



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Unterphosphorige Säure

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

Wenn die Flamme im Dunkeln, beim Hineinhalten einer Porzellanschale, kein grünes Leuchten gibt, so ist der Wasserstoff phosphorfrei und man kann zur eigentlichen Untersuchung schreiten. Man spült den schwarzen Silberniederschlag durch den Tropftrichter *T* vollständig in den Kolben *E*. Enthält der Niederschlag Phosphor, so leuchtet der Flammenkern deutlich grün, ganz besonders wenn man eine Porzellanschale in die Flamme hält. Etwa mitgeführter Schwefelwasserstoff wird von den im U-Rohr *U* befindlichen, mit konzentrierter Kalilauge getränkten Bimssteinstücken zurückgehalten.

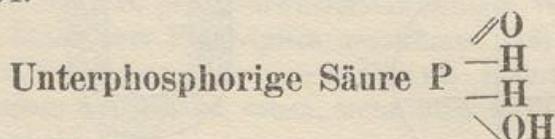
Da sowohl die Mitscherlichsche als auch die Blondlot-Dusartsche Methode außer weißem Phosphor noch Phosphorsulfür anzeigen, so war es wichtig, eine Methode ausfindig zu machen, nach der weißer Phosphor auch bei Gegenwart von Phosphorsulfür mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. R. Schenck und E. Scharff¹⁾ benützen die Eigenschaft des weißen Phosphors, die Luft zu ionisieren, was Phosphorsulfür, selbst wenn es leuchtet, nicht tut, um den weißen Phosphor nachzuweisen.

Die nämlichen Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, können auch den Nachweis desselben nach der Methode von Schenck und Scharff verhindern. Die Ionisation der Luft entsteht nach Schenck bei der Oxydation des zunächst gebildeten, flüchtigen Phosphortrioxyds zum Pentoxyd.

Zur Ausführung der Probe mischt man das Schwefelphosphorpräparat mit Zinkoxyd, um Spuren von Schwefelwasserstoff zu binden, und leitet einen langsamen Luftstrom über die Substanz hinweg in die Ionisationskammer eines Goldblattelektroskops nach Elster-Geitel und beobachtet die Geschwindigkeit der Entladung am Rückfall des Blättchens.

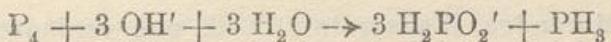
Bemerkung. Ch. Beeli im hiesigen Laboratorium fand, daß Proben von Schwefelphosphor durch Liegen an der Luft die Eigenschaft annahmen, die Luft ebenso stark zu ionisieren, wie Proben mit ca. 1 Prozent freiem Phosphor. Wahrscheinlich war an diesen Proben eine oberflächliche Oxydation zu Phosphortrioxyd eingetreten.

Für den Nachweis des weißen Phosphors neben unterphosphoriger Säure und arseniger Säure vgl. A. Leclère, Ch. Centralbl. 1912, I, S. 684.



Durch Kochen von weißem Phosphor mit starken Basen erhält man underphosphorigsaure Salze neben gasförmigem Phosphorwasserstoff:

¹⁾ B. 39, 1522 (1906).



Aus dem Bariumsalz kann die freie Säure durch Zusatz von der berechneten Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Beim Eindampfen im Vakuum erhält man die Säure in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt $17\cdot4^{\circ}C$.

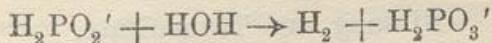
Die wässrige Lösung stellt eine sehr schwache ein basische Säure dar, deren Alkalosalze bereits gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren.

Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Hypophosphite sind in Wasser leicht löslich. Wenig löslich ist das Bleisalz, schwer löslich in stark verdünnter Mineralsäure sind das Thorium- und das Uranosalz.

Für den Nachweis der unterphosphorigen Säure eignen sich am besten ihre Reduktionswirkungen.

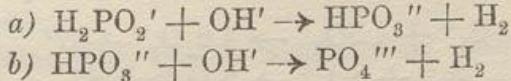
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure keine Reaktion.
2. Konzentrierte Schwefelsäure wird in der Wärme zu schwefriger Säure reduziert.
3. Bariumchlorid gibt keine Fällung (Unterschied von phosphoriger Säure).
4. Edelmetallsalze (Pt, Pd, Au, Ag) und auch Kupfersalze werden zu Metall reduziert. In konzentrierter Lösung können die gefällten, fein verteilten Metalle katalytisch wirken und die Zersetzung des Wassers ermöglichen unter Wasserstoffentwicklung und Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure nach



5. Jodlösung wird rasch in saurer Lösung, sehr langsam in alkalischer Lösung reduziert (Unterschied von phosphoriger Säure, die rascher in bikarbonatalkalischer Lösung reduziert).

6. Konzentrierte Kalilauge. Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge werden die Hypophosphite unter Wasserstoffentwicklung zunächst zu phosphoriger Säure und schließlich zu Phosphorsäure oxydiert:

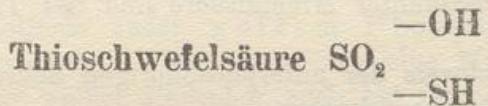
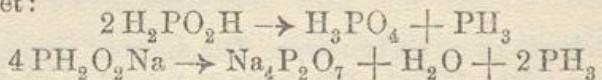


Die letztere Reaktion spielt sich nur ab bei Gegenwart von festem KOH. Ist nur Kalilauge vorhanden, so hört nach einiger Zeit die Wasserstoffentwicklung auf, in dem Maße aber wie die Lösung konzentrierter wird und KOH sich ausscheidet, beginnt die Wasserstoffentwicklung von neuem und hört erst auf, wenn alle phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert ist.

7. Naszierender Wasserstoff (Zink und verdünnte Schwefelsäure) reduziert die unterphosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff (siehe phosphorige Säure).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen der freien unterphosphorigen Säure oder deren Salzen erhält man Phosphat und Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft entzündet:



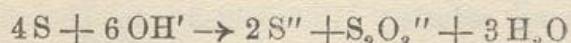
Selbst in ganz schwach saurer Lösung sind die Thiosulfate unbeständig. Die freie Säure zerfällt sehr leicht in schwefelige Säure und Schwefel:



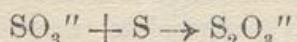
Auf dieser Reaktion beruht der wichtigste Nachweis der Thiosulfate. Die freie Thioschwefelsäure verhält sich wie eine schwache Säure, während andererseits ihre neutral reagierenden Alkalosalze auf eine starke Säure schließen lassen, ein Gegensatz, wie er uns auch bei dem schwach dissozierten Ammoniak und seinen neutral reagierenden Ammonsalzen entgegentritt. Das Verhalten der Thioschwefelsäure wird verständlich wenn man annimmt, daß sie zur Spaltung in Wasser und ihr unbeständiges Anhydrid (SO_2) neigt.¹⁾

Bildung der Thiosulfate.

1. Durch Kochen von Schwefel mit Laugen:



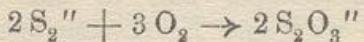
2. Durch Kochen von Sulfiten mit Schwefel:



3. Durch Einwirkung von Sulfiten auf Alkalipolysulfide in der Kälte:



4. Durch Oxydation von Polysulfiden mit Luftsauerstoff durch Kochen oder durch längeres Stehenlassen an der Luft:



¹⁾ Vgl. hiezu F. Foerster und A. Hornig, Zur Kenntnis der Polythionsäuren. Z. anorg. Ch. 125, 86 (1922).