

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 6 (1915)
Heft: 4-5

Artikel: Schwefelsäurebestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure
Autor: Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984363>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

der Gewichtsabnahme der Wassergehalt berechnet wurde. In der dritten Auflage des Lebensmittelbuches wird für die Ermittlung des Wassergehaltes in Tee auf den Abschnitt *Gewürze* hingewiesen, und dort findet sich die Vorschrift, dass *gepulvertes* Material verwendet werden soll, das dann allerdings, wie auch bei der Bestimmung des Wassers in geröstetem Kaffee, während kürzerer Zeit und im Wassertrockenschranke getrocknet wird. Nun soll aber bei der in Vorbereitung befindlichen Revision des Abschnittes *Gewürze* die Vorschrift für die Wasserbestimmung dahin abgeändert werden, dass die Destillationsmethode mit Petroleum oder Xylol eingeführt wird, die das Lebensmittelbuch ja auch bereits für Rohkaffee empfiehlt. Dieses Destillationsverfahren wird jedenfalls auch für Tee recht gut brauchbar sein, und zwar vermutlich besser, wenn der Tee hierfür nicht gemahlen wird. Trocknet man Tee während längerer Zeit im Wasser- oder Glycerintrockenschranke, so verflüchtigen sich geringe Mengen von Coffein, die bei feiner Mahlung des Tees infolge der starken Oberflächenvergrößerung absolut genommen beträchtlicher sein werden, als bei nicht zerkleinertem Tee. Relativ sind diese Coffeinverluste aber so unbedeutend — *P. A. Du Pasquier* ¹⁾ hat festgestellt, dass Mengen von reinem Coffein im Betrage von 0,11 bis 0,13 g beim Trocknen bei 105° innerhalb 3—4 Stunden durchschnittlich 2 mg an Gewicht verlieren — dass sie für eine Wasserbestimmung in Tee nach dem Trocknungsverfahren gar nicht in Betracht fallen.

Schwefelsäurebestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure.

Von Th. von FELLEBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes,
Vorstand: F. Schaffer.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung über Weine mit schwach alkalischen Aschen geben *W. I. Baragiola* und *Ch. Godet* ²⁾ an, dass die Schwefelsäurebestimmung in Gegenwart von Phosphaten zu hohe Resultate liefere. Auf diesen Fehler führen sie es zurück, dass sie bei Aschenanalysen von Weinen als Summe der einzelnen Bestandteile Werte von 104—105% erhalten haben. Die genannten Autoren verweisen dabei auch auf frühere Versuche von *W. I. Baragiola* und *O. Schuppli* ³⁾, wonach bei Bestimmung von Schwefelsäure im Rückstand der Schwefligsäuredestillation unter Phosphorsäurezusatz nach *Haas* um 9—11% zu hohe Werte erhalten worden sind.

Da ich gerade einige Schwefelsäurebestimmungen in Aschen auszuführen hatte, schien es mir angezeigt, zu untersuchen, wie gross ungefähr der

¹⁾ l. c.

²⁾ Z. U. N. G. 1915, 30, 97.

³⁾ Z. U. N. G. 1915, 29, 207.

Fehler ausfallen möchte bei Mengenverhältnissen der beiden Säuren, wie sie etwa in Aschen vorkommen. Ich beschränkte mich dabei auf das Verhältnis von 1 Aequivalent Schwefelsäure auf 4 Aequivalent Phosphorsäure. Aus der zitierten Arbeit von *Baragiola* und *Godet* geht hervor, dass Schwefelsäure und Phosphorsäure gelegentlich ungefähr in diesem Verhältnis in Weinaschen vorhanden sind.

