren Versuchen jedesmal das richtige Resultat erhielt, dass nämlich 37,6 cc von der $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung gebraucht wurden.

Es muss also ein sehr bedeutender Ueberschuss von den Salzen hinzugesetzt werden, damit die Reaction völlig von Statten geht; wenn man aber nur dafür sorgt, dass man zu einer Bestimmung nicht mehr

¹⁾ Bei der jodometrischen Säuretitirung mit Kaliumjodat und Jodkalium muss dies, wie Kjeldahl (diese Zeitschrift **31**, 451) erwiesen hat, auch beachtet werden.

Phosphorsäure nimmt, als 40 cc einer $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht, und dann stets die genannten Mengen der Salze, 10 cc Kaliumbromatlösung (1 : 20) und 3 g Jodkalium, hinzusetzt, so kann man sicher sein, das richtige Resultat zu erhalten; denn kleinere Mengen Phosphorsäure ergeben genau entsprechende Zahlen, wie aus den Analysen hervorgeht, die ich später aufführen werde.

Zu diesen Bestimmungen ist die schon vorher benutzte Phosphorsäurelösung, von welcher 20 cc $0,370\text{ g H}_3\text{PO}_4 = 37,6\text{ cc } \frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung enthalten, angewandt worden. Von der Lösung machte ich dann verschiedene Verdünnungen, wovon ich jedes Mal 20 cc mit derselben Pipette abmaass. Diese 20 cc sind darauf in einer Flasche mit gut schliessendem Glasstöpsel bis zu 90 cc verdünnt worden, worauf ich jedesmal 3 g Jodkalium und 10 cc einer 5 procentigen Kaliumbromatlösung zusetzte. Dann habe ich die Mischungen bis zum nächsten Tage stehen lassen und nun die Titrirung bei allen mit derselben Bürette vorgenommen; diese wurde vor jeder Messung bis zum Nullpunkte gefüllt.

Ich bin daher der Meinung, dass während der Arbeit kein Fehler unterlaufen sein kann, und da die Resultate völlig übereinstimmen, so zeigen diese Zahlen, dass die Methode, wenn sie nach den hier gegebenen Vorschriften ausgeführt wird, so genau wie nur möglich ist. Es ergibt sich zugleich, dass die Menge Phosphorsäure, die 20—30 cc $\frac{1}{10}$ normaler Flüssigkeit entspricht, hinreichend ist, ein richtiges Resultat zu sichern, indem die Titrirung mit der Genauigkeit eines Tropfens, circa $\frac{1}{20}\text{ cc}$, vor sich geht, was bei 20 cc nur einen Fehler von 1 : 400 ergibt — 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,007 g P_2O_5 , ein Tropfen entspricht also etwa $\frac{1}{20}$ davon = 0,00035 g.

Angewandt 1,85 proc. Phosphorsäure	Verbraucht $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Berechnet $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Fehler auf je 100 cc verbrauchtes $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
cc	cc	cc	
20	37,62	37,60	+ 0,05
$20 \times \frac{2}{3}$	25,11	25,07	+ 0,15
$20 \times \frac{1}{2}$	18,86	18,80	+ 0,32
$20 \times \frac{1}{3}$	12,56	12,53	+ 0,24
$20 \times \frac{1}{4}$	9,38	9,40	— 0,21
$20 \times \frac{2}{9}$	8,34	8,36	— 0,24

Während bei diesen Bestimmungen die Mischung bis zum nächsten Tage stehen blieb und dann erst titirt wurde, sind die folgenden vier

Bestimmungen so ausgeführt, dass sie eine halbe Stunde auf dem Wasserbad bei 40—50° standen. Der gut eingeschliffene Stöpsel war fest gespannt, und nach der Abkühlung wurde die Titrirung vorgenommen.

