

Der Wassergehalt des Formanilidnatriums mochte wohl auch die Ursache sein, dass es mir nicht gelang, dieses im übrigen so bequem zu erhaltende Salz an Stelle des Natriumacetanilids bei der Hepp-schen<sup>1)</sup> Synthese des Monomethylanilins zu verwenden.

Berlin, August 1882.

#### 463. G. Tobias: Ueber das Verhalten der Alkaliphosphate zu einigen Indikatoren.

(Eingegangen am 11. Oktober.)

Berthelot und Louguinine<sup>2)</sup> haben gelegentlich ihrer thermischen Untersuchungen über die Phosphorsäure die Reaktion der letzteren auf Natron auch titrimetrisch, mit Lackmus als Indikator, geprüft. Sie fanden, dass der Neutralisationspunkt schwierig erkennbar ist und mit der Concentration der Lösung etwas variirt. Es schien jedoch dieser Punkt nahezu dem Verhältniss von  $1.5 \text{ NaOH} : \text{PO}_4\text{H}_3$  zu entsprechen. Filhol und Senderens<sup>3)</sup> sehen eine Bestätigung dieser Angabe darin, dass es ihnen gelang ein Natriumphosphat der Formel  $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{aq}$ , später<sup>4)</sup> ein Salz  $\text{K}_3\text{Na}_3\text{H}_6(\text{PO}_4)_4 + 22\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_3\text{Na}_3\text{H}_6(\text{PO}_4)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  in krystallisirtem Zustande zu erhalten, welche Salze gegen Lackmus neutral reagieren. Das erwähnte Natriumsalz betrachtet Hr. Rammelsberg<sup>5)</sup> wohl mit Recht als Analogon des von ihm dargestellten Doppelsalzes von Mono- und Dithalliumphosphat  $\text{HTl}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{TlPO}_4$ , nämlich als  $\text{HNa}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{NaPO}_4$ .

Vor einigen Jahren fand Schlickum<sup>6)</sup>, dass Phosphorsäure, wie andere Säuren, Cochenilletinktur gelb färbt und dass diese Färbung in Violettroth umschlägt, sobald ein Wasserstoffatom der Phosphorsäure durch Alkalimetall vertreten ist.

Endlich theilte A. Joly<sup>7)</sup> mit, dass bei Anwendung von Poirrier's Orange Nr. 3 oder Helianthin als Indikator zur Rothfärbung gleichfalls genau 1 Aequivalent Alkali auf  $1\text{PO}_4\text{H}_3$  erforderlich ist.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Rammelsberg habe ich Anfang dieses Jahres ebenfalls titrimetrische Versuche mit Phosphor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 327.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 81, 1072.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 94, 649; diese Berichte XIV, 2236.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 95, 388; diese Berichte XV, 1078.

<sup>5)</sup> Berl. Akad. Ber., März 1882; Wiedem. Ann. 16, 694.

<sup>6)</sup> Arch. d. Pharm. 12 (1879), 525; diese Ber. XII, 253.

<sup>7)</sup> Compt. rend. 94, 529; diese Berichte XV, 922.

säure und Alkalien unter Anwendung verschiedener Indikatoren an- gestellt.

Zur Verwendung gelangte: 1. eine verdünnte wässrige Lösung käuflicher reiner Phosphorsäure, die verdünnt erst längere Zeit ge- standen hatte und dann zur sicheren Entfernung aller anderen Modi- fikationen der Phosphorsäure noch einige Stunden gekocht worden war; 100 ccm enthielten 4.095  $\text{PO}_4\text{H}_3$  (Mittel aus 3 gewichtsanalytischen Bestimmungen); 2. eine doppelt so starke Lösung, 100 ccm = 8.190  $\text{PO}_4\text{H}_3$ ; 3. Aetzkali, kohlenstofffrei, aus  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mittelst  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  100 ccm = 4.096 KOH; 4. Aetznatron, desgl., 100 ccm = 2.849  $\text{NaOH}$ ; 5. Ammoniak, kohlenstofffrei, 100 ccm = 1.950  $\text{NH}_3$ ; 6. Dinatrium- phosphat, 100 ccm = 3.4165  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkalien sind die Farbenübergänge der zugefügten Indikatoren meist nicht so scharf wie bei anderen Säuren. Zur Erzielung möglichst genauer Resultate wurde deshalb zunächst mehr colorimetrisch verfahren und als Endreaktion diejenigen Färbungen betrachtet, welche einerseits durch einen Tropfen Alkali, andererseits durch einen Tropfen Phosphorsäure in derselben Flüssigkeits- und Indikatormenge (in möglichst gleich weiten Gläsern auf weisser Unterlage) hervorgerufen werden. Trotz dieser Vorsichts- massregel erwiesen sich mehrere der üblichen Indikatoren als nicht brauchbar. Es seien hier nur einige der Versuche mit Lackmus, Phenolphthalein und wässriger Cochenilleabkochung angeführt.

