Die Jodometrie von Hypophosphiten und Hypophosphaten.

Von E. Rupp und stud. Finck.

(Eingegangen den 12. XI. 1902.)

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft¹⁾ hatten wir unlängst die Titrierbarkeit der phosphorigen Säure dargethan. Nachstehend soll dasselbe für die unterphosphorige Säure, deren Salze medizinische Verwertung finden und für die von Salzer entdeckte Unterphosphorsäure dargethan werden.

Wie l. c. ausgeführt, ist das Jodabsorptionsvermögen der phosphorigen Säure in saurer und neutraler Lösung ein überaus geringes, während in bikarbonatalkalischer Lösung die Reaktion innerhalb Stundenfrist quantitativ beendet ist. Als ganz entgegengesetzt erwies sich das Verhalten der unterphosphorigen Säure, indem deren Oxydationsgeschwindigkeit gerade in alkalisierter Lösung die allertrügste ist, in angesäuerter Lösung hingegen im Verhältnis des Dissoziationsgrades der zugeführten Säure ansteigt. Die Oxydation vollzieht sich also quantitativ um so rascher je weitgehender die Dissoziation der unterphosphorigen Säure selbst zurückgedrängt wird. Als Grund des verschiedenen Verhaltens der beiden Säuren ist demnach, vorbehaltlich einer theoretisch-experimentellen Untersuchung, der Umstand zu betrachten, dass die Oxydation der unterphosphorigen Säure eine Reaktion der undissociierten H_3PO_2 -Moleküle darstellt, während bei der phosphorigen Säure eine Ionenreaktion

vorliegt.

Die Versuche betrafen als das pharmazeutisch wichtigste Hypophosphit zunächst das

Calcium hypophosphorosum.

Denkt man sich die Oxydation der unterphosphorigen Säure in den zwei Phasen:

1. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3$
2. $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4$

verlaufend, so berechnet sich der Jodverbrauch für Phase 1 nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{PO}_2 &= 2 \text{ J} \\ \frac{\text{H}_2\text{PO}_2}{20000} &= 0,0033 \text{ g} = 1 \text{ ccm } n_{10} \text{ J.} \end{aligned}$$

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3691.

Desgleichen für Phase 2. Für Phase 1 + 2 also:

$$\frac{\text{H}_3\text{PO}_2}{40000} = 0,00165 \text{ g} = 1 \text{ ccm } n_{10} \text{ J.}$$

Der Jodverbrauch des Calciumsalzes stellt sich dementsprechend auf:

bezw.

18,23 g eines gut krystallisierten Präparates von Calciumhypophosphit wurden in 1500 ccm Wasser gelöst, so dass also 1 ccm 0,012153 g Hypophosphit mit dem theoretischen Jodwerte 2,859 ccm bzw. 5,719 ccm n_{10} -Lösung enthielt.

5 ccm dieser Lösung wurden mit $\frac{1}{2}$ —1 g Mononatriumkarbonat und je 50 ccm Jodlösung stehen gelassen. Durch Rücktitration mit Thiosulfatlösung konnte konstatiert werden, dass

nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Reaktionsdauer	1,8 ccm J
" 2 "	1,88 " "
" 15 "	3,1 " "

verbraucht worden waren.

Höchst überraschender Weise war also die stark reduzierende Wirkung der unterphosphorigen Säure unter diesen Bedingungen so gut wie nicht zur Bethätigung gelangt.

Wurde ohne Neutralisationsmittel oder mit Zusätzen solcher Säuren gearbeitet, welche die unterphosphorige Säure nicht in Freiheit zu setzen vermögen, so fand ebenfalls nur eine geringe Reaktion statt.

Hypophosphit- lösung	Jodlösung angewandt	Jodlösung verbraucht	Zusatzstoff	Reaktionsdauer
ccm	ccm	ccm		Stunde
5	50	4,5	—	1
5	50	4,6	Oxalsäure	1
5	50	1,5	Phosphorsäure	1

Es schien, dass der infolge spurweiser Oxydation gebildete Jodwasserstoff die Veranlassung zu dem immerhin etwas gesteigerten Reaktionsvorgange war, indem jener aus einem Teil des Hypophosphits die Säure selbst in Freiheit setzte, und dass diese nun leichter der Oxydation unterlag. Diese Annahme als richtig vorausgesetzt, musste sich der Jodverbrauch in stark mineralaurer Lösung erheblich steigern. Die nachfolgenden in schwefelsaurer Lösung ausgeführten Versuche verliefen denn auch tatsächlich in diesem Sinne.