Angewandt 1,85 procentige Phosphorsäure cc	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cc	Berechnete $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cc	Fehler auf je 100 cc verbrauchtes $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
$20 \times \frac{2}{3}$	25,05	25,07	— 0,08
$20 \times \frac{1}{2}$	18,74	18,80	— 0,32
$20 \times \frac{1}{3}$	12,52	12,53	— 0,08
$20 \times \frac{1}{4}$	9,40	9,40	0

Es würde von wesentlicher Bedeutung sein, die Methode auf die Bestimmung von Phosphorsäure in Phosphaten und namentlich im Calciumphosphat auszudehnen, und es lag nahe zu versuchen, ob die oben erwähnte von Emmerling angegebene Methode in etwas veränderter Form nicht zum Ziele führen könnte. In einer salzsauren Lösung, die primäres Calciumphosphat, Calciumchlorid und eventuell Salzsäureüberschuss enthielt, bestimmte ich durch die Methode die gesammte Säuremenge. Ich überzeugte mich, dass hierdurch kein Fehler begangen war, indem ich Phosphorsäurelösungen von bekannter Stärke, abgemessene Mengen Normalsäure und variirende Mengen einer ganz neutralen Chlorcalciumlösung zusetzte. Die ausgeschiedene Jodmenge entsprach genau der Summe der Säuren. Einen anderen Theil der Lösung goss ich in einen grösseren oder geringeren Ueberschuss von Normalnatronlauge und füllte zu einem gewissen Volumen auf. Nachdem die Flüssigkeit, welche nun keine Phosphorsäure mehr enthielt, sich durch Stehen geklärt hatte, setzte ich einem aliquoten Theil derselben einen abgemessenen Ueberschuss von normaler Säure zu und titirte mit Jodkalium und Kaliumjodat. Wenn nun auch diese Bestimmung ein richtiges Resultat ergab, so konnte ich hierdurch in Verbindung mit der eben besprochenen Bestimmung der Gesamtsäuremenge den Phosphorsäuregehalt finden, indem jedes niedergeschlagene Molecül H_3PO_4 indirect 3 NaOH verbraucht. Es zeigte sich indessen, dass stets mehr Kalk niedergeschlagen wird, als in der Verbindung $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enthalten ist. Die Methode war also nicht brauchbar, ich fand bei mehreren Bestimmungen stets zu viel Phosphorsäure; ich erwähne dies nur deshalb, damit sich andere nicht nutzlos mit dieser Frage beschäftigen.

Aus demselben Grunde möchte ich hier noch einige Versuche besprechen, welche darauf ausgingen, die Phosphorsäure durch die Bleimethode frei zu machen und zu bestimmen. Ich benutzte eine salpetersaure Lösung von Knochenasche, die ich durch einen Zusatz von essigsaurem Bleioxyd und darauf von essigsaurem Natron fällte. Nach Decantation wurde der Niederschlag mit warmem Wasser völlig ausgewaschen. Der Niederschlag, sowie das Filter, wurde mit Wasser in den zur Fällung benutzten Kolben zurückgebracht und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, was leicht und schnell von Statten ging. Nach sofortigem Filtriren und Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wurde das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, um Salpetersäurespuren zu entfernen, worauf der Rest in Wasser aufgelöst und die Lösung titirt wurde.

In der Knochenasche, die nach der Molybdänmethode 40,03—40,4 % P_2O_5 enthielt, wurde bei 4 Bestimmungen gefunden: I. 40,1 %, II. 40,55 %, III. 39,95 %, IV. 39,94 % P_2O_5 .

Aber bei folgenden 2 Bestimmungen, die auch ohne Unfall verlaufen waren, ergaben sich;

I. 41,2 %, II. 40,68 % P_2O_5 .

Ich vermuthe, dass diese etwas zu hohen Resultate daher rühren, dass beim Eindampfen der Flüssigkeit, die stets eine Spur von fein vertheiltem Schwefel und ausserdem wohl stets etwas Salpetersäure enthält, eine Spur von Schwefelsäure gebildet worden sein konnte. Das Bleiphosphat lässt sich nur langsam auswachen, eventuell vorhandene Chloride müssen durch wiederholte Eindampfung mit Salpetersäure zuerst entfernt werden, und die Methode bietet deshalb keinen Vortheil.

Ich schlug daher einen anderen Weg ein, nämlich die Fällung durch Silbernitrat.

