



Eine neue Methode zur schnellen Bestimmung  
von Phosphordampf und Phosphorwasserstoff  
in Gasen.

8487

Bei den bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von Phosphordampf und  $\text{PH}_3$  in Gasen oxydierte man erst den Phosphor, bzw. dessen gasförmige Wasserstoffverbindung mit Hilfe verschiedenster Oxydationsmittel zu Phosphorsäure und führte dann eine der bekannten gravimetrischen Bestimmungen derselben aus. Wie umständlich und ausserordentlich zeitraubend ein solches Verfahren ist, geht aus folgenden Beispiel hervor, in welchem als Absorptionsmittel für Phosphor Quecksilberchlorid dient (*Ann. d. Physik. Chem.* 12, 18.)

Durch eine Zehnkugelhöhle, welche mit einer 4 ligen  $\text{HgCl}_2$  - Lösung gefüllt ist, lässt man eine bestimmte Menge des phosphorhaltigen Gases hindurchtreten. Das Reaktionsgemisch, Lösung samt Niederschlag, wird mit Brom oxydiert, das überschüssige Brom verdampft, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt, der noch übrigbleibende Schwefelwasserstoff durch Kochen vertrieben, die Lösung eingedampft und dann nach Neubauer - Lorenz die Phosphorsäure bestimmt. Die sämtlichen Operationen nehmen einen Arbeitstag in Anspruch.

Bei Anwendung von Silbernitratlösung als Absorptionsmittel muss man ebenso umständlich verfahren, wie beim vorhergehenden Beispiel. Da sowohl in der Lösung, als auch im Niederschlag des Reaktionsgemisches, Phosphor enthalten ist, muss man auch hier erst das ganze Reaktionsgemisch mit  $\text{conc.}$  Salpetersäure oxydieren, aus der oxydierten Lösung das Silber mit Salzsäure fällen, bevor man die gebildete Phosphorsäure

gravimetrisch bestimmen kann.

Auch wenn man das zu untersuchende phosphorhaltige Gas durch ein starkes Oxydationsmittel, wie conc. Salpetersäure, Hypochloritlösung, oder Chlorwasser leitet, oder nach Art der Drehschmidtschen  $H_2S$  - Bestimmung das Gas verbrennt und so den Phosphor direkt zu Phosphorsäure oxydiert, so hat man immer noch die langwierige  $P_2O_5$  - Bestimmung auszuführen, ganz abgesehen davon, dass die vollständige Absorption des Phosphors, bezw. des  $P_2O_5$ , in diesen Fällen gar nicht so sicher ist, als bei Anwendung von Quecksilberchlorid, oder gar Silbernitratlösung.

Die absolut sichere Wirkung dieser beiden Agenzien war denn auch bestimmend für ihre Verwendung bei den folgenden Versuchen, welche das Ziel verfolgten die langwierigen gebräuchlichen Bestimmungsmethoden für  $PH_3$  und Phosphordampf in Gasen durch ein schnelleres Verfahren zu ersetzen. Der äussere Anlass dazu wurde gegeben durch die im Ammoniaklaboratorium durchgeführten Versuche zur Gewinnung von Phosphorsäure aus Phosphor und Wasserdampf, bei welchen zahlreiche Bestimmungen von  $PH_3$  und Phosphordampf in Wasserstoff notwendig waren.

### Die Einwirkung von Phosphor auf Mercurichloridlösung.

Es ist schon seit langem bekannt, dass durch die Einwirkung von Phosphor, oder Phosphin auf eine  $\text{HgCl}_2$ -Lösung ein gelblicher Niederschlag gebildet wird, dem Rose (Pogg. Ann. 40; 75) die Zusammensetzung  $\text{Hg}_3\text{P}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2$  gab. Auf Grund von Versuchen, auf die hier nicht näher eingegangen sei, sollte nun festgestellt werden, ob es möglich sei, von der Menge dieses Niederschlags auf die Menge des absorbierten Phosphors zu schliessen. Es wurde aber gefunden, dass man auf diese einfache Weise nicht zu einer brauchbaren Methode gelangen kann, da der Niederschlag äusserst leicht der Zersetzung unterliegt. Auch ist nicht etwa der absorbierte Phosphor nur im Niederschlag enthalten, wie vielfach in der Literatur ist, sondern er findet sich sowohl im Niederschlag, als auch in der Lösung in stets wechselndem Verhältnis. Aus den Versuchen konnte geschlossen werden, dass die Einwirkung von Phosphordampf auf eine verdünnte  $\text{HgCl}_2$ -Lösung sich nicht nach einer einfachen Gleichung vollzieht; es verlaufen mehrere Reaktionen nebeneinander, sodass man es nach erfolgter Absorption des Phosphors mit einem wechselnden Gemisch verschiedener Reaktionsprodukte zu tun hat.

