



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Unterphosphorsäure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

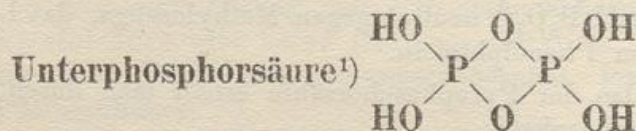
5. Zinksulfat verhält sich analog dem Magnesiumchlorid. Dieses merkwürdige Verhalten dürfte entweder auf der Bildung einer isomeren Form oder eines besonderen Hydrates beruhen (Unterschied von Phosphorsäure und Metaphosphorsäure).

6. Eiweiß wird von Pyrophosphorsäure nicht koaguliert (Unterschied von Metaphosphorsäure).

7. Ammonmolybdat erzeugt in der Kälte keine Fällung. Schon nach kurzem Erwärmen aber ist genügend Phosphorsäure gebildet, um Gelbfärbung und bald darauf Fällung von Ammonphosphormolybdat zu geben.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Schmelzen mit Soda gehen die Pyrophosphate in Orthophosphate über:



Die Unterphosphorsäure bildet sich bei der Oxydation von feuchtem, weißem Phosphor an der Luft neben Phosphorsäure, phosphoriger und unterphosphoriger Säure. Reichliche Mengen davon entstehen aber nur bei einer Temperatur von ca. 5° C. Aus dem Gemisch der Säuren kristallisiert das relativ schwer lösliche Natriumsubphosphat allein aus.

Außerdem entsteht Unterphosphorsäure bei der Oxydation des weißen Phosphors mit Silbernitrat und Kupfernitrat.

Für die Darstellung eignet sich besonders die Methode von Probst²⁾. Man trägt in eine Lösung von 0.2 Molen NaOH und 1.5 Molen Natriumhypochlorid im Liter roten Phosphor portionenweise bei 5° C ein und isoliert das Natriumsalz. Wichtig ist dabei genaues Einhalten der Konzentrations- und Temperaturverhältnisse.

Eigenschaften. Die Unterphosphorsäure ist ein viel schwächeres Reduktionsmittel als die phosphorige und unterphosphorige Säure.

Die weitgehende Analogie in der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen der Unterphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure sowie kryoskopische Messungen an Unterphosphorsäurelösungen sprechen für die bimolekulare Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Endgültig bewiesen wird diese Formel durch Aufnahme der Neutralisationskurve, aus der deutlich ersichtlich ist, daß die Unterphosphorsäure vierbasisch ist³⁾.

¹⁾ Die Unterphosphorsäure wurde von Salzer entdeckt. A. 187, 322 (1877), 194, 30 (1878), 211, 26 (1882).

²⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 179, 155—60 (1929).

³⁾ W. D. Treadwell und G. Schwarzenbach, Helv. 11, 405 (1929).

Die Dissoziationskonstanten berechnen sich aus der Neutralisationskurve zu:

$$K_1 \geq 10^{-2.2}, K_2 = 10^{-2.81}, K_3 = 10^{-7.27}, K_4 = 10^{-10.03}$$

Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit und die geringe Säureempfindlichkeit der Salze der Unterphosphorsäure mit vierwertigen Kationen.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Silbernitrat fällt rein weißes $\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$ (Unterschied von Orthophosphorsäure), das in der Hitze rasch, in der Kälte beim Stehen bräunlich wird, ohne daß dabei das Silber reduziert wird (Unterschied von phosphoriger und unterphosphoriger Säure). Der Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.

2. Bariumchlorid fällt weißes Salz, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von Phosphorsäure), löslich in Mineralsäuren.

3. Titanisulfat fällt weißes Salz, schwer löslich in konzentrierten Mineralsäuren.

4. Titanosulfat fällt violettes Salz, löslich in Säuren.

5. Uranylacetat fällt gelbes Salz, löslich in verdünnten Säuren.

6. Uranosulfat fällt weißes Salz, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in starken Säuren.

7. Thorinitrat fällt weißes Salz, auch in ganz konz. Säuren schwer löslich.

Die Reaktionen 2, 4, 5 und 6 fallen in $\frac{1}{1000}$ -n-Lösung noch positiv aus, nicht aber in $\frac{1}{10000}$ -n-Lösung.

Die Reaktionen 1, 3 und 7 erhält man noch in $\frac{1}{10000}$ -n-Lösung.

8. Oxydation. Brom und Kaliumpermanganat werden erst in der Hitze langsam entfärbt.

9. Eiweißlösung wird nicht koaguliert (Unterschied von Metaphosphorsäure).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die neutralen wasserfreien Salze geben beim Glühen unter Luftabschluß Pyrophosphat und Metallphosphid. Die wasserhaltigen Salze entwickeln Phosphorwasserstoff und Wasserstoff.

Jodsäure HJO_3 .

Vorkommen. Im Chilisalpeter und in geringer Menge im Meerwasser als Natriumjodat. Die beim Raffinieren des rohen Chilisalpeters verbleibende Mutterlange enthält bis zu 25% Natriumjodat.