

Ueber eine neue maassanalytische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure in ihren reinen Lösungen.

Von

R. Segalle.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.)

Zum Zwecke der volumetrischen directen Bestimmung der Phosphorsäure in ihren reinen Lösungen wurden im Laufe der letzten Jahre eine Reihe von Methoden publicirt, die sich durch Anempfehlung verschiedener Indicatoren unterscheiden. Dass Lackmus bei Phosphorsäurebestimmungen als Indicator keine guten Dienste leistet, ist seit längerer Zeit bekannt. Das Dialkaliphosphat reagirt amphoter. J. Bongartz ¹⁾ hat als Indicator Methylorange empfohlen, wobei die Endreaction im Stadium der Bildung des Monoalkaliphosphates eintritt. Gleichzeitig constatirte R. Thomson ²⁾, dass bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator die Endreaction sich bei Bildung des Dialkaliphosphates einstellt. Neuerdings wurde diese letztere Methode in Geissler's Laboratorium geprüft. Geissler ³⁾ bemerkt, dass er bei völliger Abwesenheit von Kohlensäure genau stimmende Resultate erhalten habe. Vergleichende Untersuchungen, bei welchen die gewichtsanalytische Bestimmung zu Grunde gelegt wurde, zeigten jedoch, dass diese Methode, die wegen ihrer einfachen Ausführung sonst sehr empfehlenswerth wäre, nicht zu exacten Resultaten führt. Die bekannte Empfindlichkeit des Phenolphthaleins gegen Kohlensäure und die Schwierigkeit, die letztere während der volumetrischen Operationen gänzlich auszuschliessen, machen die Phenolphthaleinmethode von vorn herein in der Praxis zu einer unsicheren. Auch die Verwendung der Cochenilletinctur, welche mehrfach empfohlen wurde, führt zu keinem befriedigenden Ergebnisse.

In Ermangelung eines untrüglichen Indicators für die directe volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure kam R. Maly ⁴⁾ auf den Gedanken, die Phosphorsäure indirect zu bestimmen. Das Princip seiner

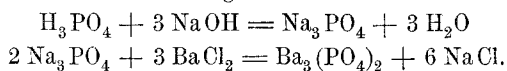
¹⁾ Archiv der Pharmacie **22**, 1.

²⁾ Diese Zeitschrift **24**, 222.

³⁾ Geissler, Pharmaceutische Maassanalyse S. 155—165, siehe überdies Commentar zur österr. Pharm. VII **1**, S. 347.

⁴⁾ Diese Zeitschrift **15**, 422 ff.

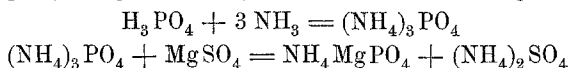
Methode besteht darin, dass er durch einen Ueberschuss von Alkali nach Zusatz von Baryumchlorid, die Phosphorsäure als tertiäres Baryumphosphat ausfällt und den Ueberschuss des Alkalis alkalimetrisch zurückbestimmt, im Sinne der Gleichungen:



Auch diese Methode lieferte, trotz der guten Beleganalysen von Seiten Maly's, kein einwandfreies Resultat.

In der vorliegenden Abhandlung möchte ich nun ausführlich über eine neue indirecte volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure berichten, die vor Kurzem in der »Pharmaceutischen Post« als vorläufige Mittheilung von J. Langer ¹⁾ publicirt wurde. Die Methode ergab mit der Gewichtsanalyse vorzüglich übereinstimmende Resultate.

Das Princip dieser Methode, die C. Glücksmann ausgearbeitet hat, beruht darauf, dass die Phosphorsäure, mit überschüssigem Ammon versetzt, bei Gegenwart von Magnesiumsalzen bekanntlich als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt wird, im Sinne der Gleichungen:



und dass der Ueberschuss an Ammon auf alkalimetrischem Wege festgestellt werden kann.

J. Langer arbeitete zur Prüfung dieser Methode mit einer Magnesiamischung von bekanntem Gehalt an freiem Ammon. Ich habe mich überzeugt, dass man die fertige Magnesiamischung entbehren kann, und dass jede verdünnte Ammonlösung von bekanntem Titer dieselben exacten Resultate liefert. Im Nachstehenden theile ich zur Erhärtung meiner Ausführungen die Beleganalysen mit.