Hypophosphit- lösung	Jodlösung angewandt	$\frac{n}{10}$ Thiosulfat verbrauch	Jod- verbrauch	Zusatzstoff	Zeitdauer
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm H_2SO_4	Stunde
5	50	43,40	6,60	5	1 $\frac{1}{4}$
5	50	42,66	7,37	5	1 $\frac{1}{4}$
5	50	38,95	11,05	10	1 $\frac{1}{4}$
5	50	39,20	10,80	10	1 $\frac{1}{4}$
5	50	37,00	13,00	50	1 $\frac{1}{4}$
5	50	37,05	12,95	50	1 $\frac{1}{4}$
5	50	34,50	15,50	5	2

Die Versuchsreihe wurde mit einer neuen Lösung fortgesetzt, die 0,009831 g Calciumhypophosphit im Kubikcentimeter enthielt. 10 ccm derselben wurden mit je 25 ccm $\frac{n}{10}$ Jod und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure 15 Stunden stehen gelassen und alsdann zurücktitriert. Es waren nun an Jod verbraucht worden

1. 23,28 ccm
2. 23,30 "
3. 23,29 "

im Mittel also 23,29 ccm.

Nach 16—20 Stunden Stehens wurde ein nur unwesentlich erhöhter Jodverbrauch notiert.

Es musste daher scheinen, dass eine zu einheitlichen konstanten Werten führende Reaktion erfolgt war.

Berechnet man den Jodverbrauch auf die angewandte Hypophosphitmenge, so zeigt sich, dass die Oxydation im Sinne der Gleichung vor sich gegangen war, die oben als 1. Phase bezeichnet worden war.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ J} = 0,00425 \text{ g Ca}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$$

$$23,29 \text{ " } \frac{n}{10} \text{ " } = 0,09898 \text{ " "}$$

Angewandt:

$$0,09831 \text{ g} = 100 \%$$

Gefunden:

$$0,09898 \text{ g} = 100,68 \%$$

Notwendigerweise mussten die titrierten Lösungen nun phosphorige Säure enthalten. Da aber letztere, wie l. c. behandelt, in bikarbonat-alkalischer Lösung mit Jod titrierbar ist, so mussten die Titrationsflüssigkeiten nach der Alkalisierung zu einer nochmaligen Jodaufnahme gleich hohen Betrags unter Oxydierung der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure befähigt sein.

Letztaufgeführte drei Proben wurden also mit Mononatriumkarbonat im kleinen Ueberschusse neutralisiert, mit je 30 ccm Jodlösung versetzt und nach 1 $\frac{1}{2}$ Stunden zurücktitriert.

Der Jodverbrauch betrug:

1. 22,90 ccm
2. 22,92 "
3. 22,90 "

im Mittel 22,90 ccm.

Diese Werte den in Phase I erhaltenen hinzuaddiert, ergeben im Mittel 46,19 ccm. Hierauf berechnet ist das Resultat folgendes:

Angewandt:	Gefunden:
0,09831 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 = 100\%$	0,098153 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 = 99,84\%$
da 1 ccm $\frac{n}{10}$ J = 0,002125 g Calciumhypophosphit.	

In genauester Weise giebt also der Summenwert einer Doppel-titration die vorhandene Hypophosphitmenge an.

Um das angewandte Präparat von Hypophosphit auch durch eine gravimetrische Analyse zu charakterisieren, wurde dessen Calciumgehalt bestimmt.

25 ccm der Lösung mit oxalsaurem Ammonium behandelt lieferten gegläht

0,0812 g CaO

0,0813 „ „

im Mittel 0,08125 g, welche 0,2466 g Calciumhypophosphit = 100,36 % der angewandten Menge von 0,2457 g entsprechen.

Aus der Titration in saurer Lösung allein werden deshalb etwas zu hohe Resultate gefunden, weil spurweise die gebildete phosphorige Säure auch in der schwefelsauren Lösung weiter oxydiert wird.

