

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

## Über die potentiometrische Bestimmung der Unterphosphorsäure in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure

Von Werner Grundmann und Ruth Hellmich

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 3. April 1935)

Die Unterphosphorsäure bildet ein schwer lösliches Silbersalz, dessen Löslichkeit allerdings stark von dem  $p_H$ -Wert der Lösung abhängt. So ist dieses Salz in stärkeren Mineralsäuren leicht löslich, während es in neutraler, besonders aber in schwach alkalischer Lösung sehr schwer löslich ist.

Für die quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure wurde das Silbersalz zuerst von Probst<sup>1)</sup> herangezogen, der das Silbersubphosphat abfiltriert, in Ammoniak löst und das Silber schließlich wieder als Silberchlorid ausfällt und zur Wägung bringt. L. Wolf und W. Jung<sup>2)</sup> führten diese argentometrische Bestimmungsmethode der Unterphosphorsäure maßanalytisch durch, und zwar auf indirektem Wege. Diese indirekte Bestimmung der Unterphosphorsäure soll auch in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure möglich sein. Um das Ausfallen von Silberphosphat dabei zu verhindern, arbeiten die Verfasser in stärker saurer Lösung. In saurem Medium ist jedoch auch Silbersubphosphat bedeutend löslicher. Deshalb fällen sie die Unterphosphorsäure mit einem größeren Überschuß von Silbernitrat aus, da durch den Überschuß die Löslichkeit des Silbersubphosphates in ausreichendem

<sup>1)</sup> Probst, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 179, 155 (1929).

<sup>2)</sup> L. Wolf u. W. Jung, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 201, 337, 353 (1931).

Maße zurückgedrängt wird. In der filtrierten Lösung bestimmen sie das überschüssige Silber nach Volhard mit Ammoniumrhodanid.

Nach unseren Versuchen erhält man nach dieser indirekten Methode nur in Abwesenheit von phosphoriger Säure befriedigende Resultate. Auch wir stellten fest, daß man auf jeden Fall den Überschuß an Silbernitrat sehr groß wählen muß. Trotzdem sind die erhaltenen Resultate immer zu hoch. Dies ist wohl dadurch zu erklären, daß die Filtration vorsichtig ausgeführt werden muß, dann aber die phosphorige Säure genügend Zeit hat, um reduzierend auf das Silbernitrat einzuwirken. Wir bestimmten bei diesen Versuchen den Überschuß an Silbernitrat potentiometrisch unter Verwendung der Silberjodidelektrode als Indicatorelektrode.

Es gelang uns jedoch unter Verwendung der Silberhalogenidelektroden als Indicatorelektrode die Unterphosphorsäure direkt potentiometrisch mit Silbernitrat zu bestimmen, auch in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure. W. Jung<sup>1)</sup> gibt in seiner Dissertation schon diese direkte argentometrische Bestimmung der Unterphosphorsäure an, prüft aber nicht, ob diese Titration auch in Gegenwart von phosphoriger Säure durchführbar ist. Als Indicatorelektrode benutzt er eine Silberelektrode. Wir stellten fest, daß man die Titration in Gegenwart von phosphoriger Säure schnell durchführen muß, da sich der Niederschlag bald dunkel färbt und sonst infolge der reduzierenden Wirkung der phosphorigen Säure ein Mehrverbrauch eintreten würde. Da wir bei unseren Versuchen aber ein Zwillingsröhrenpotentiometer nach W. Hiltner<sup>2)</sup> verwendet haben, ist eine schnelle Durchführung der Titration sehr leicht möglich. Die Lösung darf jedoch keine unterphosphorige Säure enthalten, da diese augenblicklich reduzierend wirkt.

Wir stellten außerdem fest, daß Silberchlorid, -bromid, -jodid, -rhodanid und -cyanid quantitativ vor dem Silbersubphosphat ausfallen. Dies erklärt sich, trotzdem das Löslichkeitsprodukt von Silbersubphosphat wesentlich kleiner ist als

<sup>1)</sup> W. Jung, Diss. Berlin 1931.

