

# Über urantitrimetrische Phosphorbestimmung in Nahrungsmitteln und anderen organischen Stoffen und die Fehler des Verfahrens.

Von

Dr. phil. et med. **Am. Vozárik.**

(Aus der k. k. Universitätskinderklinik in Graz. Vorstand: Prof. Dr. Josef Langer.)

(Der Redaktion zugegangen am 11. Dezember 1911.)

Das titrimetrische Uranverfahren<sup>1)</sup> wird zur Bestimmung von organisch gebundenem Phosphor so selten benützt, daß mir aus der Literatur nur zwei Arbeiten bekannt sind, bei welchen das geschehen ist, eine Arbeit von H. Malfatti<sup>2)</sup> über Nucleine und eine von O. Löwi<sup>3)</sup> über Nucleinstoffwechsel. Der Grund hierfür ist wohl der, daß die Methode für diese Zwecke nicht genügend durchgearbeitet und nicht zuverlässig ist. Das ersieht man auch aus den Berichten und Ergebnissen der beiden Autoren. Nur Malfatti hat die Methode mit Erfolg angewandt, Löwi dagegen hat sie nach mehreren Versuchen als unzuverlässig aufgegeben.

Die Verfasser waren bei der Ausführung der Methode sehr verschieden vorgegangen. Malfatti oxydierte die Substanz mit Sodasalpeter, neutralisierte die wässerige Lösung der Schmelze mit Essigsäure und titrierte mit Uranylacetat gegen Ferrocyankalium als Indikator.

<sup>1)</sup> Das Verfahren wurde von Charl. Leconte (1853) angegeben, von Carl Neubauer (1859) weiter ausgebildet und von Charl. Malot (1887) durch Einführen des Cochenillefarbstoffs als Uranindikator vereinfacht, um seit dieser Vereinfachung zu den Standardmethoden der physiologisch-chemischen Analyse zu zählen.

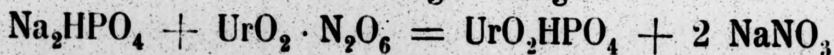
<sup>2)</sup> Hans Malfatti, Beiträge z. Kenntnis d. Nucleine, Diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 81 ff. (1892).

<sup>3)</sup> Otto Löwi, Untersuchungen über den Nucleinstoffwechsel, Archiv für exper. Path. u. Pharm., Bd. 45, S. 157 ff. (1901).

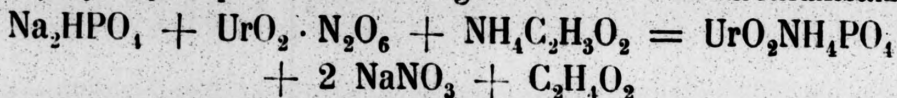
Löwi brachte seine Proben mittels Schwefelsäure und Ammoniumnitrat in Lösung, neutralisierte die letztere mit Ammoniak, einmal gegen Kupfersulfat, das andere Mal gegen Cochenilletinktur als Indikator. Die letztere benützte er auch bei dem Titrieren der Lösung als Uranindikator. Löwi fand in 3 Nucleinpräparaten gravimetrisch 11,65, 8,62 und 5,12% und titrimetrisch 11,62, 8,91 und 5,59% und in 2 Faecesproben gravimetrisch 3,45 und 3,20%, titrimetrisch aber 7,72 und 7,74%.

Ich selbst hatte bei meinen, gelegentlich einer Stoffwechsellvorarbeit angestellten Versuchen gleichfalls unsichere Ergebnisse zu verzeichnen. Sie gaben mir dann Veranlassung, die Untersuchung der Fehler der Methode aufzunehmen, über die ich hier berichten will.

Das Verfahren beruht bekanntlich auf der Fällbarkeit der essigsäuren Lösungen von Phosphaten mit der Uranlösung, wobei sich nach der Reaktionsgleichung:



Uranylhydrophosphat und bei Gegenwart eines Ammoniumsalzes



Uranylammoniumphosphat als gelbe Niederschläge ausscheiden. Als Indikatoren, welche die erfolgte Ausfällung der Phosphorsäure anzeigen, verwendet man die Farbenreaktion der Uranlösung mit Ferrocyankalium oder mit Cochenilletinktur.

Die Niederschläge sind in Mineralsäuren und in den Lösungen ihrer sauren Salze löslich, in sehr verdünnter Essigsäure aber unlöslich. Die zu fällende Lösung muß daher mineral säurefrei sein.

Das ist aber nicht die einzige Bedingung der Zuverlässigkeit der Methode. Es hatte sich gezeigt, daß das Ergebnis der Bestimmung auch noch insbesondere von dem Essigsäure-, dann dem Tonerde- und Eisenphosphat- und dem Gehalt der phosphorsauren Lösung an gewissen Fremdsalzen beeinflußt wird.

Über die Säuren- und Salzmengen, bei welchen der Einfluß einsetzt, und über das Maß der Wirkung habe ich an älteren

Untersuchungen nur wenig vorgefunden; zu nennen sind da nur die Arbeiten von Fresenius, Neubauer und Luck, von Abesser, Jani und Märcker und eine Notiz von C. Mohr<sup>1)</sup> über den Einfluß von Salzen, auf die ich noch zurückkommen werde. Ich mußte daher eine größere Anzahl von Untersuchungen selbst vornehmen. Nachstehend möchte ich zunächst das Ergebnis dieser Versuche berichten und dann die Ausführung des Verfahrens unter Berücksichtigung der genannten Fehlerquellen beschreiben.

### I. Fehlerquellen des Verfahrens.

1. Neutralisationsfehler. Wenn bei dem Neutralisieren der salz- oder der schwefelsauren Lösung der Probe die Säure ungenügend neutralisiert wird und ein Rest derselben frei oder in Form von saurem Phosphat in der Lösung zurückbleibt, so wird die Uranfällung der Phosphorsäure unvollkommen und das Titrationsergebnis fehlerhaft werden. Das wird — von mangelnder Übung abgesehen — insbesondere dann geschehen können, wenn der Säureindikator wenig empfindlich oder unzuverlässig ist, wenn die Lösung zu wenig Alkaliacetat enthält, um die bei der Umsetzung der Salze auftretende Salpetersäure abzusättigen, und wenn die Uranlösung selbst salpetersäurehaltig ist.<sup>2)</sup>

Den Effekt dieser Fehlerquellen zeigen die nachstehenden Versuche, bei welchen eine salzsaure Lösung von 0,1008 g Natriumphosphat gegen einen der nachgenannten Säureindikatoren mit Natronlauge neutralisiert und dann mit einer (gegen Methylorange) neutralen Uranlösung titriert wurde.

Man ersieht, daß das Titrationsresultat bald mehr bald weniger fehlerhaft wird, je nach dem, ob als Indikator Methylorange, Phenolphthalein oder Magnesiumphosphat bzw. Ferrocyankalium oder Cochinilletinktur gedient hat. Am größten (über 130%) wird der Fehler bei Methylorange als Säure-

<sup>1)</sup> Literaturnachweis auf S. 438 und 439.

<sup>2)</sup> Das käufliche Uranyl nitrat enthält 4 bis 7% an freier Salpetersäure.

indikator und Cochenille als Uranindikator, am kleinsten (46 und 50%) bei Magnesiumphosphat — Phenolphthalein — Ferrocyanalkalium.

Tabelle 1. Neutralisationsfehler.

0,1008 g Natriumphosphat =  $\begin{cases} 4,04 \text{ Cochen.} \\ 4,12 \text{ Ferroc.} \end{cases}$  ccm Uranlösung in 50 ccm.