Das Anwachsen dieses Betrags mit der Reaktionsdauer erhellt aus folgender Reihe:

10 ccm Hypophosphitlösung mit Schwefelsäure und mit 25 ccm $\frac{n}{10}$ Jod 7 Stunden stehen gelassen, hatten 22,95 ccm Jod verbraucht. 15 Stunden stehen gelassen waren 23,30 ccm Jod verbraucht worden. Zu der noch 7 Stunden titrierten Probe wurden abermals 30 ccm Jod gegeben und weitere 15 Stunden stehen gelassen; es waren dann weitere 0,92 ccm Jod hinzuverbraucht worden. Den Jodzusatz wiederholt und nochmals 48 Stunden stehen gelassen, hatte die Lösung abermals 1,63 ccm Jod verbraucht.

Es waren also bei dieser aussergewöhnlich langen Reaktionsdauer 11 % der gebildeten phosphorigen Säure der Weiteroxydation unterlegen, bei 15 stündiger Einwirkung jedoch nur 1 %.

Die ermittelten Verhältnisse wurden nochmals bestätigt an einem anderen Calciumhypophosphitpräparate. Dasselbe war im Verhältnis 15,218 g = 1000 ccm in Wasser gelöst worden.

Die Kalkbestimmung in 25 ccm = 0,3804 g Substanz, lieferte an Calciumsulfat

1. 0,3042 g

2. 0,3038 „

im Mittel 0,304 g $\text{CaSO}_4 = 0,38 \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 = 99,89\%$ der angewandten Menge.

Zwei Proben standen 15 Stunden mit 5 ccm Schwefelsäure und 50 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung.

n_{10} Thiosulfatverbrauch:	Jodverbrauch:
1. 13,00 ccm	37,00 ccm
2. 12,93 "	37,07 "

Mit Natriumbikarbonat neutralisiert, mit weiteren Mengen von Jodlösung versetzt und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden zurücktitriert war das Ergebnis folgendes:

n_{10} Jod angewandt	n_{10} Thiosulfatverbrauch	Jodverbrauch
1. 50 ccm	15,25 ccm	34,75 ccm
2. 50 "	15,32 "	34,68 "
	1. 34,75 ccm	2. 34,68 ccm
	+ 37,00 "	+ 37,07 "
	<hr/> 71,75 ccm	<hr/> 71,75 ccm

= 100,11 %. Theoretischer Jodwert 35,85 ccm bezw. 71,70 ccm n_{10} Jod.

Nach 6stündiger Reaktionsdauer in saurer Lösung stellte sich das Verhältnis für 10 ccm wie folgt:

n_{10} Jod angewandt	n_{10} Thiosulfatverbrauch	n_{10} Jodverbrauch
50 ccm	14,43 ccm	35,57 ccm.

Nach 7 Stunden:

n_{10} Jod angewandt	n_{10} Thiosulfatverbrauch	n_{10} Jodverbrauch
50 ccm	14,35 ccm	35,65 ccm
50 "	14,35 "	35,65 "
50 "	14,25 "	35,75 "
50 "	14,30 "	35,70 "

Nach 8 Stunden:

50 ccm	14,05 ccm	35,95 ccm
50 "	14,17 "	35,83 "

Nach 24 Stunden:

50 ccm	12,53 ccm	37,47 ccm
50 "	12,50 "	37,50 "

In einem anderen Versuche hatte die Reaktionsdauer in saurer Lösung nur 5 Stunden betragen,

n_{10} Jod angewandt	n_{10} Thiosulfatverbrauch	n_{10} Jodverbrauch
50 ccm	14,65 ccm	35,35 ccm,

dann war mit Mononatriumkarbonat und Jod versetzt und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wieder titriert worden:

n_{10} Jod angewandt	n_{10} Thiosulfatverbrauch	n_{10} Jodverbrauch
50 ccm	14,50 ccm	35,50 ccm.

Also im ganzen verbraucht $70,85 \text{ ccm} = (2 \times 35,425 \text{ ccm}) = 98,9\%$. Wie aus der Differenz 35,35 gegenüber 35,50 ersichtlich, hatte nunmehr die zweite Titration ein höheres Resultat ergeben, indem eine gewisse Quantität der in saurer Lösung wegen zu kurzer Reaktionsdauer unoxydiert gebliebenen unterphosphorigen Säure in der neutralisierten Lösung nachoxydiert wurde.