<sup>2)</sup> W. Hiltner, Chemische Fabrik 6, 111 (1933).

das der genannten Silbersalze, dadurch, daß die Silbersalze nach der Größe der Silberionenkonzentration ausfallen. Daraus folgt, daß die Silberionenkonzentration von Silbersubphosphat größer sein muß als die von Silberchlorid, andererseits aber kleiner als die von Silberphosphat. Denn Silberphosphat fällt erst nach dem Subphosphat aus.

### Praktischer Teil

Bei unseren Versuchen benutzten wir als Indicatorelektrode eine der Silberhalogenidelektroden, in den meisten Fällen die Silberjodidelektrode, und als Vergleichselektrode die stabilisierte Silberelektrode, deren Herstellung früher beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Beide Elektroden sind an einem gemeinsamen Halter befestigt, so daß die Durchmischung der Lösung gut mit der Hand erfolgen kann. Als Meßinstrument diente das Zwillingröhrenpotentiometer, so daß die Titration sehr schnell durchgeführt werden kann. Das reine Natriumsubphosphat, von dem eine n/10-Lösung hergestellt wurde, wurde nach der Vorschrift von Rosenheim und Pinsker<sup>2)</sup> hergestellt. Wir erhielten dabei eine sehr gute Ausbeute. Wir konnten jedoch feststellen, daß dieses reine Natriumsubphosphat, das wir nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielten, durch Trocknen bei 50° Wasser verliert, was auch im Einklang steht mit der Feststellung von Tauchert<sup>3)</sup>. Dem Salz kommt dann nicht mehr genau die Formel  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zu. Der Gehalt des Salzes an Subphosphat wurde gravimetrisch ermittelt, nachdem die Lösung mit Brom oxydiert worden war.

Die Bestimmung der Unterphosphorsäure in reiner Lösung von Natriumsubphosphat ist nicht möglich. Wir erhielten dann keinen Potentialsprung, da wohl durch die Bildung von Silbersubphosphat im Verlauf der Titration Salpetersäure langsam frei wird. Es ist auf jeden Fall notwendig, wie schon W. Jung angibt, die Lösung zu puffern. Als Puffergemisch benutzt Jung Dinatriumphosphat und Natriumacetat. Wir benutzten

<sup>1)</sup> W. Hiltner, W. Grundmann, Ztschr. physikal. Chem. A. 168, 291 (1934).

<sup>2)</sup> Rosenheim u. Pinsker, Ber. 43, 2005 (1910).

<sup>3)</sup> Tauchert, Diss. München 1913.

zunächst Natriumacetat, um nur Subphosphationen in der Lösung zu haben. Die Lösung reagierte vor der Titration nach dem Zusatz von Natriumacetat auf Bromthymolblau gerade alkalisch, war also schwach blau gefärbt. Die erhaltenen Resultate dieser Titration sind in Tab. 1 auszugsweise wiedergegeben, der Verlauf einer solchen Titration bei Verwendung der Silberjodidelektrode als Indicatorelektrode in Fig. 1.

Tabelle 1

ccm 0,1 n-AgNO <sub>3</sub>	log Titer	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
		gef.	enth.
11,5	98 379	0,0449 g	0,0450 g
11,6	98 379	0,0453 „	0,0450 „
23,0	98 379	0,0898 „	0,0900 „
23,1	98 379	0,0902 „	0,0900 „
34,6	98 379	0,1349 „	0,1350 „

Mit derselben Genauigkeit gelang die Bestimmung bei Verwendung von Dinatriumphosphat als Pufferlösung. Allerdings ist der Potentialsprung etwas kleiner.

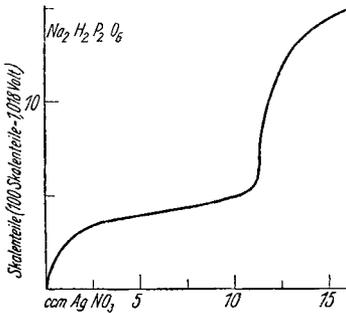


Fig. 1

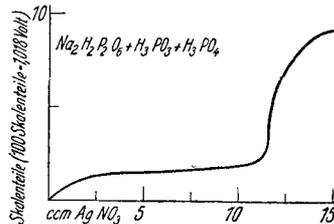


Fig. 2

Von besonderem Interesse war nun die Titration in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure. Auch diese Titration wurde in schwach alkalischer Lösung (Natriumacetat) ausgeführt. Als Indicator diente wieder Bromthymolblau. Bei schneller Ausführung der Titration erhielten wir dann, wie aus Tab. 2 hervorgeht, sehr gute Resultate. Der Verlauf einer solchen Titration ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