1. *Versuch.* Je 20 cm³ einer $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäurelösung wurden unter Zusatz von 0,4 cm³ konzentrierter Salzsäure auf 150 cm³ gebracht und bei Siedehitze tropfenweise unter Umrühren mit 6 cm³ heisser n-Bariumchloridlösung (= 20% Ueberschuss) gefällt. Bei der Filtration wurde zweimal mit ca. 100 cm³ siedendem Wasser dekantiert und mit heissem Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Man fand:

1.	0,5829 g BaSO ₄	} im Mittel 0,5835 g.
2.	0,5840 g »	

2. *Versuch.* Nun wurden je 0,908 g Monokaliumphosphat, entsprechend 80 cm³ $\frac{n}{4}$ -H₃PO₄, also die vierfach äquivalente Menge gegenüber der Schwefelsäure, zugesetzt, und im übrigen genau gleich wie bei Versuch 1 verfahren. Man erhielt:

1.	0,5894 g BaSO ₄	} im Mittel 0,5904 g = 101,2%.
2.	0,5913 g »	

3. *Versuch.* Die Mengenverhältnisse wurden wie bei Versuch 2 gewählt, jedoch wurde die Bariumchloridlösung diesmal nicht zutropfen gelassen, sondern siedend heiss in einem Guss in die siedende Schwefelsäurelösung gegossen. Man fand:

1.	0,6163 g BaSO ₄	} im Mittel 0,6167 g = 105,7%.
2.	0,6170 g »	

4. *Versuch.* Nun wurden zur Fällung 20 cm³ n-BaCl₂-Lösung (4 Aequivalente) verwendet. Die Fällung geschah wie bei Versuch 1 und 2 durch tropfenweisen Zusatz. Es wurde erhalten:

1.	0,5948 g BaSO ₄	} im Mittel 0,6026 g = 103,3%.
2.	0,6104 g »	

5. *Versuch.* Man wählte wie in dem 4. Versuch 4 Aequivalente Bariumchlorid, gab die Lösung aber in einem Guss zu der Schwefelsäure- und Phosphorsäurelösung. Das Resultat war folgendes:

1.	0,6589 g BaSO ₄	} im Mittel 0,6583 g = 112,8%.
2.	0,6574 g »	

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgendes: Wenn die Bariumchloridlösung in geringem Ueberschuss tropfenweise zu der Schwefelsäurelösung zugegeben wird, so erhält man nur wenig erhöhte Werte (2. Versuch).

Wird ein sehr grosser Ueberschuss an Bariumchlorid verwendet, so fallen auch bei tropfenweisem Zusatz die Resultate etwas zu hoch aus (4. Versuch). Noch höhere Werte erhält man durch Zusatz der Bariumchloridlösung in einem Guss, auch wenn der Bariumchloridüberschuss relativ

gering ist (3. Versuch). Am allergrössten wird der Fehler, wenn ein grosser Ueberschuss an Bariumchloridlösung verwendet wird und das Reagens in einem Guss zugesetzt wird (5. Versuch).

Nun muss man sich aber fragen, ob es überhaupt zulässig ist, die Bariumchloridlösung tropfenweise zuzusetzen. Nach *Treadwell*¹⁾ ist dies für reine Schwefelsäurelösungen erforderlich; man erhält so die richtigsten Werte. Anders verhält es sich aber in Gegenwart von viel Alkali- oder Ammonsalzen. Hier fällt stets etwas Alkalisulfat aus, wodurch das Resultat zu niedrig wird wegen des niedrigeren Atomgewichts der Alkalimetalle gegenüber dem Barium. Giesst man nun die Bariumchloridlösung auf einmal hinzu, so fällt etwas Bariumchlorid mit aus und der durch Gegenwart der Alkalimetalle bedingte Fehler wird annähernd kompensiert. Deshalb empfiehlt *Treadwell*, die Fällung in einem Guss nach *E. Hinz* und *H. Weber* vorzunehmen.

Wenn Calcium in grossen Mengen zugegen ist, muss dasselbe nach *Treadwell* vor der Schwefelsäurefällung entfernt werden, weil auch davon etwas als Sulfat mitausgefällt wird. Kleine Mengen Calcium hingegen schaden nicht merkbar. Die dreiwertigen Metalle werden in weit stärkerer Masse als Sulfate mitgefällt und gehen beim Glühen in Oxyde über. Sie müssen somit entfernt werden, wodurch mehr oder weniger grosse Mengen Ammonsalze in die Lösung gelangen.

Es blieb uns somit übrig, zu untersuchen, in welcher Weise Alkalisalze, Ammonsalze und Calciumsalze die Schwefelsäurebestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure, speziell bei tropfenweisem Zusatz des Bariumchlorids, beeinflussen.