	Verbrauchte Uranlösung	
	in ccm	in %
1. Methylorange neutrale Lösung . . . . .	$\begin{cases} >10 \text{ (Cochen.)} \\ 0,6 \text{ (Ferroc.)} \end{cases}$	$\begin{cases} >250 \\ 15 \end{cases}$
2. Cochenille <sup>1)</sup> neutrale Lösung . . . . .	$\begin{cases} >10 \text{ (Cochen.)} \\ 0,7 \text{ (Ferroc.)} \end{cases}$	$\begin{cases} >250 \\ 17 \end{cases}$
3. Lösung neutral, bis zur Entstehung eines mäßig starken Magnesiumphosphatniederschlags . . . . .	$\begin{cases} \text{ca.}5,2 \text{ (Cochen.)} \\ 2,2 \text{ (Ferroc.)} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{ca.}130 \\ 54 \end{cases}$
4. Phenolphthalein. neutrale Lösung . . . . .	$\begin{cases} 7,6 \text{ (Cochen.)} \\ 2,0 \text{ (Ferroc.)} \end{cases}$	$\begin{cases} 190 \\ 49 \end{cases}$
5. do., nach Zusatz von 0,3 g Natriumacetat	$\begin{cases} 4,04 \text{ (Cochen.)} \\ 4,11 \text{ (Ferroc.)} \end{cases}$	$\begin{cases} 100 \\ 100 \end{cases}$

Ich will mich mit diesem Hinweis auf die Säurewirkung und die Größe der eventuellen Versuchsfehler begnügen und den Einfluß, den die Fehlerquellen unter verschiedenen Versuchsbedingungen zusammen oder einzeln auf das Titrationsresultat haben können, hier nicht weiter verfolgen.

2. Essigsäureüberschuß. Ein zu großer Essigsäureüberschuß in der Lösung wirkt auf das Uranylphosphat und noch viel mehr auf den Cochenillelack lösend ein. Die Säurewirkung der Essigsäure ist also ähnlich der Wirkung der Mineralsäure, von der sie sich nur dem Grade nach unterscheidet. Für den Cochenilleindikator beginnt die Säurewirkung der Essigsäure bei einem Überschuß von 5–6 ccm  $n/2$ -Essigsäure, für den Ferrocyanalkaliumindikator aber bei einem Überschuß von 8–11 ccm pro 50 ccm der Phosphatlösung, um dann bei 33 ccm  $n/2$ -Essigsäure (= 2%) zu einem Versuchsfehler von rund

<sup>1)</sup> Cochenilletinktur wurde von Ch. Malot, Moniteur scientif., Mai 1887; Arch. d. pharm., Bd. 2. S. 246; Chem. Zentralblatt, Bd. 18, S. 873 (1887), und von O. Löwi (a. a. O.) als Säureindikator bei der Neutralisation der phosphorsauren Lösung verwendet.

60% für den Cochenillelack und rund 30% für das Ferrocyankalium anzuwachsen. Man vergleiche darüber die folgende Tabelle.

Tabelle 2. Essigsäureüberschuß.

10 ccm Natriumphosphat =  $\left. \begin{array}{l} 4,04 \text{ Coch.} \\ 4,12 \text{ Ferroc.} \end{array} \right\} \text{ ccm Uranlösung} + 0,3 \text{ g Natrium-} \\ \text{acetat in 50 ccm.}$

Essig- säure- Über- schuß ccm n/2-A	Verbrauchte Uranlösung		Essig- säure- Über- schuß ccm n/2-A	Verbrauchte Uranlösung		Essig- säure- Über- schuß ccm n/2-A	Verbrauchte Uranlösung	
	ccm	%		ccm	%		ccm	%
3	4,04 (Coch.)	100	6	4,10 (Coch.)	102	11	4,31 (Coch.)	107
	4,12 (Ferroc.)	100		4,12 (Ferroc.)	100		4,03 (Ferroc.)	98
5	4,06 (Coch.)	100	8	4,17 (Coch.)	103	33	ca. 6,5 (Coch.)	162
	4,11 (Ferroc.)	100		4,08 (Ferroc.)	99,5		2,8—3,0 (F.)	ca. 72

Außer auf den Uranverbrauch wirkt ein zu großer Essigsäureüberschuß auch auf die Farbe des Cochenillelackes nachteilig ein, indem das Grün des Farblackes mit zunehmendem Essigsäureüberschuß an seinem satten Ton verliert, blasser wird, um bei starkem Säureüberschuß in ein mißfarbenes Grünlichgrau überzugehen. Zugleich wird auch der Farbenumschlag träge und die Endreaktion undeutlich.<sup>1)</sup>

Auf die Säureempfindlichkeit des Cochenille-Uranyl-lackes hat schon Malot<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht und empfohlen, die phosphorsaure Lösung statt mit 5 ccm bloß mit 1 ccm der gebräuchlichen sauren Natriumacetatlösung anzusäuern. Sein Vorschlag blieb unbeachtet und geriet in Vergessenheit. Die Essigsäurelöslichkeit des Uranylphosphats und die sich hieraus ergebende Unzuverlässigkeit der Ferrocyankaliumanzeigen dahingegen war unbemerkt geblieben.

<sup>1)</sup> Ähnliches Verhalten des Cochenilleindicators, aus gleicher Ursache läßt sich auch bei den Phosphorsäurebestimmungen in Harnproben öfters wahrnehmen. Ich beabsichtige, auf diese Frage in einer späteren Arbeit noch zurückzukommen.

<sup>2)</sup> Ch. Malot, Bestimmung d. Phosphors. mit Uran, Journ. Pharm. Chem. [5]. Bd. 16. S. 157; Chem. Zentralbl., Bd. 18. S. 1181 (1887).

Wohl hatten schon Abesser, Jani und Märcker<sup>1)</sup> und später Malfatti (a. a. O.) eine verfrühte Reaktion des Ferrocyanindikators bemerkt und auch berichtet, aber sie haben sie auf andere Ursachen bezogen. So wird sie von den ersteren der Anwesenheit von Ammonsalzen, von Malfatti aber einer schleimigen Modifikation des Uranylphosphats zugeschrieben, die in salzarmen Lösungen entstehen soll.

Daß die Annahme von Abesser, Jani und Märcker irrig ist, geht aus den auf S. 440 mitgeteilten Versuchen hervor, wonach die Ammonsalze entweder indifferent sind oder aber, wie das Ammoniumacetat, die Ferrocyankaliumreaktion geradezu verzögern, so daß das Resultat statt zu niedrig zu hoch wird.

Die Angabe von Malfatti fand ich nur dann zutreffend, wenn die Lösung gleichzeitig sehr sauer war.

Es dürfte sich vermutlich in beiden Fällen der Frühreaktion um die Säurewirkung der Essigsäure in den zu sauren Lösungen gehandelt haben.

Abesser, Jani und Märcker stellten den Titer ihrer Uranlösung gegen eine Kalkphosphatlösung, die aus 5,5 g Kalkphosphat, gelöst mit 2,85 g  $\text{SO}_3$  zu 1 l bereitet wurde. Sie benutzten ferner eine saure Ammoniumacetatlösung, die aus 100 g Ammoniumacetat und 50–100 g acetum concentratum in 1 l, und eine Uranlösung, die aus 500 g Uranylнитrat und 50 g Natriumacetat oder Ammoniumacetat in 14 l hergestellt wurde. Von der Phosphatlösung haben die Autoren 50 ccm, von der Acetatlösung aber 10 ccm zu einem Versuch angewandt und rund 23 ccm Uranlösung pro Versuch verbraucht. Ihre titrierte Lösung enthielt demnach an Essigsäure:

in 50 ccm der Kalkphosphatlösung	7,1 ccm $n_{2-A}$
10 „  „ Ammonacetatlösung	8,3–26,7
23 „  „ Uranlösung	etwa 1
zusammen 16,4–34,8 ccm $n_{1/2}$ -Essigsäure. Da es nach Tabelle 2 schon bei 11 ccm $n_{2-A}$ zu einer Frühreaktion des	

<sup>1)</sup> Abesser, Jani und Märcker, Über d. Methoden d. Phosphorsäurebestimmung, Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. 12, S. 254 ff. (1873).