Analysen.

Als Ausgangsmaterial zur Prüfung der verschiedenen Methoden diente mir reine verdünnte Phosphorsäure, die zum Zwecke der volumetrischen Methoden mit destillirtem Wasser entsprechend verdünnt wurde. 20 cc der Säure vom Gewichte 23,2012 g wurden zu einem Liter mit destillirtem Wasser verdünnt.

¹⁾ Pharm. Post 1894.

A. Gewichtsanalyse.

25 cc dieser Lösung entsprechend 0,58 g H_3PO_4 gaben 0,1823 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 27,74 % reiner Orthophosphorsäure.

50 cc ebenderselben Lösung entsprechend 1,16 g H_3PO_4 gaben 0,3619 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 27,83 % Orthophosphorsäure.

B. Volumetrische Analysen.

Bei Verwendung von Methylorange und Cochenilletinctur, bekam ich weder untereinander übereinstimmende, noch auf die gewichtsanalytische Bestimmung passende Zahlen, so dass ich von der Mittheilung der erhaltenen Resultate absehe.

Indicator Phenolphthaleïn.

Je 10 cc der erwähnten verdünnten Phosphorsäurelösung verbrauchten bis zum Eintritt der bekannten Rothfärbung:

1)	10,3 cc
2)	10,4 «
3)	10,4 «
4)	10,4 «

einer Natronlösung vom Titer 0,00473. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 25,97 % an Orthophosphorsäure.

Methode von R. Maly.

Ich habe mich zunächst bei Ausführung dieser Methode genau an die Angaben Maly's¹⁾ gehalten.

Je 10 cc der verdünnten Phosphorsäure wurden mit 30 cc reiner Natronlauge vom Titer 0,00473 versetzt, zum Sieden erhitzt, mit einigen Cubikcentimetern reiner Baryumchloridlösung versetzt und auf Zusatz einiger Tropfen Corallinlösung mit Salzsäure vom Titer 0,00351 aus-
titriert. Verbraucht wurden:

1)	16,9 cc
2)	16,8 «
3)	16,8 «
4)	16,8 «

entsprechend einem Gehalt von 26,85 % an reiner Orthophosphorsäure.

Später modificirte R. Maly in seinem gemeinschaftlich mit Dr. Brunner²⁾ verfassten Buche seine Methode dahin, dass er vom

¹⁾ Diese Zeitschrift 15, 417.

²⁾ Maly und Brunner, pharm. Uebungen S. 15 ff.

abgeschiedenen tertiären Baryumphosphat abfiltrirte und den Ueberschuss des Alkalis im Filtrate bestimmte. Diese Modification ergibt schlechtere Resultate als die ursprüngliche Vorschrift. Dies mag darauf zurückgeführt werden, dass während der Operationen die Flüssigkeit Kohlen-säure aus der Luft anzieht, wodurch ein Theil des Alkalis, das eben in Carbonat übergeführt wurde, sich der nachfolgenden alkalimetrischen Bestimmung entzieht (BaCO_3).

50 cc der verdünnten Phosphorsäurelösung wurden in einem $\frac{1}{2}$ Liter-Messkolben mit 150 cc Natronlauge vom Titer 0,00473 versetzt, zum Sieden erhitzt, überschüssiges Baryumchlorid zugegeben und nach Verschluss erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wurde mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke verdünnt, umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes, gut schliessendes Gefäss filtrirt. Je 50 cc verbrauchten auf Zusatz von Lackmus:

- | | | |
|----|---------|--------|
| 1) | | 6,7 cc |
| 2) | | 6,8 « |
| 3) | | 6,8 « |
| 4) | | 6,8 « |

einer Salzsäure vom Titer 0,00351 bis zum Eintritt der Endreaction, entsprechend einem Gehalt von 31,64 % an Orthophosphorsäure.

Methode von C. Glücksmann.

