



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

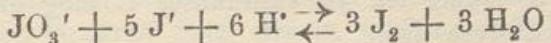
Leipzig [u.a.], 1948

Phosphorsäure

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

6. Reduktionsmittel:

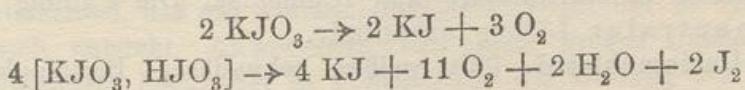
a) Jodion reduziert in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod nach



b) Schweflige Säure in unzureichender Menge reduziert ebenfalls unter Jodausscheidung; ein Überschuss reduziert weiter bis zum Jodid ohne vorübergehender Jodausscheidung.

Reaktionen auf trockenem Wege.

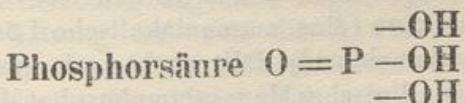
Auf der Kohle erhitzt, verpuffen die Jodate, aber weniger lebhaft als die Chlorate; durch Erhitzen werden alle zersetzt, teils mit, teils ohne Jodausscheidung. So zerfallen die neutralen Jodate der Alkalien glatt in Jodid und Sauerstoff, während die Bijodate hiebei Jod abscheiden:



Gruppe IV.

Silbernitrat erzeugt in neutraler Lösung gefärbte Niederschläge, löslich in Salpetersäure.

Bariumchlorid erzeugt ebenfalls in Salpetersäure lösliche Fällungen.



Die Orthophosphorsäure oder Phosphorsäure wird durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure erhalten. Durch Lösen von Phosphorpentoxyd in Wasser entsteht zunächst Metaphosphorsäure, die dann aber beim Kochen rasch unter Wasseraufnahme in die Orthophosphorsäure übergeht. Bei 150°C eingedampft, erhält man die Säure als sirupöse Flüssigkeit, die allmählich zu rhombischen Kristallen erstarrt vom Schmelzpunkt 38.6°C .

Von der konzentrierten Säure wird Zellulose in der Kälte unter Abbau gelöst. In der Hitze greift die konzentrierte Säure Glas und Porzellan stark an. Die Phosphorsäure ist eine mittelstarke Säure mit ausgesprochen stufenweiser Dissoziation. Die drei Dissoziationskonstanten der Säure sind: $K_1 = 10^{-1.96}$, $K_2 = 10^{-6.7}$, $K_3 = 10^{-12.44}$. Dementsprechend bildet die Phosphorsäure Mono-, Di- und Trimetallsalze mit den Anionen $\text{H}_2\text{PO}_4'$, HPO_4'' und PO_4''' . Den Dissoziationskonstanten entsprechend sind die Alkalosalze des Monophosphations

gegen Methylorange neutral. Die Alkalosalze des Diphosphations sind gegen Phenolphthalein neutral, während das Triphosphation nur in starker Lauge beständig ist. In verdünnter Lösung erfolgt praktisch quantitative Hydrolyse nach

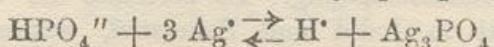


Reaktionen auf nassem Wege.

Man verweise eine Lösung von Dinatriumphosphat.

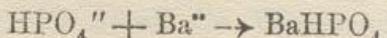
1. Schwefelsäure, verdünnte und konzentrierte, bewirkt keine sichtbare Reaktion. Die Phosphorsäure wird aus ihren Salzen freigesetzt.

2. Silbernitrat erzeugt eine gelbe Fällung von tertiärem Silberphosphat (Unterschied von Meta- und Pyrophosphorsäure):

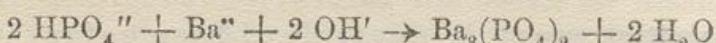


leicht löslich in Mineralsäure und Ammoniak. Die Fällung ist also nur in neutraler Lösung quantitativ.

3. Bariumchlorid fällt weißes, sekundäres Bariumphosphat:

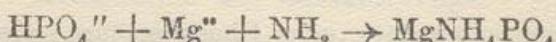


Bei Gegenwart von Ammoniak fällt das tertiäre Salz:



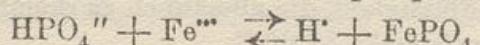
Das Bariumphosphat sowie das entsprechende Calcium- und Strontiumsalz sind leicht löslich in Mineralsäuren und auch in Essigsäure (Unterschied von den Kationen der dreiwertigen Metalle, der um so prägnanter wird, je edler das Kation ist).

