oder der Wartha'schen Methode erfolgt. An Stelle von K tritt die Alkalität $K + a$, deren scheinbarer HärteWert in Klammern beigefügt ist. N hat einen entsprechend kleinen Teil der Soda vernichtet, von welcher 122 mg unverändert geblieben sind; die Minderung der Sodaalkalität um 0,2 ccm n-Säure entspricht 0,56° N. Demnach wurde a, wie bei dem Titrationsverfahren nicht anders zu erwarten, um rund 0,6° zu klein gefunden; dementsprechend findet man K nach $(K + a) - a$ um den gleichen Betrag zu hoch, und es erscheint dann $K = E$. Letzterer Fall kann aber nur dann eintreten, wenn $N = 0$ oder wenn $(K + a) - E = a$ ist. Da an P scheinbar nur m beteiligt ist, so müssen folgerichtig auch diese Werte einander gleich sein.

Zusammenfassung.

Die wechselseitigen Beziehungen der verschiedenen Härtearten wurden erörtert und einfache Verfahren zu deren Bestimmung nachgewiesen.

Als eine Erweiterung und Vertiefung der Karbonathärte wurde der Begriff der Karbonatzahl neu eingeführt, welcher einen Rückschluss auf die Zusammensetzung und die Qualität eines Wassers ermöglicht.

Die Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung der kohlen-sauren Alkalien wurden einer Revision unterzogen und weiter ausgebaut.

Quantitative Bestimmung des Phosphorwasserstoffs.

Von

H. Reckleben.

(Mitteilung a. d. Labor. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.)

II. Gravimetrische und titrimetrische Methoden.¹⁾

In vielen Fällen ist es nicht möglich, Phosphorwasserstoff neben anderen Gasen auf gasvolumetrischem Wege mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. So trifft dies stets ein, wenn kein geeignetes Reagens zur Hand ist, das den Phosphorwasserstoff vollständig absorbiert ohne die übrigen Gase zu verändern oder zu lösen. In solchen Fällen ist es notwendig, nach erfolgter Reaktion den in Lösung gegangenen Phosphor gravimetrisch oder titrimetrisch zu bestimmen. Eine andere Möglichkeit, die vielleicht auch zum Ziele führen könnte, wäre die, dass es möglich ist, nach erfolgter Einwirkung auf das Gas aus der

¹⁾ Abhandlung I, Gasvolumetrische Methoden, diese Zeitschrift 54, 241 (1915).

Menge des verbrauchten Reagenses den Gehalt an Phosphorwasserstoff zu berechnen.

Die für derartige Versuche hauptsächlich in Frage kommenden Reagenzien sind dieselben, die bei der gasvolumetrischen Bestimmung¹⁾ eine vollständige Absorption ergeben haben. Teilweise sind mit diesen bereits von anderer Seite Bestimmungen ausgeführt worden, aber wie durch die nachfolgend beschriebenen Versuche dargetan wird, ist die dabei angewandte Methode häufig nicht einwandfrei. Eine gute Kontrolle für die Brauchbarkeit einer Analysenvorschrift ist in dem Vergleich der Resultate mit der gasvolumetrischen Bestimmung gegeben, sowie auch durch den Vergleich mehrerer Analysen unter sich.

Über die Darstellung und Aufbewahrung des Versuchs-Gases gilt das in Abhandlung I gesagte.

Die Absorption bei den im folgenden beschriebenen Versuchen²⁾ wurde stets in Gaspipetten vorgenommen, die zwecks bequemer und quantitativer Entleerung mit einem durch weit gebohrten Glashahn verschliessbaren Ausfluss an der tiefsten Stelle des Verbindungsrohrs zwischen den beiden Glaskugeln versehen waren.³⁾

Experimenteller Teil.

Chlor. Nach älteren Literaturangaben⁴⁾ wird Phosphorwasserstoff durch Chlor direkt in Pentachlorid verwandelt, bei Gegenwart von Wasser muss also Phosphorsäure entstehen. Diese Reaktion hängt jedoch von der Menge der aufeinander einwirkenden Reagenzien ab. Von einer zur völligen Oxydation nicht ausreichenden Menge Chlorwasser wird das Gas doch bereits vollkommen absorbiert, der Phosphor muss also in diesem Falle zum Teil oder ganz in Form von phosphoriger Säure u. s. w. in Lösung sein, und Magnesiamischung liefert daher entweder gar keinen Niederschlag, oder die Fällung bleibt hinter der aus der Gasabsorption berechneten weit zurück. Durch überschüssiges Chlorwasser jedoch, auch wenn man dies erst nach der Gasabsorption zusetzt, wird die Oxydation beendet, und nun erst kann der gesamte Phosphor mit Magnesia oder Molybdän ausgefällt werden. Diese Arbeitsweise empfiehlt sich,

1) Abhandlung I l. c.