Die richtigen Versuchsbedingungen für die Jodometrie der unterphosphorigen Säure sind dahin zusammenzufassen, dass zunächst in schwefelsaurer Lösung mit überschüssigem Jod ca. 10 Stunden stehen gelassen wird, hierauf misst man den Jodüberschuss zurück, neutralisiert mit einem kleinen Ueberschusse von Mononatriumkarbonat, setzt abermals Jodlösung zu und misst nach 1—1½ stündigem ruhigen Stehen zurück.

Es kann die erstmalige Rücktitration umgangen werden, indem die viel überschüssiges Jod enthaltende Lösung nach 12—15 Stunden direkt neutralisiert und nach weiteren 1½ Stunden mit Thiosulfat titriert wird. Wir hatten zuerst gezögert, diesen Weg einzuschlagen, da Jodverluste bei der Neutralisation mit Bikarbonat bzw. der damit verbundenen Kohlendioxyd-Entwicklung unvermeidlich schienen.

Nachstehende Parallelversuche zeigen indes, dass auf diese einfachere Weise, wenn auch nicht so absolut konstante, doch wohl brauchbare Werte erzielbar sind.

10 ccm einer Hypophosphitlösung von 3,7696 g in 250 ccm Wasser hatten nach 12stündigem Stehen mit 5 ccm verdünntem H_2SO_4 und 50 ccm n_{10} J von letzterem

1. 35,90 ccm
2. 35,97 „

verbraucht, hierauf neutralisiert und nochmals mit 50 ccm n_{10} Jod versetzt, waren nach 1½ Stunden nochmals an Jod verbraucht worden

1. 35,02 in Summa 70,92 ccm
2. 34,90 „ „ 70,87 „

Gefunden: Angewandte Hypophosphitmenge:

1. 0,1507 g = 100%	0,1507 g = 100%.
2. 0,1506 „ = 99,7 „	

5 ccm derselben Hypophosphitlösung wurden mit 5 ccm verdünntem H_2SO_4 und 50 ccm n_{10} Jod 12 Stunden stehen gelassen, dann durch Natriumbikarbonat mit der Vorsicht neutralisiert, dass das Bikarbonat langsam in den möglichst schräg gehaltenen Kolben eingetragen wurde. Nach weiteren 1½ Stunden war mit Thiosulfat zurücktitriert worden.

Das Ergebnis dreier Proben war:

n_{10} Thiosulfatverbrauch	Jodverbrauch	Gefundene Hypophosphitmenge
14,50 ccm	35,50 ccm	100,01
14,85 „	35,15 „	99,13 „
14,72 „	35,28 „	99,49 „

Pro praxi wäre die Titrationsvorschrift für Calcium hypophosphorum demnach wie folgt zu gestalten: Man löse im 100 ccm-Kolben 1,5 g des Präparates in Wasser auf und fülle bis zur Marke an. Sodann spüle man 5 ccm der Lösung mit etwas Wasser in ein

Glasstöpselglas von ca. 200 ccm und gebe 50 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung nebst 5 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu. Nachdem man 12—15 Stunden an dunklem Orte bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wird portionenweise mit Natriumbikarbonat versetzt, derart, dass nach beendeter Kohlensäureentwicklung nochmals ca. $\frac{1}{2}$ g hinzugefügt wird. Nach weiteren zwei Stunden Stehens wird mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat zurücktitriert und sollen hiervon nicht mehr als 15,5 ccm erforderlich sein. (Theoretischer Verbrauch = 14,7 ccm Thiosulfat = 35,3 ccm Jod).

Wir haben die Erfahrung gemacht, dass gute Handelspräparate von weisser Farbe und krystallinischer Beschaffenheit diesen Anforderungen stets genügten, während hygroskopische, missfarbige und trüblösliche Marken beträchtliche Unterwerte ergaben.

