

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit  
**Band:** 38 (1947)  
**Heft:** 1

**Artikel:** Bestimmung von Phosphor und Arsen nebeneinander mittels der Molybdänblaureaktion  
**Autor:** Fellenberg, Th. von  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983022>

### **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:** 08.02.2025

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

en papier parchemin. Il est également démontré que les résultats obtenus avec les gobelets en papier parchemin correspondent parfaitement à ceux des analyses faites avec les gobelets en verre.

### Summary

The author recommends to use goblets made of parchment-paper instead of glass-goblets for the determination of the amount of grease in cheese by the acidbutyrometric method of *Gerber-van Gulik*. These parchment-paper-goblets can easily be made, as described, in every laboratory; no special implements are needed.

The use of parchment-paper-goblets offers the following advantages: Very low cost of production, economy of time (no cleaning of glass-goblets), easier and quicker weighing of the substance needed for the analysis and more rapid decomposition of the cheese after the addition of sulphuric acid.

It is further stated that results of analyses made with parchment-paper-goblets are perfectly concordant with results obtained with glass-goblets.

## Bestimmung von Phosphor und Arsen nebeneinander mittels der Molybdänblaureaktion

Von *Th. von Fellenberg*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes)

Kürzlich haben *Wuhrmann* und *Högl*<sup>1)</sup> die Bestimmung des Phosphors in Lebensmitteln, fussend auf Arbeiten von *Fiske* und *Subbarow*<sup>2)</sup>, von *Theorell*<sup>3)</sup> und von *E. und E. Tschopp*<sup>4)</sup> neu durchgearbeitet und eine Vorschrift aufgestellt, welche sich seither in unserm Laboratorium in vielen Fällen ausgezeichnet bewährt hat.

Als ich kürzlich in die Lage kam, Arsen in Tabletten zu bestimmen, schien mir die Molybdänblaureaktion auch hierfür die geeignete Methode zu sein, da ja Arsensäure einen analogen Komplex bildet, wie die Phosphorsäure. Nach *Treadwell* und *Schäppi*<sup>5)</sup> wird die maximale Farbstärke erzielt, wenn auf 1 PO<sub>4</sub> oder AsO<sub>4</sub> 12 Mo fallen, wovon 4 fünfwertig und 8 sechswertig sind.

*Wuhrmann* und *Högl* versetzen die Phosphorsäurelösung, welche auf 10 cm<sup>3</sup> Endflüssigkeit 0,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+3) enthält, mit 1 cm<sup>3</sup> 5%iger Ammonmolybdatlösung und reduzieren mit 0,5 cm<sup>3</sup> einer 0,25%igen Lösung von p-Methylaminophenolsulfat in 15%iger Kaliummetasulfitlösung. Das p-Methylaminophenolsulfat ist die bekannte Entwicklersubstanz Photo-Rex. *E. und E. Tschopp* (l. c.) haben nachgewiesen, dass sich eine ganze Reihe Entwicklersubstanzen für

diesen Zweck eignen. Die blaue Färbung des Molybdänblauphosphats tritt beinahe sofort auf und kann nach 15—30 Minuten langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur im Stufenphotometer unter Verwendung von Filter S 72 gemessen werden.

Es zeigte sich nun, dass zwischen Phosphor- und Arsensäure ganz erhebliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen. Die Arsensäure reagiert in der Kälte äusserst langsam. Erst nach mehreren Stunden ist eine leichte Färbung sichtbar, und auch bis am nächsten Tag ist die maximale Farbstärke noch längst nicht erreicht. Stellt man die Reagentgläser in siedendes Wasser, so erscheint allerdings bald eine starke Blaufärbung, die sich aber nicht auf die arsenathaltige Probe beschränkt; auch ein Blindversuch ohne Arsen färbt sich stark. Man muss also bei der Arsenbestimmung auf Temperaturen erwärmen, bei denen der Blindversuch noch farblos bleibt, die arsenathaltigen Proben aber gut messbare Färbungen geben.

