

Wasser abgespült wird. Im Notfalle hat man sich natürlich des Federchens zu bedienen.

Bei Halogenbestimmungen wird man den Niederschlag in der auf Seite 120 beschriebenen Weise mit Hilfe des Hebers und unter Benutzung der dort beschriebenen Oberflächenspannungserscheinung zwischen alkoholischen und wässrigen Lösungen auf die Filterschicht eines Filterröhrchens bringen. Bei Schwefelbestimmungen ist es notwendig, den Schaleninhalt nach Zusatz von etwas Salzsäure völlig abzdampfen und dies nach neuerlichem Salzsäurezusatz zu wiederholen, um die Salpetersäure völlig zu entfernen. Das Aufsammeln und die Wägung des Niederschlages erfolgt auch hier in der schon besprochenen Weise im Mikro-Neubauer-tiegel.

## VII. Die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen.

(Bearbeitet von Dr. Hans Lieb.)

Die Ausarbeitung einer mikroanalytischen Methode zur Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen konnte insofern mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, als die Vorbedingungen für das Gelingen schon geschaffen waren. Durch v. Lorenz war ein einwandfreies Verfahren der Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln und Ackererden ausgearbeitet worden, das auf der direkten Wägung des Ammonium-Phosphormolybdätniederschlages beruht und von ihm als „Methode der Äthertrocknung des Ammonium-Phosphormolybdates“ bezeichnet wurde<sup>1)</sup>.

Bei dieser Methode sind die Verhältnisse dadurch ganz besonders günstig, daß Niederschläge zur Wägung kommen, die das dreißigfache Gewicht des darin enthaltenen Phosphor-pentoxydes oder das achtundsechzigfache Gewicht des Phosphors haben. Die Wägung des Niederschlages hat daher niemals genauer als auf höchstens 0,05 mg zu erfolgen, da bei einer Einwage von 5 mg sogar eine Gewichts-differenz von 0,1 mg nur einen Unterschied von 0,04% im Phosphorgehalt bedingt. Wenn

<sup>1)</sup> Die landwirtschaftliche Versuchsstation (1901), S. 183—200. Referat: Zeitschrift für analytische Chemie 46 (1907), S. 192. Ausführliche Beschreibung: Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 161.

auch die Zusammensetzung des gelben Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages nicht genau bekannt ist, erhält man doch, wie v. Lorenz experimentell nachwies, bei Anwendung annähernd gleicher Mengen von Reagenzien und gleicher Arbeitsweise immer Niederschläge von gleicher Zusammensetzung, so daß man einen leicht zu ermittelnden empirischen Faktor, den Phosphorfaktor, in Anwendung bringen kann.

Für das Sammeln und Wägen des Niederschlages war ebenfalls schon ein sehr bequemes, ausgezeichnetes Apparatchen geschaffen, das „Halogenfiltrerröhrchen“ von Pregl, das auch hier in Verbindung mit der automatischen Absaugvorrichtung in vollendeter Weise seinen Zweck erfüllt.

Es mußte also noch ein einfaches Verfahren zur Oxydation der organischen Substanz und Überführung des Phosphors in Phosphorsäure ausfindig gemacht werden. Von den vielen in der Literatur beschriebenen Verfahren dürften wohl fast alle mehr oder weniger gut brauchbar sein und je nach der Art der Substanz auch benutzt werden können, besonders aber die Methoden, die auf Schmelzen oder Erhitzen der Verbindung mit oxydierenden Zusätzen beruhen.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in den wenigen Substanzen, die für die Ausarbeitung der Methode in absolut reiner Form zur Verfügung standen, erwies es sich als vollkommen ausreichend, die Substanz im Platinschiffchen mit Soda und Salpeter zu mischen, zu überschichten und hierauf im Sauerstoffstrom zu erhitzen.

Zur Ermittlung des Phosphorsäurefaktors wählt man Salze mit genau bekanntem Phosphorsäuregehalt. Lorenz verwendete hierfür das primäre Ammoniumphosphat  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  und das primäre Kaliumphosphat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . „Diese beiden Salze kristallisieren wasserfrei, können durch Umkristallisieren völlig rein erhalten und dann beliebig lang bei  $110^\circ$  getrocknet werden.“

Für die folgenden Versuche wurde das sekundäre Natriumammoniumphosphat  $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (209,31) mit 33,92%  $\text{P}_2\text{O}_5$  genommen, das allerdings mit Kristallwasser kristallisiert, aber doch auch durch mehrmaliges Umkristallisieren rein erhalten werden kann. Unter den später angeführten Arbeitsbedingungen wurde in einer Reihe von Analysen ein etwas höherer Phosphorsäurefaktor ermittelt als der von Lorenz mit 0,03295 angegebene.

