

0.1864 g Sbst.: 0.4315 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 0.4462 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 25.6 ccm N (21.6°, 737 mm). — 0.2428 g Sbst.: 33.2 ccm N (23.9°, 737 mm).

C₂₀H₂₂O₄N₄. Ber. C 62.8, H 5.7, N 14.7.
Gef. » 63.1, 62.4, » 5.8, 5.8, » 14.8, 14.8.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. v. Krafft, der mich mit besonderem Eifer und Geschick bei einem Theil dieser Arbeit unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

609. E. Rupp und A. Finck: Die Jodometrie von phosphoriger Säure und Phosphortrihalogeniden.

(Eingegangen am 25. October 1902.)

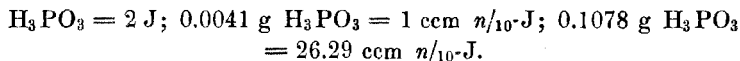
Versetzt man Lösungen von phosphoriger Säure oder Phosphiten mit Jod, so erfolgt eine kaum nennenswerthe Jodabsorption. Alkalisirt man jedoch die Lösungen mit Bicarbonat, so werden reichliche Mengen von Jod gebunden. Offenbar bethätigt sich dieses also oxydativ, und zwar um so intensiver, je vollkommener der gebildete Jodwasserstoff



entfernt wird.

Um den quantitativen Verlauf der Umsetzung festzustellen, haben wir die bicarbonatalkalische Phosphorigsäure-Lösung mit überschüssiger Jodlösung zusammengebracht und nach verschiedenen langen Zeiträumen der Jodüberschuss mit Thiosulfat zurückgemessen. Eine directe Titration verbot sich ohne Weiteres, da die Oxydationsgeschwindigkeit sich schliesslich ausserordentlich verlangsamte. — Es walten hier ganz dieselben Verhältnisse ob, wie sie von O. Kühling beobachtet wurden, dessen oxydimetrische Bestimmung von Phosphorigsäure mittels Permanganat sich infolge des trägen Reactionsverlaufes wesentlich complicirt.¹⁾

In nachstehender Versuchsreihe dienten je 5 ccm einer Lösung mit 0.1078 g phosphoriger Säure als Object einer Titration. Die Berechnung ergibt sich aus der Relation:



¹⁾ Diese Berichte 33, 2914 [1900].

No.	Angewandte Jodmenge ccm	Zeitdauer Stunde	Thiosulfat-Verbrauch ccm	Jod-Verbrauch ccm	Gefundene phosphorige Säure pCt.
1	35	1/2	11.36	23.64	89.91
2	35	3/4	8.95	26.05	99.07
3	35	1	8.95	26.15	99.45
4	35	1	8.80	26.20	99.64
5	50	1	23.78	26.22	99.72
6	35	1 1/4	8.87	26.13	99.38
7	50	1 1/4	23.70	26.30	100.02
8	50	1 1/2	23.81	26.19	99.60

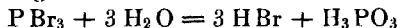
Es war also nach 1—1 1/4 Stunden Constanz der Resultate eingetreten, wie aus den Versuchen 3—7 ersichtlich ist. Ein Vergleich zwischen den Versuchen 3 und 5 zeigt, dass, wie leicht einzusehen, ein grösserer Jodüberschuss rascher zur Totaloxydation führt als ein geringerer. Versuch 8 thut dar, dass auch längeres Stehenlassen an der Constanz der Resultate nichts ändert, bezw. dass eine Jodaufnahme über die theoretische Umsetzung hinaus nicht stattfindet.

Die jodometrische Bestimmung der phosphorigen Säure ist darnach wohl durchführbar, und die diesbezügliche Vorschrift ist wie folgt zu formuliren: Das Analysenmaterial wird in geeigneter Menge mit Natriumbicarbonat (0.5 — 1.5 g) alkalisirt, in wohlverschliessbarer Flasche mit einem reichlichen Ueberschuss von $n/10$ -Jod versetzt und an einem vor directem Lichte geschützten Orte bei Zimmertemperatur 2 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird der Ueberschuss an Jod unter Anwendung von Stärke als Indicator mittels $n/10$ Thiosulfat zurückgemessen.

Die gravimetrische Gehaltsermittlung obiger Phosphorigsäurelösung geschah durch Wägung als Magnesiumpyrophosphat nach erfolgter Oxydation mittels Kaliumchlorat und Salzsäure.