Ausser von der Temperatur ist die Färbung aber auch von der Schwefelsäurekonzentration abhängig. *Theorell* verwendete auf 25,5 cm<sup>3</sup> Endlösung 1,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3), die er als 12,5n bezeichnet. Wie diese Normalität zeigt, hat er offenbar eine Säure verwendet, die durch Mischen von 1 Vol. konz. Schwefelsäure mit 2 Vol. Wasser entsteht. Wir würden sie nach den für das schweiz. Lebensmittelbuch geltenden Regeln als Schwefelsäure (1+2) bezeichnen. *Wuhrmann* und *Högl* verwenden, wie gesagt, auf 10 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit 0,5 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1+3), das ist 8,6-normale Säure. Ich wählte die Verdünnung (1+4), d.h. 7,5n-Säure und setze davon 0,8 cm<sup>3</sup> auf 10 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit zu.

Die Normalitäten der Endlösungen betragen dann bei

Theorell	0,735
Wuhrmann und Högl	0,43
v. Fellenberg	0,60

Der Einfluss der Säurekonzentration geht aus folgenden Versuchen hervor.

#### *Einfluss der Schwefelsäurekonzentration*

Je 40  $\gamma$  As bzw. 50  $\gamma$  P wurden mit der gewünschten Schwefelsäuremenge, mit 1 cm<sup>3</sup> 5%iger Ammonmolybdatlösung und 0,5 cm<sup>3</sup> Photo-Rex auf 10 cm<sup>3</sup> gebracht. Die Arsenlösungen wurden 30 Minuten auf 50° erwärmt, die Phosphorsäurelösungen wurden 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur belassen.

40 $\gamma$ As					
cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+4) auf 10 cm <sup>3</sup>	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> der Lösung	0,45	0,525	0,60	0,675	0,75
Extinktion in 10 mm Dicke	0,686	0,653	0,643	0,622	0,618
Änderung in % von E	+7	+2	—	—3	—4

50  $\gamma$  P

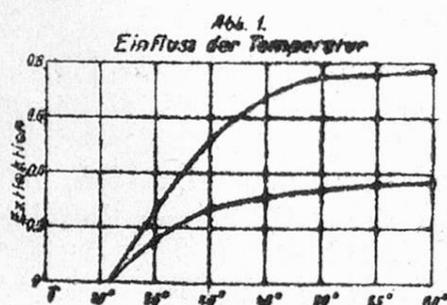
cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+4) auf 10 cm <sup>3</sup>	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> der Lösung	0,45	0,525	0,60	0,675	0,75
Extinktion in 10 mm Dicke	0,279	0,240	0,228	0,221	0,222
Änderung in % von E	+20	+5	—	—3	—3

Der Einfluss der Säurekonzentration ist bei P grösser als bei As, besonders bei den niedrigeren Gehalten. Bei den 0,6n-Lösungen, die ich endgültig wählte, macht ein kleines Plus oder Minus nicht mehr viel aus.

### Einfluss der Temperatur

Je 20 und 50  $\gamma$  As werden nach Zusatz der üblichen Reagentien bei einem Endvolumen von 10 cm<sup>3</sup> je 30 Minuten verschieden hoch erwärmt, dann rasch gekühlt und die Extinktion bei 10 mm Schichtdicke gemessen. Man fand:

Temperatur	15°	35°	40°	45°	50°	55°	60°
E bei 20 $\gamma$ As	0	0,150	0,268	0,310	0,334	0,366	0,371
E bei 50 $\gamma$ As	0	0,260	0,520	0,674	0,747	0,758	0,771



Die Kurven beginnen bei ca. 31°. Erst von dieser Temperatur an beginnt die Färbung innert 30 Minuten allmählich zu erscheinen.