Als Beleg sei folgende Reihe von Analysen angeführt, wobei Phosphorpentoxydmengen gewählt wurden, wie sie auch im Ernstfalle bei der Analyse organischer Substanzen in Betracht kommen.

| Angewandte Menge<br>( $\text{NH}_4$ ) $\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$<br>in Milligrammen | Entsprechende Menge<br>$\text{P}_2\text{O}_5$<br>in Milligrammen | Erhaltene Menge<br>Ammoniumphosphor-<br>molybdat i. Milligrammen | Daraus berechnete<br>Prozente $\text{P}_2\text{O}_5$ im<br>gelben Niederschlage |
|---|--|--|---|
| 2,595   | 0,8803   | 26,42  | 3,332   |
| 3,643   | 1,236  | 37,11  | 3,330   |
| 3,700   | 1,255  | 37,74  | 3,326   |
| 4,837   | 1,641  | 49,43  | 3,319   |
| 5,052   | 1,705  | 51,48  | 3,311   |
| 6,562   | 2,226  | 66,70  | 3,337   |

Das arithmetische Mittel aus den sechs Zahlen der letzten Kolonne beträgt 3,3260, eine Zahl, die den Prozentgehalt von  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Ammoniumphosphormolybdatniederschlag angibt. So mit muß als Phosphorsäurefaktor 0,03326 angenommen werden und entsprechend als Phosphorfaktor 0,014524; das ist jene Zahl, mit welcher das Gewicht des erhaltenen gelben Niederschlages multipliziert werden muß, um das Gewicht der in der Analysesubstanz vorhandenen Phosphormenge zu erhalten. Die Richtigkeit dieses Faktors findet noch eine Stütze in den Analysen zweier absolut reiner phosphorhaltiger organischer Präparate, die am Schlusse als Beleganalysen angeführt werden.

Aus der Berechnung dieses Faktors ergibt sich, daß der mit Äther und im Vakuum getrocknete Phosphormolybdatniederschlag annähernd der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14\text{MoO}_3$  entspricht, daß aber ein ganz geringer Teil desselben in Lösung bleibt. Der ungewöhnliche Umstand, daß in diesem Falle ein Niederschlag zur Wägung gebracht wird, der rund 69mal schwerer ist als das zu bestimmende Element, erfordert den Gebrauch der mikrochemischen Wage nur für die Abwägung der zu analysierenden Substanz, während für die Ermittlung des Gewichtes des gelben Niederschlages jede analytische Wage vollkommen ausreicht, die eine Genauigkeit von 0,1 mg zuläßt.

Die für die Ausführung einer Bestimmung erforderlichen Reagenzien wurden genau nach der Lorenzschen Vorschrift hergestellt, mögen aber trotzdem hier Erwähnung finden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ausführliche Beschreibung: Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 168.

1. Sulfat - Molybdänreagens: 50 g Ammoniumsulfat werden mit 500 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 in einem Literkolben übergossen und in Lösung gebracht. Ferner übergießt man 150 g zerkleinertes Ammoniummolybdat in einer Porzellanschale mit 400 ccm siedendheißem Wasser und rührt bis zur völligen Lösung um. Die Lösung spült man mit wenig Wasser in einen Kolben, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gießt sie in dünnem Strahl unter Umrühren in die ammoniumsulfathaltige Salpetersäure, füllt zum Liter auf, läßt die Lösung zwei Tage stehen, filtriert und bringt das fertige Reagens in eine Flasche aus braunem Glas, welche wohlverschlossen an einem dunklen und kühlen Ort aufbewahrt wird.

2. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure: Man gießt 30 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 zu einem Liter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,19—1,21. Diese erhält man durch Vermischen von 357 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 mit 500 ccm Wasser.

3. Zweiprozentige wässrige Lösung von reinem Ammoniumnitrat. Wenn die Lösung nicht schon schwach sauer reagiert, ist sie mit einigen Tropfen Salpetersäure pro Liter anzusäuern.

