

EINE NEUE METHODE
ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG DES GELBEN
(GEWÖHNLICHEN) PHOSPHORS.

Von JULIUS TÓTH.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der k. ung. chem. Reichs-Anstalt in Budapest.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 19. Juni 1893 vom o. M. und Classenpräsidenten
Karl v. Than.

Aus: „*Mathematikai és Természettudományi Értesítő*“ (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher
Anzeiger der Akademie), Band XI. pp. 343–348.

Zur Bestimmung des gelben Phosphors in solchen Gemengen, welche ausser elementarem Phosphor auch noch wechselnde Quantitäten Phosphorsäure enthalten, habe ich in der zu meiner Verfügung stehenden Literatur keine einzige verlässliche Methode gefunden.

O. SCHIFFERDECKER¹ erwähnt in seiner Arbeit, dass sich die Menge des Phosphors nach dem MITSCHERLICH'schen Verfahren quantitativ nicht bestimmen lässt und dass man im günstigsten Falle nur dessen $\frac{3}{4}$ Teil erhält. Dasselbe gilt auch dann wenn wir den von SCHERER² modificirten Weg, das heisst die Destillation im Kohlensäure-Strom vorzunehmen, zu Grunde legen.

F. H. FRAZEE³ bestimmt den Phosphor in Pillen derart, dass er dieselben in verdünnte Schwefelsäure gibt, Zink hinzufügt, wodurch aus den noch nicht oxydirten Teilen des Phosphors Phosphorwasserstoff gebildet wird, welches er in eine titrirte Silbernitratlösung einleitet. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung: $8AgNO_3 + PH_3 + 4H_2O = 8Ag + 8HNO_3 + H_3PO_4$; es scheidet

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie. XI. p. 279.

² Dragendorf. Ermittlung von Giften, p. 110.

³ Chem. Centralblatt. XVI. p. 845.



sich metallisches Silber ab und der unzersetzte Silbernitrat-Ueberschuss wird zurücktitriert. Von der Verlässlichkeit dieser Methode habe ich weder im Referate, noch anderswo Näheres erwähnt gefunden.

R. FRESENIUS und E. LUCK¹ beschreiben eine Bestimmungsweise des gelben Phosphors im amorphen Phosphor, welche darin besteht, dass man die vom Wasser und von der Phosphorigesäure und Phosphorsäure gereinigte Substanz mit Schwefelkohlenstoff auszieht (extrahiert) und im Auszuge den Phosphor mit Brom oxydirt. (Ich konnte diese Methode zu meinen Bestimmungen nicht anwenden, weil durch Extraction mittels Schwefelkohlenstoff eine bedeutende Menge von Cacao-Fett in Lösung ging, welches wieder viel Brom absorbiert hätte.)

Die oben erwähnte Lösung der Frage ist mir aufgegeben worden und zwar in der Form: «Wie ist es möglich in Chocolad-Bonbons, die pr. Stück $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Milligramm freien Phosphor enthalten, denselben quantitativ zu bestimmen?»

Nach langem Studium und zahlreichen Versuchen ist es mir gelungen in dieser Frage sichere Anhaltspunkte zu erhalten; bevor ich mich aber in die Beschreibung meines Verfahrens einliesse, soll es mir gestattet sein, auch die neben dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen kurz zu erwähnen.

Als ich diese Arbeit begann, dachte ich allsogleich auf den Weg der Oxydation, welcher zur Lösung der Frage der nächst liegende ist.

Dieser Weg führt aber nur dann zu einem sicheren Resultate, wenn wir es mit homogenen Materialien zu tun haben, oder wenn nur Phosphor zugegen ist. Ganz anders gestaltet sich die Sache, wenn, wie in meinem Falle, neben geringer Menge von Phosphor grössere und schwankende Quantitäten von Phosphorsäure sich vorfinden. (Die Bonbons enthielten pr. Stück $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Milligramm Phosphor neben circa 2 Milligramm Phosphorsäure. Sie waren äusserlich mit einer dünnen Schicht von Cacao umhüllt und es ist bekannt, dass die Asche des Cacaos 30—50% Phosphorsäure enthält.)

¹ Zeitschrift f. analyt. Chemie. XI. p. 63.

Es ist mir also nichts anderes übrig geblieben, als den Phosphor von der Phosphorsäure irgendwie zu trennen und ihn erst dann zu oxydiren.