Jodometrie der freien Säure: Das zur Untersuchung vorliegende sirupöse Präparat wurde zunächst einer gravimetrischen Analyse in der Weise unterworfen, dass einmal die direkt vorhandene und ein zweites Mal die nach der Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure gebildete Gesamtphosphorsäure bestimmt wurde. Von der durch Oxydation entstandenen Phosphorsäure war wohl mit aller Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie nicht allein aus unterphosphoriger Säure, sondern zu einem gewissen Prozentsatze auch aus phosphoriger Säure hervorgegangen war, die ja schon durch den Luft-sauerstoff mit grösster Leichtigkeit aus der unterphosphorigen Säure sich bildet¹⁾. Wir haben es unterlassen gravimetrisch festzustellen, inwieweit dies der Fall war, da eine direkte Trennungsmethode der beiden Säuren nicht vorzuliegen scheint. Jodometrisch hingegen war anzunehmen, dass die Differenzen der beiden Titrationsen in saurer und alkalischer Lösung jedenfalls einen annähernden Schluss auf das Quantitätsverhältnis der beiden Säuren gestatten würden.

10 ccm der sirupösen Säure wurden auf 1000 ccm verdünnt und dann 100 ccm dieser Lösung mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert. Daraus wurden erhalten:

1. 0,6650 g $Mg_2P_2O_7$
2. 0,6636 „ „

im Mittel 0,6643 g pro 1 ccm sirupöser Säure.

Die Bestimmung der direkt vorhandenen Phosphorsäure wurde mit 5 ccm des ursprünglichen Präparates ausgeführt und lieferte:

1. 0,0096 g $M_2P_2O_7$
2. 0,0082 „ „

im Mittel 0,0089 g, also für 1 ccm = $\frac{0,0089}{5} = 0,0017$ g.

¹⁾ Rammelsberg, Berl. Ber. 1, 185.

Aus der Differenz

$$\begin{array}{r} 0,6643 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ 0,0017 \text{ " " } \\ \hline 0,6626 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array}$$

berechnet sich alsdann ein Gehalt von 0,3939 g Unterphosphorigsäure für einen Kubikzentimeter sirupöser Säure — mit dem Vorbehalte, dass hiervon ein gewisser Prozentsatz als phosphorige Säure anzusprechen ist.

Die nachstehenden Titrationsen wurden mit je 10 ccm obiger Lösung 1:100 ausgeführt, die 0,03939 g Unterphosphorigsäure entsprechen. Die Reaktionsdauer für die Säurelösung war auf 12—15 Stunden, für die alkalisierte Lösung auf 1 Stunde gestellt. Die angewandte Jodmenge war 25 ccm.

$n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$n/_{10}$ Jodverbrauch	Zusatzstoff
14,02 ccm	10,98 ccm	5 ccm verd. H_2SO_4
14,07 "	10,93 "	5 " " "

Neutralisiert mit Mononatriumkarbonat und nochmals Jod zugesetzt

$n/_{10}$ Jod angewandt	$n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$n/_{10}$ Jodverbrauch
1. 25 ccm	12,90 ccm	12,10 ccm
2. 25 "	12,85 "	12,15 "

Demnach in Summa verbraucht 23,08 ccm $n/_{10}$ Jod = 0,03808 g Unterphosphorigsäure = 96,67 % der gravimetrisch gefundenen Mengen von 0,03939 g, da

$$\begin{aligned} 1 \text{ H}_3\text{PO}_2 &= 4 \text{ J} \\ \text{H}_3\text{PO}_2 &= 0,00165 \text{ g} = 1 \text{ ccm } n/_{10} \text{ J.} \\ 40000 \end{aligned}$$

Wie ersichtlich, verrät sich hier das geänderte Verhältnis schon dadurch, dass nunmehr die Titration in saurer Lösung einen geringeren Wert ergeben hatte, als in alkalischer Lösung, während bei reiner Hypophosphitlösung stets der erst erhaltene Wert der höhere war, weil schon in saurer Lösung etwas gebildete phosphorige Säure mitoxidiert wird.

Es ergibt sich daraus unzweideutig, dass das angewandte Präparat von unterphosphoriger Säure thatsächlich phosphorige Säure enthielt, und zwar in einer Menge, die sehr annähernd der Differenz 12,15—10,95 = 1,2 ccm entsprechen muss. Diese 1,2 ccm den verbrauchten 23,08 hinzuaddiert giebt 24,2 ccm = 101,37 %.