4 bis 5 g der Knochenasche wurden in 20—30 cc Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht gelöst und mit Wasser auf 500 cc gebracht. — Hiervon wurden 20—40 cc zu einer Bestimmung genommen. Die Auflösungen wurden nöthigenfalls auf 50 cc verdünnt und ein Ueberschuss von Silbernitrat (1—2 g) — fest oder in concentrirter Auflösung — zugesetzt, um die Flüssigkeit nicht unnöthigerweise zu verdünnen. Wenn die Lösung etwas Salzsäure enthält und dadurch Chlorsilber niedergeschlagen wird, so hat das nichts zu sagen. — Aus einer Pipette wird nun Natronlauge (etwa normale) in die warme Flüssigkeit ge-

träufelt, bis andauernde Fällung eintritt. Ob sich mehr oder weniger des Silberphosphates gebildet hat, ist bedeutungslos, wenn es nur nicht durch Silberoxyd geschwärzt ist. Darauf wird tropfenweise 10procentiges wässriges Ammoniak zugesetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt und die Lösung alkalisch reagiert. Hierauf wird die Mischung 5—10 Minuten gekocht und kurze Zeit hingestellt, worauf man den Niederschlag auf einem kleinen Filter (9 cm Durchmesser) sammelt und auswäscht, bis er keinen Kalk mehr enthält. Das Auswaschen geht sehr schnell, doch hat die Flüssigkeit schliesslich die Neigung trübe hindurchzugehen; man vermeidet dieses aber völlig, wenn man statt Wasser eine 2—3%ige Salpeterlösung anwendet. Der Niederschlag wird nun mit Salpeterlösung in die zur Fällung benutzte Kochflasche hinabgespritzt (man gehe mit der Salpeterlösung sparsam um), mit einer Kochsalzlösung (0,3—0,6 g in etwas Wasser) übergossen und einen Augenblick erwärmt. Hierdurch wird sich das Ag_3PO_4 augenblicklich mit 3NaCl zu 3AgCl und Na_3PO_4 , welches sich löst, umsetzen. Die Flüssigkeit wird in eine Flasche mit Glasstöpsel abfiltrirt und der Niederschlag mit der warmen Salpeterlösung ausgewaschen bis die Reaction nicht mehr alkalisch ist.

Zum Beweis für die Richtigkeit der Methode führe ich Folgendes an:

- 1) Das Filtrat vom Silberphosphat enthielt keine Phosphorsäure¹⁾.
- 2) Der Chlorsilberniederschlag enthielt keinen Kalk.
- 3) Die Auflösung, in welcher die Titrirung der Phosphorsäure ausgeführt wurde, enthielt keinen Kalk.

Wie besprochen ging das Filtrat vom Silberphosphat trübe durch das Filter, was jedoch bei Verwendung von Salpeterlösung vermieden wurde. Bei Chlorsilber ist das Filtrat, trotz Anwendung jener Lösung, doch immer etwas trübe, was selbstverständlich für die Genauigkeit der Methode nichts zu bedeuten hat. Die Flüssigkeit klärt sich, wenn man ihr Jodkalium zugibt, wodurch sich das Chlorsilber in Jodsilber umsetzt, das sich in einem Ueberschuss von Kaliumjodid auflöst. Auch hier ist zu bemerken, dass es nichts zu sagen hat, wenn der Silberphosphatniederschlag etwas Silbernitrat enthält, denn dieses setzt sich

¹⁾ Wenn ich in einem Reagirglas Silberphosphat fällte und in ammoniakhaltigem Wasser vollständig auflöste, dann das Ammoniak verdampfen liess, so schlug es sich wieder schön krystallinisch nieder und war nun in wässrigem Ammoniak schwer löslich. In der Kälte liess es sich selbst bei bedeutenden Mengen wässrigen Ammoniaks kaum auflösen.

ja mit Chlornatrium in Chlorsilber und Natriumnitrat um, das sich wohl löst, aber die Alkalinität nicht verändert.

Da bei dieser Methode die Schwefelsäure eine dreibasische Säure frei macht, die dann durch die Titrirung einbasisch auftritt, so wird sich selbstverständlich durch die Titrirung eine Differenz von den zugesetzten 50 cc $\frac{1}{10}$ Normalsäure (= 10 cc $\frac{1}{2}$ Normalsäure) ergeben, eine Differenz, die 2 Äquivalenten Phosphorsäure entspricht, und die Titrirung ist möglich, wenn sich nach dem Säurezusatz durch Kaliumbromat und Jodkalium eine Färbung der Flüssigkeit gezeigt hat; denn dann kann die Differenz gemessen werden.