2) Dieselben wurden in Gemeinschaft mit Herrn W. Haase ausgeführt; vergl. W. Haase, Inaug.-Dissert. Leipzig 1914.

3) Vergl. diese Zeitschrift **46**, 678 (1907).

4) Nach Gmelin Kraut 1911, I 3, S. 70.

um bei Absorption von grösseren Mengen des Gases mit 0,16-prozentigem Chlorwasser¹⁾ nicht zu grosse Flüssigkeitsmengen anwenden zu müssen, da die weitere Oxydation ohne jede Gefahr mit gesättigtem Chlorwasser ausgeführt werden kann. Ein Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen ist, so lange dieselben sauer reagieren, tunlichst zu vermeiden, da dasselbe leicht mit geringen Verlusten verknüpft ist. Es ist besser, nur die Hauptmenge des Chlors zu verjagen oder direkt die chlorhaltige Flüssigkeit in überschüssiges Ammoniak einzutragen. Durch darauf folgende Fällung mit Magnesiamischung erhält man sehr gute Resultate.

Vier Analysen mit 26,71 bis 26,98 *mg* H_3P ergaben 101,00%, 100,20%, 99,10% und 99,31%, berechnet auf die Gasabsorption.

Wegen der durch die Chlordämpfe bedingten Verluste ist es nicht möglich, titrimetrisch das bei der Absorption des Gases in Reaktion getretene Chlor mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, um daraus etwa die Menge des Phosphorwasserstoffs zu berechnen.

Brom: Eine Lösung von Brom in Wasser²⁾ oder konzentrierter Salzsäure³⁾ oxydiert den Phosphorwasserstoff ebenso wie Chlorwasser. Das bei letzterem Gesagte gilt auch für die weitere Behandlung der Reaktionsflüssigkeit.

Drei Analysen mit 42,16 bis 44,52 *mg* H_3P ergaben 97,8%, 98,6% und 98,9% des aus der Gasabsorption berechneten⁴⁾.

Die Menge des bei der Reaktion zwischen Brom und Phosphorwasserstoff verbrauchten Broms lässt sich ebenfalls nicht mit genügender Genauigkeit durch Titration feststellen, da bei der gesättigten Bromlösung Verluste von Bromdämpfen unvermeidlich sind.

Auch eine angesäuerte $\frac{n}{5}$ -Bromid-Bromatlösung, die gravimetrisch 96,8 bis 100,0% des aus der Gasvolumetrie berechneten Phosphors ergab, lässt sich nicht ohne Bromverluste titrieren. Daher sind die Versuche, auf diesem Wege indirekt die Menge des absorbierten Gases zu finden, aussichtslos.

1) Wie sich bei der gasvolumetrischen Bestimmung ergab, ist diese Konzentration am geeignetsten, da sie ohne Entzündung quantitativ absorbiert.

2) C. Willgerodt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 2107 (1895).

3) L. Franck, diese Zeitschrift **37**, 173 (1898).

4) In Abhandlung I wurde darauf hingewiesen, dass die Gasabsorptionen mit Bromwasser meist etwas zu hohe Resultate geben.

Jod: Eine halbnormale Lösung von Jodjodkalium absorbiert den Phosphorwasserstoff quantitativ. Es ist also anzunehmen, dass sie auch zur gravimetrischen oder titrimetrischen Bestimmung des Gases verwendbar ist. Dementsprechend verfährt auch Mauricheau-Beaupré¹⁾, der den Wirkungswert der Jodlösung empirisch mit einem nach Landriset²⁾ durch Verbrennung analysierten Azetylen-Phosphorwasserstoffgemisch bestimmt. Zur Verwendung kommt dabei eine $\frac{n}{1000}$ -Jodlösung.

Für das Arbeiten mit der Gaspipette ist zur völligen Absorption des Phosphorwasserstoffs selbst eine $\frac{n}{10}$ -Jodlösung noch zu schwach und daher muss schon eine $\frac{n}{2}$ -Lösung dazu empfohlen werden. Wenn nun diese auch in sehr kurzer Zeit sämtlichen Phosphor aufnimmt, so ist doch noch nicht erwiesen, bis zu welcher Stufe derselbe oxydiert wird. Jedenfalls entsteht nicht sofort Phosphorsäure, denn unmittelbar nach der Gasabsorption wird mit Magnesiamischung kein Phosphatniederschlag erhalten. Dieser bildet sich erst, wenn man mit der Fällung mehrere Stunden wartet, und zwar um so reichlicher, je längere Zeit man inzwischen verstreichen lässt. Aber die weitere Oxydation zu Phosphorsäure ist selbst nach mehreren Tagen noch nicht beendet, sondern das Resultat bleibt stets weit hinter dem aus der Gasabsorption berechneten zurück. Auch Erhitzen der neutralen oder bikarbonat-alkalisch gemachten oder angesäuerten³⁾ Lösung unter Druck oder Kochen mit überschüssiger Natronlauge führen nicht zum Ziele. Persulfat oder Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) oder eine Kombination beider geben ebenfalls weder in neutraler, noch in bikarbonat-alkalischer, noch in saurer Lösung eine vollständige Oxydation zu Phosphorsäure. Diese wird jedoch erhalten, wenn das $\frac{1}{2}$ -stündige Erhitzen mit Persulfat oder Perhydrol erst mindestens 24 Stunden nach der Absorption des Gases erfolgt. Der Einfluss der Zeit, in welcher noch das Jod wirkt, geht daraus hervor, dass bei weiterer Analyse sofort nach der Gasabsorption nur 25 %, nach 3 Stunden 30 %, nach 6 Stunden 40 % und nach 24 Stunden 100 % des Phosphors im Phosphatniederschlag gefunden werden.