Das Verhältnis von H_3PO_2 : H_3PO_3 lässt sich hieraus wie folgt annähernd berechnen: 10,98 ccm $n/_{10}$ J = 0,03623 g Unterphosphorigsäure ($\text{H}_3\text{PO}_2 = 2 \text{ J}$) = 91,98 % (0,03939 g = 100 %), so dass als phosphorige Säure anzusprechen sind = 8,02 %.

Wie mehrfach erwähnt, kann dieses Resultat nur als ein ungefähres, wie die Ausföhrung zeigt um etwa 1 % differierendes betrachtet werden. Qualitativ konnte mittelst Baryumchlorid der

Nachweis geführt werden, dass die unterphosphorige Säure phosphorige Säure enthalten hatte, indem eine Probe mit Ammoniak neutralisierter, von Phosphorsäure durch Magnesiamixtur befreiter Säure nach der Filtration mit Chlorbaryumlösung versetzt, einen Niederschlag von Baryumphosphit gab. Bei Abwesenheit von phosphoriger Säure hätte die Lösung klar bleiben müssen.

Unterphosphorsäure.

Die Titrimetrie der Unterphosphorsäure war praktisch genommen nur von untergeordneter Bedeutung, theoretisch bot sie Interesse deshalb, weil deren jodometrische Bestimmbarkeit in gewissem Grade konstitutionsbeweisend sein musste.

Die Säure ist bekanntlich auffassbar als extramolekulares Anhydrid von 1 Mol. phosphoriger Säure und 1 Mol. Phosphorsäure

War die Säure im umgekehrten Sinne wieder hydratisierbar, so musste sie jodometrisch sich verhalten wie die phosphorige Säure, also 1 Mol. musste 2 Atomen Jod entsprechen:

$$\begin{array}{l} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 = 2 \text{ J} \\ \frac{\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6}{20000} = 0,0081 \text{ g} = 1 \text{ ccm } n/_{10} \text{ Jodlösung.} \end{array}$$

Es wurde versucht nach der Vorschrift von Salzer¹⁾ ein Präparat der Unterphosphorsäure zunächst aus der sogenannten phosphatischen Säure zu gewinnen — jener sirupösen Flüssigkeit, welche beim Zufließen von Phosphor in feuchter Luft gewonnen wird. Die benützte phosphatische Säure lieferte jedoch in keiner der Krystallisationen, welche nach der Neutralisation daraus gewonnen waren, isolierbare Mengen des sauren Natriumsalzes der Unterphosphorsäure, $\text{HNaPO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Wir suchten dasselbe nun nach der Methode von Corne²⁾ darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 20 g Cuprinitat in Wasser gelöst, die Lösung im Wasserbade auf 70° erwärmt und der Kolben mit einem Steigrohr versehen. Von Zeit zu Zeit wurde ein Stückchen Phosphor eingetragen und damit bis zur Entfärbung fortgefahren.

¹⁾ Salzer, Ann. d. Chem. 187, 322; 194, 28; 211, 1.

²⁾ Chem. Centralbl. 1882, 611.

Nach dem Erkalten wurde die Lösung in zwei Teile geteilt, ein Teil mit Natriumkarbonat gesättigt und dem zweiten Teil hinzugefügt. Auch so gelang es nicht, zu einem einheitlichen Salz der Unterphosphorsäure zu gelangen.

Mit Leichtigkeit hingegen ist ein solches darstellbar durch Oxydation von Phosphor mit Silbernitrat nach Jul. Philipp¹⁾. In die Lösung von 6 g Silbernitrat in 100 ccm Salpetersäure (Sp. G. 1,2) und 100 ccm Wasser, welche ich in einem sehr geräumigen Kolben (dessen Oeffnung durch einen aufgesetzten kleinen Trichter verengt war) auf dem Wasserbade stark erwärmte, wurden 8—9 g Phosphor eingetragen. Sobald die eintretende heftige Reaktion nachgelassen, wurde das Gefäss vom Wasserbade heruntergenommen und die Flüssigkeit nach dem Erkalten von dem überschüssigen Phosphor durch Filtration getrennt; letzterem ist meist etwas auskrystallisiertes unterphosphorsaures Silber beigemischt, welches durch kurzes Erwärmen mit neuen Mengen Salpetersäure entzogen wurde.