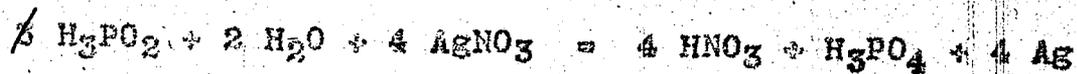
### Die Einwirkung von Phosphordampf auf Silbernitratlösung

Die Ansichten, welche bezüglich der Reaktion zwischen Phosphor und verdünnter Silbernitratlösung in der Literatur vertreten werden, sind verschieden. So findet man in "Freadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie" 1914; Seite 337 folgende Bemerkung darüber:

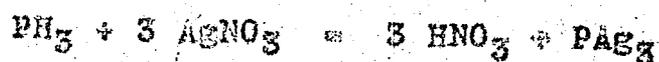
Zunächst reagiert der Phosphor mit dem Wasser unter Bildung von  $\text{PH}_3$  und unterphosphoriger Säure



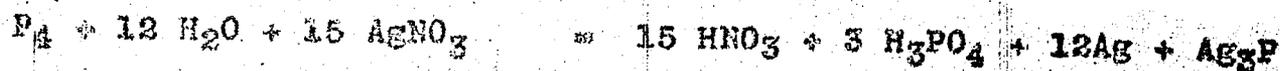
Phosphor und Wasser reagieren für sich nicht nach obiger Gleichung, wahrscheinlich aber bei Gegenwart von Silbernitrat.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  und  $\text{PH}_3$  wirken dann ihrerseits auf das Silbernitrat ein



und

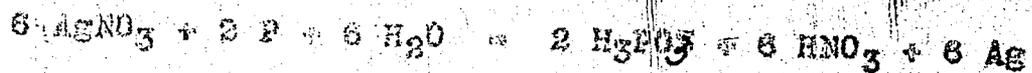
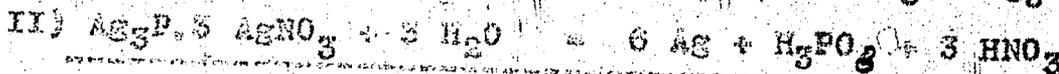
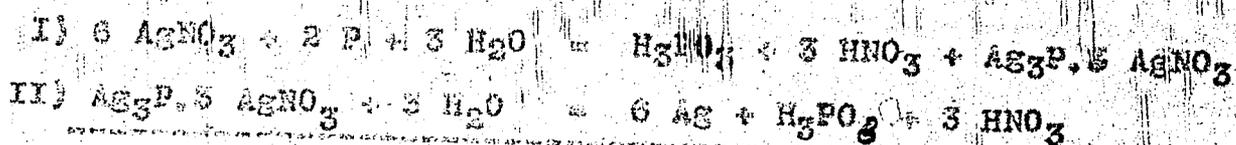


zusammengefasst würde man also erhalten :



Finden diese von Treadwell angegebenen Reaktionen in Wirklichkeit quantitativ statt, so müsste im Niederschlag zwischen Silber und Phosphorsäure (berechnet aus dem im Niederschlag enthaltenen Phosphor) das Gewichtsverhältnis  $1618 : 98 = 10,5$  bestehen und das Verhältnis von Silber des Niederschlags zum gesamten absorbierten Phosphor  $1618 : 124 = 13,0$  betragen.

In Gmelin Krauts Handbuch der anorg. Ch. I, 3 ; 7. Aufl. ist eine andere Interpretation der Einwirkung von Phosphor auf Silbernitrat zu finden.



Demnach dürfte der Niederschlag nur aus Silber bestehen und keinen Phosphor enthalten, das Verhältnis von gefälltem Silber zum gesamten absorbierten Phosphor müsste  $648 : 62 = 10,45$  sein.

Geht aber die Zersetzung nach Gleichung II so langsam vor sich, dass man sie unberücksichtigt lassen kann, dann müsste im Niederschlag Ag und P in Verhältnis  $648 : 31 = 20.9$  bzw. Ag und  $H_3PO_4$  in Verhältnis  $648 : 98 = 6.61$  zu finden sein. Ferner wäre das Verhältnis von gefälltem Ag zum gesamten absorbierten P  $648 : 62 = 10.4$

Es wurden nun durch eine grössere Anzahl von Versuchen die Verhältniszahlen festgestellt, wie sie sich in Wirklichkeit ergeben.