1) Nach A. Fraenkel, Journ. f. Gasbel. 51, 431 (1938).

2) Zeitschrift f. angew. Chem. 1901, S. 77.

3) Nach Rupp und Finck, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 35, 3691 (1902), reagieren Hypophosphite und Hypophosphate mit Jod besser bei Gegenwart von Schwefelsäure und werden dann zu phosphoriger Säure oxydiert. Diese jedoch wird erst bei Gegenwart von Bikarbonat durch Jod zu Phosphorsäure weiter oxydiert.

Drei Analysen mit 67,6 bis 69,7 mg H_3P lieferten nach dieser Methode 100,1%, 100,1%, 98,7% des aus der Gasabsorption berechneten.

Da die Reaktion zwischen der Jodlösung und dem absorbierten Phosphorwasserstoff zu langsam verläuft und ein Kriterium nicht gegeben ist, bis zu welchem Grade dieselbe in einem gegebenen Momente fortgeschritten ist, so ist es nicht möglich, bei Anwendung einer gemessenen Jodlösung aus der Titration vor und nach der Gasabsorption einwandfrei einen Schluss auf die Quantität des absorbierten Gases zu ziehen. Wie weit wenigstens eine annähernde Bestimmung desselben mit verdünnten Jodlösungen, zumal bei Gegenwart von anderen Gasen, die ebenfalls mit Jod reagieren könnten, möglich ist¹⁾, wurde nicht geprüft, da mit diesen ja keine vollständige Absorption erzielt werden konnte.

Dagegen lässt sich der Verlauf der Reaktion zwischen der Jodlösung und dem absorbierten Phosphorwasserstoff sehr gut mit Hilfe der Titration verfolgen. Direkt nach der Absorption findet man zwischen dem in Lösung gegangenen Phosphor und dem verbrauchten Jod das Atomverhältnis $\text{P}:\text{J} = 1:3,2$ und dieses steigt bei längerem Stehen gleichmäßig, erreicht nach 16 Stunden $1:5,5$ und nach 24 Stunden $1:5,95$. In dieser Zeit ist also der Phosphor gemäß der Gleichung: $\text{H}_3\text{P} + 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 6\text{HJ}$ fast vollkommen zu phosphoriger Säure oxydiert. Ein geringer Anteil desselben wird allerdings bereits frühzeitig in Phosphorsäure übergeführt, so dass also dementsprechend ein anderer Teil noch nicht bis zu phosphoriger Säure oxydiert sein kann und sich den späteren Reaktionen leicht entzieht. Geringe Abweichungen in dem Endresultate werden wohl hierauf zurückzuführen sein.

Hypochlorit: Nach älteren Literaturangaben wird Phosphorwasserstoff durch Hypochlorite zu Phosphorsäure oxydiert, und dementsprechend fällen G. Lunge und E. Cedercreutz²⁾ zur quantitativen Bestimmung direkt nach erfolgter Absorption mit Magnesiainischung. Auch Hempel³⁾ hat in sein Lehrbuch diese Vorschrift aufgenommen. Eine Nachprüfung dieses Verfahrens zeigt jedoch, dass fast immer trotz überschüssigen Hypochlorits entweder überhaupt kein

1) Vgl. Mauricheau-Beaupré, l. c.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie **11**, 651 (1897); diese Zeitschrift **41**, 367 (1902).

3) Gasanalytische Methoden, 1913.

Phosphatniederschlag entsteht oder dass dieser der Menge des absorbierten Phosphorwasserstoffs absolut nicht entspricht. Woran dies liegt, wird man sofort erkennen, wenn man eine gemessene Menge des Reagenses anwendet und dessen Titer vor und nach der Gasabsorption bestimmt. Dabei zeigt sich nämlich, dass das Molekülverhältnis zwischen dem absorbierten Phosphorwasserstoff und dem verbrauchten Hypochlorit nicht ganz 1 : 2 ist, dass also die Oxydation des ersteren noch nicht einmal so weit vorgeschritten ist, wie der Gleichung entspricht: $\text{H}_3\text{P} + 2 \text{NaOCl} = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2 \text{NaCl}$. In drei derartigen Titrationen wurde gefunden: 1:1,95, 1:1,85 und 1:1,86. Unter diesen Umständen kann natürlich mit Magnesiamischung überhaupt kein Phosphatniederschlag entstehen.