4. Magnesiamixtur (eine ammoniakalische Lösung von Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid) fällt auch noch aus sehr verdünnten Lösungen weißes kristallinisches Magnesiumphosphat $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



praktisch unlöslich in verdünntem, ca. 2%igem Ammoniak, leicht löslich dagegen selbst in ganz schwachen Säuren.

5. Ferrichlorid erzeugt auch noch in essigsaurer Lösung eine gelblichweiße Fällung von tertiärem Ferriphosphat:



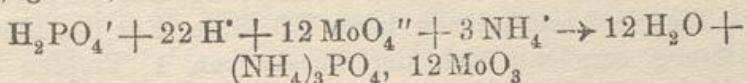
Die freiwerdenden Wasserstoffionen hemmen die vollständige Fällung. Zusatz von Mineralsäure löst den Niederschlag. Stumpft man aber die freie Säure durch vorsichtigen Zusatz von Natriumacetat bis auf $\text{pH} = 3 - 4$ ab, so wird die Fällung quantitativ.

Ein großer Überschuß an Ferrichlorid wirkt lösend durch seine Azidität; ein großer Überschuß an Alkaliacetat wirkt in der Kälte lösend durch Bildung von Ferriacetatkomplexen (siehe Seite 142). Man führt daher die Fällung bei Siedehitze mit möglichst geringem

Überschuß an Ferrichlorid aus und filtriert die heiße Lösung, so erhält man ein von Eisen und Phosphorsäure freies Filtrat.

6. Wismutnitrat fällt einen seidenglänzenden weißen, kristallinen Niederschlag von tertiärem Salz, der in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich ist.

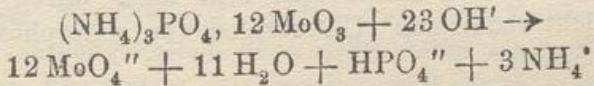
7. Ammonmolybdat in großem Überschuß fällt aus salpetersaurer Lösung, in der Kälte nach einem Stehen, rascher beim Erwärmen, gelbes, kristallinisches Ammoniumphosphormolybdat:



Der Niederschlag enthält je nach der Darstellung wechselnde Mengen von Kristallwasser und freie Salpetersäure, die beide bei 160°C vollständig entweichen.

Diese Reaktion ist derjenigen auf Arsensäure völlig analog mit dem Unterschied, daß das Ammoniumarsenmolybdat nur in der Siedehitze rasch entsteht. Anwesenheit von einem großen Überschuß an Ammoniumnitrat begünstigt in hohem Maße die Bildung des Niederschlages.

Der Niederschlag löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak bei einer Alkalität, die dem Umschlagspunkt des Phenolphthaleins entspricht:



Die Bildung der komplexen Molybdänphosphorsäure (Heteropolysäure), die dem Niederschlag zugrunde liegt, zeigt sich durch intensive Gelbfärbung der Lösung an. Für die Anwesenheit der Phosphorsäure ist dieselbe aber noch nicht charakteristisch, da analog gebaute Heteropolysäuren von gelber Farbe auch mit Arsensäure und Kiesel säure gebildet werden.

Wird das Ammonium in dem Niederschlag durch andere geeignete Kationen ersetzt, so läßt sich die Empfindlichkeit der Reaktion noch gewaltig steigern. Wesentlich empfindlicher wird die Reaktion z. B. mit Rubidium-, Cäsium- und vor allem mit Strychninsalzen.

Versetzt man eine hochverdünnte salpetersaure Phosphatlösung mit einem Überschuß von Ammonmolybdat und Strychninsulfat, so entsteht selbst in den verdünntesten Lösungen eine weiße Trübung, die sich als flockiger Niederschlag langsam absetzt. Die Reaktion eignet sich zum Nachweis der Phosphorsäure im Trinkwasser. Über die Ausführung der Reaktion als nephelometrische Methode vgl. Kleinmann, Biochem. Zeitschr. 147, 43 (1926).