Hierbei waren aus je 20 ccm Lösung erhalten worden 0.5905 und 0.5913 g $Mg_2P_2O_7$, im Mittel 0.59093 g. Die Menge ab initio vorhandener Phosphorsäure war durch directe Behandlung von je 40 ccm Phosphitlösung mit Magnesiamixtur, Auflösen des abfiltrirten Niederschlages in Salzsäure und abermalige Fällung bestimmt worden. Pyrophosphatgewicht 0.0137 und 0.0138 g, im Mittel 0.01375 g = 0.00687 g pro 20 ccm. 0.59093 — 0.00687 = 0.58406 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.4314 g H_3PO_3 pro 20 ccm = 0.1078 g H_3PO_3 pro 5 ccm Lösung. Es mag darauf hingewiesen werden, dass bei letzterer Bestimmung eine zweimalige Fällung unerlässlich ist, da die erstmalige Fällung zum grösseren Theile ihres Gewichtes aus niedrigerissenem Phosphit besteht, — 0.0281, 0.0438, 0.0532 g anstatt 0.01375 g.

Die Jodometrie der phosphorigen Säure ist weiterhin verwerthbar zu Gehaltsbestimmungen von Halogenphosphorpräparaten an Phosphortrihalogenid¹⁾, indem man in Wasser löst



¹⁾ Verunreinigungen durch Arsen werden hierbei allerdings als Halogenphosphor mitgerechnet.

und jodoxydimetrisch weiter behandelt, wobei die Phosphorsäure bildenden Oxyhalogenide und Pentahalogenide ausser Betracht fallen.

Phosphortribromid.

7.1058 g eines guten Präparates von Tribromphosphor wurden im Maasskolben mit Wasser auf das Volumen 250 ccm gebracht. 10 ccm dieser Lösung wurden alsdann mit ca. 1 g Bicarbonat und 30 ccm $n/10$ -Jod 2 Stunden lang sich selbst überlassen. Bei der nachfolgenden Rücktitration mit Thiosulfat ergab sich, dass 19.15—19.24 ccm $n/10$ -Jod verbraucht worden waren.

$PBr_3 = H_3PO_3 = 2 J$; 0.01355 g $PBr_3 = 1$ ccm $n/10$ -J, 19.2 ccm $n/10$ -J = 0.26 g $PBr_3 = 91.48$ pCt. Gravimetrisch wurden gefunden 91.50 pCt. Es lieferten 25 ccm Lösung direct gefällt 0.027 g $Mg_2P_2O_7$, nach der Oxydation gefällt 0.2933 g $M_2P_2O_7$. Die Differenz von 0.2663 g entspricht 0.6501 g $PBr_3 = 91.5$ pCt. angewandter Substanz.

0.027 g $Mg_2P_2O_7$ sind = 0.0695 g = 9.77 pCt. $POBr_3$ (91.48 + 9.77 = 101.27)
 » » » » = 0.1045 » = 14.7 » PBr_5 (91.48 + 14.7 = 106.2),
 daher kann gefolgert werden, dass das Nichttribromid im Wesentlichen aus Oxybromid bestand.

Phosphortrichlorid.

10 ccm einer Trichloridlösung von 1.2528 g in 100 ccm Wasser wurden mit 25 ccm $n/10$ -J und ca. 1 g Bicarbonat unter den erwähnten Cautelen 2 Stunden stehen gelassen und hierauf mit Thiosulfat weiter behandelt. Jodverbrauch 16.9—16.97 $n/10$ -Lösung.

$PCl_3 = H_3PO_3 = 2 J$; 0.006875 g $PCl_3 = 1$ ccm $n/10$ -J; 16.94 ccm $n/10$ -J = 0.11646 g $PCl_3 = 92.96$ pCt.

In 25 ccm der Lösung wurde die direct vorhandene Phosphorsäure bestimmt und dabei 0.0178 g $Mg_2P_2O_7$ erhalten. Dies entspräche einem Gehalte von 10.61 pCt. Pentachlorid bzw. 7.83 pCt. Oxychlorid.

92.96 pCt. PCl_3 + 7.83 pCt. $POCl_3 = 100.74$ pCt.; 92.96 pCt. PCl_3 + 10.61 pCt. $PCl_5 = 103.57$ pCt. Die Verunreinigung dürfte daher aus Oxychlorid bestanden haben.

Wesentlich verwickelter liegen die Zersetzungsvorgänge zwischen Phosphorjodiden und Wasser, weshalb diese Letzteren nicht ohne Weiteres auf obige Weise bestimmbar sind. Hierüber, sowie über die Jodometrie der unterphosphorigen Säure, des Phosphors, Arsens und Antimons wird später berichtet werden.

Chemisches Universitäts - Laboratorium (Phil. Abth.) Freiburg i/B.