Mit der zur Extraction dienenden Substanz war ich alsbald im Reinen und wandte zu dem Zweck Schwefelkohlenstoff an. Nicht so leicht ging es mit dem Oxydations-Mittel. Zu allererst versuchte ich die Oxydation mittels rauchender Salpetersäure durchzuführen. Sie ist entschieden eines der stärkstwirkenden Oxydations-Mitteln, allein ihre Anwendung ist äusserst unangenehm, schon aus dem Grunde, weil sie auf Fette (auf das hier vorhandene Cacao Fett) doch langsam einwirkt und dabei viel organische Substanz in Lösung bringt, welche man vor der Ausscheidung der Phosphorsäure mit Molybdän-Lösung entweder gänzlich zerstören oder verbrennen muss.

Weil aber das Zerstören der organischen Substanz bekanntlich eine der mühsamsten chemischen Operationen ist, wollte ich sie, wenn es möglich, umgehen. Das Verbrennen der nitrirten organischen Substanzen ist auch mit Schwierigkeiten verbunden, weil sie dabei sehr stark spritzen (verpuffen).

Ich habe versucht den Phosphor auch mit Brom-Wasser zu oxydiren, doch gelang mir dies nicht, weil das gegenwärtige Fett Vieles davon occupirte und ich bekam im wässerigen Auszug doch wenig Phosphorsäure.

Da nun die Anwendung stark wirkender Oxydations-Mitteln mit viel Unzugänglichkeiten verknüpft war, suchte ich die Oxydation mittels schwächeren Agentien auszuführen und wandte verdünnte Salpetersäure an. Die Oxydation mit derselben war aber trotz sehr langer Einwirkung (selbst beim Erwärmen) nicht vollkommen. Die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf den in Oel gelösten Phosphor ermöglichte ich dadurch, dass ich den Phosphor aus dieser Lösung durch längeres Schütteln mit salpetersaurer Silberlösung ausschied. Bei dieser Operation geht auch eine chemische Reaction vor sich, es bildet sich nämlich Phosphor-Silber.

Dieser Moment bildet den wichtigsten Teil meines Verfahrens, weil hierdurch ermöglicht wird, dass die darauf folgende Oxydation des Phosphors, respective des Phosphorsilbers mit ver-

dünnter Salpetersäure mit Leichtigkeit und quantitativer Genauigkeit vor sich geht.

Zur Prüfung der Genauigkeit meines Verfahrens schlug ich folgenden Weg ein :

Ich schnitt aus der Mitte der gelben Phosphorstangen unter Wasser ein kleines Stückchen ab, entfernte auch dessen äusseren Beleg, tauchte es dann rasch in starken Weingeist, später in Aether und zuletzt in das zur Wägung dienende, teilweise mit Oel¹ gefüllte und damit tarirte Glasschälchen, welches nach dem Phosphorzusatz wieder gewogen wurde. Auf Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff löste sich der Phosphor leicht. Dann verteilte ich die Schwefelkohlenstofflösung gleichmässig in einer grösseren Menge des Oeles.

Von diesem Phosphoröl, von welchem 1 gr., circa 1—2 mg. Phosphor enthielt, habe ich einzelne abgewogene Parthieen zu meinen Bestimmungen verwendet. Beispielsweise nahm ich zu 20 gr. dieses Oeles 10 ccm. 5%-ige Silbernitratlösung und annähernd ebensoviel destillirtes Wasser in einem 200—300 ccm. fassenden Kolben und schüttelte dasselbe so lange tüchtig durch, bis die Farbe des entstehenden Phosphorsilbers nicht mehr intensiver geworden war. (Das Ende der Reaction wird auch durch das gänzliche Verschwinden des Phosphorgeruches angezeigt.)

Dann setzte ich 20 ccm. verdünnte Salpetersäure hinzu, erwärmte auf dem Wasserbade unter mehrmaligen starken Durchschütteln so lange, bis die schwarze Farbe des Phosphorsilbers gänzlich verschwand und die oben angesammelte Oelschicht eine hellbraune Färbung annahm. Sobald dies eintritt, ist die Reaction beendet und das braune Oel enthält keinen Phosphor mehr. Davon überzeugte ich mich, indem ich die durch Oxydation entstandene Phosphorsäure von dem Oel durch Filtration und Auswaschen mit destillirtem Wasser trennte und nachher den öligen Teil von neuem mit verdünnter Salpetersäure auskochte; ich fand nach der Filtration in der sauren Lösung keine Phosphorsäure.