8. Reduktionsmittel. Die Reduktion der Molybdatstufe zu dem äußerst farbkräftigen Molybdänblau, erfolgt bei der Phosphormolybdänsäure (und allgemein bei den komplexen Molybdänsäuren) viel leichter

als beim einfachen Molybdat. Bei passender Wahl des Reduktionsmittels und der Versuchsbedingungen wird nur die Molybdänphosphorsäure reduziert, nicht aber das einfache Molybdat, so daß die Blaufärbung als empfindlicher Nachweis für die Phosphorsäure dienen kann.¹⁾

Zur Ausführung der Reaktion verwendet man:

a) Ein Gemisch von 100 ccm 100%iger, reinster Ammonmolybdatlösung, die mit 300 ccm 50 volumenzentiger Schwefelsäure verdünnt wird.

b) Eine frisch bereitete Stannochloridlösung, erhalten durch Lösen von 0.1 g Zinn in 2 ccm reinster konz. Salzsäure. Zur Beschleunigung der Auflösung empfiehlt sich der Zusatz von 1 Tropfen 4%iger Kupfersulfatlösung. Nach der Auflösung verdünnt man mit Wasser auf 10 ccm und bewahrt die Lösung in einem geschlossenen Gefäß auf zur Vermeidung von Oxydation durch den Luftsauerstoff.

Zur Prüfung auf Phosphorsäure versetzt man mit 1—2 ccm Molybdatlösung und 2—3 Tropfen Stannochlorid, verdünnt noch mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen und beobachtet während 1—2 Minuten. Blaufärbung zeigt Phosphorsäure an. Der Blindversuch mit den Reagenzien darf nur eine schwach blaustiche Lösung ergeben. Wenn die Blindprobe deutliche Blaufärbung geben sollte, sind die Reagenzien zu erneuern. Vgl. auch die analoge Prüfung auf Kieselsäure.

Die Phosphorsäure selbst läßt sich auch durch naszierenden Wasserstoff nicht reduzieren (Unterschied von unterphosphoriger und phosphoriger Säure).

9. Bleiacetat fällt weißes tertiäres Bleiphosphat, fällt unlöslich in Essigsäure.

10. Merkuronitrat fällt weißes Merkurophosphat, unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren.

11. Zinksulfat fällt weißes, flockiges Zinkphosphat, leicht löslich in Essigsäure. Beim Kochen der Lösung scheidet sich der Niederschlag nicht wieder aus (Unterschied von Pyrophosphorsäure).

In ammoniakalischer, ammonchloridhaltiger Lösung entsteht beim Erwärmen grobkristallinisches Zinkammoniumphosphat $ZnNH_4PO_4$.

12. Metazinnsäure Trägt man in eine stark salpetersaure Lösung eines Phosphats, die möglichst frei von Chloriden sein soll, eine Suspension von Metazinnsäure ein, so adsorbiert diese beträchtliche Mengen der Phosphorsäure. Mit einem großen Überschuß an Metazinnsäure kann die Phosphorsäure quantitativ gefällt und auf diese Weise von den anwesenden Kationen getrennt werden.

Nach A. Reynoso²⁾ kann man das Fällungsmittel, die Meta-

¹⁾ R. P. Bell und Doisy, Journ. of biol. Chem. 44, 55 (1920). Für weitere Literatur siehe Mikrochemie 5, 140 (1929) und Hugo Freund, Wetzlar, Leitfaden der kolometrischen Methoden.

²⁾ J. prakt. Ch. 54, 261 (1851).

zinnsäure in der salpetersauren Phosphatlösung erzeugen, indem man einen Überschuß von metallischem Zinn darin auflöst. Zu dem Zweck dampft man die Lösung zweimal mit je 10 ccm konz. HNO_3 zur Trockene, um die Chloride in Nitrate zu verwandeln, nimmt den Rückstand mit ca. 10 ccm konz. HNO_3 auf und trägt nach und nach 1 g chemisch reines Zinn in die Lösung ein, das sich rasch unter Bildung von Metazinnsäure löst. Man kocht die Lösung noch etwas ein und spült dann den Niederschlag mit 100 ccm Wasser in einen engen Zylinder, in welchem man über Nacht absitzen läßt. Die überstehende Lösung, welche nun frei von Phosphorsäure ist, wird nun vorsichtig abgehebert.

Einfacher gestaltet sich die Entfernung von Phosphorsäure, wenn man nach dem Vorschlag von W. Mecklenburg¹⁾ die Lösung mit einer Suspension von fertig gebildeter Metazinnsäure behandelt.

Zu dem Zweck flügt man zu der Lösung, die auf 100 ccm ca. 15 ccm konz. HNO_3 enthalten soll, ca. 1—2 g Zinndioxydhydrat, erhitzt eine Viertelstunde zum lebhaften Sieden, läßt etwas absitzen und filtriert durch ein gewöhnliches Filter. Das Filtrat wird in derselben Weise mit einer neuen Probe von Zinnsäurehydrat behandelt, bis mit Ammonmolybdat keine Phosphorsäure mehr in der Lösung nachgewiesen werden kann.