6. *Versuch.* 20 cm³ $\frac{n}{4}$ -H₂SO₄, 0,908 g KH₂PO₄ (4 Aequivalente) und 2,24 g KCl (6 Aequivalente) wurden wie oben unter Zusatz von 0,4 cm³ conc. HCl auf 150 cm³ gebracht und bei Siedehitze tropfenweise mit 6 cm³ n-BaCl₂-Lösung (1,2 Aequivalenten) gefällt. Da das Phosphat bereits $1\frac{1}{3}$ Aequivalente Kalium enthält, so sind $7\frac{1}{3}$ Aequivalente Kalium vorhanden. Man erhielt:

1.	0,5814 g BaSO ₄	} im Mittel 0,5832 g = 100,0 %.
2.	0,5849 g »	

7. *Versuch.* Dieselben Zusätze wie bei Versuch 6 wurden gemacht. Jedoch wurden hier zur Fällung 20 cm³ BaCl₂-Lösung (4 Aequivalente) tropfenweise zugesetzt. Man fand:

1.	0,5864 g BaSO ₄	} im Mittel 0,5857 g = 100,4 %.
2.	0,5850 g »	

8. *Versuch.* Es wurden wieder dieselben Zusätze wie bei Versuch 6 gemacht; jedoch wurde das Bariumchlorid, 6 cm³, in einem Guss zugegeben. Man fand:

1.	0,6071 g BaSO ₄	} im Mittel 0,6070 g = 104,0 %.
2.	0,6068 g »	

¹⁾ Lehrbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl., 2. Bd., S. 353.

9. *Versuch.* Zu je $20 \text{ cm}^3 \frac{n}{4} - \text{H}_2\text{SO}_4$ wurden $0,908 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ (4 Aequivalente), $2,24 \text{ g KCl}$ (6 Aequivalente, zusammen $7\frac{1}{3}$ Aequivalente K) und $5,35 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ (20 Aequivalente) zugesetzt und die Fällung mit $6 \text{ cm}^3 n - \text{BaCl}_2$ (1,2 Aequivalenten) durch Zutropfen vorgenommen. Man erhielt:

1.	$0,5757 \text{ g BaSO}_4$	}	im Mittel $0,5775 \text{ g} = 99,0\%$.
2.	$0,5792 \text{ g}$		

10. *Versuch.* Man fügte zu $20 \text{ cm}^3 \frac{n}{4} - \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,908 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ (4 Aequivalente), $2,24 \text{ g KCl}$ (6 Aequivalente, zusammen $7\frac{1}{3}$ Aequivalente K), $5,35 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ (20 Aequivalente) und $1,11 \text{ g CaCl}_2$ (4 Aequivalente) hinzu und fällte tropfenweise mit $6 \text{ cm}^3 \text{ BaCl}_2$ (1,2 Aequivalenten). Man fand:

1.	$0,5691 \text{ g BaSO}_4$	}	im Mittel $0,5697 \text{ g} = 97,7\%$.
2.	$0,5703 \text{ g}$		

Wie zu erwarten war, tragen alle die genannten Zusätze, Kalium-, Ammonium- und Calciumchlorid, dazu bei, den durch die Phosphate bewirkten Fehler auszugleichen, da sie entgegen der Phosphorsäure das Resultat erniedrigen. Bei tropfenweisem Zusatz von 6 Aequivalenten Kaliumchlorid auf 4 Aequivalente Monokaliumphosphat erhält man genau den richtigen Wert unter Verwendung von 1,2 Aequivalenten BaCl_2 zur Fällung (Versuch 6). Aber auch ein grosser Ueberschuss von Bariumchlorid (4 Aequivalente) erhöht das Resultat nur um $0,4\%$ (Versuch 7). Die Erhöhung ist weniger gross, als sie ohne Kaliumchlorid unter sonst gleichen Umständen war (vergl. Versuch 2). Der Zusatz des Bariumchlorids in einem Guss bewirkt, wie bereits früher, eine starke Erhöhung (Versuch 8; vergl. auch Versuch 3).

Werden neben den 6 Aequivalenten Kaliumchlorid noch 20 Aequivalente Ammonchlorid zugesetzt, so erniedrigt sich das Resultat weiter um 1% und steht nun auch 1% unter der Theorie (Versuch 9). Bei Zusatz von 4 Aequivalenten Calciumchlorid zu den 6 Aequivalenten Kaliumchlorid und den 20 Aequivalenten Ammoniumchlorid findet man nochmals $1,3\%$ weniger; man erhält nur $97,7\%$ der Theorie (Versuch 10).