Während des Erkaltes der Flüssigkeit krystallisiert etwas unterphosphorsaures Silber aus, während der grösste Teil desselben durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak gefällt wurde. Wenn die Flüssigkeit durch Ammoniak dem Punkte der Neutralisation nahe gebracht ist, mischen sich dem Niederschlag kleine Mengen phosphorigsauren Silbers bei, welche eine nachträgliche Gelb- resp. Braunfärbung verursachen. Nachdem alles Silber aus der Flüssigkeit gefällt worden, waren in derselben noch beträchtliche Mengen von Unterphosphorsäure vorhanden, welche durch Zusatz von neuen Mengen Silbernitrats, Ansäuern mit Salpetersäure und Neutralisation mit Ammoniak erhalten wurden. Um unterphosphorsaures Natrium zu erhalten, wurde der Niederschlag mit Chlornatrium behandelt und von dem entstandenen Chlorsilberniederschlag abfiltriert. Die Flüssigkeit wurde eingengt und zur Krystallisation beiseite gestellt. Die Krystalle wurden hierauf aus ganz verdünnter reiner Natronlauge umkrystallisiert, um neutrales unterphosphorsaures Natrium zu erhalten.

Analyse:

0,6346 g bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet verloren 0,2646 g an Gewicht. Mit den restierenden 0,37 g wurde nach der Oxydation eine Phosphorsäurebestimmung ausgeführt, welche 0,3245 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ergab.

Gefunden:		Berechnet:	
H_2O	41,69 %	10 H_2O	41,86 %
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$	57,58 „	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$	58,14 „
2,0339 g des Salzes wurden in 250 ccm Wasser gelöst.			

¹⁾ Berl. Ber. 16, 749.

1. 25 ccm dieser Lösung mit Natriumbikarbonat und 20 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung 1 Stunde bzw. 5 und 15 Stunden stehen gelassen:

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	Zeitdauer	
15,73 ccm	4,27 ccm	1 Stunde	—
13,08 „	6,92 „	5 „	—
13,07 „	6,97 „	15 Stunden	73,19 %

2. 25 ccm mit Natriumkaliumtartrat und 20 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung 1 Stunde stehen gelassen:

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch
17,94 ccm	2,06 ccm.

3. 25 ccm mit Natriumkaliumtartrat und 20 ccm $\frac{n}{10}$ Jod 15 Stunden stehen gelassen:

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch
15,99 ccm	4,01 ccm
15,81 „	4,19 „

4. 25 ccm mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure 15 Stunden gestanden:

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch
19,87 ccm	0,13 ccm.

5. Wir erwärmten 10 ccm auf dem Wasserbade eine Stunde lang mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure, dann wurde mit Mononatriumkarbonat neutral gemacht und 1 Stunde stehen gelassen:

$\frac{n}{10}$ Jod angewandt	$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	
20 ccm	17,8 ccm	2,2 ccm	58,13 %.

6. 25 ccm mit 5 ccm H_2SO_4 1 Stunde gekocht, mit Natriumbikarbonat neutral gemacht und mit 25 ccm Jod 1 Stunde stehen gelassen.

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	
17,91 ccm	7,09 ccm	74,98 %
18,75 „	6,25 „	—

Eine weitere Lösung des Salzes war hergestellt worden durch Lösen von 1,5104 g Salz in 200 ccm Wasser.

7. 20 ccm der Lösung wurden mit 10 ccm 25%iger Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, mit Mononatriumkarbonat neutralisiert und mit 25 ccm $\frac{n}{10}$ Jod versetzt:

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	
18,85 ccm	6,15 ccm	87,56 %.

8. 20 ccm mit 10 ccm 25%iger Salzsäure 1 Stunde gekocht und wie oben behandelt:

18,1 ccm	6,9 ccm	98,24 %
17,91 „	7,09 „	100,95 „

Mit den letzten zwei Versuchen waren also die richtigen Arbeitsbedingungen getroffen worden. Wie ersichtlich, leistet im vorliegenden Falle Salzsäure als Hydratisierungsmittel bessere Dienste, wie die allgemeiner übliche Schwefelsäure.

Phosphatische Säure.

