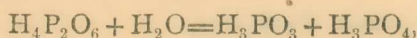


ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Περί τοῦ ἐκ παραλλήλου προσδιορισμοῦ τῶν ὀξέων φωσφορῶδους, ὑποφωσφορῶδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ, ὑπὸ **Κωνσταντίνου Ι. Ἀσκητοπούλου** *. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. **Ἀλ. Βουργάζου**.

Ἡ ἀνέυρεσις ταχείας καὶ ἀσφαλοῦς μεθόδου πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ συχνάκις κατὰ τὰς χημικὰς δράσεις τοῦ φωσφόρου ἢ τῶν ενώσεων αὐτοῦ προκύπτοντος μίγματος τῶν διαφόρων ὀξέων τοῦ στοιχείου τούτου ἀπασχόλησεν ἀπὸ μακροῦ τοὺς διαφόρους ἐρευνητὰς. Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἐν τῇ πράξει ἐντοπίζεται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν ὀξέων *φωσφορῶδους*, H_3PO_3 , *ὑποφωσφορῶδους*, H_3PO_2 , καὶ *ὑποφωσφορικοῦ*, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, καθ' ὅσον τὰ λοιπὰ γνωστὰ ὀξέα τοῦ φωσφόρου, τὸ πυροφωσφορικόν, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, καὶ τὸ μεταφωσφορικόν, HPO_3 , συνδεόμενα γενετικῶς μετὰ τοῦ (ῥηθι—)φωσφορικοῦ ὀξέος, H_3PO_4 , καὶ ἔχοντα κοινὸν μετ' αὐτοῦ ἀνυδρίτην, τὸ πεντοξείδιον τοῦ φωσφόρου, P_2O_5 , μεταπίπτουν εἰς αὐτὸ κατὰ τὴν παραμονὴν τῶν ὕδατικῶν αὐτῶν διαλυμάτων ἢ, ταχύτερον, κατὰ τὴν ζέσιν αὐτῶν τῇ προσθήκῃ ἰσχυροῦ τινος ὀξέος οὕτως, ὥστε τελικῶς ἀναζητεῖται κατὰ τὰς κλασσικὰς μεθόδους ἡ ποσότης τοῦ ἐκ τῆς ὑδρολύσεως αὐτῶν σχηματιζομένου φωσφορικοῦ ὀξέος.

Καὶ προκειμένου μὲν περὶ τῶν ὀξέων φωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορῶδους, ενώσεων σαφῶς ἐκπεφρασμένων ἀναγώγικων ἰδιοτήτων, ἐμελετήθησαν καὶ προεβλήθησαν πολλοὶ μέθοδοι, βασιζόμεναι εἰς τὴν ὑπὸ καταλλήλους πειραματικὰς συνθήκας ὀξειδῶσιν αὐτῶν, εἰδικώτερον διὰ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, τοῦ διχρωμικοῦ καλίου, τῶν ἄλογόνων (ἰωδίου καὶ βρωμίου) καὶ τοῦ διχλωριούχου ὕδραργύρου. Διὰ τῶν μεθόδων αὐτῶν ἐπιτυγχάνεται ἐν πολλοῖς ὁ προσδιορισμὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν, ἀμιγροῦς ἢ ἐν μίγματι μετ' ἄλλήλων.

Μεγαλυτέρας κατὰ πολὺ δυσχερείας παρουσιάζει ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον δυσκόλως καὶ μόνον ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τῆς ζέσεως ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, μὴ προσβαλλόμενον ὑπὸ διαλύματος ἰωδίου. Αἱ προταθεῖσαι μέθοδοι προσδιορισμοῦ βασίζονται, προκειμένου μὲν περὶ καθαρῶν ἀμιγρῶν διαλυμάτων, εἰς τὴν ὑδρόλυσιν αὐτοῦ διὰ μακρᾶς ζέσεως μετ' ἰσχυρῶν ὀξέων καὶ ὀξειδώσεως εἰτα τοῦ προκύπτοντος φωσφορῶδους ὀξέος, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



προκειμένου δὲ περὶ μιγμάτων, εἰς τὴν ὑπὸ ὥρισμένης συνθήκας ἐνεργοῦ ὀξύτητος καταβύθισιν αὐτοῦ ὑπὸ μορφὴν τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ἄργυρου καὶ ἐπανογκομέτρησιν τῆς περισσεΐας τοῦ πρὸς ἀντίδρασιν προστιθεμένου διαλύματος νιτρικοῦ ἄργυρου. Ἡ τελευταία αὕτη μέθοδος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ μόνον μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ τυχὸν ἐνεχομένου ὑποφωσφορῶδους ὀξέος, καθ' ὅσον τοῦτο ἀνάγει τὸν ἀποβαλλόμενον ὑποφωσφορικὸν ἄργυρον.

* *Konstantin Askitopoulos*, Über die quantitative Bestimmung der phosphorigen, unterphosphorigen, unterphosphor- und Phosphorsäure nebeneinander.

ΣΗΜ. Εὑρεῖα περίληψις τῆς ἀνακοινώσεως ταύτης ἐδημοσιεύθη εἰς τὰ «Χημικὰ Χρονικά», τεύχος 7, 1945.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται ὅτι διὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν μίγματος ἐκ τῶν ὀξέων φωσφορώδους, ὑποφωσφορώδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ, δεόν νὰ ἀναζητηθῇ κατὰ πρῶτον μέθοδος ἀκριβοῦς προσδιορισμοῦ τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, ἥτις κατόπιν νὰ συνδυασθῇ μετὰ τῆς μᾶλλον προσφόρου καὶ κατὰ τὸ δυνατόν προσαρμολομένης εἰς τὰς δημιουργουμένας πειραματικὰς συνθήκας μεθόδου προσδιορισμοῦ τῶν δύο ἐτέρων ἀναγόντων ὀξέων, τέλος δὲ κατὰ τὰ γνωστὰ νὰ εὗρεθῇ σταθμικῶς καὶ ἡ περιεκτικότης τοῦ μίγματος εἰς φωσφορικὸν ὀξύ. Εἰς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην προετάρησαν δύο μέθοδοι, ἡ μὲν ὑπὸ τῶν Rosenheim καὶ Pinsker, ἡ δὲ ὑπὸ τῶν Wolf καὶ Jung.

Κατὰ τὴν μέθοδον Rosenheim καὶ Pinsker¹ ὀξειδοῦται τὸ ὑποφωσφορικὸν ὀξύ ἐν ὀξίνῳ διαλύματι καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ζέσεως διὰ διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, τροποποιουμένης πῶς τῆς ὑπὸ τοῦ πρώτου ἐρευνητοῦ τῆς ἐνώσεως ταύτης Salzer² ὑποδειχθείσης μεθόδου, καθ' ὅσον κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ὀγκομετρήσεως παράγεται καστανόχρουν τι σῶμα ἀγνώστου συστάσεως, ἐπηρεαζομένων οὕτως αἰσθητῶς τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς μετρήσεως. Πρὸς ἀποφυγὴν τοῦ σφάλματος τούτου προστίθεται μεθ' ἑκάστην ἐν περισσεΐᾳ προσθήκην ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ ἕξ ἐτέρας προχοΐδος διάλυμα ὀξαλικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον διαλύει τὸ καστανόχρουν σῶμα, κατ' αὐτὸν δὲ τὸν τρόπον, δι' ἀλληλοδιαδόχων προσθηκῶν ἐκ τῶν διαλυμάτων τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ ὀξαλικοῦ ὀξέος, ἐπιτυγχάνεται, κατὰ τοὺς ἄνω ἐρευνητάς, ὁ προσδιορισμὸς οὗτος μετὰ σχετικῆς ἀκριβείας, ἰδίᾳ ἐφ' ὅσον πρόκειται περὶ καθαροῦ διαλύματος ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος.

Οὕτως, ἐν γενικαῖς γραμμαῖς, α) δι' ὀξειδώσεως διὰ διαλύματος ἰωδίου ἐν θερμῷ τῶν ἐνεχομένων ὀξέων φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους, β) δι' ὀξειδώσεως δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τῆς ζέσεως καὶ ἐν ὀξίνῳ διὰ θεικοῦ ὀξέος διαλύματι τῶν τριῶν ὀξειδωσίμων ὀξέων τοῦ φωσφόρου, γ) δι' ὀγκομετρήσεως διὰ διαλύματος ὀξικοῦ οὐρανίου τῶν ὀξέων ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ, καὶ δ) διὰ σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ συνολικοῦ ποσοῦ τῶν ὀξέων τοῦ φωσφόρου μετὰ τὴν πλήρη ὀξειδῶσιν αὐτῶν πρὸς φωσφορικὸν ὀξύ ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ πυροφωσφορικοῦ μαγνησίου, ἐπιτυγχάνεται δι' ὑπολογισμοῦ ἢ ἀνεύρεσις τῆς περιεκτικότητος τῶν μιγμάτων εἰς ἐν ἕκαστον τῶν τεσσάρων ὀξέων.

Λαμβανομένης ὅμως ὑπ' ὅψιν τῆς ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τῆς ζέσεως ἀναποφεύκτου αὐτοδιασπάσεως τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, ἡ ἑκτασις τῆς ὁποίας δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἐξευρεθῇ διὰ λευκοῦ πειράματος, ὡς ἐξαρτωμένη ἐκ πλείστων παραγόντων, δι' ὃ καὶ ὑπὸ πλείστων ἐρευνητῶν ἀπορρίπτονται αἱ μέθοδοι ἀναλύσεως δι' ὀγκομετρήσεως μετὰ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἐν βρασμῷ³, πρὸς δὲ καὶ τῆς ἰδιαζούσης φύσεως τῆς ὀγκομετρήσεως ταύτης, δύναται νὰ λεχθῇ ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη κατὰ προσέγγισιν μόνον παρέχει ἀποτελέσματα.