10 cc der oben besprochenen Phosphorsäurelösung, die nach der Gewichtsanalyse 1,85 % H_3PO_4 enthielt, wurden nach der Methode geprüft. Zu jeder Bestimmung wurden 10 cc $\frac{1}{2}$ normaler Schwefelsäure (= 50 cc $\frac{1}{10}$ normal) gebraucht:

I. Zu der Titrirung verbraucht: 12,38 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung:

$$50 - 12,38 = 37,62. \quad \frac{20,000}{98 \text{ 1)}} = \frac{37,62}{x};$$

$$x = 0,1843 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,843 \text{ \%}.$$

II. Zu der Titrirung verbraucht: 12,24 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung, woraus sich wie oben berechnet: 1,85 % H_3PO_4 .

Das Vorhandensein von organischen Stoffen ist störend, da diese reducierend wirken. Soll die Methode auf Knochenmehl angewendet werden, so muss dieses erst gegläht werden.

Von Knochenasche, die nach der Molybdänmethode enthielt: I. 40,25, II. 40,03 % P_2O_5 , wurde zu den folgenden Analysen eine Lösung in Salpetersäure (5,319 g in 500 cc) angewandt, und zwar wurden 20 oder 40 cc in Arbeit genommen.

I. 20 cc (= 0,21276 g) in Arbeit genommen. — Zugesetzt: 10 cc $\frac{1}{2}$ normale Schwefelsäure²⁾. Verbraucht: 25,94 cc $\frac{1}{10}$ normale Thio-

$$\text{sulfatlösung } 50,0 - 25,94 = 24,06; \quad \frac{20,000}{71 \text{ 3)}} = \frac{24,06}{x};$$

$$x = 0,0854 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 40,15 \text{ \% } \text{P}_2\text{O}_5.$$

II. 20 cc in Arbeit genommen. Zugesetzt 10 cc $\frac{1}{2}$ normale Schwefelsäure. Verbraucht 25,99 cc $\frac{1}{10}$ normale Thiosulfatlösung.

Hieraus berechnet sich wie bei I 0,08523 g $\text{P}_2\text{O}_5 = 40,06 \text{ \%}$.

1) = ein Molecul H_3PO_4 .

2) = 50 cc $\frac{1}{10}$ normal.

3) = ein halbes Molecul P_2O_5 .

III. 40 cc (= 0,4255 g Knochenasche) in Arbeit genommen. Hinzugesetzt: 10 cc $\frac{1}{2}$ Normal - Schwefelsäure. Verbraucht: 1,87 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung.

Hieraus berechnet: 0,1709 g P_2O_5 = 40,1 %.

IV. 40 cc in Arbeit genommen. Zugesetzt: 15 cc $\frac{1}{2}$ normale Schwefelsäure. Verbraucht: 26,96 $\frac{1}{10}$ cc $\frac{1}{10}$ normale Thiosulfatlösung.

Hieraus berechnet: 0,1705 g P_2O_5 = 40,08 %.

Wenn man nicht zuerst Natron zu der Fällung anwendet (siehe Seite 87), sondern nur Ammoniak, so wird das Resultat, wenigstens bei kleineren Mengen, etwas zu niedrig, denn das Ammoniumnitrat löst Silberphosphat, wenn auch in geringem Grade, auf. So fand ich auf diese Weise in der oben benutzten Lösung der Knochenasche nur 39,81 % P_2O_5 .

Wenn die Lösung eisenhaltig ist, zum Beispiel bei der Untersuchung von Thomasschlacken, so kann diese Methode nicht angewandt werden. Um die Titrimethode auch für diesen Fall brauchbar zu machen, versuchte ich, ob man das Magnesiumammoniumphosphat in einem abgemessenen Ueberschuss von normaler Säure lösen und darauf die frei gemachte Phosphorsäure richtig titrieren könne. Das erwähnte Doppelsalz müsste dann selbstverständlich von dem Ammoniak-Ueberschuss der Waschflüssigkeit befreit sein, was sich durch Trocknen nicht erreichen lässt, denn dadurch verliert das Salz selbst Ammoniak und wird in einem geringen Säureüberschuss weniger schnell löslich. Das freie Ammoniak liess sich dagegen durch Auswaschen mit 90 procentigem Weingeist schnell entfernen; hierbei ging keine Spur von dem Ammoniak des Doppelsalzes verloren.