Wird aber die Fällung erst nach einigen Stunden vorgenommen, so ist die Oxydation so weit vorgeschritten, dass wenigstens ein Teil des Phosphors als Phosphat ausfällt. Nach 24 Stunden wurden zum Beispiel aus einer 1,5-prozentigen Lösung erst 40%, nach 48 Stunden 64% des Gesamtphosphors als Phosphat ausgefällt. Daraus geht hervor, dass selbst wenn mit konzentrierter Hypochloritlösung die Oxydation bedeutend schneller geht, man doch nicht im Voraus wissen kann, ob sie bereits beendet ist. Dies ist wohl auch mit der Grund, weshalb Eitner und Keppeler¹⁾ nach ihrer Methode stets mehr Phosphor finden als nach der Vorschrift von Lunge und Cedercreutz. Dagegen wird durch Ansäuern der Lösung mit Salzsäure nach erfolgter Gasabsorption, wie dies auch L. M. Dennis und W. J. O'Brien²⁾ empfehlen, durch das naszierende Chlor die Reaktion in wenigen Sekunden zu Ende geführt, und die Fällung kann in der beim Chlorwasser beschriebenen Weise vorgenommen werden.

Drei derart ausgeführte Analysen ergaben 24,04, 26,11 und 24,90 mg H_3P , während aus der Gasabsorption 23,16, 26,00 und 24,69 mg H_3P berechnet wurden.

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Reaktion zwischen Hypochlorit und Phosphorwasserstoff mit der Absorption noch nicht beendet. Daher ist es auch nicht möglich, aus der Bestimmung des verbrauchten Hypochlorits die Menge des in Lösung gegangenen Phosphors zu berechnen. Man würde vielmehr je nach der Zeitdauer, welche die Absorption und die darauffolgenden Operationen in Anspruch nehmen, ganz verschiedene

¹⁾ Journ. f. Gasbel. **44**, 548 (1901); Chem. Zentralblatt **72**, II, 662 (1901).

²⁾ Journ. of Ind. and Eng. Chem. **4**, 834 (1913); Chem. Zentralblatt **84**, I, 1137 (1913).

Werte erhalten. Aber wie gezeigt wurde, lässt sich der Verlauf der Reaktion in dieser Weise sehr gut verfolgen. In demselben Maße nämlich, wie die Titerdifferenz mit der Zeit zunimmt, wird auch die gleichzeitig erfolgte Phosphatfällung stärker.

Hypobromit: Dasselbe, was über Hypochlorit gesagt ist, gilt auch für Hypobromit. Auch bei diesem ist trotz quantitativer Absorption des Gases die Oxydation zu Phosphorsäure nicht sofort beendet, wird dies aber sogleich durch Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure. Die zu den Versuchen benutzte Lösung wurde durch Eintragen von 25 *ccm* Brom in eine aus 100 *g* Natriumhydroxyd in 250 *ccm* Wasser erhaltene Lauge bereitet.

Bromsäure: Wie bei Gelegenheit der gasvolumetrischen Bestimmung gesagt wurde, ist die primäre Einwirkung einer angesäuerten Bromatlösung nur gering, und erst das dabei entstehende Brom führt schliesslich die Reaktion zu Ende¹⁾. Eine damit auszuführende gewichtsanalytische Bestimmung ist daher ebenso auszuführen wie eine solche mit Bromwasser. Wegen des dem Magnesium-Niederschlage beigemengten Bromates ist dann dieser Niederschlag in Salpetersäure zu lösen und mit Molybdän zu fällen.

Bei zwei Analysen wurden statt 70,63 und 70,71 *mg* aus der Gasanalyse 69,76 und 69,39 *mg* H_3P aus dem Molybdatniederschlage gefunden.

Eine Titration des bei der Reaktion frei werdenden Broms wurde wegen seiner Flüchtigkeit nicht versucht.

Jodsäure: Bei diesem Reagens ist trotz guter Absorption des Gases die Oxydation desselben keine vollkommene, sondern ähnlich wie bei Jodlösung gibt eine sofortige Fällung mit Magnesiamischung kaum Spuren eines Phosphatniederschlages. Die von Vitali²⁾ beobachtete Oxydation der niedrigeren Säuren des Phosphors zu Phosphorsäure scheint also sehr langsam zu verlaufen. Für die Gewichtsanalyse ist es zweckmäßig, durch Chlor oder Brom die Oxydation zu beenden und dann weiter wie beim Bromat zu verfahren.