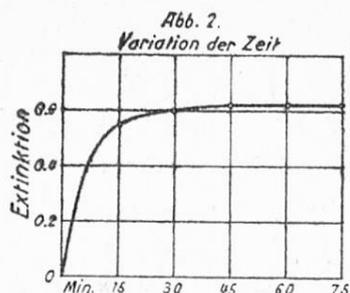
Bei 20  $\gamma$  As haben wir von 40—45° an, bei 50  $\gamma$  As von 50° an ein ganz gleichmässiges, nur noch schwaches Ansteigen der Extinktion. 50° erscheint als eine günstig gewählte Temperatur für die Arsenbestimmung unter den gewählten

Bedingungen, besonders, da der Blindversuch dabei noch ganz farblos bleibt, während er bei 60° bereits eine ganz leichte, im Photometer allerdings noch nicht deutlich messbare Tönung annimmt.

### Variation der Zeit

Bei der folgenden Versuchsreihe wurden 40  $\gamma$  As wie gewohnt in Reaktion gebracht und verschieden lang auf 50° erwärmt. Man fand:

Zeit	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.
E	0,55	0,601	0,617	0,620	0,617



Das Maximum der Extinktion ist nach 45 Minuten erreicht. Aber schon nach 30 Minuten ist man sehr nahe bei diesem Maximum angelangt, so dass ich mich entschloss, bei dieser Zeitdauer zu bleiben.

### Variation der Ammonmolybdatmenge

Wie erwähnt, erfordert 1 As 24 Mo. Die Formel des Ammonmolybdats ist nach *Riesenfeld*  $(\text{NH}_4)_5\text{H}(\text{Mo}_6\text{O}_{21}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Wie die Rechnung ergibt, sind theoretisch 56,37 Teile dieses Salzes für 1 Teil Arsen erforderlich, auf 50  $\gamma$  As also 2,82 mg Molybdat. Man setzte auf 50  $\gamma$  As sinkende Molybdatmengen, beginnend mit einem 17,7-fachen Überschuss, zu und fand folgende Extinktionen:

cm <sup>3</sup> Ammonmolybdatlösung	1,0	0,5	0,2	0,1	0,05
= mg Ammonmolybdat	50	25	10	5	2,5
Überschuss	17,7	8,85	3,54	1,77	0,89-fach
Extinktion	0,697	0,635	0,042	0	0

Die erhaltenen Werte zeigen, dass viel mehr Ammonmolybdat als die theoretische Menge erforderlich ist, dass der grosse Überschuss, den die frühern Autoren anwenden, nicht verringert werden darf.

### Variation der Photo-Rex-Menge

Auf je 50  $\gamma$  As wurden sinkende Mengen Photo-Rex angewendet. 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 cm<sup>3</sup> des Reduktionsmittels ergaben, von Auge beurteilt, genau dieselbe Färbung. Mit 0,1 cm<sup>3</sup> erhielt man  $\frac{2}{3}$  dieser Menge.

Das Reduktionsmittel ist somit bei Verwendung von 0,5 cm<sup>3</sup> in sehr grossem Überschuss vorhanden.

### Extinktion bei steigenden Mengen Arsen und Phosphor

Unter unsern Versuchsbedingungen, Zusatz von 0,8 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1+4), 1 cm<sup>3</sup> 50/oige Ammonmolybdatlösung, 0,5 cm<sup>3</sup> Photo-Rex, Gesamtvolumen 10 cm<sup>3</sup>, beträgt die Extinktion für As bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 100  $\gamma$  und vermutlich auch bei weit höhern Gehalten innert 30 Minuten Null.