Das Verfahren ist also ganz einfach: Das auf dem Filter gesammelte Magnesiumammoniumphosphat wird zuerst mit $2\frac{1}{2}$ procentigem Ammoniakwasser und dann mit Weingeist ausgewaschen, bis das Filtrat nach Verdünnung mit gleichen Theilen Wasser nicht mehr auf empfindliches Lackmuspapier reagirt. Man kann auch nach der Verdünnung mit gleichen Theilen Wasser einen Tropfen $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure und dann einige Tropfen einer Jodkalium- und Kaliumjodatlösung zusetzen. Die Mischung muss hierdurch, wenn sie neutral war, gelb werden.

1) Wenn bei diesen Bestimmungen, sowie überall in der Abhandlung, für Normallösungen zwei Decimalstellen angegeben sind, rührt dieses von einer Umrechnung von nicht völlig normaler Flüssigkeit her.

In der Regel ist es genügend, wenn das Filter 3—4mal mit Weingeist gefüllt wird. Der Niederschlag wird dann mit kaltem Wasser in eine Flasche, deren Stöpsel gut eingeschliffen ist, gespritzt. (Der Niederschlag löst sich sehr leicht vom Filter.) 0,1 g P_2O_5 erfordert wenigstens einen Zusatz von 30 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure oder eine entsprechende Quantität einer weniger stark verdünnten Normalsäure.¹⁾

Beim Umschütteln löst sich der Niederschlag gleich auf. Man setzt 3 g Jodkalium und 10 cc 5 procentige Kaliumbromatlösung hinzu, lässt die Flüssigkeit bis zum nächsten Tage stehen oder erwärmt sie eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bei 40—50° und nimmt nach der Abkühlung die Titrirung vor. Die vor sich gehenden Prozesse sind die folgenden:

Gerade wie bei der Silbermethode (Seite 87) wird es hinreichen, etwas mehr Normalsäure zuzusetzen, als zur Bildung von primärem Phosphat erforderlich ist. Man braucht nicht mehr Material in Arbeit zu nehmen als die 0,1 g P_2O_5 entsprechende Menge, denn dabei wird die Schwefelsäuredifferenz = 28,2 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat, eine Menge, die für die genaue Messung hinreicht. Selbstverständlich kann man grössere Mengen nehmen, wenn man nur darauf achtet, dass man keinen zu grossen Schwefelsäureüberschuss zusetzt, und zwar nicht mehr, als 40 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht.

Bei 3 Bestimmungen mit 10 cc der früher erwähnten 1,85 procentigen Phosphorsäure wurde diese als Magnesiumammoniumphosphat gefällt.

1) Wenn man bei der Silbermethode zu wenig normale Schwefelsäure zugesetzt hat, so dass sich die Lösung durch Jodkalium und Kaliumbromat nicht färbt, so braucht man nur noch 10 cc $\frac{1}{10}$ normaler Säure hinzuzufügen, oder so viel, dass sich die Flüssigkeit färbt. Hier, wo man mit freiem Ammoniak zu thun hat, lässt sich dies nicht machen; denn wenn man die Schwefelsäure zusetzt, wirkt sie eher auf die Jodsalze als auf das Ammoniak, das sich mit Jod in ganz anderer Weise umsetzt wie Natron. Es würden sich dann bei diesem Verfahren sehr unrichtige Resultate ergeben. Um zu prüfen, ob Säure in genügender Menge zugesetzt ist, kann man Filtrirpapierstreifen, die in eine Methylorangelösung eingetaucht sind, benutzen und hiemit die Lösung nach dem Schwefelsäurezusatz prüfen, indem man die Oberfläche der Flüssigkeit leicht mit diesem Papierstreifen berührt. Wenn sie einen Säureüberschuss enthält, der nur 5 cc $\frac{1}{10}$ Normalsäure entspricht, so färbt sich das Papier deutlich roth.

Bei Bestimmung I. brauchte ich zur Auflösung des Niederschlages 50 cc $\frac{1}{10}$ normale Schwefelsäure. Bei der Titrirung brauchte ich 12,22 cc $\frac{1}{10}$ normale Natriumthiosulfatlösung:

$$50 - 12,22 = 37,78 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Normal-Thiosulfat}; \quad \frac{20,000}{98} = \frac{37,78}{x}$$

$$x = 0,1851 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,851 \%$$

Bei Bestimmung II. brauchte ich 12,37 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat, woraus sich wie oben berechnet:

$$0,1844 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,844 \%$$

Bei Bestimmung III. brauchte ich 12,22 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat, woraus sich berechnet $0,1851 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,851 \%$.