Durch eine Zehnkugelhöhre, in welcher sich eine abgemessene Menge einer  $10^{\frac{n}{n}}$   $AgNO_3$  - Lösung ( 75 oder  $150 \text{ cm}^3$  ) befand, wurde ein mit P - Dampf beladener Stickstoffstrom hindurchgeschickt. Der Niederschlag wurde durch Filtrieren und Auswaschen von der noch übrigen Lösung getrennt. Der schwarze Niederschlag konnte nicht zur Wägung gebracht werden, da er sich beim Trocknen, auch im Stickstoffstrom, zersetzte. Er wurde weiss. Durch Erwärmen mit conc. Salpetersäure wurde er in Lösung gebracht und mit Wasser in einem Messkölbchen auf  $50 \text{ cm}^3$  aufgefüllt. In  $25 \text{ cm}^3$  davon wurde mit Salzsäure das Silber gefällt, das Filtrat zur Trockne eingedampft, mit conc. Salpetersäure nochmals eingedampft und dann mit schwefelsäurehaltiger Salpetersäure aufgenommen und nach Neubauer - Lorenz darin die Phosphorsäure bestimmt. Im Filtrat von dem ursprünglichen schwarzen Niederschlag wurden auf diese Weise in zwei Hälften die Phosphorsäure und das Silber bestimmt.

Die Tabelle I gibt die Resultate dieser Versuche wieder und zeigt, dass nach den tatsächlich gefundenen Verhältniszahlen die Reaktionen, die Treadwell in seinem Lehrbuch angibt, ganz unwahrscheinlich sind.

Tabelle I

Mittelwerte

NR	Gewicht d. Niederschlags	gr. $H_3PO_4$ in Niederschlag	Verhältnis $gr. H_3PO_4$ in Niederschlag	gr. $H_3PO_4$ im Filterat	Gesamt $H_3PO_4$	Gesamt P	gefälltes Ag. Gesamt-P
1	0.146	0.0194	7.5	0.0248	0.0342	0.0114	12.8
2	0.149	0.0217	6.8	0.0143	0.0360	0.0120	12.4
3	0.148	0.0216	6.8				
4	0.200	0.0274	7.5	0.0292	0.0468	0.0156	12.9
5	0.175	0.0375	4.7	0.0068	0.0448	0.0148	11.9
6	0.460	0.0692	6.6				
7	0.312	0.0533	5.8	0.0148	0.0736	0.0245	12.85
8	0.252	0.0502	5.0	0.0120	0.0620	0.0200	12.2
9	0.199	0.0377	5.3	0.0160	0.0543	0.0181	11.0
10	0.470	0.0833	5.6	0.0567	0.1400	0.0466	10.1
11	0.199	0.055	3.6	0.0098	0.0643	0.0216	9.3
12	0.333	0.076	4.4	0.0140	0.0900	0.0300	11.1
13	0.407	0.111	3.7	0.027	0.158	0.046	8.9
14	0.145	0.0126	11.5	0.0086	0.0209	0.007	20.7
15	0.311	0.0536	5.8	0.0154	0.0669	0.0229	13.6
16	0.345	0.0631	5.0	0.0190	0.0821	0.0274	12.6
17	0.115	0.0321	3.6	0.0173	0.0491	0.0161	7.0
18	0.096	0.0280	3.4	0.0085	0.0365	0.0121	7.9
19	0.175	0.0368	4.8				

Dagegen wird die letzte Auffassung gestützt, wonach die Hauptreaktion nach der Gleichung:

$$3 \text{AgBr} + 2 \text{P} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{HNO}_2 + \text{Ag}_3\text{P} + 3 \text{AgNO}_3$$

verläuft und die zweite Reaktion sich nur mit geringer Geschwindigkeit entwickelt. Aber trotzdem ist der Einfluss dieser Reaktion auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte auch nach kürzerer Zeit schon deutlich bemerkbar, sodass sie bei quantitativen Arbeiten nicht unberücksichtigt bleiben darf.

So den gleichen Ergebnis gelangte man auch bei Verwendung des Phosphor durch eine wässrige Silber-sulfatlösung und eine alkoholische Silbernitratlösung zu absorbieren. In allen Fällen waren die erhaltenen Niederschläge nicht einheitlich, sondern Gemische verschiedener Reaktionsprodukte, aus denen stets wechselnder Zusammensetzung geschlossen wurde, dass nach erfolgter Absorption das System: Silber-salz, Phosphor, Wasser sich durchaus noch nicht im Gleichgewicht befand.