Nach 30 Minuten langem Erwärmen auf 50° wurden erhalten:

$\gamma$ Arsen	10	20	40	60	80	100
E in Schicht von 10 mm	0,184	0,324	0,587	0,879	1,15	1,41

Phosphor gibt unter diesen Bedingungen

a) bei gewöhnlicher Temperatur

$\gamma$ P	10	20	40	60	80	100
E in Schicht von 10 mm	0,112	0,198	0,432	0,630	0,847	1,08

b) bei 50°

E in Schicht von 10 mm	0,115	0,230	0,474	0,732	0,985	1,219
------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

E bei 50°

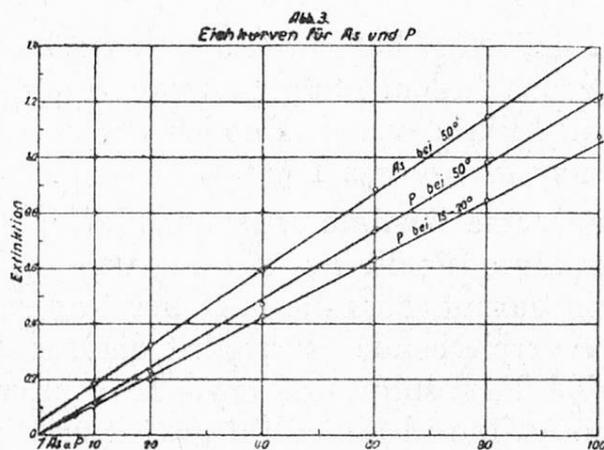
	1,03	1,16	1,10	1,16	1,17	1,04
--	------	------	------	------	------	------

E bei 15—20°

Die Werte der drei Reihen liegen alle auf Geraden, wie dies *Wuhrmann* und *Högl* bereits für die bei gewöhnlicher Temperatur erzielten Phosphorwerte gezeigt haben. Ihre Gerade bog aber bei etwa 60  $\gamma$  P etwas ab, was davon herühren dürfte, dass die Einwirkungsdauer von 15 Minuten etwas knapp bemessen war. Man misst die Extinktion besser erst nach 30 Minuten.

Die Arsenkurve ist am steilsten, dann folgt die bei 50° erhaltene und schliesslich die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Phosphorkurve.

Durch Division der Extinktion der bei 50° erhaltenen Werte durch die bei 15—20° erhaltenen resultiert im Mittel der Faktor 1,12.



### Bestimmung von Arsen und Phosphor in Mischungen

In Mischungen von As und P innert ziemlich weiten Grenzen lassen sich beide Komponenten wie folgt bestimmen.

Die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Extinktion entspricht dem P, da As hier noch nicht reagiert. Man liest somit den auf kaltem Wege erhaltenen Wert in der entsprechenden Kurve als P ab.

Zur Bestimmung des Arsens multiplizieren wir zunächst den bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Extinktionswert mit dem Faktor 1,12, um ihn in

den Wert umzuwandeln, welchen die Phosphorsäure bei 50° ergeben hätte; dann zieht man diesen Wert von der bei 50° erhaltenen Extinktion ab und wandelt die Differenz nach der Arsenkurve in Arsen um.

Folgende Beispiele mögen dies erläutern.

Angewendet $\gamma$ As:	80	60	40	20
Angewendet $\gamma$ P:	20	40	60	80
Extinktion bei 15—20°	0,221	0,428	0,644	0,855
As nach Kurve	<b>20,0</b>	<b>41,0</b>	<b>60,5</b>	<b>81,0</b>
Extinktion bei 50°	1,38	1,35	1,29	1,254
1,12. Extinktion bei 15—20°	0,245	0,478	0,72	0,955
Differenz = Extinktion des As	1,135	0,872	0,57	0,30
P nach Kurve	<b>80,0</b>	<b>60,05</b>	<b>38,5</b>	<b>18,5</b>

Wie erwähnt, gab den Anlass zu der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, As in Tabletten zu bestimmen. Diese Tabletten, die nur 2,4 mg wogen, enthielten im Mittel 960  $\gamma$  As, als  $As_2O_3$  berechnet, und nur 5,7  $\gamma$  P, herrührend von einem gewissen Eiweissgehalt der Tabletten. Man bestimmte hier den Phosphor in einer grössern Menge der Lösung und mass die Extinktion in einer längern Cuvette als beim Arsen.