Von dem Zinnsäuregel werden von den Kationen Eisen und Titan leicht zurückgehalten. Man prüft daher einen Teil des Zinnsäuregels mit Ferrocyan auf Ferriion, und einen anderen Teil mit Wasserstoffsuperoxyd auf Titanion.

Zur Darstellung des Zinnsäurehydrats verfährt man nach W. Mecklenburg wie folgt: In eine Lösung von 75 ccm konz. HNO_3 , die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, trägt man bei 0°C 15 g granuliertes Zinn unter lebhaftem Umschütteln portionenweise ein. Hierauf gießt man die erhaltene kolloidale Lösung in 1 l Wasser, wobei sich Zinndioxydhydrat quantitativ ausscheidet. Man läßt den Niederschlag absitzen, wäscht mehrmals durch Dekantieren und schließlich auf einem Filter bis fast zum Verschwinden der saueren Reaktion mit heißem Wasser. Den gallertigen Niederschlag läßt man nun abtropfen und bewahrt ihn in einer weithalsigen Flasche in feuchtem Zustand auf.

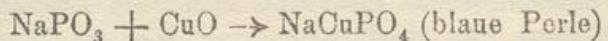
Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Tertiären Alkaliphosphate schmelzen ohne Zersetzung, die sekundären Salze unter Wasserabgabe und Bildung von Pyrophosphat, die primären Salze unter Bildung von glasigem Metaphosphat.

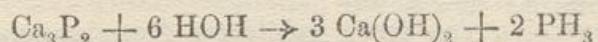
Das $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das sog. Phosphorsalz verhält sich we-

¹⁾ Z. anal. Ch. 52, 293 (1913).

gen der Zersetzung des Ammoniums beim Erhitzen wie ein primäres Alkaliphosphat und bildet dementsprechend Metaphosphat NaPO_3 . Beim Glühen einer kleinen Probe Phosphorsalz am Platindraht erhält man einen Tropfen Metaphosphatglas, die sog. Phosphorsalzperle, welche die Eigenschaft besitzt, manche Metalloxyde unter Bildung von gefärbten Orthophosphaten zu lösen, z. B.:



Wasserfreie Phosphate werden beim Erhitzen mit Magnesium zu Phosphiden reduziert. Beim Anhauchen bildet sich dann durch die Wirkung der Feuchtigkeit Phosphorwasserstoff, leicht erkenntlich an dem lauchartigen Geruch:



Phosphor P. At.-Gew. = 31.04.

Ordnungszahl 15; Wertigkeit 3 und 5; Umwandlungswärme P, weiß in P, rot = 3.7 Kal.

	P, weiß	P, rot	P, metallisch
Dichte	1.83	2.15—2.34	2.33
Atomvolumen	17.34	14.44—13.26	13.32
Schmelzpunkt	44.2	592 unter Druck	—

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nur in Form von Phosphaten, von denen das Calciumphosphat das wichtigste ist. Hexagonal kristallisierend kommt es als Apatit $\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$ und in unreinem Zustand als Phosphorit vor. Die Phosphate sind notwendige Pflanzennährstoffe. Man findet sie daher allgemein in der Ackererde. Das Calciumphosphat bildet in der Hauptsache den mineralischen Bestandteil der Zähne und Knochen.

Eigenschaften. Der Phosphor kommt in einer weißen und giftigen Form vor, die sehr reaktionsfähig ist und außerdem in weniger reaktionsfähigen Modifikationen von roter bis schwarzer Farbe, die nicht giftig sind. Die sämtlichen Modifikationen liefern beim Verdampfen identischen Dampf, der aus P_4 -Molekülen besteht. Bei der Kondensation des Dampfes entsteht primär der weiße giftige Phosphor, als eine bei Zimmertemperatur metastabile Form. Die Umwandlung in den roten Phosphor erfolgt unter dem Einfluß von Licht schon bei Zimmertemperatur, unter dem Einfluß von Katalysatoren, wie z. B. Jodphosphor, wird die Umwandlung wenig über 100°C merklich, rasch geht die Umwandlung unterhalb vom Siedepunkt des Phosphors, im Bereich von $250—260^\circ \text{C}$ oder bei höherer Temperatur unter Druck.