Es lag nahe zu versuchen, die exacte gewichtsanalytische Phosphorsäurebestimmung als Ammoniummagnesiumphosphat in eine volumetrische umzuwandeln. Dass R. Maly diesen nächstliegenden Weg nicht bereits eingeschlagen, und die Fällung der Phosphorsäure mittelst Baryumsalzes vorschlug, ist um so auffallender, als Fr. Mohr in seinem classischen Werke: »Lehrbuch der chem. analyt. Titrimethode«¹⁾ gelegentlich der Besprechung maassanalytischer Methoden ausdrücklich sagt: »Man consulte ein ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie über den betreffenden maassanalytisch zu bestimmenden Körper und vergleiche alle Verhältnisse und eine jede gewichtsanalytische Methode, ob sie sich zu einer volumetrischen umwandeln lässt.«

J. Langer, der, wie ich bereits erwähnte, die C. Glücksmann'sche Methode prüfte, arbeitete mit einer Magnesiamischung von bekanntem

¹⁾ Mohr-Classen, VI. Aufl., S. 849. Ueber die Erfindung neuer Titrimethoden.

Ammon-Titer und erhielt sehr gut mit der Gewichtsanalyse stimmende Resultate. Ich habe zunächst folgenden von Langer¹⁾ vorgeschlagenen Weg eingehalten und erhielt sehr gut stimmende Zahlen:

20 g Magnesiumsulfat wurden in einem $\frac{1}{2}$ Liter-Messkolben in 100 cc destillirtem Wasser gelöst und zu der Lösung 75 g Ammoniak hinzugefügt, wodurch die bekannte Trübung, herrührend von ausgeschiedenem Magnesiumhydroxyd, entsteht. Man setzt noch so viel Chlorammonium hinzu — etwa 10 g — bis die Lösung sich klärt. Das Ganze wird bis zur Marke mit destillirtem Wasser verdünnt. Behufs Feststellung des Titors dieser Lösung habe ich je 5 cc herauspipettirt und auf bekannte Art mit einer gestellten Säure den Ammongehalt bestimmt. 25 cc der verdünnten Phosphorsäure wurden in einen $\frac{1}{4}$ Liter-Kolben, in dem sich bereits die bekannte Magnesiamischung befand, eingetragen, das Ganze bis zur Marke verdünnt, umgeschüttelt und einige Stunden stehen gelassen. Nach dem Abfiltriren in ein trockenes Gefäß durch ein trockenes Faltenfilter wurden je 25 cc dieser Mischung mit Oxalsäure titirt. Es wurden verbraucht an Oxalsäure vom Titer 0,00605:

- | | | |
|----|-----------|---------|
| 1) | | 19,3 cc |
| 2) | | 19,4 < |
| 3) | | 19,4 < |
| 4) | | 19,4 < |

entsprechend einem Procentgehalt von 27,66 an Orthophosphorsäure.

Aehnliche exacte Resultate erhielt ich, wenn ich ohne Verwendung der Magnesiamischung direct mit einer verdünnten Ammonlösung von bekanntem Titer arbeitete. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn ein völlig neutral reagirendes, wasserlösliches Magnesiumsalz zur Verfügung steht.

Wiewohl man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure Magnesiumchlorid dem Magnesiumsulfat vorzieht, so verdient bei dieser titrimetrischen Methode das Magnesiumsulfat entschieden den Vorzug, weil es im Handel in der entsprechenden Reinheit vorkommt, während dem Magnesiumchlorid die völlig neutrale Reaction mitunter abgeht. 10 g Magnesiumsulfat in Wasser aufgelöst, blieben auf Zusatz von Phenolphthalein farblos, und ein einziger Tropfen einer Zehntel-Natronlauge genügte bereits, den bekannten violetten Stich hervorzurufen, der auf Zusatz eines Tropfens einer Zehntel-Normalsäure sofort verschwand. Ganz ähnlich verhielt sich Lackmus.

1) Pharmac. Post 1894.