#### *Mikroarsenbestimmung*

Bereits *Wuhrmann* und *Högl* haben darauf aufmerksam gemacht, dass sich äusserst kleine P-mengen nach dem Molybdänblauverfahren bestimmen lassen. Durch Arbeiten in 5-cm<sup>3</sup>-Mikrocuvetten kommen sie auf eine Genauigkeit von 0,5  $\gamma$  und eine Erfassungsgrenze von 1  $\gamma$  P.

Ich hatte seinerzeit<sup>6)</sup> eine Bestimmungsmethode für kleine Mengen Arsen angegeben, die in erster Linie für die Feststellung von Spritzresten an Früchten bestimmt war. Sie beruht darauf, dass die nach der Verbrennung mit Schwefelsäure und Salpetersäure verbleibende Flüssigkeit der sog. Schneiderdestillation, einer Destillation mit HCl, Ferrosulfat und etwas KBr unterworfen wird und das überdestillierende Arsen(3)Chlorid als Sulfid gefällt und in alkalischer Lösung mit Permanganat titriert wird.

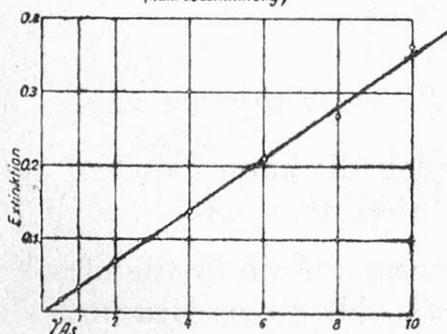
Bei Gehalten von etwa 5  $\gamma$  aufwärts arbeitet das Verfahren befriedigend; bei kleinern Mengen, besonders, wenn nur 1—2  $\gamma$  Arsen vorhanden sind, wird es unsicher. Ich hoffte nun, das Molybdänblauverfahren durch Verwendung von etwas weniger Flüssigkeit und längern Cuvetten genügend verfeinern zu können, um Mengen von 1  $\gamma$  und darunter noch sicher bestimmen zu können. Da mein früheres Verfahren bis und mit Schneiderdestillation keine Schwierigkeiten bietet, bestand der Übergang zu der kolorimetrischen Bestimmung einfach darin, eine viel HCl enthaltende Flüssigkeit für die Molybdänblaureaktion brauchbar zu machen. Das kann leicht geschehen durch Abrauchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und etwas Salpetersäure, wodurch das As(3) zu As(5) oxydiert

und so vor Verdampfen geschützt wird. Man löst den Rückstand in einer bestimmten Menge Wasser, titriert einen Teil der Lösung mit Natronlauge und verwendet die Hauptmenge zur Farbenreaktion, wobei man der darin vorhandenen Schwefelsäure Rechnung trägt.

Bei der Mikrobestimmung benütze ich statt der 10-mm-Cuvetten solche von 20 mm. Das Endvolumen beträgt 8,5 statt 10 cm<sup>3</sup>, da diese Menge für die 20-mm-Cuvetten genügt. Man kommt so, ohne die in der Einstellung etwas heiklen Mikrocuvetten zu benützen, auf eine genügende Empfindlichkeit und Genauigkeit, wie folgende Tabelle zeigt. Man führte die Reaktion mit Arsenmengen von 0,5—10  $\gamma$  aus und fand die angegebenen Extinktionen in der 20-mm-Cuvette bei Verwendung von 0,6 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1+4), 0,5 cm<sup>3</sup> Ammonsulfat, 0,3 cm<sup>3</sup> Photo-Rex und einem Endvolumen von 8,5 cm<sup>3</sup> bei 30 Minuten langem Erwärmen auf 50°.