Ἡ μέθοδος κατὰ Wolf καὶ Jung⁴ βασίζεται εἰς τὸν διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου ἐν

¹ Zeitschr. f. Anorg. Chemie 64 (1909), 327.

² Ann. d. Chemie 232 (1886), 115.

³ I. M. Kolthoff, Die Massanalyse, 2 ἔκδ., I 224. II 295.

⁴ Zeitschr. f. Anorg. Chemie 201 (1931), 347.

ώρισμένῳ πεδίῳ ἐνεργοῦ ὀξύτητος ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, ἐπιτελούμενον διὰ καταβυθίσεως τοῦ ὀξέος ὑπὸ περισσείας διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου, διηθήσεως ἀπὸ τοῦ ἀποβαλλομένου ὑποφωσφορικοῦ ἀργύρου, ἐκπλύσεως τοῦ ἰζηύματος καὶ μετρήσεως εἰς τὸ διήθημα τῆς περισσείας τοῦ χρησιμοποιοθέντος ἀντιδραστηρίου διὰ διαλύματος θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου κατὰ Volhard.

Εἰς ἐτέραν ἐργασίαν τῶν αὐτῶν ἐρευνητῶν¹ ὁφείλεται ἡ διαπίστωσις τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδίου ἐπὶ τῶν ὀξέων τοῦ φωσφόρου, καθ' ἣν τὸ μὲν φωσφορῶδες ὀξύ ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ἰωδίου ποσοτικῶς ἐν ἀσθενῶς δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου ἀλκαλικῶ διαλύματι, οὐδόλως δὲ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας τὸ ὑποφωσφορῶδες, τὸ ὁποῖον ὀξειδοῦται ἐν ὀξίνῳ μόνον διαλύματι· τὸ ὑποφωσφορικὸν ὀξύ τοῦναντίον ἐν οὐδεμιᾷ περιπτώσει προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ ἰωδίου.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην, πρὸς ἐκτέλεσιν τῆς ἀναλύσεως μίγματος τῶν τεσσάρων ὀξέων, α) ὀγκομετρεῖται διὰ διαλύματος ἰωδίου τὸ φωσφορῶδες ὀξύ ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῶ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου διαλύματι, β) ὀξειδοῦται ἐν ὀξίνῳ διαλύματι δι' ἰωδίου τὸ ὑποφωσφορῶδες ὀξύ πρὸς φωσφορῶδες, καθίσταται εἴτα τὸ διάλυμα δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου ἀσθενῶς ἀλκαλικὸν καὶ ὀγκομετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ διὰ τὰς ἀντιδράσεις ταύτας καταναλισκομένου διαλύματος ἰωδίου, γ) προστίθεται διάλυμα νιτρικοῦ βαρίου πρὸς κατακρήμνισιν ὅλων τῶν ὀξέων, πλὴν τοῦ ὑποφωσφορῶδους, διηθεῖται τὸ ὑγρὸν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὀξέος τούτου καὶ ἀποφυγὴν τῆς ὑπ' αὐτοῦ ἀναγωγῆς τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ἀργύρου, ἐκπλύνεται τὸ ἴζημα καὶ διαλύεται εἰς φωσφορικὸν ἢ μυρμηκικὸν ὀξύ, τέλος δὲ εἰς τὸ προκῦπτον ὑγρὸν προσδιορίζεται διὰ διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου τὸ ὑποφωσφορικὸν ὀξύ ὡς ἀνωτέρω ἐξετέθη καὶ δ) ὀξειδοῦται τὸ σύνολον τῶν ὀξέων διὰ κατεργασίας μετὰ βασιλικοῦ ὕδατος μέχρι ξηροῦ πρὸς φωσφορικὸν ὀξύ, τοῦτο δὲ προσδιορίζεται σταθμικῶς κατὰ τὰ γνωστά.

Ἡ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν πορισμάτων τῶν ἐργασιῶν τῶν Wolf καὶ Jung διατυπωθεῖσα ἰωδιομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ εἰδικώτερον τῶν ὀξέων φωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορῶδους ἠλέγχθη πολλαχῶς βραδύτερον, ἀπεδείχθη δὲ ἀκριβεστάτη καὶ ὡς ἡ μᾶλλον ἐνδεδειγμένη διὰ τὰς ἀναλύσεις τῶν δύο ἐν λόγῳ ὀξέων, τόσον ἀμιγῶν, ὅσον καὶ ἐν μίγματι μετ' ἀλλήλων. Ἡ ἔμμεσος πάντως ὀγκομέτρησις τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, συνδεομένη ἐπὶ παρουσίας ὑποφωσφορῶδους ὀξέος μετὰ δύο καθιζήσεων, διηθήσεων, ἐκπλύσεων ἰζημάτων κλπ. παρουσιάζει σοβαρὰ μειονεκτήματα ἀπὸ ἀπόψεως τῆς τεχνικῆς τῆς ἐκτελέσεως καὶ ἀκριβείας εἰς σημεῖον, ὥστε νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς μὴ παρέχουσα χρησιμοποίησιμα ἀποτελέσματα².

Λαμβανομένης ὑπ' ὅψιν τῆς κεφαλαιώδους σημασίας, τὴν ὁποίαν παρουσιάζει εἰς τὴν χημεῖαν τοῦ φωσφόρου ἡ ὑπαρξὶς ἀκριβοῦς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῶν ὀξέων φωσφορῶδους, ὑποφωσφορῶδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ ἐν μίγματι μετ' ἀλλήλων, ἐμελετήθη ἐν τῇ παρούσῃ ἐργασίᾳ ἡ ἐπίδρασις ἐλευθέρου βρωμίου καὶ ἡ ταχύτης τῆς ὑπ' αὐτοῦ ὀξειδώσεως τῶν ὀξέων ἐν ὀξίνῳ καὶ ἀλκα-

¹ Wolf u. Jung, Zeitschr. f. Anorg. Chemie 201 (1931), 337.

² Grundmann und Hellmich, J. Prakt. Chemie 143 (1935), 100.

λικῶ πεδίῳ, μὲ ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τὴν ἐφαρμογὴν τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν μετρήσεων εἰς τὴν ἐπίλυσιν τοῦ προβλήματος τούτου.

Ἐπίδρασις τοῦ βρωμίου ἐπὶ τῶν ὀξέων τοῦ φωσφορῶν.

Ἡ ὀξειδωτικὴ δρᾶσις τοῦ βρωμιούχου ὕδατος ἐπὶ τῶν ὀξέων φωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορῶδους περιεγράφη ἤδη τὸ 1874 ὑπὸ τοῦ Thomsen¹, ἐχρησιμοποιεῖτο δὲ ἀνέκαθεν διὰ τὸν σταθμικὸν προσδιορισμὸν τῶν ὀξέων ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος. Βραδύτερον προετάθη ὑπὸ τοῦ Wingler² ἀπλῇ καὶ εὐχρηστος ὀγκομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ φωσφορῶδους ὀξέος, βασιζομένη εἰς τὴν ἐπίδρασιν κεκορεσμένου βρωμιούχου ὕδατος, ἀπομακρύνσεως τῆς περισσεΐας τοῦ βρωμίου δι' ἀναρροφήσεως ἐν κενῷ καὶ ὀγκομετρήσεως διὰ καυστικοῦ νατρίου, χρησιμικοποιουμένων ὡς δεικτῶν κατ' ἀρχάς μὲν ἡλιανθίνης, εἶτα δὲ φαινολοφθαλεΐνης. Τὸ διπλάσιον τῆς καταναλώσεως ἀλκαλίου ἀπὸ τῆς μεταβολῆς τοῦ χρώματος τῆς ἡλιανθίνης μέχρι τῆς χρώσεως τῆς φαινολοφθαλεΐνης ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ ἐκ τῆς ὀξειδώσεως προκύπτον φωσφορικὸν ὀξύ, ἡ δὲ ποσότης αὕτη ἀφαιρουμένη ἐκ τῆς ὀλικῆς καταναλώσεως ἀλκαλίου παρέχει τὴν ποσότητα τοῦ παραχθέντος ὑδροβρωμίου καὶ συνεπῶς τὴν ἰσοδύναμον ποσότητα τοῦ ἀρχικῶς περιεχομένου φωσφορῶδους ὀξέος. Προκειμένου εἰδικώτερον περὶ τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, παρετηρήθη ὑπὸ τῶν Blaser καὶ Halperer³ ὅτι περίσσεια βρωμιούχου ὕδατος ὀξειδοῖ τὸ ὀξύ τοῦτο ποσοτικῶς μόνον ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου διαλύματι, οὐδόλως δὲ ἐν ἰσχυρῶς ὀξίνῳ ἢ ἰσχυρῶς ἀλκαλικῷ διαλύματι, ἐπομένως ἡ ὀξειδῶσις αὕτη ἐξαρτᾶται μεγάλως ἐκ τῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος.

