



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

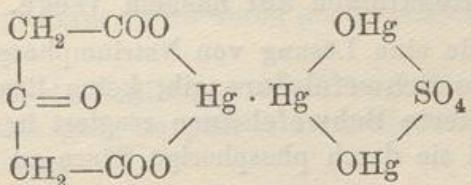
Leipzig [u.a.], 1948

Phosphorige Säure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

Auch bei Gegenwart von Weinsäure, Apfelsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure gelingt die Reaktion leicht, nur muß man etwas mehr Permanganat anwenden.

8. Merkurisulfat. Denigès¹⁾ Reagens: 5 g Quecksilberoxyd löst man in einer Mischung von 100 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Man versetzt die Citronensäure enthaltende Lösung mit $\frac{1}{20}$ Volumen des obigen Reagens, erhitzt zum Sieden und fügt dann drei bis zehn Tropfen einer $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung hinzu. Es entsteht sofort eine weiße kristallinische Fällung:

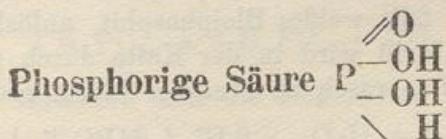


Der gewaschene Niederschlag löst sich in Natriumchloridlösung unter Bildung von Mercurichlorid und Acetondikarbonsäure, die mit wenig Ferrichlorid eine himbeerrote Färbung gibt. Die Reaktion ist sehr empfindlich; 0,5 g Citronensäure in 1 Liter geben die Reaktion noch deutlich.

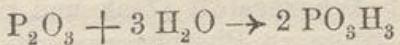
Diese Reaktion ist keine spezifische Reaktion auf Citronensäure, da sie bei allen Katoverbindungen eintritt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Citrate verhalten sich beim Glühen genau wie Tartrate.



Entstehung. Durch langsame Verbrennung von Phosphor an der Luft bildet sich das Phosphortrioxyd, das Anhydrid der phosphorigen Säure, das mit kaltem Wasser die phosphorige Säure liefert:



Noch leichter erhält man sie durch Zersetzen der Trihalogenverbindungen mit Wasser:



Man entfernt die Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen und das Wasser durch Erhitzen auf 180° . Läßt man dann erkalten, so

¹⁾ Compt. end. 138, 32 und Z. f. analyt. Ch. 38 (1899), S. 718 und 40 (1901), S. 121.

erstarrt die Masse kristallinisch zu einer bei 70° schmelzenden, zerfließlichen Substanz. Die wässrige Lösung stellt eine mittelstarke zweibasische Säure dar, deren Dissoziationskonstanten die folgenden Werte haben:

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-2}; K_2 = 2 \cdot 20^{-5}$$

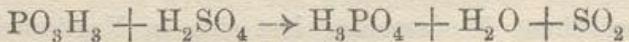
Löslichkeitsverhältnisse. Nur die Phosphite der Alkalien sind in Wasser löslich; in Säuren sind alle löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

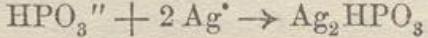
Man verwende eine Lösung von Natriumphosphit.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.

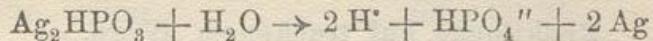
2. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert in der Kälte nicht; in der Hitze wird sie durch phosphorige Säure zu schwefliger Säure reduziert.



3. Silbernitrat erzeugt zunächst eine weiße Fällung von Silberphosphit:



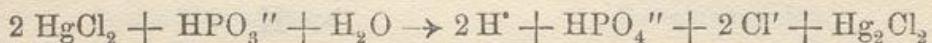
welches bei Anwendung von konzentrierter Lösung schon in der Kälte, bei verdünnten Lösungen erst in der Wärme schwarzes metallisches Silber abscheidet:



4. Bariumchlorid fällt weißes Bariumphosphit, löslich in allen Säuren.

5. Bleiacetat fällt weißes Bleiphosphit, unlöslich in Essigsäure.

6. Merkurichlorid wird in der Kälte durch phosphorige Säure langsam, in der Hitze rasch zu Merkurochlorid reduziert:



Ist die phosphorige Säure im Überschuß vorhanden, so geht die Reduktion in der Wärme (nicht in der Kälte) weiter, unter Abscheidung von grauem metallischen Quecksilber.

7. Naszierender Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) reduziert die phosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff,



der an seinem lauchartigen Geruch und seinem Verhalten zu Silberion erkannt werden kann. Mit verdünnter Silbernitratlösung entsteht schwarzes, sehr schwer lösliches, aber wenig beständiges Silberphosphid Ag_3P . Die Unbeständigkeit der Verbindung ist darauf zurückzuführen, daß das Kation der Verbindung viel elektropositiver ist als das Anion und somit dieses oxydieren kann, während das Silberion selbst zu Metall reduziert wird. Nach einigem Stehen findet

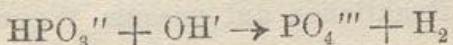
man in der Lösung neben grauem metallischen Silber phosphorige und Phosphorsäure.

Festes Silbernitrat wird durch Spuren von Phosphorwasserstoff gelb gefärbt. Mit mehr Phosphorwasserstoff vertieft sich die Farbe und geht schließlich in Schwarz über. Vgl. das analoge Verhalten von AsH_3 .

Zündet man das Gemisch von Phosphorwasserstoff und Wasserstoff, das man aus einer Röhre mit Platin spitze ausströmen läßt, an, so brennt er mit smaragd grüner Flamme.¹⁾

8. Schweflige Säure wird durch phosphorige Säure zu Schwefelwasserstoff reduziert.

9. Konzentrierte Kalilauge. Kocht man ein Phosphit mit ganz konzentrierter Kalilauge²⁾, so geht es unter Entwicklung von Wasserstoff in Phosphat über:

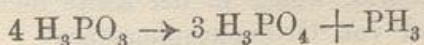


Mit verdünnter Kalilauge findet keine Wasserstoffentwicklung statt.

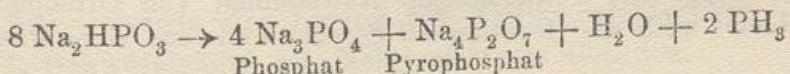
10. Jodlösung wird in bikarbonatalkalischer Lösung von Phosphiten rasch reduziert, in saurer Lösung dagegen nur sehr langsam (Unterschied von Hypophosphiten, die rascher in der sauren Lösung reduzieren).

Verhalten auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der phosphorigen Säure tritt korrelative Oxydation und Reduktion zu Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff ein:



Ganz analog verhalten sich die Phosphite:



Metaphosphorsäure (HPO_3)_n.

Bildung: Durch Glühen von Phosphorsäure in der Platinschale erhält man die glasige Metaphosphorsäure von der Formel $(\text{HPO}_3)_n$. Je nach der Darstellung scheint der durch den Index n charakterisierte Polymerisationsgrad etwas variabel zu sein. Verschiedene Beobachtungen weisen auf einen Wert von n = 4 hin. Auch beim Lösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser wird Metaphosphorsäure erhalten.

¹⁾ Reaktion von Blondlot-Dusart, Z. f. anal. Ch., I, S. 29.

²⁾ Es muß festes KOH vorhanden sein, sonst findet keine Wasserstoffentwicklung statt.