cem 0,1 n- $H_3PO_3$	cem 0,1 n- $H_3PO_4$	cem 0,1 n- $AgNO_3$	log Titer	$H_4P_2O_6$	
				gef.	enth.
10	—	11,5	98 379	0,0449 g	0,0450 g
10	10	11,5	98 379	0,0449 „	0,0450 „
10	10	23,1	98 379	0,0902 „	0,0900 „
50	20	11,5	98 379	0,0449 „	0,0450 „
20	40	11,6	98 379	0,0453 „	0,0450 „
50	40	23,1	98 379	0,0902 „	0,0900 „

Es wurde nun der Lösung von Natriumsubphosphat noch eine Lösung von NaCl, NaJ, KCN oder KCNS beigegeben, um festzustellen, ob ein Zwischenpotentialsprung auftritt und in

welcher Reihenfolge die Silbersalze ausfallen. Wir fanden, daß sich alle diese Anionen neben Unterphosphorsäure genau bestimmen lassen und vor dem Silbersubphosphat quantitativ ausfallen. Es tritt ein deutlicher Potentialsprung auf, nachdem das jeweils zugegebene Anion mit Silbernitrat gefällt ist und erst dann erfolgt die Fällung von Subphosphat, wie aus Fig. 3 für NaJ neben Subphosphat zu ersehen ist. Ist KCN zugegen, so treten zunächst zwei Sprünge auf entsprechend der Bildung von  $Ag(CN)_2$  und  $AgCN$ . Erst nach diesem zweiten Potentialsprung erfolgt die Fällung der Unterphosphorsäure, so daß wir also im ganzen drei Potentialsprünge erhielten. Ein Teil der Versuchsergebnisse ist in Tab. 3 zusammengestellt.

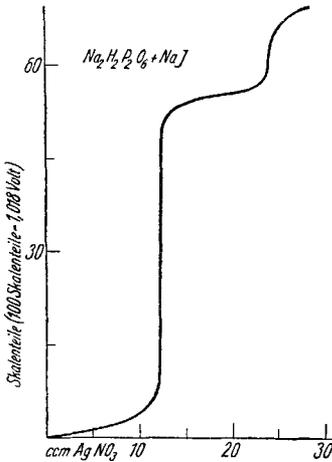


Fig. 3

### Zusammenfassung

Die indirekte Titration der Unterphosphorsäure mit Silbernitrat und Ammoniumrhodanid liefert keine brauchbaren Werte.

Unterphosphorsäure läßt sich in schwach alkalischer Lösung (Natriumacetat) auch in Gegenwart von Phosphorsäure

Tabelle 3

ccm 0,1 n-AgNO <sub>3</sub>		log Titer	gef.	enth.	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
I	II				gef.	enth.
2,7	11,6	98 379	NaCl: 0,0152	0,0152	0,0453 g	0,0450 g
6,7	11,6	98 379	0,0377	0,0378	0,0453 „	0,0450 „
6,1	23,1	98 379	NaJ: 0,0881	0,0886	0,0902 „	0,0900 „
12,3	11,6	98 379	0,1776	0,1772	0,0453 „	0,0450 „
7,6	11,5	98 379	KCN: 0,0477	0,0476	0,0449 „	0,0450 „
15,2	23,1	98 379	0,0954	0,0952	0,0902 „	0,0900 „
10,1	11,6	98 379	KCNS: 0,0945	0,0945	0,0453 „	0,0450 „
20,2	11,5	98 379	0,1891	0,1890	0,0449 „	0,0450 „

und phosphoriger Säure direkt mit Silbernitrat bestimmen. Als Indicatorelektroden sind die Silberhalogenidelektroden geeignet.

Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid und Rhodanid fallen quantitativ vor dem Subphosphat aus und lassen sich jeweils neben dem Subphosphat genau bestimmen.