Ἡ χρησιμοποίησις διαλυμάτων ἐλευθέρου βρωμίου εἰς τὴν ὀγκομετρικὴν ἀνάλυσιν κατὰ τρόπον, ὥστε ἐκ τοῦ ὄγκου τοῦ καταναλισκομένου διαλύματος νὰ ὑπολογίζεται τὸ ἰσοδύναμον ποσὸν τοῦ ὑπ' αὐτοῦ ὀξειδουμένου ἢ καθ' οἷονδήποτε τρόπον μετ' αὐτοῦ ἀντιδρῶντος σώματος, εἰσῆχθη τὸ πρῶτον εἰς τὴν πράξιν ὑπὸ τῶν Manchot καὶ Oberhauser⁴. Βάσιν τῆς «βρωμιομετρίας κατὰ Manchot» ἀποτελεῖ ἡ ὀγκομέτρησις τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ὑπὸ διαλύματος ἀρσενικῶδους ὀξέος ἐν ὀξίνῳ ἢ ἀλκαλικῷ διαλύματι, ἀπεδείχθη δὲ ὅτι εἰς τὰς περιοχὰς ἐνεργοῦ ὀξύτητος ἀπὸ τοῦ ἀλκαλικοῦ μέχρι τοῦ ἀσθενῶς ὀξίνου ἡ δρᾶσις τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ὑπερτερεῖ κατὰ πολὺ εἰς τὰς ὀξειδιομετρικὰς μεθόδους ἀναλύσεως τῆς δρᾶσεως τοῦ βρωμικοῦ ἁλτος. Ὡς διαλύματα περιέχοντα ἐλεύθερον βρώμιον χρησιμοποιοῦνται α) ὕδατικά διαλύματα βρωμίου, τὰ ὅποια ὅμως λόγῳ τῆς ἀσταθείας αὐτῶν δὲν δύνανται νὰ εἶναι πυκνότερα τοῦ $n/30$, β) τὰ σταθερώτερα διαλύματα βρωμίου ἐντὸς ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 20 - 22 % ἢ ἐντὸς διαλύματος $n/1$ βρωμιούχου καλίου καὶ γ) διαλύματα βρωμίου ἐντὸς ἀνύδρου ὀξικοῦ ὀξέος, διὰ τῶν ὁποίων

¹ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 7 (1874), 996.

² Zeitschr. Anal. Chemie 62 (1923), 335.

³ Zeitschr. f. Anorg. Chemie 215 (1933), 33.

⁴ Zeitschr. f. Anorg. Chemie 130 (1923), 161.

προσδιορίζεται ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου εἰς τὰς ἀκορέστους ὀργανικὰς ἐνώσεις. Ἡ σταθερότης τῶν διαλυμάτων αὐτῶν, ἐκφραζομένη ὡς τάσις ἀτμῶν βρωμίου τῶν διαλυμάτων, ἀνέρχεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν 12° εἰς¹:

n/10 Br ἐντὸς ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 22 %	3.0 mm.
n/10 Br ἐντὸς n/1 βρωμιούχου καλίου	1.7 mm.
n/10 Br ἐντὸς 2n βρωμιούχου καλίου	1.3 mm.
n/10 Br ἐντὸς ἀνύδρου ὀξικοῦ ὀξέος	0.26 mm.
n/10 Br ἐντὸς ὀξικοῦ ὀξέος 50 %	1.6 mm.

Εὐρυτέρας ἐφαρμογῆς τυγχάνουν τὰ διαλύματα βρωμίου ἐντὸς n/1 διαλύματος βρωμιούχου καλίου (n/10 Br-KBr), τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν τόσον ἐν ἀλκαλικῷ, ὅσον καὶ ἐν ὀξίνῳ διαλύματι. Ὡς δείκτης χρησιμοποιεῖται διάλυμα ἰνδικοκαρμίνης 0.2 - 0.3 %, προστιθεμένων συνήθως περὶ τὸ τέλος τῆς ὀγκομετρήσεως 2 - 3 σταγόνων ἐξ αὐτοῦ, ποσότης ἡ ὁποία καταναλίσκει πρὸς ἀποχρωματισμὸν τῆς ἐνεχομένης χρωστικῆς 1 σταγόνα ὡς ἔγγιστα διαλύματος βρωμίου, τ. ἔ. κατὰ μέσον ὅρον 0.05 κυβ. ἐκ. n/10 διαλύματος. Ἡ ποσότης αὕτη λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν κατὰ τὰς ὀγκομετρήσεις.

Πρὸς ἀποφυγὴν ἐνδεχομένων σφαλμάτων ἐκ τῆς πτητικότητος τοῦ βρωμίου ἐν τῇ πράξει ἀφίεται νά ρεῦσῃ τὸ διάλυμα τοῦ βρωμίου εἰς περίσσειαν ἐντὸς τοῦ ὀγκομετρούμενου ὑγροῦ εὐρισκομένου κατὰ κανόνα ἐντὸς φιάλης μετ' ἐσμυρισμένου πώματος, ἡ περίσσεια τοῦ βρωμίου ἐξουδετεροῦται διὰ προσθήκης ὠρισμένου ὄγκου διαλύματος ἀρσενικώδους ὀξέος, τέλος δὲ ὀγκομετρεῖται ἡ ἐπὶ πλέον προστεθεῖσα ποσότης τοῦ ἀρσενικώδους ὀξέος διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος βρωμίου μέχρις ἀποχρωματισμοῦ τοῦ χρησιμοποιουμένου δείκτου. Συνιστᾶται ἐπίσης, ὅπως ἐντὸς βραχέων χρονικῶν διαστημάτων προσδιορίζεται ἡ δύναμις τοῦ διαλύματος τοῦ βρωμίου διὰ συγκρίσεως αὐτοῦ πρὸς n/10 διάλυμα ἀρσενικώδους ὀξέος, παρασκευαζόμενον διὰ διαλύσεως κατὰ τὰ γνωστὰ τῆς ἀκριβῶς ἐξυγισμένης ποσότητος ἀνακαθαρισθέντος δι' ἐξαχνώσεως ἐν ρεύματι διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τριοξειδίου τοῦ ἀρσενικοῦ. Τὸ διάλυμα τοῦτο διατηρεῖται ἐπὶ μακρὸν ἀναλλοίωτον.

Μεταξὺ τῶν διαφορῶν πεδίων ἐφαρμογῆς τῆς βρωμιομετρικῆς ταύτης μεθόδου, ὑπεδείχθη ὑπὸ τῶν Manchot καὶ Steinhäuser² καὶ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ φωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος.

Συμφώνως πρὸς τὰ πορίσματα τῆς ἐργασίας ταύτης, διὰ προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα φωσφορῶδους ὀξέος ἢ ἄλατος αὐτοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου ἢ ὀξικοῦ νατρίου, δύναται τὸ ὀξὺ τοῦτο νὰ προσδιορισθῇ δι' ἀπ' εὐθείας ὀγκομετρήσεως διὰ διαλύματος βρωμίου ἐν βρωμιούχῳ καλίῳ, ἐνῷ ἡ παρουσία ὀξέων, ὡς ὑδροχλωρικοῦ ἢ θεικοῦ, δρᾷ ἀνασταλτικῶς ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως ταύτης.

Προκειμένον περὶ τοῦ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος ἢ ἄλατος αὐτοῦ ἀνευρέθη ὅτι ἡ προσθήκη ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου δὲν ὑποβοηθεῖ τὴν ἀντίδρασιν τῆς διὰ τοῦ

¹ Manchot und Oberhauser, Zeitschr. f. Anorg. Chemie 139 (1924), 40.

² Zeitschr. f. Anorg. Chemie 138 (1924), 304.

ἐλευθέρου βρωμίου ὀξειδώσεως, σχετικὴν τινα δὲ ἐπιτάχυνσιν ἐπιφέρει ἡ προσθήκη ὀξικοῦ νατρίου. Οὕτω πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος μίγνυται τὸ διάλυμα μετὰ ὀξικοῦ νατρίου καὶ περισσεύας διαλύματος βρωμίου ἐν βρωμιούχῳ καλίῳ, θερμαίνεται ἐκ κεκλεισμένη φιάλῃ μετ' ἐσμυρισμένου πώματος ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν μέχρι 60° τὸ πολὺ, ἐξουδετεροῦται εἴτα ἡ περίσσεια τοῦ βρωμίου δι' ἄρσενικώδους ὀξέος, ἡ δὲ ἐπὶ πλεον ποσότης αὐτοῦ ὀγκομετρεῖται τελικῶς διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος βρωμίου.