60,205 g obiger phosphatischer Säure aus der keine Krystallisation von unterphosphorsaurem Salz erhalten werden konnten, wurden zu 500 ccm mit Wasser verdünnt, um damit eine Bestimmung der unterphosphorigen und phosphorigen Säure vorzunehmen.

2 ccm (einem Gewicht von 0,2408 g entsprechend) wurden mit chlor-saurem Kalium und Salzsäure oxydiert und darin die Totalphosphorsäure bestimmt. Dabei wurden erhalten:

$$\left. \begin{array}{l} 0,2439 \text{ g} \\ 0,2433 \text{ „} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 0,2436 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7.$$

Aus ab initio vorhandener Phosphorsäure wurde an Magnesiumpyrophosphat pro 2 ccm erhalten:

$$\left. \begin{array}{l} 0,1519 \text{ g} \\ 0,1521 \text{ „} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 0,1520 \text{ g.}$$

Die Differenz ergibt diejenige Gewichtsmenge an Magnesiumpyrophosphat, welche phosphoriger und unterphosphoriger Säure entstammt.

Für die jodometrische Untersuchung standen 2 ccm mit 25 ccm $\frac{n}{10}$ Jod-lösung und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure 15 Stunden:

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	Jodverbrauch
1. 22,70 ccm	2,30 ccm
2. 22,35 „	2,65 „
3. 22,50 „	2,50 „

im Mittel 2,48 ccm = 0,0041 g H_3PO_2 entsprechend 0,0068 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Mit Mononatriumkarbonat neutral gemacht und 1 Stunde gestanden:

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	Jodverbrauch
1. 32,20 ccm	17,80 ccm
2. 32,45 „	17,55 „
3. 32,17 „	17,83 „

Im Mittel 17,72 ccm.

Die Differenz zwischen

$$\begin{array}{r} 17,72 \text{ ccm} \\ \text{und } 2,48 \text{ „} \\ \hline 15,24 \text{ ccm Jod für } \text{H}_3\text{PO}_2 \\ \text{ergibt } 0,0624 \text{ g „} \\ \text{entsprechend } 0,0845 \text{ „ } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ 0,0845 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ + 0,0068 \text{ „ „} \\ \hline 0,0913 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array}$$

Gravimetrisch waren 0,0916 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ für $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3$ gefunden worden, also auf 0,4 % übereinstimmend. Daraus kann geschlossen werden, dass auch das jodometrisch ermittelte Quantitätsverhältnis zwischen phosphoriger und unterphosphoriger Säure mit befriedigender Annäherung der Wirklichkeit entsprechen muss.

Es enthielten demzufolge 100 g jener phosphatischen Säure:

55,73 % H_3PO_4

25,91 „ H_3PO_3

1,70 „ H_3PO_2

16,66 „ H_2O .

Chem. Univers.-Laborat. (Phil. Abt.), Freiburg i. B.

Ueber Darstellung, Eigenschaften und Entschwefelung des Aethylenthioharnstoffes.

Von Apotheker Dr. H. Klut.

(Eingegangen den 17. XI. 1902.)

Den Aethylenthioharnstoff, welcher folgende Konstitution besitzt:

stellte zuerst A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf reines Aethylendiamin in alkoholischer Lösung dar. W. Schacht²⁾ unterzog später das von Hofmann angegebene Verfahren zur Darstellung dieses Sulfoharnstoffes einer eingehenden Prüfung, und bestätigte im allgemeinen die von letzterem gemachten Angaben. Nur fand er den Schmelzpunkt bei 197°, während Hofmann denselben bei 194° ermittelte.

Da reines Aethylendiamin jedoch ein ziemlich kostspieliges Präparat ist, kann man vorteilhafter, wie folgt, obigen Harnstoff gewinnen.

Als Ausgangsmaterial dient hierbei das im Handel erhältliche Aethylendiamin in 10 % wässriger Lösung, welche eine stark alkalische, schwach gelbliche Flüssigkeit bildet. Zwecks Entfernung des darin stets in geringer Menge vorhandenen Ammoniaks empfiehlt es sich, letzteres durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler zu entfernen. Die davon befreite Base verwandelt man nun am besten durch Zusatz

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. 5, 242.

²⁾ Archiv d. Pharm. 1897, 235, S. 441.