Auch hier ist wirklich Bariumphosphat ausgefallen: denn nach dem Digerieren des Niederschlages mit Salpetersäure lässt sich wie in allen andern Fällen Phosphorsäure nachweisen. Die zugesetzten Chloride haben also nicht etwa die Fällung der Phosphorsäure verhindert, sondern sie haben nur das Resultat herabgesetzt durch Mitausfällung kleiner Mengen der entsprechenden Sulfate.

Es scheint, dass bei tropfenweisem Zusetzen des Bariumchlorids in nicht zu grossem Ueberschuss (1,2 Aequivalente) je 1 Aequivalent Phosphorsäure als KH_2PO_4 das Resultat um $0,3\%$ erhöht, 1 Aequivalent Kaliumchlorid es um $0,2$, Ammonchlorid um $0,05$ und Calciumchlorid um $0,3\%$ erniedrigt. Diese Zahlen seien unter dem Vorbehalte wiedergegeben, dass die verwendeten Salze, der Schwefelsäure einzeln zugefügt, sich gleich verhalten wie bei gleichzeitigem Zusatz von mehreren zusammen.

Wir sehen also, dass bei tropfenweisem Zusatz des Bariumchlorids die durch die Gegenwart der Phosphorsäure bewirkte Erhöhung des Resultates nur gering ist und dass dieselbe durch gleichzeitige Anwesenheit der Salze der fixen Alkalien, des Ammoniums und des Calciums in äusserst günstiger Weise kompensiert wird. Wenn sich nun auch diese übrigens nicht sehr grossen Fehler in der Praxis nicht stets zu Null ausgleichen, so ist es doch schon wertvoll, dass sie in entgegengesetzter Richtung wirken.

Zusammenfassung. Die vorliegenden Versuche bestätigen den Befund von *Baragiola* und *Godet*, dass bei Anwesenheit von Phosphaten die Schwefelsäurebestimmung zu hoch ausfällt. Sie zeigen aber auch, auf welche Weise dieser Fehler auf ein Minimum zurückgeführt werden kann.

Es empfiehlt sich, bei Schwefelsäurebestimmungen in Aschen von Lebensmitteln die heisse Bariumchloridlösung tropfenweise in nicht allzu grossem Ueberschuss zu der siedenden, schwach salzsauren Lösung (ca. 0,13 cm³ conc. HCl oder 13—14 cm³ n-HCl auf je 100 cm³) zuzusetzen.

Nota sulla ricerca del cartamo nello zafferano in polvere.

Assistente G. VICARI.

(Comunicazione del Laboratorio cantonale di chimica, Lugano

Direttore: D^r Verda.)

L'esperienza da noi fatta durante un anno con i reattivi proposti dal D^r Verda ¹⁾ per la ricerca delle sofisticazioni dello zafferano, ha dimostrato che il reattivo solfo-fosfomolibdico dà eccellenti risultati specialmente per stabilire la presenza del cartamo.

Questo reattivo ²⁾ mantiene per lungo tempo le sue qualità e viene da noi usato a preferenza del reattivo fosfomolibdico semplice.

La possibilità di scoprire anche piccolissime quantità di cartamo aggiunto allo zafferano, fa di questo reattivo un prezioso ausiliare nella ricerca di questa sofisticazione. È quindi nostra intenzione di riassumere il modo di procedere, utilizzando le cognizioni assunte dall'esecuzione di un bel numero di analisi di zafferano del commercio.

Si porta una piccola quantità della polvere di zafferano da esaminare, su di un porta-oggetti e si distende cautamente con una bacchetta di vetro in modo da ottenere una polvere uniforme senza grumi.

Si lascia cadere sul preparato una goccia del reattivo solfo-fosfomolibdico e si mescola il tutto bagnando bene la polvere, e fino a tanto che il preparato abbia assunto una colorazione azzurra leggermente verdognola

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1914, Nr. 30, S. 325; Diese Mitteilungen 1913, S. 222.

²⁾ 10%ige Natriumphosphomolybdatlösung = 40 cm³, konz. Schwefelsäure = 60 cm³.