Demnach ergab sich als weitere Aufgabe die Auf-findung von Versuchsbedingungen, unter welchen die Einstellung der Komponenten zu einem Gleichgewicht sehr rasch vor-sich geht. Solche Bedingungen wurden auch gefunden.

Erhitzt man nämlich das durch Einwirkung von Phosphordampf auf Silbernitratlösung entstandene Reaktions-gemisch, so bemerkt man, dass der schwarze Niederschlag seine Farbe und Form ändert, indem er immer heller wird und sich zusammenballt. Dieser Vorgang wird durch den Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure noch mehr beschleunigt und man erhält nach einigen Minuten eine vollständig klare

Lösung mit einem zusammengeballten hellgrauen Niederschlag, welche durch Absaugen auf einem Filter außerordentlich leicht zu trennen sind. Nach dem Auswaschen mit Wasser enthält der Niederschlag keinen Phosphor mehr und besteht nur aus metallischen Silber, während in der Lösung der gesamte absorbierte Phosphor in Form von  $H_2PO_4$  zu finden ist.

Die Resultate der angestellten quantitativen Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

№	I Gewicht d. Nieder- schlags	II gr. Ag im Nieder- schlag	III $H_2PO_4$ im Filtrat	IV cem. ver- brauch- bar 10 $AgNO_3$	V Verhältnis $Ag:H_2PO_4$	VI Äquivalente Ag, die von 1 P gefällt werden.
1	0.3920	0.3279	0.0727	36.4	5.336	4.850
2	0.2682	0.2682	0.0463	24.8	5.565	5.059
3	0.3160	0.3153	0.0533	29.5	5.317	4.833
4	0.1518	0.1520	0.0281	14.2	5.324	5.294
5	0.5159	0.5146	0.0961	47.6	5.355	4.869
6	0.1687	0.1677	0.0317	15.6	5.220	4.809
7	0.1434	0.1412	0.0254	13.0	5.559	5.053

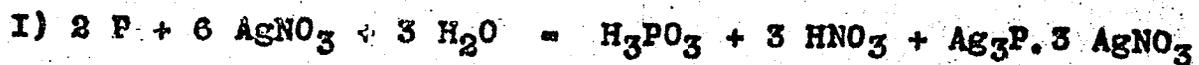
Spalte IV enthält die Anzahl  $cm^3 \frac{n}{10} AgNO_3$ -Lösung, die durch die Reaktion mit Phosphor ersetzt wurden; sie wurde gefunden aus der Differenz der Menge vorgelegter  $AgNO_3$ -Lösung (in der Zehnkugelhöhre) und des im Filtrat von metallischen Silber noch enthaltenen überschüssigen  $AgNO_3$ , welches durch Titration mit  $NH_4 CNS$ -Lösung bestimmt worden war.

Spalte V enthält das Verhältnis vom ausgefallten metallischen Silber zur Phosphorsäure, welches nun, wie man sieht, eine befriedigende Konstanz besitzt.

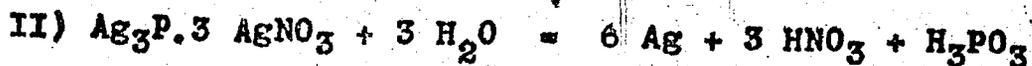
In Spalte VI sind die Äquivalente Silber angegeben, die auf 1 Grammatom P treffen und aus den zusammengehörigen Werten von Spalte II und III berechnet wurden. Die gefundenen Zahlen deuten mit Sicherheit auf 5,000. Das heißt also, dass durch Einwirkung von Phosphor auf verdünnte wässrige Silbernitratlösung und nachträgliches Erhitzen des schwefelsauer gemachten Reaktionsgemisches von 1 Grammatom Phosphor 5 Grammatome Silber als solches gefällt werden.

Der Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung  
von Phosphordampf auf verd. Silbernitratlösung.