¹ Den Phosphor wog ich in reinem Olivenöl. Ich überzeugte mich davon, dass das Olivenöl keine durch verdünnte Salpetersäure abscheidbare Phosphorsäure enthält.

Nach dem ich nun die Oxydation als beendet ansehen konnte, trennte ich das Oel von dem sauren Teil durch Filtriren durch ein mit Wasser benetztes Filter und wusch mit Wasser mehrmals nach. Das Filtrat erwärmte ich zum Sieden, liess es circa 10 Minuten lang kochen, kühlte es ab und schied die Phosphorsäure mittels Molybdänlösung aus, deren weitere Bestimmung auf bekannte Weise als Magnesiumpyrophosphat geschah.

Nach diesem Verfahren habe ich folgende Resultate erhalten :

1. Abgewogen 10 gr. Oel, darin enthalten 7·5 mgr. Phosphor; gefunden 0·021 gr. $Mg_2P_2O_7=5·9$ mgr. *P.* (78% der ursprünglichen Substanz).

2. Aus 10 gr. Oel mit 17·8 mgr. *P.*-Gehalt gewann ich 0·060 $Mg_2P_2O_7=16·7$ mgr. $P=93\%$.

3. 20 gr. Oel mit 35·6 mgr. *P.* gaben 0·119 $Mg_2P_2O_7=33·2$ mgr. $P=93\%$.

4. 20 gr. Oel mit 15 mgr. *P.* gaben 0·054 gr. $Mg_2P_2O_7=15$ mgr. $P=100\%$.

Ich nahm die Analysen gleich nach der Abwägung vor, um einer etwa eintretenden Oxydation durch längeres Stehenlassen auszuweichen. (In einem Falle versuchte ich jenen Verlust zu bestimmen, welchen man durch 10-tägiges Stehenlassen des aufgelösten Phosphors bei hermetischen Verschluss in einem halbgefüllten 100 cc. fassenden Kolben erleidet und fand statt 15 mgr. *P.* 13·4 mgr.

Nachdem ich nun die Feststellung meines Verfahrens mit ziemlich günstigem Erfolg beendete, konnte ich zur Anwendung desselben in jenem speciellen Falle übergehen, welcher den Gegenstand meiner Aufgabe bildete.

Das will ich nun noch kurz erörtern.

Aus den Bonbons extrahirte ich den Phosphor mittels Schwefelkohlenstoff¹ in der Weise, dass ich die Bonbons in einem Porcellanmörser mit demselben übergossen (also unter Schwefel-

¹ Der benützte Schwefelkohlenstoff mit Silbernitratlösung zusammengebracht und geschüttelt blieb farblos, ein Zeichen, dass derselbe rein und frei von Schwefelwasserstoff war.

kohlenstoff) zusammendrückte und von hier nach und nach auf das Filter brachte. Die am Filter befindliche Substanz wurde mittels Schwefelkohlenstoff so lange behandelt, bis ein Theil des durchgeflossenen Lösungsmittels mit Silbernitrat geschüttelt, höchstens eine schwache Bräunung zeigte. (Während des Extrahirens war der Trichter mit einem Uhrglase bedeckt.)

Diese mühsame Art der Extrahirung wählte ich deshalb, weil ich die Substanz möglichst verteilen und während des Zusammendrückens den Zutritt der Luft abhalten wollte. Die eventuell oxydirten Theile des Phosphors werden durch Schwefelkohlenstoff nicht aufgenommen und man könnte Verluste erleiden. Die in der Praxis angewendeten sonstigen Extractionsapparate gebrauchte ich aus dem Grunde nicht, weil ich die Bonbons in dieselbe ganz (also nicht zerkleinert) hätte hineingeben müssen, wodurch die Extraction auf unbestimmte Zeit hinausgezogen worden wäre.

Nach beendigter Extraction wurde mit Silberlösung versetzt, kräftig damit geschüttelt, verdünnte Salpetersäure hinzugegeben und der Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Im Uebrigen verfuhr ich, wie oben angegeben.

Ob mein Verfahren sich weiter verallgemeinern und hauptsächlich in Vergiftungsfällen anwenden lässt, davon kann ich derzeit noch nichts Bestimmtes sagen. Ich will es versuchen, dasselbe auch für andere Fälle auszudehnen und wenn mir dies gelungen sein wird, werde ich darüber später referiren.