Ἡ αὕτη μέθοδος, δι' ὀξειδώσεως παρουσίᾳ ὀξικοῦ νατρίου μετὰ προσθήκην περισσεύας διαλύματος βρωμίου ἐν βρωμιούχῳ καλίῳ καὶ θερμάνσεως ἐπὶ $1\frac{1}{2}$ ὥραν εἰς 60° , ἐφαρμόζεται ἐπίσης εἰς τὴν ἀνάλυσιν μίγματος φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους ὀξέος, ἀνευρισκομένης οὕτω τῆς καταναλώσεως τοῦ ἀντιδραστηρίου ὑπὸ τοῦ ἀθροίσματος τῶν δύο ὀξέων, ἐνῶ ἀφ' ἑτέρου προσδιορίζεται σταθμικῶς μετὰ τὴν πλήρη ὀξείδωσιν ἡ ποσότης τοῦ προκύπτοντος φωσφορικοῦ ὀξέος. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν δύο ὡς ἄνω προσδιορισμῶν ἀνεύρισκεται διὰ μαθηματικοῦ ὑπολογισμοῦ ἡ ποσότης ἑκάστου τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

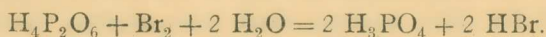
Ἐν τοῖς ἐπομένοις, εἰς τὴν μελέτην τῆς ὀξειδώσεως τῶν ὀξέων τοῦ φωσφόρου ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου, ἐφηρμόσθη ἀποκλειστικῶς ἡ ἀνωτέρω ἐν γενικαῖς γραμμαῖς περιγραφεῖσα βρωμιομετρικὴ μέθοδος κατὰ Manchot, χρησιμοποιοῦμένης διαλύματος $n/10$ Br ἐν KBr, ἐν συνδυασμῷ μετὰ $n/10$ διαλύματος ἄρσενικώδους ὀξέος. Διὰ τὰς ὀγκομετρήσεις ἐν ἀλκαλικῷ πεδίῳ τὸ διάλυμα τοῦ ἄρσενικώδους ὀξέος περιεῖχε 20 περίπου γρμ. NaHCO_3 κατὰ λίτρον, ἐνῶ πάλιν διὰ τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ ἀντιδραστηρίου τούτου ἐν ὀξίνῳ πεδίῳ προσετίθετο κατὰ τὴν παρασκευὴν αὐτοῦ ὑδροχλωρικὸν ὀξύ μέχρις οὗ τὸ διάλυμα νὰ ἀντιστοιχῇ πρὸς $n/5$ ὀξύ. Ὡς δείκτης ἐχρησιμοποιήθη ὑδατικὸν διάλυμα ἰνδικοκαρμίνης 0.2 % εἰς ποσότητα 3 σταγόνων, προστιθεμένων κατὰ τὸ τέλος τῆς ὀγκομετρήσεως.

Κατὰ τὴν γραφικὴν παράστασιν τῶν ταχυτήτων τῆς ὀξειδώσεως εἰς τὰς καμπύλας τῶν σχημάτων 1 - 3, ἀνήχθησαν τὰ ἀνευρεθέντα ἀποτελέσματα δι' ὑπόλογισμοῦ εἰς ποσότητα ἕξ ἑκάστης οὐσίας ὀξειδουμένην θεωρητικῶς ὑπὸ 20.0 κυβ. ἐκ. $n/10$ διαλύματος βρωμίου, ἵνα καταστῇ εὐχερὴς ἡ συγκριτικὴ παρακολούθησις τῆς ἀντιδράσεως ταύτης συναρτῇ τοῦ χρόνου καὶ εἰς τὰ τρία ταυτοχρόνως ὀξέα.

1. Ὑποφωσφορικὸν ὀξύ, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Ὡς ἀρχικὴ ὕλη ἐχρησιμοποιήθη γενικῶς τὸ δυσδιάλυτον ἐν ψυχρῷ ὀξινον μετὰ νατρίου ἄλας τοῦ ὀξέος τούτου, τοῦ τύπου $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, παρασκευασθὲν δι' ὀξειδώσεως ἐν θερμῷ ἀχρόου φωσφόρου ἐντὸς λουτροῦ ἐκ νιτρικοῦ χαλκοῦ καὶ περισσεύας πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος. Τὸ ληφθὲν παρασκεύασμα ἀνεκρυσταλλώθη ἐπανελημμένως ἐκ θερμοῦ ὕδατος, ἡ δὲ καθαρότης αὐτοῦ ἠλέγχθη διὰ σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἐκ τῆς ὀξειδώσεως αὐτοῦ προκύπτοντος φωσφορικοῦ ὀξέος.

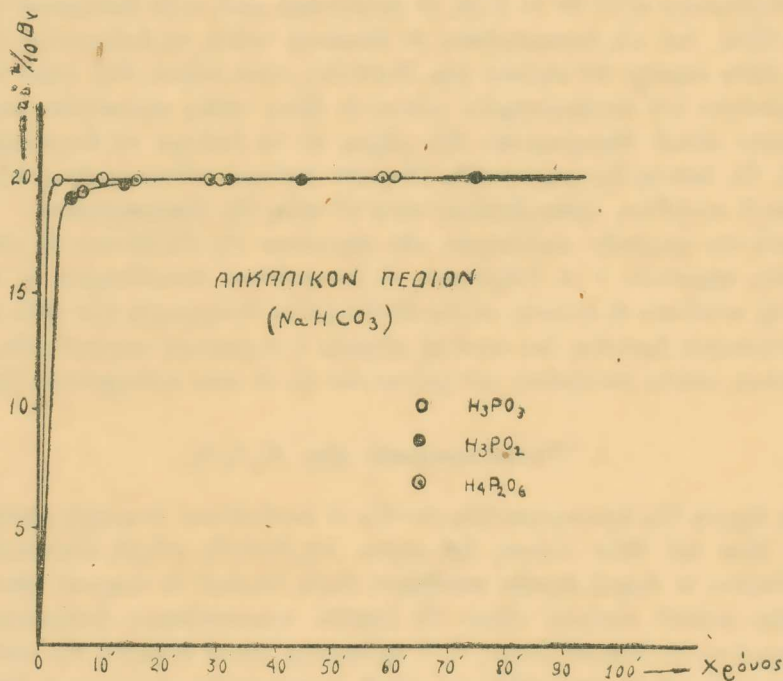
Ἦδη ἐκ τῶν πρώτων πειραμάτων καταδείχθη ὅτι μετὰ πάροδον ἡμισείας ὥρας ἀπὸ τῆς προσθήκης τῆς περισσεύας τοῦ διαλύματος $n/10$ Br - KBr ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου διαλύματι ὑποφωσφορικοῦ νατρίου ἐπέρχεται ποσοτικὴ ὀξειδωσις τοῦ ὀξέρος τούτου πρὸς φωσφορικόν, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης προκύπτει ὅτι ἕκαστον κυβ. ἑκατοστὸν διαλύματος $n/10$ βρωμίου ὀξειδοῖ 0.0157 γραμ. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ἢ 0.0081 γραμ. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Ταχύτης ὀξειδώσεως.—α) Παρουσία NaHCO_3 . 1.0047 γραμ. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ διελύθησαν εἰς 100 κυβ. ἐκ. ὕδατος, ἐκ τοῦ διαλύματος δὲ ἐλήφθησαν 4 δείγματα ἀνὰ 20 κυβ. ἐκ. εἰς κωνικὰς φιάλας μετ' ἐσμυρισμένου πάματος. Εἰς ἕκαστον τῶν δειγμάτων (0.2009 γραμ.) προσετέθησαν 50 κυβ. ἐκ. $\text{Mol}/5$ διαλύματος NaHCO_3 καὶ 25 κυβ. ἐκ. $n/10$ Br - KBr, μετὰ ἀφεςιν δὲ ἐν κλειστῇ φιάλῃ καὶ ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ θαλάμου ἐπὶ 5', 15', 30' καὶ 60' ἐξουδετερώθη ἡ περίσσεια τοῦ βρωμίου διὰ 20 κυβ. ἐκ. $n/10$ ἀρσενικώδους ὀξέος. Τελικῶς ἡ ἐπὶ πλέον ποσότης τοῦ ἀρσενικώδους νατρίου ὠγκομετρήθη διὰ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος $n/10$ Br - KBr.

Δεῖγμα 1.	5'	κυβ. ἐκ. $n/10$ Br	12.56	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.1972
2.	15'	»	12.73	»	0.1999
3.	30'	»	12.78	»	0.2006
4.	60'	»	12.78	»	0.2006

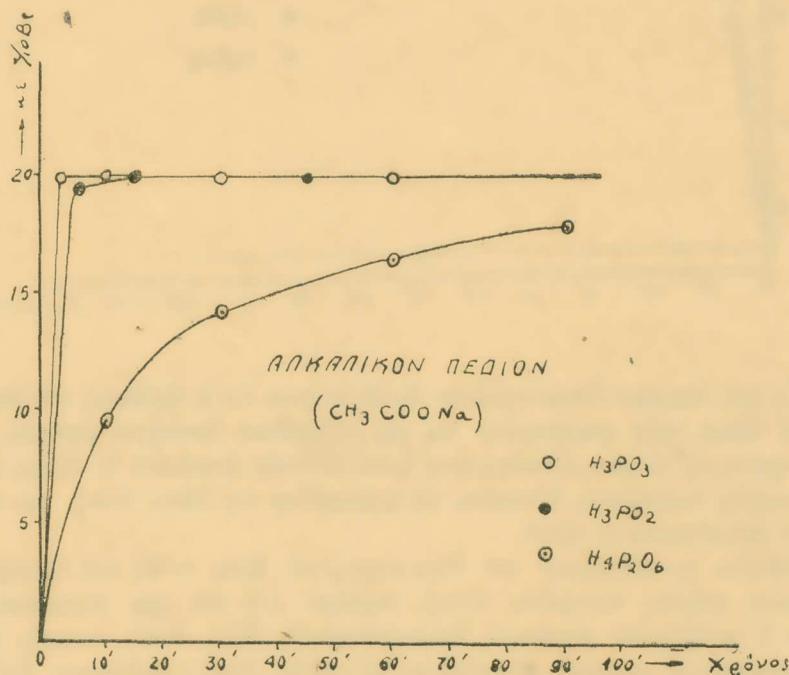


Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων προκύπτει ὅτι ἐντὸς $1\frac{1}{2}$ ὥρας ἡ ὀξειδωσις τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος πρὸς φωσφορικὸν εἶναι πλήρης (σχ. 1).