Ich versuchte nun die Methode auf eine Probe Thomasschlacke anzuwenden. 5,0365 g mit gleichviel reinen ausgeglühten Sandes gemischt, wurden mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet, darnach mit 25 cc concentrirter Schwefelsäure gekocht, nach Abkühlung mit Wasser bis auf 500 cc aufgefüllt und am anderen Tage filtrirt.

Nach der Molybdänmethode und durch Wägen des Magnesiumpyrophosphates wurde bei 2 Bestimmungen von je 40 cc der Lösung gefunden:

$$\text{I. } 0,100 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,064 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 15,88 \% \text{ P}_2\text{O}_5.$$

$$\text{II. } 0,1013 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0648 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 16,07 \% \text{ P}_2\text{O}_5.$$

Nach der Molybdänmethode, aber durch Titrirung des in $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure gelösten Magnesiumammoniumphosphates, fand ich bei 2 Bestimmungen in je 40 cc der Lösung:

I. Zusatz von 40 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure. Bei der Titrirung gebraucht: 22,07 cc $\frac{1}{10}$ normaler Thiosulfatlösung.

$$40 - 22,07 = 17,93; \quad \frac{20,000}{17,93} = \frac{71}{x}; \quad x = 0,0638 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 15,81 \%$$

II. Zusatz von 40 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure. Bei der Titrirung gebraucht: 21,97 cc $\frac{1}{10}$ normaler Thiosulfatlösung.

Hieraus berechnet sich $0,0640 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 15,88 \%$.

Weiter versuchte ich die Methode mit einer directen Fällung des Magnesiumammoniumphosphates nach der Citratmethode zu verbinden. Der Niederschlag ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6 \text{ aq.}$) wurde zunächst mit $2\frac{1}{2}$ procentigem Ammoniakwasser, darnach mit Weingeist gewaschen und schliesslich weiter behandelt, wie oben angegeben.

I. 40 cc wurden in Arbeit genommen. Zugesetzt 20 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure. Verbraucht 1,97 cc $\frac{1}{10}$ normaler Thiosulfatlösung.

Das Resultat der Berechnung ergibt: $0,064 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 15,88 \%$.

II. 60 cc wurden in Arbeit genommen. Zugesezt 40 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure. Verbraucht 12,83 cc $\frac{1}{10}$ normaler Thiosulfatlösung. Resultat $0,09645 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 15,95 \%$.

Bestimmungen in einem wässerigen Auszug von Superphosphat. Der Auszug enthielt reichlich Eisen, so dass die Silbermethode nicht angewandt werden konnte. 9,955 g Superphosphat wurden abgewogen und der Auszug mit Wasser auf 500 cc aufgefüllt.

In 50 cc wurde die Phosphorsäure gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode bestimmt. Gefunden:

I. $0,179 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 17,98 \%$ P_2O_5 .

II. $0,1785 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 17,93 \%$ P_2O_5 .

In 50 cc wurde die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode abgeschieden, das Magnesiumammoniumdoppelsalz aber, sowohl bei I wie bei II, in 60 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure gelöst und titirt. Bei I wurde verbraucht 9,55 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat, bei II 9,75 cc.

Das Resultat der Rechnung ist:

I. $0,179 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 17,98 \%$.

II. $0,1784 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 17,92 \%$.

In 50 cc wurde die Phosphorsäure direct als Magnesiumammoniumphosphat nach der Citratmethode gefällt und der Niederschlag in 60 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure gelöst.

Bei I wurde verbraucht 9,0 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat, bei II 9,1 cc. Resultat:

I. $0,181 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 18,18 \%$.

II. $0,1807 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 18,15 \%$.

Bestimmungen in einer Probe von Haferasche, welche eine sehr geringe Spur von Eisen enthielt. — 2,9945 g wurden wie ein zersetzliches Silicat mit Salzsäure behandelt, die Lösung mehrmals mit Salpetersäure eingedampft, um die Salzsäure auszutreiben, dann mit Wasser aufgenommen und auf 200 cc aufgefüllt. Hiervon wurden je 25 cc zu den Bestimmungen nach der Molybdänmethode und nach der Citratmethode, je 20 cc zu den Bestimmungen nach der Silbermethode in Arbeit genommen.