Ferrocyanindikatoren kommt, so hatte es sich bei dem Versuch der Verfasser offenbar um eine Säurewirkung der Essigsäure gehandelt.

Die Vorschrift der Verbandsmethode der deutschen Versuchsstationen (Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 21, S. 288 (1882)), nach welcher sich der Essigsäuregehalt der titrierten Lösung zu 18,2 ccm  $n/2$ -Essigsäure berechnet, läßt gleichfalls mit viel zu sauren Lösungen arbeiten.

3. Differente Fremdsalze. Durch Aufschließen der Untersuchungsprobe wie auch aus dieser selbst wird der Lösung auch eine mehr oder minder große Menge an Fremdsalzen zugeführt, von welchen bekannt ist, daß sie sich bei der Urantitration zum Teil different verhalten und das Ergebnis beeinflussen.

Für different gelten die Kalksalze (Fresenius, Neubauer und Luck,<sup>1)</sup> die Ammonsalze (Abesser, Jani und Märcker, a. a. O.) und nach einer unbelegten Angabe von C. Mohr<sup>2)</sup> auch die Salze der fixen Alkalien, wenn sie in großen Mengen zugegen sind. Die Angaben der Autoren über die Wirkung der Salze stimmen aber nicht überein.

Nach Fresenius, Neubauer und Luck geben kalkreiche, essigsäure Lösungen eines Phosphats zu niedrige Resultate, indem das Phosphat beim Erhitzen einem Teil seiner Phosphorsäure als phosphorsauren Kalk ausfallen läßt. Nach Abesser, Jani und Märcker dagegen kommt dieses Verhalten nur dem Kalkphosphat in essigsaurer Lösung zu, während andere Kalksalze, das Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat in Lösungen von Natriumphosphat sich indifferent verhalten. Abweichend hiervon gibt Mohr an, daß Kalksalze die Ferrocyanreaktion verzögern und somit den Uranverbrauch erhöhen.

Widersprechend sind auch die Angaben über die Wirkung der Ammonsalze. Nach Abesser, Jani und Märcker wirken sie auf die Ferrocyanreaktion beschleunigend, nach Mohr ver-

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. 10, S. 138 ff. (1871); cf. ferner Fresenius, A. z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl., 1898, S. 413.

<sup>2)</sup> Carl Mohr, Notiz z. Phosphorsäurebestimmung, Zeitschrift für analyt. Chem., Bd. 21, S. 216 (1882).

zögernd. Verzögernde Wirkung haben nach Mohrs Angabe auch große Mengen von fixen Alkalisalzen.

Tabelle 3. Salzwirkung.

10 ccm Natriumphosphat =  $\begin{cases} 4,04 \text{ Coch.} \\ 4,12 \text{ Ferroc.} \end{cases}$  ccm Uranlösung + 3 ccm saure Natriumacetylösung + das zu prüfende Salz zu 50 ccm gelöst und siedend heiß mit Uranlösung auslitriert.

	Salz- menge g	Uranlösung- verbrauch			Salz- menge g	Uranlösung- verbrauch	
		in ccm	+ in %			in ccm	+ in %
Natrium- chlorid NaCl	10	3,98 Coch.	— 1	Natrium- acetat NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + 3 aq.	2	4,07 Coch.	0
		4,12 Ferroc.	0			4,11 Ferroc.	0
Ammonium- chlorid NH <sub>4</sub> Cl	10	4,09 Coch.	+ 1		4	4,18 Coch.	+ 4
		4,16 Ferroc.	0			4,29 Ferroc.	+ 4
Calcium- chlorid <sup>1)</sup> CaCl <sub>2</sub> + 6 aq.	10	4,22 Coch.	+ 4	Ammonium- acetat <sup>4)</sup> NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1	4,06 Coch.	0
		4,00 Ferroc.	— 3			4,16 Ferroc.	0
Magnesium- chlorid MgCl <sub>2</sub> + 6 aq.	1	4,03 Coch.	0		2	4,15 Coch.	+ 3
		4,09 Ferroc.	— 1			4,25 Ferroc.	+ 3
	7	4,08 Coch.	+ 1		4	4,30 Coch.	+ 7
		4,11 Ferroc.	0			4,41 Ferroc.	+ 7
Kaliumnitrat KNO <sub>3</sub>	10	4,04 Coch.	0	Calcium- acetat <sup>5)</sup> Ca(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	4,05 Coch.	0
		4,21 Ferroc.	+ 2			4,11 Ferroc.	0
Ammonium- nitrat <sup>2)</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10	4,98 Coch.	+ 23		0,5	4,31 Coch.	+ 7
		4,41 Ferroc.	+ 7			4,15 Ferroc.	0
Natrium- sulfat Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 aq. ?	5	4,46 Coch.	+ 10	Magnesium- acetat Mg(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,36	4,07 Coch.	0
		4,12 Ferroc.	0			4,12 Ferroc.	0
Ammonium- sulfat <sup>3)</sup> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>4</sub>	8	4,20 Coch.	+ 4		0,72	5,30 Coch.	+ 31
		4,29 Ferroc.	+ 4			4,11 Ferroc.	0
	10	4,36 Coch.	+ 8				
		4,43 Ferroc.	+ 8				

<sup>1) 5)</sup> Die Hauptmenge der Phosphorsäure kalt ausgefällt, heiß nur den Rest.

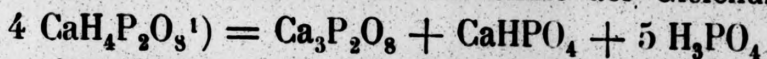
<sup>2) 3) 4)</sup> Diese sauer reagierenden Salzproben vor dem Titrieren mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert.



Ich prüfte die wichtigeren Alkali- und Erdalkalisalze auf ihr Verhalten, indem ich das betreffende Salz in Mengen, — je nach der Wirksamkeit — bis zu 10 g der Lösung von 0,1008 g Natriumphosphat zusetzte und diese nach Zufügen von 3 ccm der sauren Acetatlösung titrierte. Vorstehend das Ergebnis.

Danach verhält sich keines der Salze, wenn in großen Mengen angewandt, völlig indifferent, aber die Wirkung von Natrium-, Ammonium-, Magnesiumchlorid und von Kaliumnitrat ist auch in den untersuchten großen Mengen von 14—20% nur gering und praktisch zu vernachlässigen. Die übrigen Salze — ohne die Kalksalze — weisen Titrationsfehler von + 4 bis 8% (gegen Ferrocyankalium) bzw. von + 4 bis + 31% (gegen Cochenille) auf. Sie werden aber als Fehlerquelle nur ausnahmsweise in Betracht kommen, denn sie finden sich in Lösungen von Nahrungsmitteln für gewöhnlich nicht in so großen Mengen vor, daß sie das Titrationsergebnis beeinflussen könnten.

Was das Verhalten der Kalksalze anbelangt, so ist schon bemerkt worden, daß kalkreiche Lösungen, zum Sieden erhitzt, sich unter Ausscheiden von phosphorsaurem Kalk trüben. Nach meinen Versuchen tritt eine Trübung der Lösung erst ein, wenn diese bei 3 ccm  $n/2$ -Säure pro 50 ccm mehr als rund 0,05 g an phosphorsaurem Kalk enthält, oder wenn Salze zugegen sind, die bei ihrer Umsetzung diese Menge an Kalkphosphat liefern können. Es kommt dann im Sinne der Gleichung:



zu einer Ausscheidung des basischen und des einfach sauren Kalkphosphats.