β) Παρουσία ὀξικοῦ νατρίου. 0.9910 γρμ. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ διελύθησαν εἰς 100 κυβ. ἐκ. ὕδατος, ἐκ τοῦ διαλύματος δὲ ἐλήφθησαν 4 δείγματα ἀνὰ 20 κυβ. ἐκ. Εἰς ἕκαστον τῶν δειγμάτων (0.1982 γρμ.) προσετέθησαν 20 κυβ. ἐκ. διαλύματος ὀξικοῦ νατρίου 10 %, 30 κυβ. ἐκ. ὕδατος καὶ 25 κυβ. ἐκ. $n/10$ Br - KBr. Μετὰ ἄφαισιν ἐν κλειστῇ φιάλῃ ἐπὶ 10', 30', 60' 90' ἐξουδετερώθη ἡ περίσσεια τοῦ βρωμίου διὰ 20 κυβ. ἐκ. $n/10$ As_2O_3 , τούτου δὲ ἡ ἐπὶ πλέον προστεθεῖσα ποσότης ὠγκομετρήθη διὰ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος $n/10$ Br - KBr.

Δεῖγμα 1.	10' κυβ. ἐκ. $n/10$ Br - KBr	6.05	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.0950
2.	30' » » »	9.07	»	0.1424
3.	60' » » »	10.36	»	0.1627
4.	90' » » »	11.28	»	0.1771

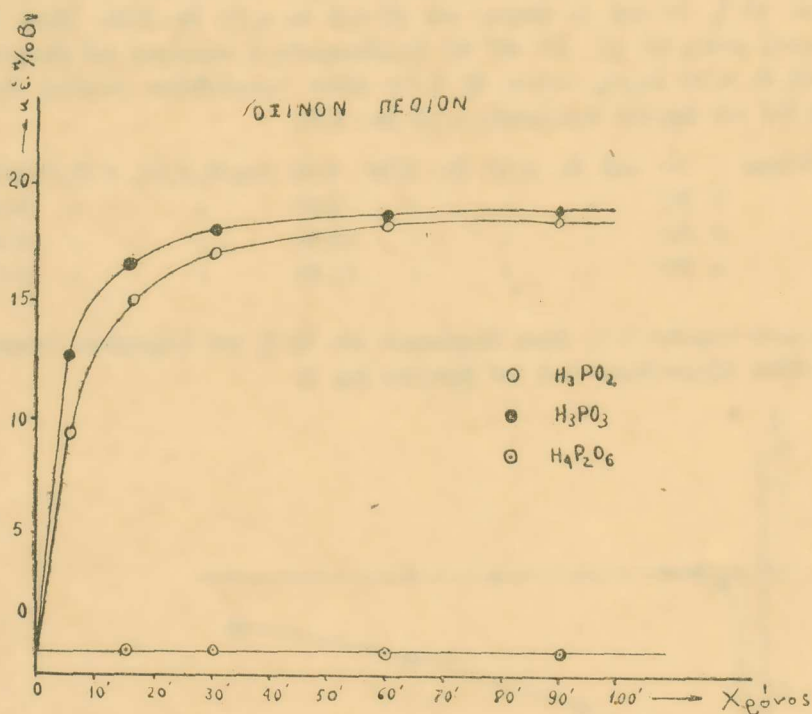
Ἦτοι μετὰ πάροδον $1\frac{1}{2}$ ὥρας ὀλιγώτερον τῶν 90 % τοῦ ἐνεχομένου ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος ὠξειδώθησαν ὑπὸ τοῦ βρωμίου (σχ. 2).



γ) Ἐν ὀξίνῳ πεδίῳ. 1.0104 γρμ. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ διελύθησαν εἰς 100 κυβ.ἐκ. ὕδατος, ἐκ τοῦ διαλύματος δὲ ἐλήφθησαν 4 δείγματα ἀνὰ 20 κυβ. ἐκ. Εἰς ἕκαστον ἐξ αὐτῶν προσετέθησαν 40 κυβ. ἐκ. ὕδατος, 10 κυβ. ἐκ. H_2SO_4 15 % καὶ 20 κ. ἐ. $n/10$ Br - KBr. Μετὰ ἄφαισιν ἐπὶ 15', 30', 60' 90' ἐξουδετερώθη ἡ περίσσεια τοῦ

βρωμίου διὰ 20 κυβ. εκ. ὀξίνου διαλύματος $n/10 \text{ As}_2\text{O}_3$, τούτου δὲ ἡ ἐπὶ πλέον προστεθεῖσα ποσότης ὠγκομετρήθη διὰ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος $n/10 \text{ Br} - \text{KBr}$.

Εἰς οὐδέν τῶν δειγμάτων παρατηρήθη καὶ ἡ ἐλαχίστη κατανάλωσις βρωμίου (σχ. 3).



Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ὀξειδωσις τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος πρὸς φωσφορικὸν διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἐλευθέρου βρωμίου ἐπιτελεῖται ταχέως καὶ πλήρως εἰδικῶς μόνον ἐντὸς ἀσθενῶς ἀλκαλικοῦ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου διαλύματος, δυναμένη νὰ χρησιμεύσῃ ὡς βάσις ἀπλῆς καὶ ταχείας μεθόδου προσδιορισμοῦ αὐτοῦ.

Μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος.—Ἐκ τοῦ ἐξεταζομένου διαλύματος φέρεται ὠρισμένος ὄγκος, περιέχων 0.2-0.3 γραμ. ὑποφωσφορικοῦ νατρίου ἢ ἰσοδύναμον ποσότητα ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, ἐντὸς κωνικῆς φιάλης μετ' ἐσμυρισμένου πώματος, προστίθενται 50 κυβ.εκ. $Mol/15$ διαλύματος NaHCO_3 καὶ διάλυμα $n/10 \text{ Br} - \text{KBr}$ εἰς περίσσειαν τοῦλάχιστον 10 κυβ. εκ. ἐπὶ πλέον τῆς ἀπαιτουμένης ποσότητος καὶ πωματίζεται καλῶς ἡ φιάλη. Μετὰ ἄφεσιν ἐπὶ $1/2$ τοῦλάχιστον ὥραν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου προστίθενται 20 κυβ. εκ. διαλύματος $n/10 \text{ As}_2\text{O}_3$, ἡ δὲ περίσσεια αὐτοῦ ὠγκομετρεῖται διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος $n/10 \text{ Br} - \text{KBr}$, προστιθεμένου, ἰδίᾳ κατὰ τὸ τέλος τῆς ὠγκομετρήσεως, κατὰ

μικρά ποσά μέχρις αποχρωματισμοῦ τοῦ ὡς δείκτου χρησιμοποιουμένου διαλύματος ἰνδικοκαρμίνης.

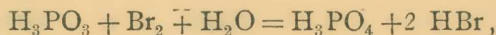
				Εὐρέθησαν		
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	κυβ. ἐκ. n/10 Br - KBr		$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	Διαφορὰ
0.1888	0.0974	12.10		0.1900	0.0980	(+ 0.6 mg)
0.2098	0.1082	13.45		0.2112	0.1089	(+ 0.7 mg)
0.1714	0.0884	11.02		0.1730	0.0892	(+ 0.8 mg)
0.2143	0.1105	13.71		0.2152	0.1110	(+ 0.5 mg)
0.2211	0.1140	14.05		0.2205	0.1138	(- 0.2 mg)
0.2513	0.1296	16.10		0.2528	0.1304	(+ 0.8 mg)

Ἡ μέθοδος ἐπομένως αὕτη παρέχει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, πλεονεκτοῦσα τῶν ἡδὴ ἐν χρήσει ὡς πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς ἐκτελέσεως.

2. Φωσφορῶδες ὀξύ, H_3PO_3 .

Ὡς πρώτη ὕλη ἐχρησιμοποιήθη καθαρὸν κρυσταλλικὸν φωσφορῶδες ὀξύ, ἡ δὲ περιεκτικότης τῶν ἐξ αὐτοῦ παρασκευασθέντων διαλυμάτων ἡλέγχθη ἰωδιομετρικῶς καὶ σταθμικῶς.

Ταχύτης ὀξειδώσεως.—Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου ἢ ὀξικοῦ νατρίου πεδίῳ ἐπὶ τοῦ φωσφορῶδους ὀξέος, βαίνουσα κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



ἐπιτελεῖται τάχιστα εἰς βαθμὸν, ὥστε μετὰ πάροδον 2 λεπτῶν νὰ καταναλίσκηται ἡ θεωρητικῶς ὑπολογιζομένη ποσότης βρωμίου (σχ. 1 καὶ 2). Ἡ ἔνδειξις αὕτη συμπίπτει μετὰ τῶν πορισμάτων τῆς ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ θέματος ἐργασίας τῶν Manchot καὶ Steinhäuser.

Ἡ ἀπ' εὐθείας ὀγκομέτρησις διὰ διαλύματος n/10 $\text{Br} + \text{KBr}$ παρουσία NaHCO_3 ἢ CH_3COONa παρέχει κατὰ προσέγγισιν μόνον ἀποτελέσματα, καθ' ὅσον περὶ τὸ τέλος τῆς ὀγκομετρήσεως ἡ ταχύτης τῆς ὀξειδώσεως τοῦ φωσφορῶδους ὀξέος δὲν εἶναι οὐσιωδῶς μεγαλυτέρα τῆς ταχύτητος τῆς ὀξειδώσεως τοῦ δείκτου.