In dieser Weise wurden statt 46,67 und 74,06 *mg* H_3P aus der Gasanalyse 43,93 und 72,51 *mg* H_3P aus dem Molybdatniederschlage erhalten.

¹⁾ Natürlich kann nebenher auch das Bromat direkt oxydieren, vgl. Vitali, Boll. chim. farm. **38**, 201 (1899); Chem. Zentralblatt **70**, I, 1083 (1899).

²⁾ Ebenda.

Eine Ermittlung des bei der Einwirkung verbrauchten Jodats lässt sich in der Weise ausführen, dass das dabei entstehende Jod mit Chloroform ausgeschüttelt und dann mit Thiosulfat gemessen wird. Dabei wurde zwischen dem in Lösung gegangenen Phosphor und dem ausgeschiedenen Jod ein Atomverhältnis von 1:0,99 und 1:1,01 gefunden. Bei einer Titration dagegen, die erst 5 Tage nach der Absorption vorgenommen wurde ergab sich das Verhältnis $P : J = 1 : 1,29$. Wir sehen also, dass in Analogie mit der Jodlösung die Oxydation mit der Zeit weiter fortschreitet, ohne aber in einer für eine Analyse brauchbaren Zeit quantitativ zu werden. Dazu wäre entsprechend der Gleichung:

ein Verhältnis $P : J = 1 : 1,6$ erforderlich.

Aus diesem Grunde kann man auch nicht aus dem Verbrauch des Reagenses die Quantität des absorbierten Gases berechnen.

Silbersalze: Nach den Angaben in Hempels: «Gasanalytische Methoden» wird Phosphorwasserstoff durch Silbernitrat zu Phosphorsäure oxydiert und diese kann nach vorheriger Ausfällung des Silbers direkt quantitativ gefällt werden. Dagegen ist in erster Linie einzuwenden, dass der bei der Absorption des Gases entstehende Silberniederschlag kein reines Silber sein kann, da er stets mehr oder weniger dunkel gefärbt ist, also wohl Phosphorsilber enthält. Diese Bildung von Phosphorsilber benutzen wir ja auch beim qualitativen Nachweis des Phosphorwasserstoffs, indem wir das Gas gegen ein mit Silbernitrat befeuchtetes Stückchen Filtrierpapier strömen lassen und das Entstehen eines dunklen Flecks beobachten. Sodann wäre es erwünscht, wenn die zur vollständigen Absorption des Gases notwendige Konzentration der Silberlösung angegeben würde. Bei der Gasanalyse wurde bereits erwähnt, dass für das Arbeiten mit Gaspipetten eine $n/_{10}$ -Lösung zu verdünnt ist. Schliesslich ist auch noch gar nicht erwiesen, ob der in Lösung gegangene Phosphor auch vollkommen zu Phosphorsäure oxydiert ist. Diesbezügliche Angaben von H. Rose¹⁾ bei der qualitativen Prüfung des Reaktionsverlaufs sind im Laufe der Zeiten doch nicht ohne Widerspruch geblieben. Th. Polek und K. Thümmel²⁾ geben für ganz konzentrierte Lösungen die Ausfällung einer komplexen Verbindung: Ag_3P , 3 AgNO_3 an, aus der durch Zersetzen mit Wasser metallisches

1) Poggendorff's Annalen **14**, 184 (1828); **24**, 318 (1832).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 2442 (1883).

Silber und phosphorige Säure entstehe; letztere werde auf Kosten des überschüssigen Silbernitrats weiter zu Phosphorsäure oxydiert. Nach P. Kulisch¹⁾ fällt aus weniger stark konzentrierten Silberlösungen zunächst ein schwarzer Niederschlag aus, der nach kurzer Zeit grau wird und schon äusserlich als Gemenge von Silber mit einer schwarzen Verbindung erkennbar ist; beim Auswaschen soll aber reines Silber zurückbleiben. Auch hier wird angegeben, dass der in Lösung gehende Phosphor nicht momentan zu Phosphorsäure oxydiert wird, sondern zunächst ein Gemenge von sauerstoffärmeren Säuren des Phosphors bildet. Danach ist es sehr fraglich, ob oder in welcher Zeit die weitere Oxydation zu Phosphorsäure durch das überschüssige Silbernitrat beendet wird.

Weiter ist aber hierzu zu bemerken, dass das zunächst ausfallende Phosphorsilber durchaus nicht so leicht zersetzlich ist, und dass bei dem sofort nach der Gasabsorption vorgenommenen Filtrieren trotz sorgfältigsten Auswaschens die Hauptmenge des Phosphors im Niederschlag bleibt. Auch wenn das Reaktionsgemisch vor dem Filtrieren 24 oder 48 Stunden sich selbst überlassen bleibt, ist das Resultat nur wenig davon verschieden.