Nach der Molybdänmethode wurde gewichtsanalytisch gefunden:

I. $0,0822 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 21,97 \%$.

II. $0,0822 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 21,97 \%$.

Nach der Citratmethode durch Titrirung des in 25 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure gelösten Magnesiumdoppelsalzniederschlags wurde verbraucht I. 1,65 cc, II. 1,6 cc $\frac{1}{10}$ normaler Thiosulfatlösung.

Hieraus ergibt sich:

I. $0,0829 \text{ g } P_2 O_5 = 22,15 \%$.

II. $0,0831 \text{ g } P_2 O_5 = 22,20 \%$.

Nach der Silbermethode: (20 cc der Lösung in Arbeit, genommen). Zu jeder der beiden Bestimmungen wurden 40 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure und 21,25 cc $\frac{1}{10}$ normaler Thiosulfatlösung gebraucht.

Also:

I. $0,0665 \text{ g } P_2 O_5 = 22,20 \%$.

II. $0,0665 \text{ g } P_2 O_5 = 22,20 \%$.

Wie aus diesen Resultaten hervorgeht, ist die Methode genau, vielleicht genauer als die Gewichtsmethode, bei welcher ein wenig doch sehr leicht wegstaubt¹⁾, und dass sie leichter und schneller auszuführen ist, wird man erkennen, besonders wenn man mehrere Bestimmungen zu machen hat.

Bestimmung der Arsensäure durch die Methode.

5,2975 g arsenige Säure wurden abgewogen und in einem Kolben mit Salpetersäure behandelt bis zur völligen Oxydation. Nachdem der Salpetersäureüberschuss verdampft war, wurde der Rückstand weiter auf einer Asbestplatte vorsichtig erhitzt, das Anhydrid nun mit Wasser gekocht und die Lösung auf 200 cc verdünnt. Wird das Atomgewicht des Arsens = 74,9 gesetzt, so sollten je 10 cc der Lösung 0,380 g $H_3 As O_4$ oder 26,84 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat entsprechen.

Zu $20 \times \frac{1}{2}$ cc der Lösung wurden verbraucht 27,0 cc $\frac{1}{10}$ Thiosulfat statt 26,84 cc

"	$20 \times \frac{1}{3}$	"	"	"	"	18,06	"	"	"	"	17,9	"
"	$20 \times \frac{1}{4}$	"	"	"	"	13,5	"	"	"	"	13,42	"
"	$20 \times \frac{1}{6}$	"	"	"	"	8,98	"	"	"	"	8,95	"

Diese Resultate sind zwar ein wenig zu hoch, in allen Fällen jedoch beträgt der Fehler weniger als 1 : 100. In der Arsensäurelösung konnte keine Spur von Salpetersäure nachgewiesen werden.

Durch Fällung mit Silbernitrat (siehe Seite 87) fielen die Resultate zu niedrig aus. Der Grund hiervon mag wohl sein, dass Silberarseniat in Ammoniumnitratlösungen etwas löslich ist.

1) Vergleiche auch: Hugo Neubauer; diese Zeitschrift **33**, 363 (1894).

Bei zwei Bestimmungen mit der oben angewandten Arsensäurelösung, wozu 10 cc in Arbeit genommen und je 60 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure benutzt wurden, brauchte ich: zu Bestimmung I. 7,44 cc, zu Bestimmung II. 7,74 cc $\frac{1}{10}$ normaler Thiosulfatlösung.

Hiernach berechnen sich die Resultate wie folgt:

$$\text{I. } 60 - 7,44 = 52,56. \quad - \quad 52,56 : 2 = 26,28, \text{ statt } 26,84.$$

$$\text{II. } 60 - 7,74 = 52,26. \quad - \quad 52,26 : 2 = 26,13, \text{ statt } 26,84.$$

Eine Arsensäurelösung, welche entsprechend der Menge arseniger Säure, aus der sie bereitet war, 3,915 % H_3AsO_4 enthalten musste, oder wovon 10 cc 27 cc $\frac{1}{10}$ normaler Thiosulfatlösung entsprachen, wurde zu zwei anderen Bestimmungen nach der Silbermethode benutzt. Zu jeder Bestimmung wurden $20 \times \frac{1}{3}$ cc in Arbeit genommen und 50 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure zugesetzt. Bei I. brauchte ich 13,8 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat, bei II. 13,8 cc.