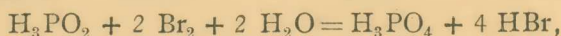
Ἐν ὀξίνῳ τοῦναντίον πεδίῳ ἡ ἀντίδρασις αὕτη χωρεῖ σημαντικῶς βραδύτερον, ἰδίᾳ μετὰ τὴν ὀξείδωσιν τοῦ μεγαλυτέρου μέρους τοῦ φωσφορῶδους ὀξέος, ὡς ἐκ τῶν κατωτέρω ἀποτελεσμάτων καὶ τῆς καμπύλης τοῦ σχήμ. 3 καταφαίνεται :

Δεῖγμα 1. 5'	κυβ. ἐκ. n/10 Br	7.89	H_3PO_3	0.0323
2. 15'	»	12.63	»	0.0518
3. 30'	»	14.42	»	0.0591
4. 60'	»	15.20	»	0.0623
				Θεωρ. 0.0690

3. Υποφωσφορῶδες ὀξύ, H_3PO_2 .

Ὡς ἀρχικὴ ὕλη ἐχρησιμοποιήθη ἀνακρυσταλλωθὲν ὑποφωσφορῶδες ἀσβέστιον, ἐξυγισμένη ποσότης τοῦ ὁποίου διελύθη εἰς ὀλίγον ὕδωρ, ἀνεμίχθη μετὰ τῆς ὑπολογισθείσης ποσότητος οὐδετέρου ἀνθρακικοῦ νατρίου, διηθήθη ἀπὸ τοῦ ἀποβληθέντος ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου καὶ συνεπληρώθη διὰ προξεσθέντος ὕδατος εἰς τὸν κατάλληλον ὄγκον. Ἡ περιεκτικότης τοῦ διαλύματος εἰς ὑποφωσφορῶδες ὀξύ ἐπιστοποιήθη δι' ἰωδιομετρικοῦ προῶδιορισμοῦ κατὰ Wolf καὶ Jung, ἐπίσης δὲ καὶ σταθμικῶς μετὰ τὴν μετατροπὴν αὐτοῦ εἰς φωσφορικὸν ὀξύ.

Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ἐπὶ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος ἀποδίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :



ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει ὅτι ἕκαστον κυβ. ἐκ. n/10 Br ἀντιστοιχεῖ πρὸς 0.00165 γρμ. H_3PO_2 .

Ταχύτης ὀξειδώσεως.— α) Παρουσία $NaHCO_3$. 4 δείγματα ἀνὰ 20 κυβ. ἐκ. διαλύματος ὑποφωσφορῶδους νατρίου (0.0647 γρμ. ὀξέος) ἀνεμίχθησαν μετὰ 50 κυβ. ἐκ. Mol/5 $NaHCO_3$ καὶ 50 κυβ. n/10 Br - KBr. Μετὰ ἄφαισιν ἐν πωματισμένη φιάλῃ καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου ἐπὶ 5', 15', 45' καὶ 75' προσετέθησαν 20 κυβ. ἐκ. n/10 As_2O_3 , ἡ δὲ περίσσεια αὐτοῦ ὠγκομετρήθη διὰ τοῦ αὐτοῦ n/10 διαλύματος βρωμίου.

Δεῖγμα 1.	5'	κυβ. ἐκ. n/10 Br	38.26	H_3PO_2	0.0631
2.	15'	» »	39.14	»	0.0646
3.	45'	» »	39.24	»	0.0647
4.	75'	» »	39.24	»	0.0647

Κατὰ ταῦτα, ἐντὸς $\frac{1}{4}$ τῆς ὥρας πρακτικῶς ἡ ὅλη ποσότης τοῦ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος ὀξειδοῦται ποσοτικῶς ὑπὸ τοῦ διαλύματος τοῦ βρωμίου (σχ. 1). Τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα εὗρίσκονται εἰς ἀντίθεσιν πρὸς τὴν παρατήρησιν τῶν Manchot καὶ Steinhäuser, καθ' ἣν ἡ προσθήκη ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου δὲν ἐπηρεάζει τὴν ταχύτητα τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ἐν λόγῳ ὀξέος, ἥτις, κατ' αὐτούς, εἶναι ἐλαχίστη.

β) Παρουσία CH_3COONa . 4 δείγματα ἀνὰ 20 κυβ. ἐκ. διαλύματος ὑποφωσφορῶδους νατρίου (0.0647 γρμ. ὀξέος) ἀνεμίχθησαν μετὰ 20 κυβ. ἐκ. διαλύματος ὀξικοῦ νατρίου 10 %, 30 κυβ. ἐκ. ὕδατος καὶ 50 κυβ. ἐκ. n/10 Br - KBr. Μετὰ παραμονὴν 5', 15', 30' καὶ 60' ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ δωματίου καὶ ἐν κλειστῇ φιάλῃ προσετέθησαν 20 κυβ. ἐκ. n/10 As_2O_3 πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῆς περισεύας τοῦ βρωμίου, ἡ δὲ ἐπὶ πλεόν ποσότης αὐτοῦ ὠγκομετρήθη διὰ τοῦ ἀρχικοῦ n/10 Br - KBr.

Δεῖγμα 1.	5'	κυβ. ἐκ. n/10 Br	38.70	H_3PO_2	0.0638
2.	15'	» »	39.29	»	0.0648
3.	30'	» »	39.29	»	0.0648
4.	60'	» »	39.34	»	0.0649

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν (σχ. 2) σαφῶς καταφαίνεται ὅτι ἡ ὀξειδωσις τοῦ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου παρουσία ὀξικοῦ νατρίου συμπληροῦται ἐντὸς $\frac{1}{4}$ τῆς ὥρας. Συνεπῶς ἡ κατὰ Manchot καὶ Steinhäuser μέθοδος προσδιορισμοῦ, καθ' ἣν τὸ διάλυμα τοῦ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος ἢ ἄλλος αὐτοῦ δέον νὰ θερμομανθῇ μετὰ τὴν ἀνάμιξιν αὐτοῦ μετὰ τοῦ ὀξικοῦ νατρίου καὶ τῆς περισσεΐας τοῦ βρωμίου ἐπὶ $\frac{1}{2}$ ὥραν εἰς 60° ἐν πωματισμένη φιάλῃ, ἐπιβάλλεται, ὅπως ἀνασκευασθῇ, ἀποκλειομένης ὅπωςδὴποτε τῆς θερμάνσεως ταύτης, ἥτις μόνον εἰς ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα λόγῳ τῆς πτητικότητος τοῦ βρωμίου δύναται νὰ ἀγῶγῃ.

γ) Ἐν ὀξίνῳ διαλύματι. 5 δείγματα ἀνὰ 20 κυβ. ἐκ. διαλύματος NaH_2PO_2 (0.0647 γραμ. ὀξέος) ἀνεμίχθησαν μετὰ 40 κυβ. ἐκ. ὕδατος, 10 κυβ. ἐκ. H_2SO_4 15% καὶ 50 κυβ. ἐκ. n/10 Br - KBr. Μετὰ πάροδον 5', 15', 30', 60' καὶ 90' προσετέθησαν ἀνὰ 20 κυβ. ἐκ. n/10 As_2O_3 , ἡ δὲ περίσσεια αὐτοῦ ὠγκομετρήθη διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος n/10 Br - KBr.

Δεῖγμα 1.	5'	κυβ. ἐκ. n/10 Br	23.55	H_3PO_2	0.0389
2.	15'	» »	32.34	»	0.0534
3.	30'	» »	35.15	»	0.0580
4.	60'	» »	36.47	»	0.0602
5.	90'	» »	36.75	»	0.0606

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων (σχ. 3) καταφαίνεται ὅτι ἐν ὀξίνῳ πεδίῳ ἡ ὀξειδωσις τοῦ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου βαίνει κατ' ἀρχὰς μὲν ταχέως, ἐπιτελουμένης προφανῶς τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος πρὸς φωσφορῶδες, εἶτα δὲ οὐσιωδῶς βραδύτερον, τῆς σχετικῆς καμπύλης ἀκολουθοῦσης τὴν πορείαν τῆς ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὅρους ὀξειδώσεως τοῦ φωσφορῶδους ὀξέος.

4. Μίγματα φωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος.

Πρὸς ἔλεγχον τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ταχυτήτων ὀξειδώσεως παρεσκευάσθησαν μίγματα ἐκ διαλυμάτων γνωστῆς περιεκτικότητος τῶν δύο ὀξέων, τὰ ὅποια ἀνεμίχθησαν μετὰ διαλύματος NaHCO_3 καὶ περισσεΐας n/10 Br - KBr. Μετὰ $\frac{1}{2}$ ὥρας ἄφεςιν ἐν κλειστῇ φιάλῃ καὶ ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ δωματίου προσετέθη διάλυμα n/10 As_2O_3 , ἡ δὲ περίσσεια αὐτοῦ ὠγκομετρήθη διὰ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος βρωμίου.

		Θεωρητικῶς		Καταναλ.	
Δεῖγμα 1.	H_3PO_3 : 0.0682	H_3PO_2 : 0.0125	κ. ἐ. n/10 Br 24.20	κ. ἐ. 24.15	
2.	0.0682	0.0249	31.75 n/10 Br	31.75	
3.	0.0341	0.0249	23.40	23.45	

Ἐκ τούτων προκύπτει ὅτι ἡ ὀξειδωσις τοῦ μίγματος ἐπιτελεῖται ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ δωματίου πλήρως ἐντὸς $\frac{1}{2}$ ὥρας, τῆς βρωμιομετρικῆς ταύτης μεθόδου παρεχούσης ἀκριβῆ ἀποτελέσματα.

5. Μίγματα φωσφορῶδους, ὑποφωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος.

