V.

Spezielle Methoden.

Qualitative und quantitative Untersuchungen.

Die quantitative Bestimmung von Phosphor in Phosphorölen.

1. Methode von W. Straub. Straub hat gefunden, dass die von ihm empfohlene qualitative Probe[1]) auf Phosphor mit verdünnter Kupfersulfatlösung auch verwendet werden kann, um den Phosphor in einem phosphorhaltigen Oel quantitativ zu bestimmen. Schüttelt man ein Phosphoröl mit einer 3%igen wässerigen Kupfersulfatlösung, so entsteht zunächst eine schwarzbraune Emulsion, in welcher jedes einzelne Oeltröpfchen von einer Schicht Kupferphosphür PCu^3 (?) überzogen ist. Nach 4- bis 5stündigem Schütteln ist diese schwarzbraune Farbe verschwunden, und es trennt sich dann das Gemisch in zwei Schichten: Aller Phosphor des Oels findet sich jetzt als Phosphorsäure in der wässerigen Lösung. Diese Methode bietet noch den Vorteil, dass man schon in der Entfärbung der Emulsion einen Indikator für die Beendigung des Oxydationsprozesses besitzt.

Ausführung. Man bringt 25 ccm 3%ige Kupfersulfatlösung, auf $CuSO_4 . 5H_2O$ bezogen, in einen Scheidetrichter, schichtet 5 ccm des betreffenden Phosphoröls[2]) darüber und schüttelt das Gemisch längere Zeit tüchtig durch. — Steht eine Schüttelmaschine zur Verfügung, so bringt man das Gemisch in eine starkwandige, gut schliessende Glasstöpselflasche und schüttelt es mit Hilfe der Maschine 3 bis 5 Stunden, d. h. so lange, bis die ursprünglich braune Emulsion verschwunden und klar und hellblau geworden ist. In der in einem Scheidetrichter getrennten wässerigen Flüssigkeit wird die gebildete Phosphorsäure

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie 35, 460 (1903).

[2]) Ein für derartige Bestimmungen geeignetes Phosphoröl erhält man in der Weise, dass man etwa 0,1 g gelben Phosphor in möglichst wenig warmem Schwefelkohlenstoff löst und diese Lösung mit Olivenöl auf 100 ccm verdünnt. Der Schwefelkohlenstoff, der übrigens die Phosphorbestimmung nicht beeinflusst, kann durch Erwärmen des Phosphoröls auf dem Wasserbade möglichst beseitigt werden.

sofort nach der Molybdatmethode gefällt und schliesslich als Magnesiumpyrophosphat, $P_2O_7Mg_2$, gewogen.

Bemerkungen. Die Genauigkeit der Methode geht aus den von Straub angegebenen Bestimmungsergebnissen hervor. Statt 0,005 g Phosphor, gelöst in 5 ccm Oel, wurden 0,0047 und 0,00468 g Phosphor gefunden. Selbst recht beträchtliche Verdünnungen des Phosphoröls beeinträchtigen die Genauigkeit der Bestimmung nicht. Das Ausschütteln mit Kupfersulfatlösung ist bei den konzentrierteren Phosphorölen am längsten fortzusetzen.

2. Methode von A. Fränkel[1]) und C. Stich[2]). Der in Oel gelöste Phosphor wird in Acetonlösung mit einer heissen alkoholischen Silbernitratlösung[3]) ausgefällt, der dann im Niederschlag befindliche Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert und diese schliesslich bestimmt.

Ausführung. Man löst 20 bis 50 ccm des fraglichen Phosphoröls, wie Phosphorlebertran, auf 100 ccm in Aceton oder Aether und fällt mit einer heissen alkoholischen Silbernitratlösung vollständig aus. Der erst mit Aether-Acetongemisch, dann mit Alkohol ausgewaschene Phosphorsilberniederschlag wird in einer heissen 25%igen Salpetersäure, die wenig rauchende Salpetersäure enthält, behandelt, die überschüssige Salpetersäure aus dem Filtrat auf dem Wasserbade verdampft, dann das Silber mit Salzsäure gefällt und schliesslich die Phosphorsäure in der vom Silberchlorid abfiltrierten Flüssigkeit bestimmt.

Bemerkungen. Da unterphosphorigsaures und phosphorigsaures Natrium in Acetonlösung durch Aceton-Silbernitrat ebenfalls ausgefällt werden, ist es ratsam, eine Phosphorölprobe erst mit Wasser auszuschütteln und dann den wässerigen Auszug auf die ersten Oxydationsprodukte des Phosphors, die unterphosphorige und phosphorige Säure zu prüfen. Falls diese nachgewiesen werden können, ist das ganze Phosphoröl in gleicher Weise erst mit Wasser auszuschütteln.