Um diese die Titration störende Ausscheidung des Kalkphosphats hintanzuhalten, verfährt man mit diesen Lösungen nach dem Vorschlag von Abesser, Jani und Märcker (a. a. O.) so, daß man die Hauptmenge der Phosphorsäure kalt ausfällt, dann die Lösung zum Sieden erhitzt und den noch fehlenden Rest an Uran zusetzt. In dieser Weise wurden auch die kalkreichen Lösungen der vorstehenden Tabelle titriert. Das Re-

<sup>1)</sup> In essigsaurer Lösung aus dem basischen Salz entstanden.

sultat ist bei Calciumchlorid gegen Cochenille zu hoch ( $+ 4\%$ ), gegen Ferrocyankalium zu niedrig ( $- 3\%$ ); bei Calciumacetat gegen Cochenille gleichfalls zu hoch ( $+ 7\%$ ), gegen Ferrocyankalium aber richtig.

Die vorgenannten Autoren stellten als Ursache der zu niedrigen Ferrocyankaliumwerte das Mitfallen von etwas Kalkphosphat fest, das sich auch durch ein kaltes Vortitrieren nicht ganz verhindern läßt. Außer diesem müssen jedoch bei dem Prozeß der Umsetzung der Salze noch andere Faktoren mittätig sein, denn die zu hohen Cochenillewerte meiner Versuche können auf ein Mitfallen von phosphorsaurem Kalk nicht bezogen werden.

Meine Ermittlungen über die Wirkung der Salze stimmen nach dem Vorgebrachten mit keiner der älteren Angaben völlig überein. Ich fand, daß die Umsetzungen bei der Titration durch die Gegenwart von Fremdsalzen in der Regel verzögert und die Titrationswerte mehr minder erhöht werden. Eine Gruppenwirkung kommt bei den Chloriden, die beinahe indifferent, und bei den Acetaten, die hingegen stark wirksam sind, zum Ausdruck. Zwischen den einzelnen Salzen der Acetate bestehen jedoch quantitativ große Unterschiede.

Ammonsalze, von welchen das Chlorid indifferent ist, das Nitrat, Sulfat und das Acetat aber verzögernd wirken, lassen eine Gruppenwirkung vermissen. Die Angabe von Abesser, Jani und Märcker, daß die Ammonsalze eine Frühreaktion des Ferrocyankaliums veranlassen, trifft also nach meiner Untersuchung nicht zu. Die irrtümliche Beobachtung dieser Autoren dürfte — wie schon erwähnt — daher kommen, daß sie den Essigsäuregehalt ihrer Lösungen, der zu hoch war, nicht beachtet haben.

4. Einfluß der Tonerde und Eisenoxydverbindungen. Da sich diese Verbindungen denen des Uranyls chemisch ähnlich verhalten und wie diese mit der Phosphorsäure essigsäureunlösliche Phosphate, mit dem Cochenillefarbstoff aber Farblacke geben, wirkt ihre Anwesenheit in doppelter Hinsicht versuchsstörend; einmal, indem sie der Lösung eine gewisse Menge an Phosphorsäure entziehen, und weiter dadurch, daß ihre kirschroten Cochenillelacke mit dem Uranylack Misch-

farben (rotviolette, violettblaue, graublaue und blaugrüne) geben, die die Zuverlässigkeit der Cochenillereaktion beeinträchtigen.

Um die Bildungsverhältnisse dieser Mischlacke klarzustellen, war eine Reihe von systematischen Versuchen nötig. Hier möge mit Weglassung von Einzelheiten nur das Ergebnis Platz finden, daß eine rotviolette Mischfarbe erhalten wird, wenn die Lösung stark sauer ist oder etwas saures Phosphat enthält. Die anderen Mischfarben entstehen in Lösungen von normalem Essigsäuregehalt bei verschiedenen Mengenverhältnissen der Komponenten: die blauviolette beim Überwiegen des Tonerdeisenlackes, die blaugrüne beim Überwiegen des Uranyl-lackes und die graublaue bei ungefähr gleichen Mengen der Komponenten. Da bei dem Titrieren nur die grüne Farbe des Uranyl-lackes als Endreaktion gilt, so führt ein Versuch, bei dem eine der Mischfarben als Endfarbe auftritt, stets zu einem Fehlresultate. Man hat es nun zwar in der Hand, durch vermehrten Zusatz an Cochenilletinktur und an Uran den Uranyl-lack vorwalten zu lassen, aber das geht nur auf Kosten der Genauigkeit, denn durch eine Erhöhung des Uranverbrauchs wird das Resultat ungenau. Der so verursachte Versuchsfehler kann bis zu 0,005 g  $P_2O_5$  betragen. Bei Versuchen mit Cochenilletinktur als Indikator soll daher die zu titrierende Lösung stets filtriert sein, um kein Aluminiumeisenphosphat zu enthalten.

5. Inkonzanz des Urantiterwerts. Reduktionstabelle. Uranüberschuß. Die beobachteten Uranwerte sind den Phosphorsäuremengen bekanntlich nicht genau proportional und nehmen mit der Verdünnung der phosphorsauren Lösung relativ zu, wodurch auch der Titerwert der Uranlösung als inkonstant erscheint. Das hat Anlaß zur Ausarbeitung von Titerreduktionstabellen gegeben, von welchen die Tabelle von Haswell<sup>1)</sup> für fremdsalzfremde und die von Malfatti (a. a. O.) für fremdsalz(acetat-)haltige Lösungen, beide bezogen auf Ferrocyankalium als Indikator, hier genannt sei. Die Tabellen stimmen nicht überein, was von Malfatti auf den verschiedenen Salzgehalt der untersuchten Lösungen zurückgeführt wird.

<sup>1)</sup> Repert. analyt. Chem., Bd. 2, S. 251; Zeitschr. für analyt. Chem., Bd. 22, S. 90 (1883).

Die Anwendbarkeit der Tabellen ist daher auch keine allgemeine und hängt von der Menge und wohl auch von den Eigenschaften der gelösten Salze und des angewandten Indikators ab. Ganz ungeeignet sind sie zur Reduktion der Uranwerte, die mit Cochenilleindikator erhalten wurden. Bei meinen Stoffwechselfersuchen<sup>1)</sup> benützte ich die Haswellsche Reduktionstabelle aus Unkenntnis dieser Verhältnisse.

Ich habe das Verhalten des Urantiters an Chlormagnesium- und an Ammonsulfatlösungen, wie solche bei dem Magnesia-Veraschungs- und dem Säureaufschließverfahren erhalten werden, untersucht. Die ermittelten Uranwerte findet man in den nachstehenden Tabellen.

Meine Ergebnisse stimmen mit denen von Haswell und von Malfatti darin überein, daß die Uranwerte den  $P_2O_5$ -Mengen nicht genau proportional sind, im einzelnen aber sind sie von diesen, wie auch unter sich verschieden. So sind die Uranwerte von 0,5 ccm der Tab. 4 um 0,10 (Cochen.) bzw. 0,16 (Fercy), solche von 1—3,5 ccm um 0,06 resp. 0,09 ccm und die von 4—10 ccm um 0,04 resp. 0,10 ccm gegenüber den Sollwerten zu hoch, während die Werte der Tab. 5 um den Betrag von 0,16—0,30 ccm (Cochen.) bzw. von 0,22—0,36 ccm (Fercy) erhöht erscheinen.

Die so verschiedenen Befunde sind im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückzuführen.