Πρὸς ἔλεγχον τῆς προτεινομένης μεθόδου, καθ' ἣν τὸ σύνολον τῶν ὀξειδουμένων ὀξέων τοῦ φωσφόρου ὀξειδοῦται πρὸς φωσφορικὸν ὀξύ τῇ ἐπιδράσει βρωμίου ἐπὶ $1\frac{1}{2}$ ὥραν ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου πεδίῳ, παρεσκευάσθησαν μίγματα τῶν τριῶν ἐν λόγῳ ὀξέων ἐκ διαλυμάτων τῶν ὀξέων φωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορῶδους γνωστῆς περιεκτικότητος, εἰς τὰ ὁποῖα προσετέθη ὠρισμένος ὄγκος διαλύματος ἔξυγισμένης ποσότητος ὀξίνου ὑποφωσφορικοῦ νατρίου. Ἐκ τῆς συνολικῆς καταναλώσεως διαλύματος βρωμίου ἀφῆρθη τὸ εἰς τὰ ὀξέα φωσφορῶδες καὶ ὑποφωσφορῶδες ἀναλογοῦν ποσὸν κυβ. ἐκ. διαλύματος βρωμίου (5ῃ κάθετος στήλη τοῦ ἐπομένου πίνακος) ἐκ δὲ τῆς διαφορᾶς προσδιορίσθη τὸ ὑποφωσφορικὸν ὄξύ.

	$H_4P_2O_6$	H_3PO_3	H_3PO_2	Σύνολον κ.ἐ. n/10 Br	Κυβ.ἐκ. n/10 Br ($H_3PO_3 + H_3PO_2$)	Κυβ.ἐκ. n/10 Br ($H_4P_2O_6$)	$H_4P_2O_6$	Διαφορὰ
1.	0.0769	0.0682	0.0125	33.59	24.20	9.40	0.0761	— 0.8 mg
2.	0.0769	0.0341	0.0249	32.85	23.42	9.43	0.0764	— 0.5 mg
3.	0.0769	0.0682	0.0249	41.22	31.74	9.48	0.0768	— 0.1 mg
4.	0.0516	0.0682	0.0125	30.66	24.20	6.46	0.0523	+ 0.7 mg
5.	0.1033	0.0682	0.0125	37.00	24.20	12.80	0.1037	+ 0.4 mg
6.	0.1291	0.0682	0.0125	40.22	24.20	16.02	0.1298	+ 0.7 mg

6. Μέθοδος ἀναλύσεως μίγματος τῶν ὀξέων, φωσφορῶδους, ὑποφωσφορῶδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω δεδομένων δύναται νὰ διατυπωθῇ μέθοδος ἀναλύσεως μίγματος τῶν ὀξέων αὐτῶν τοῦ φωσφόρου προκύπτουσα ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῆς ἰωδιομετρικῆς κατὰ Wolf καὶ Jung μεθόδου προσδιορισμοῦ τῶν ὀξέων φωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορῶδους μετὰ τῆς βρωμιομετρικῆς μεθόδου ὀξειδώσεως τῶν τριῶν ὀξειδουμένων ὀξέων τοῦ φωσφόρου ἐν διαλύματι ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ διὰ προσθήκης ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου. Πρὸς τοῦτο ἐκ τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος λαμβάνονται 4 δείγματα, τὰ ὁποῖα ὑποβάλλονται εἰς τὰς κατωτέρω ἐκτιθεμένας κατεργασίας.

Δεῖγμα 1ον. Προσδιορισμὸς φωσφορῶδους ὀξέος. Ὁρισμένος ὄγκος τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος φέρεται εἰς κωνικὴν φιάλην μετ' ἐσμυρισμένου πάματος, ἔξυδτεροῦται καὶ μίγνυται μετὰ 50 κυβ. ἐκ. Mol/5 διαλύματος $NaHCO_3$ καὶ περισεΐας διαλύματος n/10 ἰωδίου. Μετὰ ἄφεσιν ἐν κλειστῇ φιάλῃ ἐπὶ 45 λεπτὰ ὀγκομετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ ἰωδίου, ἥτις δέον νὰ ἀνέρχεται εἰς 10 κυβ. ἐκ. περίπου, διὰ n/10 διαλύματος As_2O_3 , περιέχοντος $NaHCO_3$, χρησιμοποιουμένου ἀμύλου ὡς δείκτου.

Δεῖγμα 2ον. Προσδιορισμὸς ὑποφωσφορῶδους ὀξέος. Εἰς ἑτέραν ποσότητα τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος προστίθενται 10 κυβ. ἐκ. περίπου θεικοῦ ὀξέος 15 % καὶ περίσσεια διαλύματος n/10 J. Τὸ μῖγμα ἀφίεται ἐπὶ 10 ὥρας ἐν κλειστῇ φιάλῃ πρὸς ὀξειδωσιν τοῦ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος πρὸς φωσφορῶδες, καθίσταται δὲ εἰτα

άλκαλικόν διὰ πολτοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου μετὰ προσοχῆς καὶ κατὰ μικρὰς ποσότητος προστιθεμένου. Μετὰ ἄφρασιν ἐκ νέου ἐπὶ 45 λεπτὰ πρὸς ὀξειδῶσιν τοῦ προκύψαντος φωσφορώδους ὀξέος πρὸς φωσφορικόν, ὀγκομετρεῖται ὡς ἄνω ἢ περισσεῖα τοῦ διαλύματος τοῦ ἰωδίου. Πρὸς ὑπολογισμόν τῆς περιεκτικότητος εἰς ὑποφωσφορῶδες ὀξὺ ἀφαιρεῖται ἐκ τοῦ ὄγκου τοῦ συνολικῶς καταναλωθέντος διαλύματος $n/10$ J ἢ διὰ τὴν ὀξειδῶσιν τοῦ φωσφορώδους ὀξέος ἀναλογουσα ποσότης τοῦ αὐτοῦ ἀντιδραστηρίου, ἢ εὐρεθεῖσα κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ εἰς τὸ 1 δεῖγμα προσδιορισμοῦ.

Δεῖγμα 3ον. Προσδιορισμὸς τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος. Ὁρισμένη ποσότης τοῦ ἑξεταζομένου διαλύματος μίγνυται ἐν κωνικῇ φιάλῃ μετ' ἐσμυρισμένου πώματος μετὰ 50 κυβ. ἐκ. $\text{Mol}/5 \text{ NaHCO}_3$ καὶ περισσεύας διαλύματος $n/10$ βρωμίου ἐν $n/1$ διαλύματι βρωμιούχου καλίου καὶ ἀφίεται ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ δωματίου καὶ κλειστῇ φιάλῃ ἐπὶ 30 - 45 λεπτά. Ἐξουδετεροῦται εἴτα ἡ περισσεῖα τοῦ βρωμίου διὰ προσθήκης ὠρισμένου ὄγκου διαλύματος $n/10 \text{ As}_2\text{O}_3$ περιέχοντος NaHCO_3 , ἢ δὲ ἐπὶ πλεόν ποσότης αὐτοῦ ὀγκομετρεῖται διὰ τοῦ αὐτοῦ $n/10$ διαλύματος Br-KBr , προστιθεμένου κατὰ τὸ τέλος τῆς ὀγκομετρήσεως κατὰ σταγόνας, χρησιμοποιομένου ὡς δείκτον διαλύματος ἰνδικοκαρμίνης. Ἐκ τοῦ καταναλωθέντος ὄγκου $n/10 \text{ Br}$ ἀφαιρεῖται ἢ κατὰ τοὺς προσδιορισμοὺς τοῦ φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους ὀξέος (δεῖγμα 1 καὶ 2) εὐρεθεῖσα ποσότης κυβ. ἐκ. $n/10$ διαλύματος ἰωδίου, ἢ δὲ διαφορὰ πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 0.0081 παρέχει τὸ ἐνεχόμενον ὑποφωσφορικόν ὀξὺ εἰς γραμμάρια.

Δεῖγμα 4ον. Προσδιορισμὸς τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος. Ἡ περιεκτικότης τοῦ ἑξεταζομένου διαλύματος εἰς φωσφορικόν ὀξὺ ἀνευρίσκεται δι' ὀξειδώσεως τοῦ συνόλου τῶν ἐνεχομένων ὀξέων πρὸς φωσφορικόν ὀξὺ καὶ σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ αὐτοῦ κατὰ τὰ γνωστὰ ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ πυροφωσφορικοῦ μαγνησίου. Ἐκ τοῦ προκύπτοντος ποσοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος ἀφαιρεῖται εἴτα ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὰ ὀξέα φωσφορῶδες, ὑποφωσφορῶδες καὶ ὑποφωσφορικόν ποσότης, εὐρισκομένη δι' ὑπολογισμοῦ βάσει τῶν μοριακῶν βαρῶν τῶν ὀξέων.