### I. Phosphorsäure und Kali.

#### a) Indikator: Lackmus.

10 ccm Phosphorsäure (Lösung 1): 12 ccm Kali.

Berechnet für  $2\text{KOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$                       Gefunden 0.491 KOH.

0.468

10 ccm Phosphorsäure:                      11.6 ccm Kali.

Ber. 0.468

Gef. 0.475 KOH.

Die Aenderung des Roth ist nicht scharf zu beobachten; sie wird bei etwas mehr als  $1\text{KOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$  (hier bei etwa 6.2 ccm Kali) bemerkbar und geht dann ganz allmählich, ohne dass man einen wirklich neutralen Punkt genau festzustellen im Stande wäre, in das durch einen Tropfen Kali bewirkte Blau über; auch hier ist die Grenze nicht scharf zu beobachten.

#### b) Indikator: Phenolphthalein.

Die Phosphorsäurelösung wird durch Kali nicht direkt intensiv roth, sondern zunächst blass rosa gefärbt, erst auf Zusatz einiger weiteren Zehntel Alkali tritt nahezu die gleich intensive Färbung auf, wie sie durch einen Tropfen Alkali bei Abwesenheit von Phosphor- säure bewirkt wird; ebenso geht die Färbung mit Phosphorsäure durch

Rosa zurück. Die Rosafärbung wurde als die schärfer eintretende und aus den weiter unten ersichtlichen Gründen als Endreaction angesehen.

10 ccm Phosphorsäure: 12.6 ccm Kali rosa, bei 13.1 ccm intensiv roth.

Ber. auf  $2\text{KOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$  0.5147. Gef. 0.5160 KOH.

c) Indikator: Cochenilleabkochung.

Bereits von Schlickum<sup>1)</sup> zum Titriren der Phosphorsäure empfohlen, wird durch Kali violett gefärbt; diese Färbung geht mit Phosphorsäure durch Roth in Gelb über. Letzterer Uebergang ist, namentlich wenn man wie oben angegeben, mit der durch einen Tropfen Phosphorsäure bewirkten Färbung vergleicht, ziemlich scharf zu beobachten.

10 ccm Kali: 7.4 ccm Phosphorsäure.  
Gef. 0.4096. Ber. 0.407 KOH.

## II. Phosphorsäure und Natron.

a) Lackmus:

10.15 ccm Phosphorsäure: bei etwa 7.5 ccm Natron Farbe ganz allmählich verändernd  
für  $2\text{NaOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$ : 14.8 ccm Natron blau.  
Ber. 0.3393. Gef. 0.3476 NaOH.

b) Phenolphthaleïn:

10.2 ccm Phosphorsäure: 14.45 ccm Natron rosa, 14.6 ccm roth.  
für  $2\text{NaOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$ :  
Ber. 0.3409. Gef. 0.3441 NaOH.

c) Cochenille.

14.6 ccm Natron: 20.5 ccm Phosphorsäure:  
für  $\text{NaOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$ .  
Gef. 0.3429. Ber. 0.3426 NaOH.

10 ccm Natron: 14.2 ccm. Phosphorsäure.  
Gef. 0.2349. Ber. 0.237 NaOH.

Zur Controlle wurde noch die Reaction des gewöhnlichen Dinatriumphosphates geprüft. Die Lösung dieses Salzes bläut allerdings Lackmus, vergleicht man jedoch diese Färbung in oben angegebener Weise mit der durch einen Tropfen Alkali bewirkten, so unterscheidet sie sich von dieser noch durch einen wesentlich rötheren Stich. 10 ccm obiger Lösung (6) brauchten noch etwa 0,2 ccm Natron zur wirklichen Bläuung.

<sup>1)</sup> A. a. O.

Phenolphthalein wird von der verdünnten Lösung des Salzes nicht wie durch einen Tropfen Natron intensiv roth, sondern nur blass rosa gefärbt. Auf 10 ccm obiger Lösung waren ebenfalls mehrere Zehntel Natron zur nahezu gleichen Färbung wie durch einen Tropfen Alkali erforderlich. Die Rosafärbung in 10 ccm der Lösung verschwand durch 1 Tropfen Phosphorsäurelösung. Das Titiren mit Cochenille gab auch hier brauchbare Zahlen.

20 ccm phosphorsaures Natron: 5.75 Phosphorsäure (Lösung 2).  
Ber. 0.4711. Gef. 0.4709  $\text{PO}_4\text{H}_3$ .

### III. Phosphorsäure und Ammoniak.

#### a) Lackmus:

10 ccm Phosphorsäure (Lösung I): bei etwa 4.2 ccm beginnenden Farbenveränderung, sehr allmählich blau werdend, Grenze kaum zu erkennen. 7.9 ccm blau.