Das Resultat ist also für beide Bestimmungen:

$$50 - 13,8 = 36,2. \quad - \quad 36,2 : 2 = 18,1 \text{ während die Theorie } 18,4 \text{ fordert.}$$

Der Fehler ist mithin bei den zwei ersteren Bestimmungen etwa 1 : 50, bei den zwei letzteren 1 : 60.

Dagegen erhielt ich richtige Resultate, wenn ich das Magnesiumammoniumdoppelsalz fällte und weiter wie Seite 90 angegeben verfuhr. Zwar waren die Zahlen ein wenig zu niedrig, aber nicht mehr, als sich nach der Löslichkeit des Doppelsalzes in ammoniakhaltigem Wasser erwarten liess.

Mit der erst erwähnten Arsensäurelösung (10 cc = 26,8 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat) wurden 4 Bestimmungen mit je $20 \times \frac{1}{2}$ cc ausgeführt. Bei I. und bei II. wurden 70 cc, bei III. und bei IV. 60 cc $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure hinzugesetzt, und bei I. 16,8, bei II auch 16,8, bei III. 6,8 und bei IV. 6,95 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat gebraucht. Hieraus ergibt sich statt der berechneten 26,8 cc:

$$\text{I. } 26,6 \text{ cc.}$$

$$\text{II. } 26,6 \text{ cc.}$$

$$\text{III. } 26,6 \text{ cc.}$$

$$\text{IV. } 26,52 \text{ cc.}$$

Die Resultate stimmen vorzüglich überein; dass sie ein wenig zu niedrig sind, lässt sich durch die von Puller¹⁾ angegebene Correction

¹⁾ Diese Zeitschrift 10, 54.

für die Löslichkeit des Magnesiumammoniumarseniaten in ammoniakhaltigem Wasser beseitigen. Diese Correction ist für je 30 cc des ammoniakalischen Wassers $1 \text{ mg } \text{Mg NH}_4 \text{AsO}_4 + 6 \text{ aq.} = \text{etwa } 0,05 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ normaler Thio-}$ sulfatlösung. Wird diese Correction hinzu addirt, so ist das Resultat für jede Bestimmung 0,1 bis 0,15 cc höher oder völlig der Theorie entsprechend. Jedenfalls ist das Fehlende sehr wenig, bei den 3 Bestimmungen nur 1 : 133.

Bei der Arsensäurebestimmung nach der Gewichtsmethode muss die Erhitzung des Doppelsalzes, um Pyroarseniat zu bilden, mit grosser Vorsicht geschehen, und die Titrimethode wird deswegen hier von wesentlicher Bedeutung sein.

Was die Anwendbarkeit der Methode auf wesentlich verdünntere Lösungen wie »Solutio arseniatis natrici« betrifft, so hoffe ich ehestens noch nicht abgeschlossene Untersuchungen veröffentlichen zu können.

Die Methoden zur Prüfung des Rosenöls auf seine Reinheit.

Von

Robert Jedermann.

Die zur Prüfung auf die Reinheit des im Handel vorkommenden Rosenöls angewandten Methoden zerfallen in zwei Gruppen, von denen die eine sich auf die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften und den Vergleich derselben mit den für ächtes Rosenöl gültigen Normen gründet. Diese nimmt das specifische Gewicht, das Lichtbrechungsvermögen, die Erstarrungstemperatur u. s. w. zum Anhalt für die Beurtheilung der Güte der Waare, während die andere das Verhalten gegenüber der Einwirkung gewisser chemischer Reagentien in Betracht zieht. Für alle unter diesen Gesichtspunkten aufgestellten Normen gelten indessen heute zumeist noch Angaben, die sich auf Beobachtungen stützen, welche schon vor einer langen Reihe von Jahren und zum Theil mit unzureichenden Hilfsmitteln gemacht wurden, die aber seither weder durch neuere streng wissenschaftliche Untersuchungen bestätigt worden sind, noch angesichts der im Laufe der Zeit bei der Rosenölgewinnung vielfach eingebürgerten, veränderten Gebräuche noch allseitige Gültigkeit beanspruchen können. Diese letzteren aber haben in vieler Hinsicht dazu beigetragen, die Eigenschaften des heutzutage erzeugten Productes nicht unwesentlich gegen das in früheren Jahren gewonnene zu verändern.