Ein Zusatz von Chlorammonium ist in diesem Falle nicht nöthig, weil Ammonsalze in der Lösung sich ohnehin bilden. Die Analyse wurde in folgender Art durchgeführt:

50 cc einer verdünnten Phosphorsäurelösung wurden mit einem Ueberschuss von Ammon, 40 cc Ammonlösung vom Titer 0,0157, versetzt, einige Cubikcentimeter einer concentrirten Magnesiumsulfatlösung hinzugegeben, das Ganze bis zur Marke mit destillirtem Wasser angefüllt und kräftig geschüttelt. Nach einstündigem Stehen wurde durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss filtrirt, je 50 cc herauspipettirt und auf Zusatz von Lackmus mit einer Oxalsäure vom Titer 0,00605 ausfiltrirt. Verbraucht wurden:

1)	28,3 cc
2)	28,3 «
3)	28,2 «
4)	28,2 «
5)	28,2 «

entsprechend einem Gehalte von 27,5 % an Orthophosphorsäure.

In einem zweiten Versuche wurde analog verfahren, nur wurde nach dem kräftigen Umschütteln der Mischung sofort abfiltrirt.

Je 50 cc des Filtrates verbrauchten an Oxalsäure von demselben Titer:

1)	28,15 cc
2)	28,15 «
3)	28,2 «
4)	28,2 «
5)	28,3 «

gerechnet mit 28,2 ergab das einen Gehalt von 27,5 % an Orthophosphorsäure.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

- 1) Unter allen volumetrischen Bestimmungen reiner Phosphorsäurelösungen gibt die Methode von C. Glücksmann die besten Resultate.
- 2) Die Bestimmung geschieht am vortheilhaftesten in der Art, dass man die Phosphorsäure in einem Messkolben nach der entsprechenden Färbung mit Lackmustinctur, zunächst mit so viel Ammon von bekanntem Titer — am besten eignet sich hierzu Normallösung — bis zum Eintritt einer deutlichen Blaufärbung versetzt und überdies dasselbe Volum Ammon hinzufügt. Man ist dann sicher, dass sich überschüssiges Ammon in

der Lösung befindet. Nunmehr gibt man einige Cubikcentimeter einer concentrirten aber überschüssig angewendeten Magnesiumsulfatlösung hinzu — ein Ueberschuss schadet nichts — und verdünnt entsprechend bis zur Marke. Nach kräftigem Umschütteln kann sofort abfiltrirt, und der Ueberschuss an Ammon in einem aliquoten Theile durch Rücktitrirung mit einer titrirten Säure ermittelt werden. Zieht man den Ueberschuss an Ammon von der Gesamtmenge Ammon ab, so gibt der Rest die Menge der vorhandenen Phosphorsäure an, indem 3 Molecüle Ammon einem Molecül Orthophosphorsäure gleichzusetzen sind.

3) Die Methode ist, weil man dabei nur den Ueberschuss an Ammon zu titriren hat, und der Ueberschuss an Magnesiumsalzen absolut nichts schadet, für jedes Tittersystem gültig; sie ist besonders für die quantitative Bestimmung reiner Phosphorsäurelösungen in der pharmaceutischen Praxis empfehlenswerth.

Ueber eine eigenthümliche Schwierigkeit beim Nachweise des Chlors im Methylenblau nebst anderen Mittheilungen über Methylenblau.

Von

W. Lenz.

Vor einiger Zeit habe ich eine kleine Mittheilung über die Prüfung des Methylenblaus¹⁾ gemacht, deren Auszug zunächst folgen mag, weil die weitere Bearbeitung der Sache zu Ergebnissen geführt hat, welche die erste Mittheilung berichtigen, und zwar in unerwarteter und daher allgemein interessanter Weise.

In der erwähnten Mittheilung war Folgendes gesagt:

»Das meiste jetzt im Handel zur arzneilichen Verwendung erhältliche Methylenblau besteht aus der freien Base, deren salpetersaure Lösung in Wasser auf Zusatz von Silbernitrat kein Chlorsilber abscheidet. Wenn Benedikt und auch Fischer dem Chlorhydrat die Formel $C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl$ geben, so dürfte der freien Base die Formel $C_{16}H_{17}N_3S$ zukommen. (In seinen »Künstlichen Farbstoffen« entwickelt Benedikt die Formel $C_{16}H_{18}N_4S$.) Die freie Base bildet grüne, metallglänzende Nadeln, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

¹⁾ Pharm. Zeitung **39**, 63.