Die quantitative Bestimmung des absorbierten Phosphors muss sich danach sowohl auf den Niederschlag wie auf die Lösung erstrecken. Der Niederschlag kann durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert werden, worauf nach Fällung des Silbers die Phosphorsäurebestimmung erfolgen kann. Mehr Schwierigkeiten bietet die Ermittlung des bei der Gasabsorption in die Lösung übergegangenen Phosphors. Wird dieser nach Entfernung des Silbers direkt mit Magnesia-mischung gefällt, so erhält man nur einen Bruchteil davon. Wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure ist ebenfalls mit beträchtlichen Verlusten verknüpft. Die besten Resultate erhält man durch Oxydation mit Chlor oder Brom.

Als Beispiel mögen hier vier Analysen dienen, von denen ausser der Analyse des Silberniederschlags die Lösung nach Ausfällen des Silbers bei Nr. 1 direkt mit Magnesia gefällt wurde, bei Nr. 2 zuvor die Oxydation mit Salpetersäure, bei Nr. 3 und 4 mit Brom ausgeführt wurde.

¹⁾ Liebig's Annalen **231**, 327 (1885).

	1	2	3	4
	mg H ₃ P	mg H ₃ P	mg H ₃ P	mg H ₃ P
Im Niederschlag	32,53	41,83	44,68	44,92
Im Filtrat	4,78	8,10	7,88	6,99
Summe des H ₃ P nach der Gewichtsanalyse	37,31	49,93	52,56	51,91
H ₃ P berechnet aus der Gasanalyse . .	51,98	52,40	53,06	52,20

Da je nach der Dauer der Einwirkung in dem Silberniederschlage wechselnde Mengen von Phosphor enthalten sind und die Oxydation des in Lösung gegangenen Phosphors verschieden weit vorgeschritten ist, so sind auch die Mengen des ausgefallenen Silbers variabel. Daher ist es nicht möglich, aus dem durch Wägung oder Titration ermittelten Verbrauch des Silbers einen Schluss auf die Menge des absorbierten Phosphorwasserstoffs zu ziehen. Das ist auch der Grund, weshalb Jokote¹⁾ auf diesen Wegen zu unbefriedigenden Resultaten kommt. Im Widerspruch damit schreibt aber C. Göpner²⁾, dass Hake bei Anwendung einer $\frac{n}{10}$ - (!) Silberlösung sowohl das nicht als Phosphid gefällte Silber titrierte, wie auch den Phosphor im Niederschlag bestimmte und in beiden Fällen mit einer dritten Methode der Phosphorwasserstoffbestimmung gut übereinstimmende Werte erzielte.

Die Nitrat-Ionen scheinen bei der Reaktion unbeteiligt zu sein. Wenigstens lässt sich mit Sulfanilsäure und Naphtylamin kein Nitrit nachweisen. Daher ist es erklärlich, dass andere Silbersalze, zum Beispiel Sulfat und Azetat, abgesehen von etwaiger unvollkommener Absorption, in derselben Weise mit Phosphorwasserstoff reagieren. Dasselbe gilt auch von der sehr gut absorbierenden ammoniakalischen Silberlösung. Bei dieser ist der Niederschlag zunächst tief schwarz, besteht also offenbar aus Phosphorsilber. Wegen seiner kolloidalen Beschaffenheit lässt er sich nicht abfiltrieren. Infolge seiner feinen Verteilung wirkt er bedeutend schneller auf das überschüssige Reagens ein und wird sehr bald grau und filtrierbar. Nach einigen Stunden, zumal wenn man dann noch kurze Zeit erhitzt, sind in demselben nur noch kaum wägbare Spuren von Phosphor enthalten, während die Hauptmenge davon bereits zu Phosphorsäure oxydiert ist. Durch Erhitzen mit einigen Kubikzentimetern 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxyds wird dagegen die Oxydation zu Phosphorsäure sehr schnell quanti-

¹⁾ Arch. f. Hygiene **49**, 275 (1905).

²⁾ Chem. Ind. **34**, 31 (1911); Chem. Zentralblatt **82**, I, 747 (1911).

tativ und nach Beseitigung des Silbers gibt die Magnesiafällung gute Resultate.

Auch aus der Wägung des Silberniederschlags oder durch maßanalytische Bestimmung des verbrauchten Silbers kann man, falls man vor dem Abfiltrieren nach 15-stündigem Stehen eine halbe Stunde erhitzt¹⁾, annähernde Werte berechnen.

	I	II	III	IV
	mg H ₃ P	mg H ₃ P	mg H ₃ P	mg H ₃ P
Aus Gasabsorption berechnet . .	52,67	53,51	52,70	53,16
» Magnesiafällung » . .	52,23	52,62	52,60	54,06
» Silberniederschlag berechnet .	49,45	50,40	50,28	—

Analyse Nr. IV wurde mit Wasserstoffsuperoxyd direkt nach der Absorption erhitzt; daher ist bei dieser aus dem Gewicht des Silbers ein Rückschluss auf die Menge des absorbierten Phosphorwasserstoffs nicht möglich.