4. Alkohol von 90—95 Vol.-Prozenten: Er soll beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und nicht alkalisch reagieren.

5. Äther: Er darf beim Abdunsten keinen Rückstand hinterlassen, nicht alkalisch reagieren, weder alkohol- noch zu wasserhaltig sein. Es sollen vielmehr 150 ccm Äther imstande sein, ein Kubikzentimeter Wasser bei Zimmertemperatur noch vollständig und klar zu lösen.

6. Azetonum purissimum des Handels. Es muß neutral reagieren, keine über 60° siedenden Anteile enthalten und frei von Aldehyd sein. Es ist in braunen Glasflaschen aufzubewahren.

7. Reinste fein gepulverte kalzinierte Soda und reinstes fein gepulvertes Kaliumnitrat im Mischungsverhältnis 1 : 1.

Das Erhitzen im Sauerstoffstrom erfolgt in einem etwa 15 cm langen Jenaer Verbrennungsrohr, von dem das eine Ende zu einer weiten Kapillare ausgezogen und rechtwinkelig nach aufwärts gebogen ist. Für eine Bestimmung wägt man in der Regel 2—5 mg der zu analysierenden Substanz in ein Platin-

schiffchen, wie es für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in Verwendung steht, gibt einen Überschuß des feingepulverten Soda-Salpetergemisches dazu, mischt mit einem kurzen Platindraht mit Öse, den man schließlich ins Schiffchen legt, vorsichtig durch und überdeckt mit dem Oxydationsgemisch. Nachdem man das Schiffchen ins Verbrennungsrohr eingeführt und einen langsamen Sauerstoffstrom eingeschaltet hat, beginnt man vorsichtig zu erhitzen, indem man den Brenner von vorne nach rückwärts entgegen der Richtung des Gasstromes verschiebt.

Sobald die Hauptreaktion vorüber ist, erhitzt man mit der vollen, rauschenden Bunsenflamme einige Minuten die Stelle des Rohres, an der sich das Schiffchen befindet, und läßt dann im Sauerstoffstrom erkalten. Das Schiffchen wird in einer kleinen Eprouvette mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und die Lösung durch ein Filter in das zuvor mit Schwefelchromsäure sorgfältig gereinigte Fällungsgefäß filtriert, einer dickwandigen weiten Eprouvette, wie sie bei der Mikro-Halogenbestimmung verwendet wird. Falls Teilchen der Schmelze beim Erhitzen im Verbrennungsrohr verspritzt sind, wird auch dieses mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgespült. Aus diesem Grunde ist der verjüngte Teil des Verbrennungsrohres rechtwinkelig abgebogen; denn bei schiefer Haltung desselben gelingt es leicht, die verspritzten Anteile in Lösung zu bringen und die erhaltene Lösung hernach durch die Kapillare austropfen zu lassen. Das klare Filtrat wird nun mit 2 ccm schwefelsäurehaltiger Salpetersäure versetzt, wenn nötig durch Zusatz von Wasser auf etwa 15 ccm ergänzt und im siedenden Wasserbade erhitzt. Die heiße Lösung schwenkt man kräftig um, gießt in die Mitte derselben 15 ccm Sulfat-Molybdänreagens, stellt das Gefäß auf drei Minuten ruhig hin und schwenkt nun wieder eine halbe Minute lang um. Dann läßt man mindestens eine Stunde lang den Niederschlag sich absetzen und schreitet erst jetzt ans Absaugen. Hierfür hat man schon früher das Filterröhrchen gereinigt und getrocknet, indem man zuerst etwa auf dem Filter befindlichen Ammoniumphosphormolybdätniederschlag durch Ammoniak in Lösung bringt, mit Wasser, heißer verdünnter Salpetersäure und wieder mit Wasser nachwäscht, schließlich das Wasser durch Alkohol und Äther oder durch Azeton verdrängt. Das Filterröhrchen stellt man nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und trockenem

Rehleder auf mindestens eine halbe Stunde in einen Exsikkator ohne Trocknungsmittel, der soweit evakuiert wird, wie man es mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe erreicht; jedenfalls soll der Barometerstand weniger als 150 mm betragen. Das Verschwinden des Äther-, bzw. Azetongeruches gibt einen Anhalt dafür, daß das aus dem Vakuum genommene Röhrchen für die Wägung bereit ist<sup>1)</sup>.