As	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
E in 20-mm-Schicht	0,022	0,037	0,072	0,137	0,208	0,268	0,364

Abb. 4.  
Eichkurve für As  
(Mikrobestimmung)



Stellen wir die Kurve auf, so erhalten wir wieder eine Gerade mit den üblichen Streuungen. Wenn wir nach dieser Geraden, die wir vom Nullpunkt aus nach dem Punkt 10  $\gamma$  = 0,35 E ziehen, die  $\gamma$  As zurückrechnen, erhalten wir:

angewendet	$\gamma$ As	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
gefunden	$\gamma$ As	0,6	1,05	2,00	3,95	5,95	7,7	10,5

Bei den Ablesungen wurden jeweilen die Cuvetten vertauscht und nochmals einige Ablesungen gemacht, wodurch man auch bei nicht ganz genauer Einstellung des Photometers erreicht, dass die Gerade beim Nullpunkt beginnt.

Die Fehlergrenze beträgt bei 0,5  $\gamma$  20 %, bei den höhern Gehalten nirgends über 5 %.

Eine Probe von 5  $\gamma$  As wurde in der erwähnten Weise mit HCl versetzt und mit 0,1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure und etwas Salpetersäure abgeraucht. Man löste den Rest, der 0,1 cm<sup>3</sup> betrug, in 4,9 cm<sup>3</sup> Wasser, titrierte in 0,5 cm<sup>3</sup> die Säure und verwendete den Rest zu der Farbenreaktion, indem man um so viel weniger 7,5n-Schwefelsäure zusetzte, als nach dem Ergebnis der Titration Schwefelsäure bereits vorhanden war. Man fand die Extinktion 0,150 in der 20-mm-Cuvette, was einem Gehalt von 4,3  $\gamma$  As entspricht statt der berechneten 4,5  $\gamma$ .

Auch dieser Wert ist befriedigend. Die Methode dürfte sich für manche Zwecke eignen und beispielsweise vor der Gutzeitschen Probe unbedingte Vorzüge haben.

## Methodik

*Reagentien:*  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+4)$ . Sie wird am besten genau auf 7,5n eingestellt. 5%ige Ammonmolybdatlösung. Falls das Salz sich nicht klar löst, werden einige Tropfen Ammoniak zugesetzt und der Überschuss davon weggekocht. Photo-Rex (p-Methylaminophenolsulfat); 0,25 g werden zusammen mit 15 g Kaliummetasulfid in 100  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst und filtriert.

*Arsen-Testlösung:* Man oxydiert eine abgewogene Menge Arsentrioxyd mit einigen Tropfen Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zu Arsensäure, raucht schwach ab, verdünnt mit etwas Wasser und raucht nochmals schwach ab. Man verdünnt den Rückstand mit Wasser, neutralisiert die Schwefelsäure mit n-NaOH und füllt auf ein bestimmtes Volumen auf, so dass je nach Bedarf 1  $\text{cm}^3$  10 oder 100  $\gamma$  As oder  $\text{As}_2\text{O}_3$  entspricht. *Phosphor-Testlösung:* Man stellt sich mit  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auf analoge Weise eine Lösung von 10 oder 100  $\gamma$  P oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  pro  $\text{cm}^3$  her.

Es sind bei der Bestimmung 2 Fälle zu unterscheiden.

### 1. Arsenpräparate, medikamentöse Zubereitungen, Pillen, Tabletten usw.

Hier ist das Arsen in grössern Mengen vorhanden. Es kann daneben auch Phosphorsäure in mehr oder weniger grosser Menge zugegen sein.

Man bringt den Rückstand der nassen Verbrennung auf ein bestimmtes Volumen, z.B. 50 oder 100  $\text{cm}^3$ , und führt die Reaktion mit einem Bruchteil der Lösung, höchstens mit 7,7  $\text{cm}^3$  aus. Falls es sich zeigt, dass der Arsengehalt darin mehr als 100  $\gamma$  beträgt, wiederholt man die Reaktion mit einem kleinern Teil der Lösung.