Es ist nun nicht mehr schwer den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Phosphordampf auf verdünnte Silbernitratlösung zu formulieren. Durch die weiter oben schon beschriebenen Versuche wurde bereits festgestellt, dass die erste Reaktion :

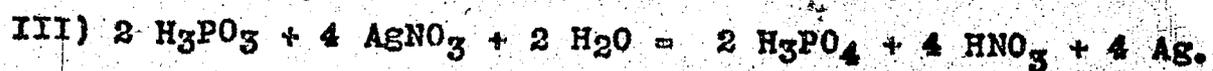


rasch verläuft, dass aber die weiter eintretende Zersetzung des Phosphids durch Wasser :



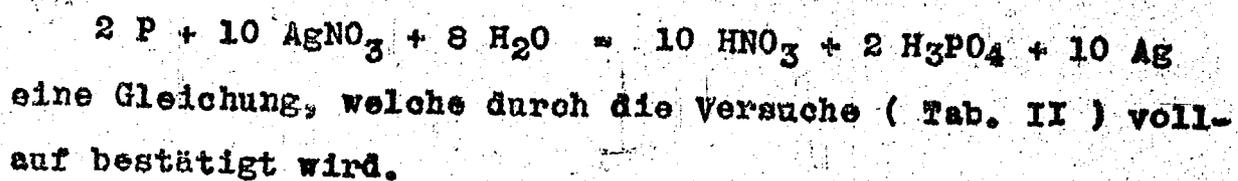
wohl sofort, aber in der Kälte mit geringer Geschwindigkeit einsetzt, sodass nach dem Durchleiten von phosphorhaltigem Gas durch kalte, verdünnte Silbernitratlösung das Reaktionsgemisch aus Produkten der Reaktionen I und II besteht. Wenn auch Reaktion II quantitativ verlaufen würde, so wäre damit noch kein endgültiger Zustand des Systems erreicht, da die

gebildete  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit noch unzersetztem  $\text{AgNO}_3$  reagiert :



Auch diese Reaktion geht in der Kälte langsam vor sich, wie man durch ein einfaches Zusammenmischen verdünnter Lösungen von Silbernitrat und phosphoriger Säure leicht zeigen kann. Beim Erwärmen dagegen vollzieht sich die Reaktion ziemlich rasch.

Fasst man die Reaktionen I, II und III zusammen, so erhält man :



Die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf verdünnte Silbernitratlösung und die dabei sich abspielenden Teilreaktionen wurden eingehend zuletzt von L. Moser und A. Bruckl ( Z.f. anorg. Ch. 121 ; 73 ) studiert, welche auf Grund ihrer Resultate eine Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs angaben. Diese Methode ist umständlich und langwierig ; sie wurde von mir, mangels einer besseren, auch bei den Versuchen mit Phosphordampf benützt und auf S. 1 dieses Berichtes beschrieben.

Wenn man nach dem Durchleiten eines Phosphorwasserstoff enthaltenden Gases durch eine verdünnte  $\text{AgNO}_3$  - Lösung den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag ohne weiteres abfiltriert, so wird man bei der quantitativen Untersuchung von Filtrat und Niederschlag niemals aus den Silber- und Phosphorgehalten eindeutige, konstante Verhältniszahlen errechnen können. Wie auch Moser und Bruckl und andere Forscher vorher schon gefunden hatten liegt hier kein einheitlicher

Körper vor, sondern ein wechselnd zusammengesetztes Gemenge verschiedener Stoffe, dessen Silbergehalt keinen Rückschluss auf die Menge absorbierten Phosphorwasserstoffs zulässt, da die eintretenden Reaktionen ebensowenig quantitativ verlaufen wie bei der Einwirkung von Phosphordampf auf Silbernitrat - lösung .

Es wurde deshalb auch hier versucht durch nach - trägliches Erwärmen unter Zusatz von Schwefelsäure den Reak - tionsverlauf so günstig zu beeinflussen, dass er als Grund - lage für eine quantitative Bestimmung des absorbierten Phos - phorwasserstoffs dienen konnte.

Nach der Absorption des Phosphins durch eine abge - messene Menge  $\frac{n}{10}$   $\text{AgNO}_3$  - Lösung wurde Flüssigkeit, samt Nie - derschlag mit verdünnter Schwefelsäure in ein Becherglas ge - spült und erwärmt. Der anfangs braune Niederschlag wurde noch vor Beginn des Siedens hellgrau und die darüber stehende Flüssigkeit klärte sich vollkommen. Durch ganz kurzes Kochen wurde diese Umwandlung vervollständigt ; sodann wurde durch einen Goochtiiegel, der samt Papierfilter tariert war, fil - triert, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat incl. Waschwasser in einem Messkolben mit Wasser auf  $250 \text{ cm}^3$  genau aufgefüllt. In der einen Hälfte des Filtrats wurde mit  $\frac{n}{10}$  Rhodanammiumlösung das überschüssige Silber - nitrat titriert ; der so erhaltene Wert, subtrahiert von der zur Absorption angewandten Menge Silbernitrat, ergibt die Menge Silbernitrat, welche durch  $\text{PH}_3$  zersetzt wurde ( Tabelle III Spalte IV ) . In der anderen Hälfte wurde nach dem Ausfällen des Silbers mit Salzsäure und nach dem Verjagen der Salzsäure durch Salpetersäure die Phosphorsäure nach Neubauer - Lorenz bestimmt. ( Tabelle III Spalte III )