20 ccm Phosphorsäure: 15.7 ccm.

auf  $2 \text{NH}_3 : \text{PO}_4\text{H}_3$ .

Ber. 0.284

Gef. 0.306  $\text{NH}_3$ .

#### b) Phenolphthalein:

10 ccm Phosphorsäure: bei 7.5 ccm Ammoniak rosa, sehr allmählich röther werdend, erst bei etwa 10 ccm nahezu so intensiv, wie mit 1 Tropfen Ammoniak allein.

20 ccm Phosphorsäure:

auf  $2 \text{NH}_3 : \text{PO}_4\text{H}_3$ .

Ber. 0.142

14.6 ccm Ammoniak rosa.

Gef. 0.144 ccm  $\text{NH}_3$ .

#### c) Cochenille.

10 ccm Ammoniak:

Gef. 0.195

27.3 ccm Phosphorsäure.

Ber. auf  $\text{NH}_3 : \text{PO}_4\text{H}_3$ . 0.1939  $\text{NH}_3$ .

8 ccm Ammoniak:

Gef. 0.156

21.6 ccm Phosphorsäure.

Ber. 0.155 ccm  $\text{NH}_3$ .

Ein Einfluss eines weiteren Wasserzusatzes auf die Reaktionen wurde bei obigen verdünnten Lösungen nicht beobachtet. Die durch Phenolphthalein rosa gefärbte Lösung des phosphorsauren Natrons wird, wie viele andere gefärbte Lösungen, beim Erhitzen erheblich intensiver und geht beim Erkalten auf die ursprüngliche Färbung zurück.

Das Dinatriumphosphat vermag bekanntlich in concentrirter Lösung noch Alkali aufzunehmen, fungirt also unter diesen Umständen in der That als saures Salz; dies sollte auch durch einen geeigneten Indikator nachweisbar sein.

Schmilzt man phosphorsaures Natron bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser und setzt eine durch freies Alkali intensiv roth gefärbte

Lösung von Phenolphthalein tropfenweise hinzu, so wird diese entfärbt, indem sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes freies Phenolphthalein trübt. Fährt man mit dem Zusatz fort, so lange noch Entfärbung stattfindet und erhitzt dann zum Sieden, so tritt eine, wenn auch nicht sehr intensive Rothfärbung ein, die aber beim langsamen Abkühlen wieder verschwindet; beim Erstarren jedoch färbt sich die ganze Masse intensiv roth und zwar bemerkt man, wenn der Alkalizusatz richtig gewählt war, dass die ersten sich abscheidenden Krystalle selbst fast farblos, aber von einer intensiv rothen Zone umgeben sind. Das Auskrystallisiren des Dinatriumphosphats bewirkt also die Dissociation. Die erwähnte schwache Rothfärbung beim stärkeren Erwärmen der Lösung mag auf der mit der Temperatur steigenden dissociirenden Wirkung des Wassers beruhen. Man kann den Versuch mit derselben Salzmenge beliebig oft wiederholen. Am anschaulichsten wird derselbe, wenn man eine Porzellanschale mit dem bei gelinder Wärme geschmolzenen und mit genügender Menge alkalischer Phenolphthaleinlösung versetzten Salze ausschwenkt und erkalten lässt; in dem Maasse, wie die Krystallisation fortschreitet, röthet sich bald die ganze Innenseite der Schale.<sup>1)</sup>

Angesichts der Thatsache, dass die Wasserstoffatome der Phosphorsäure bei der successiven Vertretung durch Metalle nicht gleichwerthig sind, ist es nicht überraschend, dass Indikatoren von mehr oder minder saurem Charakter bei der Titirung verschiedene Neutralisationspunkte anzeigen. Die relativ stark sauren Indikatoren werden nur durch freie Phosphorsäure, die schwach sauren schon durch das primäre Alkaliphosphat aus ihren Alkaliverbindungen abgeschieden. Die durch Phosphorsäure oder primäres Alkaliphosphat nur theilweise aus ihren Alkaliverbindungen verdrängten Indikatoren geben keine scharfen Farbenübergänge und sind deshalb zur Titration der Phosphorsäure ungeeignet. Von wesentlichem Einfluss auf die Reaktionen ist ferner, innerhalb gewisser Grenzen, die Concentration der Lösung.

Berlin, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Beim Verwittern an der Luft wird die rothe Krystallmasse vollkommen weiss und beim Befeuchten mit Wasser wieder roth. Es ist dies zwar keine rein physikalische Erscheinung, hat aber auch mit der Natur des phosphorsauren Natrons nichts zu thun, denn andere verwitternde Salze, wie Glaubersalz, Soda u. s. w., selbst Glaspulver, zeigen dasselbe Verhalten; die Färbung des Phenolphthaleins durch Alkali scheint nur bei Gegenwart von Wasser oder eines anderen geeigneten Lösungsmittels einzutreten.