Μέχρι τοῦδε ἡ ὀξειδῶσις τοῦ μίγματος τῶν ὀξέων τοῦ φωσφόρου πρὸς φωσφορικόν ὀξὺ ἐγένετο διὰ πολλαπλῆς ἑξατμίσεως τοῦ ἑξεταζομένου διαλύματος μετὰ βασιλικοῦ ὕδατος μέχρι ξηροῦ, καθ' ὅσον τὸ ὑποφωσφορικόν ὀξὺ ἐλάχιστον μόνον προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, ἐργασία ἀπαιτοῦσα πολὺν χρόνον, μὴ ἀπληγμένη ἀπωλειῶν. Ἦδη τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἀνωτέρω μετρήσεων καταδεικνύουν ὅτι ἡ ὀξειδῶσις αὕτη δύναται νὰ ἐπιτελεσθῇ κατὰ πολὺν ταχύτερον, διὰ προσθήκης εἰς τὸ ἑξεταζόμενον διάλυμα ὀλίγου στερεοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ περισσεύας βρωμιούχου ὕδατος καὶ θερμάνσεως· μετὰ ταῦτα ὀξινίζεται προσεκτικῶς τὸ ὑγρὸν δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ζέεται πρὸς ἐκδίωξιν τοῦ βρωμίου καὶ εἰς τὸ προκύπτον ὑγρὸν καταβυθίζεται τὸ φωσφορικόν ὀξὺ διὰ μαγνησιακοῦ μίγματος ὡς φωσφορικόν ἀμμωνιομαγνήσιον, τὸ ὅποιον διηθεῖται, ἐκπλύνεται, ξηραίνεται, διαπυροῦται καὶ ζυγίζεται ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ πυροφωσφορικοῦ μαγνησίου.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην διεξήχθη ἀνάλυσις δύο μιγμάτων τῶν ὀξέων φωσφορώδους, ὑποφωσφορώδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ, τὰ ἀποτελέσματα

δὲ αὐτῆς, ἐκφράζοντα τὸν μέσον ὅρον τῶν εἰς διπλοῦν γενομένων προσδιορισμῶν περιέχονται εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα.

		Προσθεθεῖσα ποσότης εἰς χιλιοστόγραμμα	Εὐρεθεῖσα ποσότης εἰς χιλιοστόγραμμα	Διαφορὰ εἰς χιλιοστόγραμμα
H_3PO_3	α)	51.2	51.0	— 0.2
	β)	68.2	68.2	0.0
H_3PO_2	α)	24.9	25.1	+ 0.2
	β)	31.1	31.0	— 0.1
$H_4P_2O_6$	α)	86.5	87.1	+ 0.6
	β)	129.8	130.2	+ 0.4
H_3PO_4	α)	29.2	28.7	— 0.5
	β)	43.8	43.5	— 0.3

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1) Διατυπῶνται ἀπλῇ καὶ ταχεῖα ὀγκομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, ὑπερτεροῦσα τῶν ἤδη ἐν χρήσει, βασιζομένη εἰς τὴν ὀξειδωσιν αὐτοῦ ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου διαλύματι.

2) Ἀνασκευάζεται ἡ ὑπὸ τῶν Manchot καὶ Steinhäuser προταθεῖσα βρωμιομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος, ἣτις, ὡς διευ-
πώθη, ἄγει λόγῳ τῆς πτητικότητος τοῦ βρωμίου κατὰ τὴν θέρμανσιν εἰς ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα. Δι' ὀξειδώσεως, τοῦναντίον, τοῦ ὀξέος τούτου ὑπὸ βρωμίου ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ προκύπτουν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα, ὃ δὲ προσδιορισμὸς ἐπιτελεῖται κατὰ πολὺ ταχύτερον ἢ κατὰ τὴν ἰωδιομετρικὴν μέθοδον τῶν Wolf καὶ Jung ($1/2$ ὥρα ἔναντι 11 ὥρων).

3) Προτείνεται νέα μέθοδος ἀναλύσεως μίγματος τῶν ὀξέων φωσφορῶδους, ὑποφωσφορῶδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ, πλεονεκτοῦσα ὡς πρὸς τὴν τεχνικὴν τῆς ἐκτελέσεως καὶ τὴν ἀκρίβειαν τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφερομένων.

4) Ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ὀξειδωσις τῶν ὀξέων τοῦ φωσφόρου πρὸς φωσφορικὸν δύναται νὰ πραγματοποιηθῇ κατὰ ταχὺν καὶ ἀπλοῦν τρόπον διὰ προσθήκης ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου μέχρις ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως καὶ περισσεΐας βρωμίου ὕδατος ἐντὸς τοῦ διαλύματος τῶν ὀξέων, θερμάνσεως, προσεκτικῆς ὀξινίσεως μετὰ τὴν ψύξιν καὶ ζέσεως πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς περισσεΐας τοῦ βρωμίου, ἀποφευγομένης οὕτω τῆς πολλαπλῆς ἐξατμίσεως τοῦ διαλύματος μετὰ βασιλικῷ ὕδατος μέχρι ξηροῦ.

5) Ἐμετρήθη ἡ ταχύτης ὀξειδώσεως διὰ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου τῶν ὀξέων φωσφορῶδους, ὑποφωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορικοῦ ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ καὶ ὀξίνῳ πεδίῳ.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Hauptschwierigkeit bei der quantitativen Analyse einer Mischung dieser Säuren des Phosphors besteht in der Bestimmung der Unterphosphorsäure, die schwer vom Kaliumpermanganat oxydiert, während sie von der Jodlösung überhaupt nicht angegriffen wird. Die zwei bisher in dieser Richtung vorgeschlagenen Methoden, die eine von *Rosenheim* und *Pinsker*, die andere von *Wolf* und *Jung*, besitzen bei Gegenwart der Unterphosphorsäure eine begrenzte Genauigkeit und sind schwer ausführbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde zuerst die Oxydationsgeschwindigkeit der drei oxydierbaren Säuren der Phosphors mittels freien Broms sowohl in schwach alkalischem wie auch in saurem Medium gemessen und graphisch dargestellt. Auf Grund dieser Ergebnisse wird eine einfache und schnell auszuführende volumetrische Bestimmung der Unterphosphorsäure ausgearbeitet, und zwar durch Oxydation dieser Säure bei Zimmertemperatur in bikarbonatalkalischem Gebiet mit überschüssigem $n/10$ Br in $n/1$ KBr-Lösung, Entfernung nach 15-30 Min. des Bromüberschusses durch Zugabe einer gemessenen Menge $n/10$ -arseniger Säure und Titration des Überschusses letzterer Lösung mit $n/10$ Br-KBr-Lösung. Bei dieser Titration wird als Indikator eine wässrige Lösung von Indigokarmin verwendet. Diese Art von Bromtitration wurde zuerst von *Manchot* und *Oberhäuser* in die Praxis eingeführt und wird in der Literatur kurz als « Bromometrie nach Manchot » bezeichnet.

Diese Methode kann nun in Verbindung mit der bereits bekannten, sehr genauen jodometrischen Bestimmung der phosphorigen Säure und der unterphosphorigen Säure nach *Wolf* und *Jung* bei der Analyse einer Mischung der vier Säuren des Phosphors Anwendung finden, und somit als ein einfaches und recht genaues Verfahren zur Lösung dieses Problems zum Vorschlag gebracht werden.

Zunächst wurde festgestellt, dass die unterphosphorige Säure, entgegen dem Befund von *Manchot* und *Steinhäuser*, in bikarbonatalkalischem Medium quantitativ und schnell bei Zimmertemperatur oxydiert wird. Die von diesen beiden Forschern vorgeschlagene Methode zur Bestimmung dieser Säure, wonach die Hypophosphitlösung auf höchstens 60° in geschlossener Flasche mit überschüssiger Bromlösung und in schwach alkalischem Medium erwärmt werden soll, kann bei der grossen Flüchtigkeit des Broms bei erhöhter Temperatur nur zu unrichtigen Resultaten führen. Diese bromometrische Methode zur Bestimmung der unterphosphorigen Säure wird insofern abgeändert, als die Lösung dieser Säure nach Zusatz von Natriumbikarbonat und überschüssiger $n/10$ Br-KBr.

Lösung bei Zimmertemperatur $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen gelassen wird, wobei die zu erwartende Oxydation quantitativ verläuft.

Die quantitative Bestimmung der phosphorigen Säure, der unterphosphorigen Säure, der Unterphosphorsäure und der Phosphorsäure nebeneinander wird in vier verschiedenen Proben der Analysenlösung wie folgt ausgeführt:

Probe 1) und 2) In zwei verschiedenen Proben der Analysenlösung wird getrennt die phosphorige Säure und die unterphosphorige Säure jodometrisch nach *Wolf* und *Jung* bestimmt (Zeitschr. f. anorg. Ch. 201, 337).

Probe 3) Die Summe der drei oxydierbaren Säuren des Phosphors, also der phosphorigen Säure, der unterphosphorigen Säure und der Unterphosphorsäure wird in bikarbonatalkalischer Lösung mit überschüssiger n/10 Br-KBr-Lösung versetzt und nach 30 - 45 Min. durch Zugabe einer gemessenen n/10 As_2O_3 -Lösung der Bromüberschuss entfernt. Der Überschuss an arseniger Säure wird schliesslich mit der n/10 Bromlösung titriert unter Verwendung von Indigokarmin als Indikator. Zur Ermittlung des Unterphosphorsäuregehalts der Analysenlösung ist von der verbrauchten n/10 Bromlösung die zur Oxydation der phosphorigen Säure und der unterphosphorigen Säure entsprechende Menge Jodlösung (Probe 1 und 2) in Abzug zu bringen.

Probe 4) Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird die Analysenprobe durch Zugabe von Natriumbikarbonat alkalisch gemacht und mit wässriger Bromlösung versetzt. Nach gelindem Erwärmen wird die Lösung angesäuert und zur Entfernung des Bromüberschusses gekocht. Schliesslich wird die entstandene Phosphorsäure mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Von dem gefundenen Wert ist die dem Gehalt an phosphorige Säure, unterphosphorige Säure und Unterphosphorsäure entsprechende Menge Phosphorsäure in Abzug zu bringen.