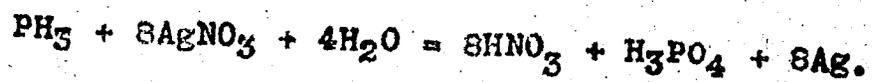
Der Niederschlag, der sich als reines Silber erwies, wurde nach dem Trocknen und Wiegen in conc. Salpetersäure gelöst; in dieser Lösung wurde in üblicher Weise das Silber bestimmt. (Tabelle III Spalte II).

T a b e l l e III

	I Gew. des Niederschlags. nach d. Kochen	II Gr. Ag im Nie- derschlag.	III Gr. $H_3PO_4$ im Nieder- schlag <i>Filtrat</i>	IV ccm verbraucht. in $AgNO_3$ -Lösung $\frac{10}{10}$	V Äquival. Ag, die von 1 $PH_3$ gefällt werden
1.)	0,3260	0,3250	0,0373	30,2	7,940
2.)	0,3340	0,3342	0,0368	31,0	8,2601
3.)	0,2266	0,2263	0,0256	21,0	8,044
4.)	0,2315	0,2317	0,0260	21,5	8,100
5.)	0,4863	0,4860	0,0556	45,1	7,946
6.)	0,6752	0,6738	0,0788	62,8	7,772
7.)	0,3245	0,3239	0,0370	30,0	7,957
8.)	0,6637	0,6621	0,0745	61,5	8,078
9.)	0,8083	0,8079	0,0898	75,0	8,178
10.)	1,2654	1,2634	0,1408	117,0	8,156

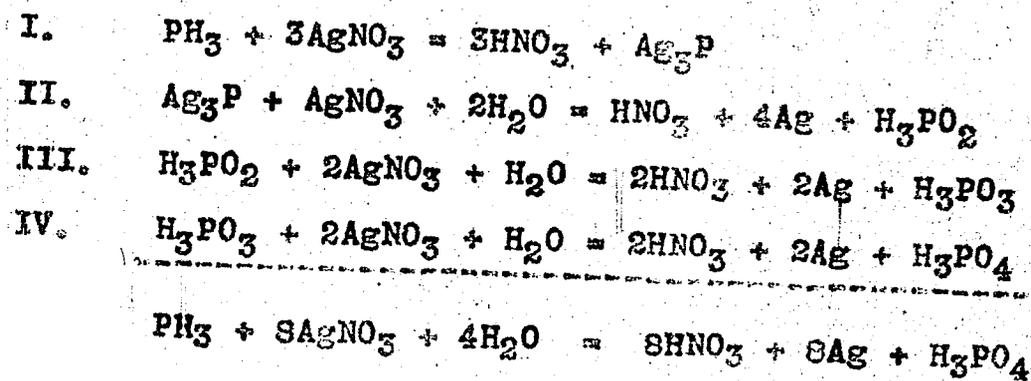
Aus den Werten in Spalte II und III wurden wiederum die Äquivalente Ag berechnet, die von 1 PH<sub>3</sub> gefällt werden. Die erhaltenen Zahlen sind in Spalte V zusammengestellt.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen also die Tatsache, daß 1 Mol PH<sub>3</sub> 8 Grammäquivalente Ag ausfällt, aber nur dann, wenn nach der Absorption des PH<sub>3</sub> durch Silbernitratlösung in dem erhaltenen Reaktionsgemisch die sich abspielenden Reaktionen durch Erwärmen unter Zusatz von Schwefelsäure beschleunigt zu Ende geführt werden. Da ferner im Filtrat vom metallischen Silber, abgesehen vom überschüssigen AgNO<sub>3</sub> und der zugesetzten Schwefelsäure nur Phosphorsäure und Salpetersäure zu finden waren, muß der Endzustand des Systems durch folgende Reaktionsgleichung bestimmt sein:



Diese Formulierung ist identisch mit der Bruttogleichung, welche schon von Rose (Rose, ausführl. Handbuch der analyt. Chemie, 5. Aufl. 1851, I. 496) und später von Bruckl und Moser aufgestellt wurde.