Die eine derselben liegt in dem Uranüberschuß, der für die Indikatorreaktion benötigt wird. Dieser Überschuß, der in den Grenzen von 0,04 bis 0,4 ccm schwanken kann, in meinen Versuchen aber bei der Cochenillereaktion im Mittel 0,06 ccm und bei der Ferrocyankaliumreaktion im Mittel 0,14 ccm Uran erfordert hat, belastet die Uranwerte — in welchen er als Summand enthalten ist —, je nach ihrer Größe in verschieden starkem Grade. So beträgt er bei einem Uranwert von 20 ccm 0,3 resp. 0,7%, bei einem solchen von nur 0,5 ccm aber 12% resp. 28% des Wertes und beeinflußt also die kleinen Uranwerte bei weitem mehr als die großen.

<sup>1)</sup> Arch. f. Kinderheilk., Bd. 50, S. 205 (1909).

Tabelle 4.

Magnesiumchloridlösungen.

1 bzw. 2 g  $MgCl_2$  + 6 aq. + 3 ccm Natriumacetatlösung + 5 Tropfen Cochenilletin in 50 ccm.

Tabelle 5.

Ammonsulfatlösungen.

8 g  $Am_2SO_4$  <sup>1)</sup> + 3 ccm Natriumacetatlösung + 5 Tropfen Cochenilletin in 50 ccm

$P_2O_5$ mg	Uranlösung				$P_2O_5$ mg	Uranlösung			
	soll ccm	gefunden ccm	be- rechn. ccm	Differ. ccm		soll ccm	gefunden ccm	be- rechn. ccm	Differ. ccm
2,5	0,5	0,60 Cochen.	0,56	+ 0,04	2,5	0,5	0,60 Cochen.	0,71	- 0,11
		0,66 Ferroc.	0,64	+ 0,02			0,72 Ferroc.	0,79	- 0,07
5,0	1,0	1,06 Cochen.	1,06	0	5,0	1,0	1,25 Cochen.	1,20	+ 0,05
		1,11 Ferroc.	1,14	- 0,03			1,31 Ferroc.	1,29	+ 0,02
7,5	1,5	1,56 Cochen.	1,56	0	7,5	1,5	1,70 Cochen.	1,71	- 0,01
		1,60 Ferroc.	1,64	- 0,04			1,77 Ferroc.	1,79	- 0,02
10,0	2,0	2,07 Cochen.	2,05	+ 0,02	10,0	2,0	2,23 Cochen.	2,21	+ 0,02
		2,10 Ferroc.	2,13	- 0,03			2,27 Ferroc.	2,28	- 0,01
12,5	2,5	2,55 Cochen.	2,55	0	12,5	2,5	2,80 Cochen.	2,70	+ 0,10
		2,63 Ferroc.	2,63	0			2,86 Ferroc.	2,78	+ 0,08
15,0	3,0	3,06 Cochen.	3,05	+ 0,01	15,0	3,0	3,18 Cochen.	3,20	- 0,02
		3,09 Ferroc.	3,13	- 0,04			3,23 Ferroc.	3,28	- 0,05
17,5	3,5	3,56 Cochen.	3,55	+ 0,01	17,5	3,5	3,61 Cochen.	3,70	- 0,09
		3,56 Ferroc.	3,63	- 0,07			3,79 Ferroc.	3,78	+ 0,01
20,0	4,0	4,04 Cochen.	4,05	- 0,01	20,0	4,0	4,20 Cochen.	4,20	0
		4,15 Ferroc.	4,13	+ 0,02			4,28 Ferroc.	4,28	0
50,0	10,0	10,04 Cochen.	10,03	+ 0,01	50,0	10,0	10,18 Cochen.	10,18	0
		10,10 Ferroc.	10,11	- 0,01			10,30 Ferroc.	10,26	+ 0,04
100,0	20,0	20,00 Cochen.	—	—	100,0	20,0	20,16 Cochen.	20,15	+ 0,01
		20,08 Ferroc.	—	—			20,24 Ferroc.	20,23	+ 0,01

Ich habe in der Spalte 4 der Tabelle IV die Uranwerte berechnet, die sich ergeben, wenn man sie als Summen von zwei Summanden, dem Uranbedarf für die Bindung der Phosphorsäure und dem Uranbedarf für die Indikatorreaktion, annimmt. Setzt man den ersteren dem  $P_2O_5$  proportional und nimmt den anderen für die Cochenillereaktion zu 0,06 ccm an, so erhält man für 0,1 g  $P_2O_5$  den Uranwert von  $19,94 + 0,06 = 20$  ccm,

<sup>1)</sup> Neutralisiert gegen Phenolphthalein.

für 0,05 g  $P_2O_5$  einen Uranwert von  $9,97 + 0,06 = 10,03$  ccm und für 0,005 g  $P_2O_5$  einen solchen von  $0,997 + 0,06 = 1,06$  ccm. Bei der Berechnung der der Ferrocyankaliumreaktion entsprechenden Uranwerte setzte ich den Uranbedarf für die Bindung der Phosphorsäure wieder der letzteren proportional, den Uranüberschuß aber gleich 0,14 ccm. Nach diesem Schema wurden alle die Zahlenwerte der Spalte 4 berechnet. Sie stimmen mit den beobachteten bis auf den 0,6-Wert gut überein, ein Beweis, daß für die Phosphorsäurebindung der Uranverbrauch dem Phosphorsäuregehalt tatsächlich proportional ist und daß bei den Uranwerten die Proportionalität nur durch den Überschußsummanden gestört erscheint.

Zweifelhaft ist die Proportionalität für Uranwerte unter 1 ccm. Der 0,6-Wert ist zu hoch: ich fand aber, daß er normal wird, wenn die Koagulation des Uranylphosphates durch einen Zusatz von 2% Kochsalz befördert wird.

Die andere Ursache der Inkonstanz des Titerwerts liegt in dem differenten Verhalten der gelösten Fremdsalze. Das Magnesiumchlorid der Lösungen der Tabelle IV läßt den Uranverbrauch unverändert, das Ammonsulfat der Lösungen der Tabelle V dagegen beeinflußt denselben, er wird durch die Salzwirkung zu hoch. Die Uranwerte der Tabelle V stellen daher Summen von 3 Summanden vor, der für die Phosphorsäurebindung, dann der für die Indikatorreaktion und schließlich der für die Salzwirkung verbrauchten Uranmengen und lassen sich analog den Uranwerten der Spalte 4 der Tabelle IV berechnen. Ich habe für diese Berechnung den ersten Summanden wieder den Phosphorsäuremengen proportional gesetzt, den Indikatormsummanden aber zu 0,06 bzw. 0,14 und den Ammonsulfatsummanden zu 0,15 ccm angenommen und die in der Spalte 4 der Tabelle V verzeichneten Werte erhalten. Sie stimmen mit den beobachteten, wenn auch weniger gut wie die der Tabelle IV, so doch genügend überein und auch hier erscheint die Proportionalität zwischen den Uranwerten und den Phosphorsäuremengen nur durch den Uranbedarf für die Nebenreaktionen gestört.

6. Verhalten der Uranindikatoren. Die beiden In-

dikatoren weichen in ihrem Verhalten mehrfach von einander ab. So benötigt die Cochenillereaktion einen geringeren, die Ferrocyanalkiumreaktion einen größeren Uranüberschuß, die erstere wird ferner von Tonerdeferrisalzen gestört, die andere unbeeinflusst gelassen. Der wichtigste Unterschied liegt aber in ihrem Verhalten gegenüber den Säuren, indem die Cochemilleuranwerte durch Säurewirkung zu hoch, die Ferrocyanuranwerte dagegen zu niedrig werden. Es beruht dies darauf, daß das Uranylphosphat, noch mehr aber der Cochenillelack, in verdünnter Essigsäure etwas löslich sind. Infolge dieser Löslichkeit wird ein kleiner Teil der Phosphorsäure mit Uran unfällbar und das unwirksame Fällungsmittel schon vorzeitig mit Ferrocyanalkium nachzuweisen sein. Das Ergebnis ist ein zu niedriger Uranwert. Bedient man sich aber des Cochenillelackes, der in verdünnter Essigsäure in noch höherem Maße als das Uranylphosphat löslich ist, als Indikator, so bleibt die Lackbildung entweder aus oder kommt erst bei großem Uranüberschuß zustande; es fällt infolgedessen das Titrationsergebnis zu hoch aus.