Unmittelbar vor dem Absaugen wird das Filterröhrchen aus dem Exsikkator genommen, sofort auf die Wage gelegt und nun die Zeit genau notiert, die zwischen der Entnahme aus dem Exsikkator und der endgültigen Wägung verstreicht, was zweckmäßig in fünf Minuten geschehen kann. Diese Bedingungen müssen natürlich bei der Wägung des Niederschlages auch genau eingehalten werden. Dadurch kürzt man die Arbeitszeit bedeutend ab, da man sonst bis zur Gewichtskonstanz des Filterröhrchens wegen der Hygroskopizität der Asbestschicht 30 Minuten warten müßte. Auch wegen der geringen Hygroskopizität des gelben Niederschlages ist ein rasches Arbeiten vorteilhaft.

Das Absaugen des Niederschlages in das Filterröhrchen erfolgt mit der automatischen Vorrichtung, wie sie zum Absaugen des Halogensilberniederschlags in Gebrauch ist. Man wäscht, nachdem man zuerst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgesaugt hat, den Niederschlag mit der 2proz. Ammoniumnitratlösung in der Eprovette und bringt ihn erst dann auf das Filter, benutzt zur Entfernung der letzten Anteile des Niederschlages von den Wänden des Fällungsgefäßes abwechselnd 95proz. Alkohol und Ammoniumnitratlösung, füllt schließlich das Röhrchen einmal mit Alkohol und zur Verdrängung des Alkohols zweimal mit Äther oder Azeton. Hierauf wird das Filterröhrchen mit einem feuchten Flanellstück und einem trockenen Rehlederläppchen abgewischt und in den Exsikkator gebracht, der, wie schon erwähnt, keine Trocknungsmittel enthalten darf. Nach halbstündigem Trocknen im luftverdünnten Raum wird wieder unter denselben Bedingungen gewogen wie bei der Anfangswägung. Es sei hier nochmals erwähnt, daß diese Wägungen des Niederschlages auf einer gewöhnlichen analytischen Wage, die eine Genauigkeit

<sup>1)</sup> Nach Neubauer und Lückner, Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 164 ist Azeton zur Verdrängung der letzten Wasseranteile dem Äther vorzuziehen.

von einem Zehntel Milligramm zuläßt, ohne Beeinträchtigung der Richtigkeit des Resultates vorgenommen werden können, weil hier der ungewöhnliche Fall vorliegt, daß für die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors schon die in der Makroanalyse erforderliche Genauigkeit für die Wägung des Molybdatniederschlages vollkommen ausreicht.

Diese Methode der Phosphorbestimmung ist an Einfachheit, Genauigkeit und Schnelligkeit in der Ausführung wohl allen anderen überlegen. Eine Bestimmung erfordert kaum mehr als 45 Minuten Arbeitszeit und die Analysenresultate stimmen bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen innerhalb eines Zehntel Prozentes überein. Die einzige Schwierigkeit für die Ausarbeitung lag nicht auf experimentellem Gebiete, sondern vielmehr darin, daß es nicht leicht war, einwandfrei reine Körper zum Gegenstand der Untersuchung zu machen.

Auch für Arsenbestimmungen wird die Methode ohne Schwierigkeit angewendet werden können, sofern sich das Arsen der organischen Substanz durch oxydierende Schmelzen leicht in Arsensäure überführen läßt.

Von den zur Untersuchung herangezogenen Verbindungen mögen mehrere Analysen zweier absolut reiner Präparate angeführt werden, von welchen das eine Se. Exz. Herr Geheimrat Emil Fischer in lebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle Dank gesagt sei.

a) Diphtaloylphosphorsäureester:

1. 5,952 mg : 36,08 mg Ammoniumphosphormolybdat.

2. 5,165 mg : 31,60 mg „

3. 1,408 mg : 8,55 mg „

$C_{20}H_{13}PO_4$  (348,1) Ber.: P = 8,91%.

Gef.: P = 8,81%; 8,89%; 8,82%.

b) Theophyllinglukosidphosphorsäure:

1. 5,645 mg : 27,17 mg Ammoniumphosphormolybdat.

2. 5,525 mg : 26,16 mg „

$C_{13}H_{16}O_7N_4PO_2H + 2H_2O$  (440,21) Ber.: P = 7,04%.

Gef.: P = 6,99%; 6,88%.