Die beiden letzteren gaben auch den ganzen Reaktionsmechanismus folgendermaßen an:



Die wechselnden Verhältnisse zwischen den Mengen ausgefallten Silbers und angewandten Phosphins, die man beim Arbeiten in der Kälte erhält, sind darauf zurückzuführen, daß Reaktion IV bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam verläuft, so daß das erhaltene Reaktionsgemisch aus Produkten der Reaktionen I, II und III besteht. Beim Erwärmen dagegen verläuft die Reaktion IV rasch, wie auch die Reaktion II durch Zusatz von Schwefelsäure in der Wärme sehr beschleunigt wird, sodaß durch beide Maßnahmen der endgültige Zustand des Systems, die quantitative Bildung von  $H_3PO_4$ , ziemlich schnell erreicht wird. Da aber Bruckl und Moser diesen Endzustand nicht vollständig realisieren konnten, mußten sie die Oxydation des absorbierten Phosphorwasserstoffs mit Hilfe von conc. Salpetersäure zu Ende führen und komplizierten dadurch ganz wesentlich die von ihnen angegebene Methode zur Bestimmung von  $PH_3$ .

Methode zur schnellen Bestimmung von Phosphordampf  
oder Phosphorwasserstoff in Gasmischen.

Auf Grund der Ergebnisse meiner Versuche lassen sich nun Phosphordampf und Phosphorwasserstoff auf eine sehr einfache Weise schnell bestimmen.

Man läßt das zu untersuchende Gas durch eine Zehnkugelmöhre, in welcher sich eine abgemessene Menge (z. B. 50 ccn) einer  $\frac{n}{10}$   $AgNO_3$ -Lösung befindet, mit mäßiger Geschwindigkeit (ca. 20 l pro Stunde) hindurchtreten. Dann spült man das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure (ca.  $\frac{n}{2}$   $H_2SO_4$ ) in ein Becherglas und erhitzt zum Sieden; darauf filtriert man vom Silber ab,

wäscht mit heißem Wasser aus, vereinigt Filtrat und Waschwasser und bestimmt dann das noch vorhandene Silbernitrat durch Titration mit  $\frac{n}{10}$   $\text{NH}_4 \text{ CNS}$  - Lösung. Die Differenz aus angewandter und zurücktitrierter  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gibt die Menge Silbernitrat an, welche durch den Phosphor, bzw. Phosphorwasserstoff zer-  
setzt wurde.

Aus den angeführten Teilreaktionen ist zu entnehmen, daß jede derselben Silbernitrat verbraucht; es ist auf diese Tatsache zu achten und dafür zu sorgen, daß beim Verkochen ein genügender Überschuß an Silbernitrat vorhanden ist. Sollte schon bei der Absorption zuviel Silbernitrat verbraucht worden sein, so muß vor dem Verkochen noch Silbernitratlösung zugegeben werden.

Hat man Phosphordampf absorbiert, so entspricht:

1 ccm  $\frac{n}{10}$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung 0,0006208 g P oder 0,0019612 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ;

bei Phosphorwasserstoff entspricht:

1 ccm  $\frac{n}{10}$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung 0,00042575 g  $\text{PH}_3$  oder 0,00122575 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Die Ausführung einer solchen Analyse beansprucht ungefähr 10 Minuten, da der Silberniederschlag außerordentlich leicht durch einen Goochtiegel zu filtrieren und auszuwaschen ist.

Vergleichsanalyse.

gr.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  argentometr.

gr.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gravimetr.

0.0361  
0.0477  
0.0493  
0.0605  
0.0813  
0.1346

0.0363  
0.0479  
0.0493  
0.0609  
0.0820  
0.1341

**Bestimmung von Phosphordampf und  $\text{PH}_3$  nebeneinander.**  
 .....

Wenn bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphordampf und Phosphorwasserstoff sich diese beiden Stoffe in ihren Reaktionen mit Silbernitratlösung nicht gegenseitig stören, was zu erwarten ist, dann ist es nach den im Vorhergehenden mitgeteilten Ergebnissen meiner Untersuchungen möglich Phosphordampf und  $\text{PH}_3$  nebeneinander quantitativ zu bestimmen.