Dieses gegensätzliche Verhalten der Indikatoren läßt eine kombinierte Anwendung desselben vorteilhaft erscheinen und hierzu ist es — wegen der Reaktionsbreite der Indikatoren — nur nötig, daß das Reaktionsintervall durch die Arbeitsvorschrift fixiert wird. Die Reaktionsbreite des Cochenillelackes von Hellgrün zu gesättigtem Grün entspricht einer Amplitude von 0,04 bis 0,08 ccm und die des Ferrocyanalkiums von Hellbraun zu Dunkelbraun — je nachdem ob man mit verdünnter Lösung oder mit dem Pulver des Salzes arbeitet — einer solchen von 0,1 bis 0,4 ccm der Uranlösung.

Titriert man, wie ich es getan habe, bei dem Cochenillefarbstoff auf ein nahe gesättigtes Grün, bei der Tupfprobe des Ferrocyanalkiums aber auf erkennbares Verfärben des vom Ferrocyanpulver abfließenden Tropfens, so wird das Intervall 0,05 bis 0,10 ccm Uran betragen, d. h. die Ferrocyanürreaktion wird nach der Cochenillereaktion nach Zusatz eines Uranüberschusses von 0,05 bis 0,10 ccm auftreten.

Die Vorteile dieser, zuerst von Thierfelder<sup>1)</sup> angeregten

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 575.

Kombination der Indikatoren liegen darin, daß die Ausführung des Versuchs gegenüber der Tupfprobe allein einfacher, gegenüber der Cochenilleprobe aber zuverlässiger wird. Der bei der Tupfprobe sonst unvermeidliche Vorversuch und ebenso das lästige Vortupfen fallen hier fort. Dadurch aber, daß die meisten Versuchsfehler den normalen Reaktionsabstand vergrößern, können die Fehler als solche leicht erkannt werden, denn jedes Intervall von mehr als 0,10 ccm zeigt das Vorliegen von Versuchsfehlern an.

## II. Ausführung des Verfahrens.

Es erübrigt noch zu sagen, wie sich die Ausführung der Bestimmung in Nahrungsmitteln unter Beachtung der genannten Fehlerquellen gestaltet.

Wie die Probe für die Untersuchung vorbereitet, getrocknet und zerkleinert und dann aufgeschlossen wird, habe ich schon in dem vorhergehenden Aufsatz näher angegeben und möchte hier darauf nur verweisen. In dem Folgenden soll nur die weitere Behandlung der nach dem Magnesiaverfahren<sup>1)</sup> erhaltenen Asche der Probe, insbesondere ihr Auflösen, das Überführen ihrer salzsauren Lösung in die essigsäure und das Titrieren der letzteren mit der Uranlösung beschrieben werden.

**Auflösen der Substanzasche.** Ich löse die Asche in etwas (10 ccm pro 0,2 g MgO) einer 5%igen Salzsäure in einem kleinen Bechergläschen heiß auf, füge zur Oxydation des vorhandenen Eisenoxyduls 2—3 Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu und filtriere die Lösung vom Rückstand, der aus Sandkörnchen und etwaigen Kohlenresten besteht, durch ein kleines (5 cm) Filterchen ab. Der Filtrerrückstand wird nach Auswaschen für etwaige spätere Prüfung auf Phosphorgehalt aufgehoben.

Das Überführen der salzsauren Lösung in die essigsäure könnte am einfachsten so geschehen, daß man

<sup>1)</sup> Wenn auch die Darstellung von einer nach bestimmter Methode aufgeschlossenen Probe ausgeht, so wird sie mit kleinen Änderungen selbstredend doch auch auf Proben, die nach anderen Methoden aufgeschlossen wurden, Anwendung finden können.



die erstere mit Lauge neutralisieren und dann mit einigen Kubikzentimetern der sauren Natriumacetatlösung ansäuern würde. Aber das auf Laugenzusatz ausfallende Magnesiumoxydhydrat geht auf Essigsäurezusatz nur sehr langsam wieder in Lösung und führt dadurch über die Reaktion der Lösung leicht zu Täuschungen. Ich ziehe es daher vor, die Lösung mit Lauge zu übersättigen und dann mit Essigsäure anzusäuern. Da aber die Lösung weder zu viel Natriumacetat noch zu viel freie Essigsäure enthalten soll, gehe ich quantitativ vor und setze der Lösung — nach vorherigem Zufügen eines Tropfens 1%igen Phenolphthaleins als Indikator und unter stetem Rühren — 5%ige Natronlauge zunächst bis zum Neutralpunkt (bis zur bleibenden erkennbaren Rötung), dann 0,5 bis 1 ccm im Überschuß zu. Hierbei wird die Lösung intensiv rot und von ausfallendem Magnesiumoxydhydrat und Phosphaten dünnbreiig.

Nun füge ich die gebräuchliche saure Natriumacetatlösung wieder vorerst bis zum Neutralpunkt (bis zur bleibenden Entfärbung), dann 2—3 ccm im Überschuß hinzu, worauf sich die Lösung — bis auf eine Opalescenz von ungelöstem Aluminiumeisenphosphat — wieder aufhellen muß. Meist sind dann aber noch kleine Krümelchen von Magnesiumoxydhydrat in der Lösung schwimmend zu sehen, die durch fortgesetztes Rühren zerteilt und ganz zum Verschwinden gebracht werden müssen, da sie sonst die Genauigkeit der Aluminiumeisenphosphat-Bestimmung beeinträchtigen würden.

Zum Abmessen der Zusätze benütze ich eine kleine Mensur mit  $\frac{1}{10}$ -ccm-Teilung.

Nach dieser Vorschrift soll die Lösung etwa 0,6 g an Natriumacetat und gegen 3 ccm  $n/2$ -S. an freier Essigsäure erhalten.

Das Bestimmen des Aluminiumferriphosphats wird in bekannter Weise ausgeführt. Man filtriert vom Niederschlag ab, wozu es nur eines kleinen Filterchens bedarf, da die Lösung leicht filtriert, und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Das Filterchen äschert man naß samt Rückstand in der Platin-

spirale ein, wägt die Asche und bringt ihr halbes Gewicht<sup>1)</sup> als Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) in Rechnung. Die Asche darf an Essigsäure kein Magnesium abgeben.

Titrieren der phosphorsauren Lösung. Über die Herstellung der erforderlichen Maßflüssigkeiten und Indikatoren möchte ich hier nur wenige Bemerkungen machen und im übrigen auf die Handbücher (Hoppe-Seyler-Thierfelder: Neubauer-Vogel-Huppert) verweisen.

Ich verwendete als Uranlösung eine solche aus Uranyl-nitrat, die in bekannter Weise hergestellt wurde.

Meine Cochenilletinktur war eine filtrierte Lösung von 1 g Cochenillepulver in 40 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol, nach 2stündigem warmen Digerieren.

Zur Gewinnung des Ferrocyankaliumpulvers wurde das Salz pulverisiert und durch ein Haarsieb gesiebt. Ich habe es in Häufchen von der Größe eines Hirsekorns angewandt.