Man versetzt die Flüssigkeit im Reagensglas mit so viel Schwefelsäure (1+4), dass unter Mitberücksichtigung der bereits vorhandenen Schwefelsäure 0,8  $\text{cm}^3$  da sind. Zu diesem Zweck wird dieselbe Flüssigkeitsmenge mit n-NaOH titriert.

Wenn  $a = \text{cm}^3$  n-NaOH-Verbrauch, so sind  $\frac{0,8(6-a)}{6}$   $\text{cm}^3$  Säure (1+4) zuzu-

setzen. Ferner fügt man 1  $\text{cm}^3$  Ammonmolybdat zu, ergänzt das Volumen mit Wasser auf 9,5, gibt 0,5  $\text{cm}^3$  Photo-Rex zu und mischt. Es wird daneben ein Blindversuch mit 7,7  $\text{cm}^3$  Wasser und den Reagentien angesetzt und ebenso 2 Testversuche mit verschiedenen Arsen- und 2 mit verschiedenen Phosphorgehalten, z.B. mit je 30 und 80  $\gamma$ . Man giesst nun von jeder Lösung die Hälfte in ein 2. Reagensglas und erwärmt von den Doppelproben je eine 30 Minuten im Wasserbad auf genau 50° und kühlt dann ab. Die andern Proben werden bei Zimmertemperatur 30 Minuten stehen gelassen. Dann werden alle Proben im Stufenphotometer von Zeiss in der 10-mm-Cuvette bei Filter S 72 photometriert, wobei man die Lösung des Blindversuchs in die Gegencuvette einfüllt.

Es ist natürlich nicht möglich, alle Proben auf die Minute genau nach 30 Minuten zu messen. Eine kleine Verlängerung der Zeitdauer hat auch nichts zu sagen. Immerhin tut man gut, die Proben zwecks Zeitausgleich in Abständen von etwa 3—5 Minuten anzusetzen.

Es sind nun 2 Fälle möglich.

1. Die bei gewöhnlicher Temperatur angesetzte Probe bleibt farblos. Dann ist keine Phosphorsäure vorhanden, und man berechnet die ganze bei 50° erhaltene Extinktion auf Arsen, indem man die mit den Arsen-Testproben erhaltenen Extinktionen graphisch aufträgt, die Punkte miteinander zu einer Geraden verbindet und auf dieser Geraden den Arsengehalt der zu untersuchenden Probe abliest.

2. Die bei gewöhnlicher Temperatur angesetzte Probe ist blau gefärbt. Man stellt mittels der Phosphor-Testproben eine entsprechende Gerade auf und liest den Phosphor- oder Phosphorsäuregehalt der Versuchsprobe darauf ab. Nun wird die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Extinktion durch Multiplikation mit 1,12 in die Extinktion umgewandelt, welche die Phosphorsäure bei 50° ergeben würde. Diesen Wert zieht man von der bei 50° erhaltenen Extinktion ab und berechnet aus der Differenz den Arsengehalt.

*2. Arsen liegt in Spuren vor, wie es bei toxikologischen Untersuchungen, bei Spritzresten auf Früchten usw. der Fall sein kann.*