Quecksilbersalze: Mit Quecksilberchlorid reagiert Phosphorwasserstoff unter Bildung eines komplexen Phosphorquecksilbersalzes nach der Gleichung: $\text{H}_3\text{P} + 3\text{HgCl}_2 = \text{P}(\text{HgCl})_3 + 3\text{HCl}$. Durch Behandlung mit etwas konzentrierter Salpetersäure, Abdampfen der überschüssigen Säure²⁾, Abscheidung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff und Fällung mit Molybdän oder Magnesia lässt sich der Phosphor leicht bestimmen³⁾. Bisweilen sind jedoch auch in der vom Phosphorquecksilbersalz abfiltrierten Flüssigkeit geringe Spuren von Phosphor enthalten.

Fünf Analysen mit zirka 25,9 mg H₃P ergaben 100,5%, 99,91%, 100,30%, 99,38% und 98,37%, berechnet aus dem Phosphorgehalt des Niederschlages. Bei den beiden letzten Bestimmungen waren im Filtrate Spuren von Phosphor nachweisbar, doch entgingen dieselben der quantitativen Bestimmung.

Eine eingehendere Prüfung zeigt, dass die oben angegebene Reaktionsgleichung nur die Hauptreaktion wiedergibt, während ausserdem noch einige Nebenreaktionen nachweisbar sind. Das Atomverhältnis P:Hg wurde im Niederschlage zu 1:3,18 bis 1:3,36 gefunden, es

1) Beim Erhitzen von ammoniakalischer Silberlösung ist zur Vermeidung der Bildung von Knallsilber stets für einen Überschuss von Ammoniak zu sorgen.

2) Beim Abdampfen kleiner Flüssigkeitsmengen ist ein merklicher Verlust an Phosphorsäure nicht zu befürchten.

3) Vgl. auch Bergé und Reichler, Bull. Soc. Chim. [3] 17, 218 (1897).

könnte also nach der Gleichung: $\text{H}_3\text{P} + 8\text{HgCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{HCl} + 4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ bei einem kleinen Teil des Phosphors die Oxydation weiter gegangen sein. Auch das Atomverhältnis $\text{P}:\text{Cl}$ wurde etwas zu hoch gefunden, nämlich 1:3,7.

Nessler's Reagens eignet sich wenig zur gravimetrischen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs, da bei diesem wechselnde Mengen von Phosphor im Niederschlage und in der Lösung enthalten sind und die vollständige Oxydation zu Phosphorsäure mit einigen Unbequemlichkeiten verknüpft ist.

Mercuronitrat gibt mit Phosphorwasserstoff ebenfalls einen komplexen Phosphorquecksilbersalz-Niederschlag¹⁾, indem die Reaktion in der Hauptsache nach der Gleichung:

verläuft. Die Lösung ist phosphorfrei. Zur Bestimmung des Phosphors ist der Niederschlag in gleicher Weise, wie der Quecksilberchlorid erhaltene, weiter zu behandeln.

Vier Analysen mit zirka 25,5 mg H_3P ergaben 98,47 %, 100,9 %, 101,1 % und 98,02 % H_3P im Niederschlage.

Das Atomverhältnis zwischen Phosphor und Quecksilber entspricht nicht genau obiger Reaktionsgleichung, da bei der Analyse des Niederschlages $\text{P}:\text{Hg} = 1:6,47$ bis 7,25, im Mittel 1:6,86 gefunden wurde. Es mag dahingestellt bleiben, ob dies darauf zurückzuführen ist, dass der Niederschlag Mercuronitrat adsorbiert enthält, oder ob ein Teil des Phosphors zu phosphoriger Säure (etc.) oxydiert und deren Mercurosalz in dem Niederschlage mit enthalten ist.

Kupfersalze: Da Cuprilösungen den Phosphorwasserstoff nicht quantitativ absorbieren, so erübrigt sich eigentlich eine Erörterung darüber, ob und wie sie für eine gewichtsanalytische Bestimmung geeignet sind. Es sei nur darauf hingewiesen, dass Fehling'sche Lösung zunächst unter Bildung eines schwarzen Niederschlages reagiert, der sich bald rot färbt und nach zwei Stunden aus reinem Kupferoxydul besteht. Die Wägung desselben als Oxyd ergibt, dass das Verhältnis des in Lösung gegangenen Phosphors zu dem ausgefallenen Kupfer $\text{P}:\text{Cu} = 1:6$ ist. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung

Im Filtrat ist neben der phosphorigen Säure Phosphorsäure nicht nachweisbar.

¹⁾ H. Rose, Poggendorff's Annalen **14**, 188 (1828).