Die Natriumphosphatlösung, die in 50 ccm 0,1 g  $P_2O_5$  enthalten soll, habe ich mit  $n_{10}$ -Salzsäure eingestellt und die Einstellung gewichtsanalytisch kontrolliert. Die alkalimetrische Einstellung allein ist nicht genug zuverlässig. Bei der Einstellung mit Salzsäure sollen 50 ccm der Phosphatlösung 14,2 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure sättigen, wenn die braune Übergangsfarbe des Alizarinrot oder die rötlichgelbe des Methylorange als Indikator benutzt wird.

Ich stellte die Uranlösung so ein, daß 50 ccm Phosphatlösung, versetzt mit 3 ccm Acetatlösung und 5 Tropfen Cochenilletinktur, 20,0 ccm Uranlösung benötigt haben. Hat aber die Phosphatlösung genau den vorgeschriebenen Gehalt — was bei meiner nicht der Fall gewesen —, so ist es zweckmäßiger, die Lösung so einzustellen, daß 50 ccm Phosphat 20,06 ccm Uranlösung (Cochenille) entsprechen. (Vgl. die Fußnote auf Seite 452.)

Bezüglich der zu titrierenden Lösung hatte ich schon bemerkt, daß sie klar, von Aluminiumferriphosphat frei sein soll, da dieses die Cochenillereaktion in Farbe wie im Uranverbrauch verändert.

<sup>1)</sup> Nach der Vorschrift der Verbandsmethode der deutschen Versuchsstationen (a. a. O.).

Es ist üblich, die phosphorsaure Lösung in einem konstanten Volumen (50 ccm) zu titrieren. Das geschieht deshalb, weil sich der für die Ferrocyanalkiumreaktion benötigte Uranüberschuß mit dem Volumen der Lösung etwas ändert. Für die Cochenillereaktion ist es dagegen belanglos, ob das Volumen 50 oder 100 ccm beträgt. Wird wie vorstehend angegeben verfahren, so wird die phosphorsaure Lösung in einem Volumen von 60—70 ccm erhalten. Dieses Volumen auf 50 ccm einzuengen, fand ich wertlos und wegen der Siedeverzugsgefahr der essigsauren Lösung auch unzweckmäßig.

Bei dem Titrieren setze ich die Uranlösung aus einer Glashalnbürette tropfenweise unter stetem Rühren der vorher zum Sieden erhitzten und mit 5 Tropfen Cochenilletinktur versetzten phosphorsauren Lösung zu, bis die Cochenillereaktion beginnt aufzutreten. Dann stelle ich die Ferrocyanalkium-Tupfprobe an und füge die wenigen für die Endreaktionen fehlenden Tropfen an Uranlösung noch zu.

Als Endreaktion des Cochenillelackes gilt mir ein an Intensität nicht mehr merklich zunehmendes Grün (oder Blaugrün bei nicht ganz tonerdeisenfreien Lösungen) und als die des Ferrocyanalkiums, eine erkennbare bräunliche Verfärbung des Salzhäufchens und des von diesem abfließenden Tupftropfens.

Die Cochenillereaktion soll dauernd bestehen bleiben, geht sie im Laufe von  $\frac{1}{4}$  Stunde zurück oder schlägt sie ins Violettblau um, wie das bei sehr verdünnten Lösungen zuweilen vorkommt, so war die Lösung untertitriert und muß wieder aufgeköcht und nachtitriert werden.

Nach einzelnen Vorschriften soll die Lösung unmittelbar nach beendigtem Titrieren nochmals aufgeköcht, und die Ferrocyanalkiumreaktion kontrolliert werden. Ich habe von dieser Kontrolle nie einen Nutzen gesehen.

Als Titriergefäß gebe ich dem Becherglas, das eine genauere Beurteilung der Farbenveränderungen des Cochenillelackes gestattet, vor dem Erlenmeyer-Kolben den Vorzug.

Die Anzeigen der beiden Indikatoren sollen bis auf 0,1 ccm übereinstimmen; ist die Differenz größer, oder tritt schon bei der

Anstellung der ersten Tupfprobe stärkere Ferrocyanürreaktion auf, so liegt Versuchsfehler vor. Ich habe dann zunächst die Acidität der Lösung, die in den meisten Fällen die Fehlerquelle abgibt und normal 2—6  $n/2$ -S. betragen darf, kontrolliert.

Die kalkreichen Lösungen der Milch- und der Faecesaschen, die bei dem Aufkochen trüb werden, titrierte ich nach Abesser, Jani und Märcker und fällte die Hauptmenge der Phosphorsäure in der kalten Lösung aus, erhitzte dann zum Sieden und führte die Titration in der heißen Lösung zu Ende. Einen Anhaltspunkt für die in der Kälte auszufällende Phosphorsäuremenge gibt der beginnende Farbenumschlag des Cochenillelackes; sicherer ist ein Vorversuch.

Reduktion des Befundes. Da der Uranverbrauch dem Phosphorsäuregehalt der Lösung nicht ganz proportional ist und bei Gegenwart differenterer Fremdsalze auch von diesen beeinflusst wird, müssen die ermittelten Uranwerte reduziert werden. Man pflegt sich zu diesem Zweck der Tabellen mit veränderlichem Titrewert, wie der schon genannten von Haswell und von Malfatti zu bedienen. Einfacher ist es aber und für die Rechnung bequemer, den Titerwert unverändert zu lassen und dafür die ermittelten Uranwerte zu reduzieren. Es handelt sich ja hier doch nur darum, daß die für die Nebenreaktionen verbrauchten Uranmengen aus den Uranwerten eliminiert werden, was in einfacher Weise ohne Hilfe von Tabellen geschehen kann.

Für gewöhnlich stellt man die Uranlösung so ein, daß 20 ccm der Lösung 0,1 g, 1 ccm somit 0,005 g Phosphorsäure entsprechen. Von den 20 ccm entfallen jedoch 0,06 bzw. 0,14 ccm auf die Indikatorreaktion und nur der Rest auf die Bindung der Phosphorsäure. Der richtige Titerwert der Uranlösung ist daher nicht die Zahl 0,005, sondern

$$\left( \frac{0,10}{19,94} = \right) 0,005015$$

für eine mit Cochenille gestellte Lösung und  $\left( \frac{0,10}{19,86} = \right) 0,005035$   
für mit Ferrocyankalium gestellte Lösung.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Da diese Titerwerte für die Rechnung unbequem sind, ist es besser, die Uranlösung statt auf 20 auf 20,06 (Cochen.) bzw. 20,14

Die Benützung dieses richtiggestellten genaueren Titerwerts gestattet eine einfache Reduktion der Uranwerte. Es ist nur der Betrag des Uranüberschusses, das ist die Zahl 0,06 (0,14) von dem ermittelten Uranwert in Abzug zu bringen, um als Rest den reduzierten Wert zu erhalten. Es ist also in dem Falle: Bruttouranwert — 0,06 (0,14) = reduzierter Uranwert. Wo im Versuch noch eine Salzwirkung in Frage kommt, wie z. B. bei den ammoniumsulfathaltigen Lösungen, wird vom Bruttouranwert auch der Wert der Salzwirkung — im Falle der 16%igen Ammonsulfatlösung 0,15 ccm — noch in Abzug gebracht.

Analytische Belege. Es mögen noch einige nach der beschriebenen Methode und nach der Citratmethode<sup>1)</sup> als Kontrollverfahren ausgeführte Phosphorbestimmungen in Nahrungsmitteln und eine in Faeces hier Platz finden, dann anschließend die Einzelheiten über Vorbehandlung der Proben mitgeteilt werden.

Die verwendete Uranlösung war mit Cochenillefinktur gestellt: ihr wegen Uranüberschuß korrigierter Titerwert war = 0,00507 bezogen auf Gramm  $P_2O_5$ .

Bemerkungen über die Vorbereitung der Proben und die Befunde.