Ist in dem zu untersuchenden Gasmisch nur Phosphordampf anwesend, so wird man bei der Berechnung der Äquivalente gefällten Silbers die Zahl 5 erhalten, je mehr Phosphorwasserstoff aber dem Phosphordampf zugemischt ist, desto mehr wird sich der berechnete Wert der Zahl 8 nähern. Nach dem Verkochen des durch die Absorption erhaltenen Reaktionsgemisches hätte man also ausser der Anzahl  $\text{cm}^3$  verbrauchter  $\frac{n}{10}$   $\text{AgNO}_3$  - Lösung auch noch die Phosphorsäure im Filtrat gravimetrisch zu bestimmen ( Wert III ). Aus der ersten Bestimmung erhält man die Menge gefällten Silbers ( Wert II ).

Die zu suchende Zahl für die Äquivalente gefällten Silbers erhält man nach der Formel :

$$A = \text{Äquivalent - Zahl} = \frac{(\text{Wert II}) \cdot 98,06}{(\text{Wert III}) \cdot 107,88} = 5,0 \text{ bis } 8,0$$

Der Teil der gefundenen Gesamtmenge  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , der aus anwesendem  $\text{PH}_3$  entstanden ist, beträgt dann

$$\frac{(A - 5) \cdot 100}{3}$$

Der übrige Teil der Phosphorsäure ist aus Phosphordampf entstanden.

Hat man  $A = 8.00$  gefunden, dann berechnet sich aus dieser Formel der Wert 100%, d.h. also 100% der gefundenen  $H_3PO_4$  sind aus  $PH_3$  entstanden; in dem untersuchten Gasgemisch war kein Phosphordampf enthalten.

Hat man  $A = 5.00$ , dann erhält man den Wert Null, d.h.  $PH_3$  war nicht vorhanden, sämtliche Phosphorsäure stammte aus Phosphordampf.

Für  $A = 6.00$  berechnet sich

$$\frac{(6 - 5) \cdot 100}{3} = 33.33\%$$

d.h. 33.33% der gefundenen Phosphorsäure wurden aus Phosphorwasserstoff und 66.67% aus Phosphordampf gebildet, woraus die Gewichtsmengen  $PH_3$  und Phosphor pro Volumeneinheit des zu untersuchenden Gases berechnet werden kann.

Versuche, welche die Durchführbarkeit dieser Methode bestätigen sollten, konnten mangels Zeit nicht mehr ausgeführt werden.

### Z u s a m m e n f a s s u n g .

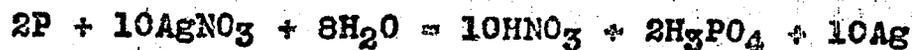
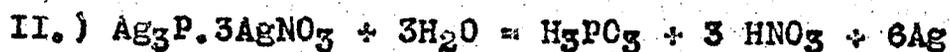
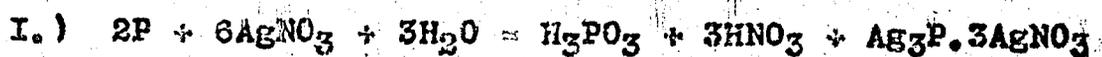
Es wurde die Einwirkung von Phosphordampf auf Silbernitratlösung untersucht und folgendes gefunden:

1. Unmittelbar nach der Absorption des Phosphors durch Silbernitratlösung stellt das System weder einen Gleichgewichts-, noch einen Endzustand dar. Das erhaltene Reaktionsgemisch hat eine wechselnde Zusammensetzung und besteht aus  
Produkten

mehrerer , mit verschiedener Geschwindigkeit nebeneinander verlaufender Reaktionen.

2. Es wurden einfache Versuchsbedingungen gefunden, unter welchen die einzelnen Reaktionen nach kurzer Zeit quantitativ verlaufen.

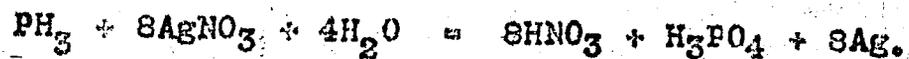
3. Der Reaktionsmechanismus wurde aufgeklärt:



4. Es wurde eine einfache Methode angegeben, welche es gestattet Phosphordampf in Gasmischen schnell zu bestimmen.

Es wurde die Einwirkung von  $\text{PH}_3$  auf Silbernitratlösung untersucht. Dabei wurden

1.) einfache Versuchsbedingungen gefunden, unter welchen die schon bekannten Einzelreaktionen quantitativ zu einem endgültigen Zustand verlaufen, der bestimmt wird durch die Gleichung



2.) Es wurde eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung von  $\text{PH}_3$  angegeben.

Zuletzt wurde eine Methode angedeutet zur Bestimmung von  $\text{PH}_3$  und Phosphor nebeneinander.

*Oppau, den 14. April 1930.*