Nach der Verbrennung wird die Schneiderdestillation (*v. Fellenberg*, l. c.) vorgenommen. Das HCl-Destillat wird im Reagensglas mit 0,1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und etwas Salpetersäure sorgfältig abgedampft und abgeraucht, bis weisse Nebel sich bilden. Man verdünnt nach dem Erkalten mit etwas Wasser und raucht nochmals, eventuell noch ein drittes Mal ab, um mit Sicherheit jede Spur Salpetersäure zu vertreiben. Der Rückstand, der 0,1 cm<sup>3</sup> beträgt, wird durch Zusatz von 4,9 cm<sup>3</sup> Wasser auf 5 cm<sup>3</sup> gebracht. Man titriert 0,5 cm<sup>3</sup> davon auf 0,01 cm<sup>3</sup> genau mit n-NaOH. Zu der Hauptmenge setzt man  $0,45 \frac{9a}{7,5}$  cm<sup>3</sup> 7,5n-Schwefelsäure, ferner 0,5 cm<sup>3</sup> Ammonmolybdat zu, ergänzt das Volumen mit Wasser auf 8,2 cm<sup>3</sup> und fügt 0,3 cm<sup>3</sup> Photo-Rex zu, erwärmt 30 Minuten im Wasserbad auf 50° und photometriert in der 20-mm-Cuvette mit Filter S 72 gegen die Lösung eines Blindversuchs mit 7,1 cm<sup>3</sup> Wasser, 0,6 cm<sup>3</sup> 7,5n-Schwefelsäure, 0,5 cm<sup>3</sup> Ammonmolybdat und 0,3 cm<sup>3</sup> Photo-Rex.

Gleichzeitig mit dem Hauptversuch lässt man 2 Testversuche mit bekannten Arsenmengen, z. B. 5 und 10 γ, laufen.

Bei den photometrischen Ablesungen der kleinen zu erwartenden Werte empfiehlt es sich, jeweilen auch Ablesungen nach Vertauschen der Cuvetten vorzunehmen und das Mittel zwischen den auf beiden Seiten erhaltenen Extinktionen zu verwenden.

Die Berechnung des Arsens geschieht, wie oben erwähnt, auf graphischem Wege mit Hilfe der Geraden, die aus den beiden bekannten Arsenmengen erhalten wird.

### *Zusammenfassung*

1. Die Phosphorsäurebestimmung nach *Wuhrmann* und *Högl* mittels der Molybdänblaureaktion wurde auch auf Arsen angewendet.

2. Es zeigte sich, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen Arsen-säure nur in der Wärme reagiert, während Phosphorsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur Färbungen gibt, die sich allerdings beim Erwärmen um einen bestimmten Betrag erhöhen.

3. Gestützt auf dieses Verhalten wird eine Bestimmungsmethode für Phosphor und Arsen nebeneinander ausgearbeitet, die innert ziemlich weiten Grenzen im Verhältnis der beiden Komponenten anwendbar ist.

4. Es wird ferner eine Vorschrift aufgestellt zur Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen.

### *Résumé*

1<sup>o</sup> Le dosage de l'acide phosphorique au moyen du bleu de molybdène d'après *Wuhrmann* et *Högl* est appliqué à l'arsenic.

2<sup>o</sup> On constate que dans les conditions choisies l'acide arsénique ne réagit qu'à chaud, tandis que l'acide phosphorique donne déjà à la température ordinaire une coloration qui augmente toutefois dans une certaine proportion lorsqu'on chauffe.

3<sup>o</sup> En se basant sur ces propriétés on a élaboré une méthode de dosage des deux éléments phosphore et arsenic en présence l'un de l'autre, qui est applicable à des mélanges des deux éléments variant dans d'assez larges limites.

4<sup>o</sup> On a enfin établi un mode opératoire pour le dosage de très petites quantités d'arsenic.

### *Literatur*

- 1) *H. Wuhrmann* und *O. Högl*, diese Mitt. **35**, 273 (1944).
- 2) *H. Fiske* und *U. Subbarow*, J. of Biol. Chem. **66**, 375 (1925).
- 3) *H. Theorell*, Bioch. Ztschr. **230**, 1 (1931).
- 4) *H.* und *H. Tschopp*, Helv. **15**, 793 (1932).
- 5) *W. D. Treadwell* und *Yvonne Schächli*, Helv. **29**, 771 (1946).
- 6) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **20**, 321 (1929).