Rindfleisch gewiegt, im Wassertrockenschrank bei 45° C. bis zum Hartwerden getrocknet, dann vermahlen und durch ein Haarsieb gesiebt. Feuchtigkeitsgehalt (105° C.) 8,15%. Uranverfahren. 1 g Substanz mit 0,2 g Magnesia verascht.

(Ferroc.) ccm für 0,1 g  $P_2O_5$  einzustellen, um für den Titerwert die runde und für beide Indikatoren gültige Zahl von 0,005 zu bekommen.

<sup>1)</sup> Wegen des Magnesiumgehalts meiner Lösungen war zur Fällung der Phosphorsäure Magnesiamixtur hier nicht anwendbar. Ich verfuhr in folgender Weise: Die salzsaure Lösung der Asche versetzte ich zunächst mit 3 g Ammoniumchlorid in 25%iger Lösung auf je 0,2 g der Magnesia. dann mit 0,5 g Citronensäure in 50%iger Lösung auf je 0,01 g der Phosphorsäure, schließlich mit 10%igem Ammoniak, tropfenweise bis zur neutralen Reaktion, wobei 1 Tropfen Methylorange als Indikator diente. Ich fügte dann noch  $\frac{1}{3}$  des Volumens an Ammoniak im Überschuß hinzu und ließ vor dem Filtrieren 12 Stunden stehen. Der erhaltene Niederschlag wurde wie üblich weiter behandelt und als Pyrophosphat gewogen.

Befund: 0,00075 g Alumineisenphosphat und  $\left. \begin{array}{l} 3,55 \text{ (Cochen.)} \\ 3,55 \text{ (Ferroc.)} \end{array} \right\} \text{ ccm}$  Uranlösung. Citratverfahren. 2mal 1 g Substanz mit 2 mal 0,2 g Magnesia verascht. Befund: 0,0572 g Magnesiumpyrophosphat.

Tabelle 6. Phosphorsäure in 100 Teilen Trockensubstanz.

	Titrimetrische Uranmethode		Gravimetrische Citratmethode P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
	eisengebundene und gelöste P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	zusammen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	
Rindfleisch II . . . . .	0,040 1,934	1,97	1,99
Kuhmilch II . . . . .	0,032 1,932	1,96	1,99
Weizengrieß (Tafelgrieß) . . . . .	0,009 0,300	0,31	0,31
Kochreis (Glasreis) . . . . .	0,009 0,242	0,25	0,27
Erbsen, geschält . . . . .	0,030 1,207	1,24	1,24
Faeces (Leukämie) . . . . .	0,380 10,357	10,74	10,73

Kuhmilch. Im Wasserbad eingedampft, im Wassertrockenschrank (45° C.) getrocknet, Rückstand möglichst fein vermahlen. Feuchtigkeitsgehalt (105° C.) 6,29%. Uranverfahren. 1 g Substanz mit 0,2 g MgO verascht. Befund: 0,0006 g Alumineisenphosphat und  $\left. \begin{array}{l} 3,63 \text{ (Cochen.)} \\ 3,66 \text{ (Ferroc.)} \end{array} \right\} \text{ ccm}$  Uranlösung.

Citratverfahren. 2mal 1 g Substanz mit 2mal 0,2 g Magnesia verascht. Befund: 0,0584 g Magnesiumpyrophosphat.

Weizengrieß vermahlen, durch Haarsieb gesiebt. Feuchtigkeitsgehalt (105° C.) 14,07%, Sand 0,05%. Uranverfahren. 2mal 3 g Substanz mit 2mal 0,2 g Magnesia verascht. Befund:

0,0008 g Alumeisenphosphat und  $\left\{ \begin{array}{l} 3,11 \text{ (Cochen.)} \\ 3,19 \text{ (Ferroc.)} \end{array} \right.$  ccm Uranlösung. Citratverfahren. 3 mal 3 g Substanz mit 3 mal 0,2 g Magnesia verascht. Befund: 0,0380 g Pyrophosphat.

Kochreis. Die Körner zerstoßen, vermahlen, gesiebt. Feuchtigkeitsgehalt 13,26%. Uranverfahren. 2 mal 3 g Substanz mit 2 mal 0,2 g Magnesia verascht. Befund: 0,0009 g Alumeisenphosphat und  $\left\{ \begin{array}{l} 2,55 \text{ (Cochen.)} \\ 2,63 \text{ (Ferroc.)} \end{array} \right.$  ccm Uranlösung. Citratverfahren. 2 mal 3 g Substanz mit 2 mal 0,2 g Magnesia verascht. Befund: 0,0217 g Pyrophosphat.

Erbsen (geschält). Die Körner zerstoßen, vermahlen und gesiebt. Feuchtigkeitsgehalt (105° C.) 13,16%. Uranverfahren. 2 g Substanz mit 0,15 g Magnesia verascht. Befund: 0,0010 g Alumineisenphosphat und  $\left\{ \begin{array}{l} 4,20 \text{ (Cochen.)} \\ 4,26 \text{ (Ferroc.)} \end{array} \right.$  ccm Uranlösung. Citratverfahren. 3 g Substanz mit 0,2 g Magnesia verascht. Befund: 0,0507 g Pyrophosphat.

Faeces nach Poda<sup>1)</sup> auf lufttrockenen Zustand gebracht, vermahlen und gesiebt. Feuchtigkeitsgehalt (105° C.) 7,64%. Uranverfahren. 0,5 g Substanz mit 0,1 g Magnesia verascht. Befund: 0,0035 g Alumeisenphosphat und  $\left\{ \begin{array}{l} 9,50 \text{ (Cochen.)} \\ 9,58 \text{ (Ferroc.)} \end{array} \right.$  ccm Uranlösung. Citratverfahren. 0,5 g Substanz mit 0,1 g Magnesia verascht. Befund: 0,0775 g Pyrophosphat.

Die Übereinstimmung der Resultate der beiden Methoden ist im ganzen eine gute.

### Zusammenfassung.

1. Bei der urantitrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in Aufschlüssen von organischen Stoffen kommen außer freier und halbgebundener Mineralsäure auch noch der Gehalt an Essigsäure, an differenten gelösten Salzen, besonders den Alkali- und Erdalkaliacetaten und an Aluminiumferriphosphat als Fehlerquellen in Betracht.

<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler-Thierfelders Handbuch, a. a. O. S. 743.

Nach der hier berichteten Untersuchung dieser Fehlerquellen darf die zu titrierende Lösung kein gegen Phenolphthalein sauer reagierendes Phosphat und kein Aluminiumeisenphosphat enthalten.

Die schädliche, die Zuverlässigkeit der Methode beeinträchtigende Wirkung freier Essigsäure beginnt mit dem Gehalt von etwa 0,36% bei der Cochenilletinktur und mit etwa 0,6% bei dem Ferrocyankalium als Indikator und die Wirkung von Natrium-, Ammonium- und Magnesiumacetat mit einem Gehalt von resp. 4, 2 und 0,75%.

2. Die Säuren haben auf die gebräuchlichen beiden Uranindikatoren eine gegensätzliche Wirkung, durch die die Anzeigen der Cochenilletinktur erhöht, die des Ferrocyankaliums aber erniedrigt werden. Die beiden Indikatoren zusammen angewandt, lassen daher etwaigen auf der Wirkung der genannten Stoffe basierenden Versuchsfehler aus der Divergenz ihrer Anzeigen erkennen.

3. Enthält die phosphorsaure Lösung eine größere Menge an differentem Fremdsalz gelöst, so muß die Wirkung des letzteren ermittelt und in Rechnung gebracht werden.

4. Die Inkonstanz des Urantiterwerts ist nur scheinbar und hat ihre Ursache in dem Nichtberücksichtigen der für die Indikatorreaktion benötigten Uranmenge.