Der Phosphorgehalt der Phosphoröle, besonders des Phosphorlebertrans, nimmt langsam ab. Nach Untersuchungen von C. Stich hatte ein Phosphorlebertran mit 0,05 % Phosphor bei der üblichen Entnahme von täglich 5 g nach drei Wochen nur um 3 bis 5 mg an Phosphor abgenommen. Ein derartiger Rückgang des Phosphorgehaltes der Phosphoröle dürfte nur von geringer Bedeutung sein. Verdünnte ölige Phosphorlösungen 1 : 1000 sind, bei Aufbewahrung in gut verschlossener Flasche und vor Licht geschützt, lange Zeit in ihrem Phosphorgehalt konstant, jedenfalls 5 bis 6 Monate lang. Phosphor wird überhaupt in starker Verdünnung, als Dampf oder in Lösung, verhältnismässig schwer oxydiert. Auch für den Phosphor, der sich im tierischen Organismus befindet, gilt das Gleiche. Man kann daher nach einer Phosphorvergiftung unter Umständen noch nach Wochen in den Exkretionsorganen wie in der Leber, freien Phosphor vorfinden.

Die Destillationsmethode ist für die quantitative Bestimmung des Phosphors in Oelen wie in Lebertran unbrauchbar, indem nur etwa

---

[1]) Pharmazeutische Post 34, 117.

[2]) Pharmazeutische Zeitung 37, 500 (1902).

[3]) Silbernitrat ist in etwa 10 Teilen Weingeist löslich.

40 % des vorhandenen Phosphors in den Vorlagen festgehalten werden, selbst wenn man die stärksten Oxydationsmittel und besten Absorptionsmittel für Phosphor anwendet. Den Phosphorgehalt des Leberthranrückstandes zu der Menge des destillierten Phosphors zuzurechnen, ist aber unzulässig, weil der Lebertran als solcher etwa 0,02 % Phosphor gebunden enthält.

Spezielle Methoden des Arsennachweises.

Die Abscheidung des Arsens als Arsentrichlorid [1])

beruht auf der Flüchtigkeit des Arsens als Chlorür $AsCl_3$ in starksalzsaurer Lösung und bei Gegenwart von Eisenchlorür. Das letztere bezweckt, die in einem Untersuchungsmaterial etwa vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren (α), die dann mit der starken Salzsäure Arsentrichlorid bildet (β):

$$\alpha.\quad \begin{matrix} & [O \mid As(OH)_3] \\ 2(Cl \mid H) & \\ 2FeCl_2 & \end{matrix} = 2FeCl_3 + H_2O + AsO_3H_3.$$

$$\beta.\quad \begin{matrix} As \mid O_3H_3 \\ 3Cl \mid H \end{matrix} = AsCl_3 + 3H_2O.$$

Ausführung. Die zu untersuchende Substanz wird möglichst zerkleinert, mit hochkonzentrierter Salzsäure (etwa 40%ige Säure) zu einem dünnen Brei angerührt, dann mit 5 g 20%iger arsenfreier Eisenchlorürlösung oder gesättigter Ferrosulfatlösung versetzt und dieses Gemisch aus einer geräumigen Retorte, deren Hals schräg, aufgerichtet und die unter einem stumpfen Winkel mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist, vorsichtig destilliert. Man destilliert etwa 1/3 bis 1/2 des ursprünglichen Gemisches ab. Das Destillat wird mit Wasser verdünnt und im Apparate von Marsh, unter Benutzung von Salzsäure zur Entwicklung von Wasserstoff, auf einen Arsengehalt untersucht.

Verwendet man für die Destillation eine tubulierte Retorte, so kann man während des Destillierens gleichzeitig Chlorwasserstoffgas einleiten, so dass die abzudestillierende Flüssigkeit stets mit Chlorwasserstoff gesättigt ist.

Elektrolytischer Arsennachweis.

Für den elektrolytischen Nachweis des Arsens bringt man die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit, wie die nach dem allgemeinen Gang erhaltene schwefelsaure Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthält (s. S. 135), oder Harn oder Mageninhalt in ein beliebiges weiteres U-Rohr mit zwei eingeschmolzenen Platinelektroden; vergl. Abbildung 16. Schickt man den Strom durch die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit, so entweicht mit dem Wasserstoff an der Kathode Arsenwasserstoff AsH_3, wenn die betreffende Flüssigkeit arsenhaltig ist. Den entweichenden Wasserstoff untersucht man zunächst mit Hilfe der Gutzeitschen Arsenprobe

[1]) H. Beckurts, Archiv d. Pharmazie 222, 653 (1884).