Kupferchlorür, durch das der Phosphorwasserstoff quantitativ absorbiert wird, bietet bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Phosphors einige Unbequemlichkeiten und kann daher hier unberücksichtigt bleiben.

Permanganat: Phosphorwasserstoff wird durch Kaliumpermanganat zu Phosphorsäure oxydiert und kann auch als solche bestimmt werden. Ebenso kann auch aus dem Verbrauch des Oxydationsmittels die Quantität des absorbierten Gases berechnet werden. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $5 \text{H}_3\text{P} + 8 \text{KMnO}_4 + 12 \text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{H}_3\text{PO}_4 + 8 \text{MnSO}_4 + 4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$.

Drei Analysen wurden in folgender Weise ausgeführt: Nach erfolgter Absorption mit gemessener $\frac{n}{2}$ -Permanganatlösung wurde das Reaktionsgemisch in einen Überschuss heisser Oxalsäure eingetragen, die mit Schwefelsäure versetzt war, und nach Ausspülen der Gaspipette mit der nun entfärbten Lösung wurde die überschüssige Oxalsäure zurücktitriert. Die Phosphorsäure wurde darauf als Molybdat gefällt. Es wurden gefunden:

	I mg H_3P	II mg H_3P	III mg H_3P
aus der Gasabsorption . . .	25,80	26,34	25,74
aus dem Molybdänniederschlage	25,15	25,37	24,62
aus der Titration	26,95	26,71	26,32

Bei dem grossen Überschuss des Permanganats, der zur völligen Absorption des Gases notwendig ist, werden genauere Resultate nur schwer zu erhalten sein. Ein Ansäuern des Permanganats vor der Absorption oder vor Zusatz der Oxalsäure ist für die Titration wegen der Entwicklung von Sauerstoff zu vermeiden.

Zusammenfassung.

Die gravimetrische Bestimmung des Phosphorwasserstoffs bietet meist keine Schwierigkeit, doch liefern die bisher angewandten Methoden mehr oder weniger ungenaue Resultate.

Nur bei Verwendung von überschüssigem Chlor, Brom oder Permanganat geht der Phosphor sofort als Phosphorsäure in Lösung und lässt sich in geeigneter Weise direkt fällen.

Bei allen andern Lösungen ist mit der Absorption niemals auch sofort die Oxydation zu Phosphorsäure beendet, sondern dazu ist eine

dem jeweiligen Absorptionsmittel angepasste Behandlung des Reaktionsgemisches vor der Phosphatfällung notwendig.

Anwendung eingestellter Lösungen und Zurücktitrieren derselben bietet in keinem Falle eine bequeme und genaue Methode zur indirekten Bestimmung, da entweder kein einheitlicher Reaktionsverlauf stattfindet, oder wegen des grossen zurückzutitrierenden Überschusses beziehungsweise wegen unvermeidlicher Verluste das Resultat ungenau wird.

Bei ammoniakalischer Silberlösung und alkalischem Kupfertartrat lässt sich aus der Wägung des ausgeschiedenen Niederschlages in gewissem Maße ein Schluss auf die Menge des absorbierten Gases ziehen.

Verteilungskoeffizient und Extraktionsgeschwindigkeit einiger organischer Säuren.

Von

Joh. Pinnow.

Als A. Partheil und J. A. Rose¹⁾ ihren Apparat zur Extraktion wässriger Lösungen mit Äther beschrieben und die Vorschrift für die Isolierung der Borsäure gaben, bestimmten sie auch deren Verteilungskoeffizienten, eine zahlenmäßige Ableitung der erforderlichen Extraktionsdauer aus diesem gaben sie nicht an. Die Extraktion des Hydrochinons mit Hilfe des Partheil-Roseschen Apparates²⁾, die mir zur Untersuchung der Oxydation von Sulfid-Hydrochinonlösungen durch Luft-sauerstoff diente³⁾, erfolgt zu schnell, als dass sie sich zur Ermittlung zahlenmäßiger Beziehungen zwischen Verteilungskoeffizient und Extraktionsdauer geeignet hätte. Als brauchbare Objekte für diesen Zweck erwiesen sich einige organische Säuren (Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Weinsäure und Essigsäure), die sich in Nahrungs- und Genussmitteln (Wein, Bier, Fruchtsäften) finden und zu denen noch die Oxalsäure gesellt wurde. Eine Vervollkommnung der Bestimmung der Bernsteinsäure und Milchsäure unter dem Gesichtspunkte der Zeitersparnis, die Isolierung der Weinsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure aus zuckerreichen Flüssigkeiten zum Zweck ihrer leichteren Charakterisierung, die Bestimmung der Oxalsäure bei Vergiftungen war bei den nachstehenden Versuchen ins Auge gefasst.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 3611 (1901).

²⁾ Diese Zeitschrift **50**, 155 (1911).

³⁾ Zeitschrift f. wissenschaftl. Photogr. **11**, 289 (1912).