# Förslag till kvantitativ bestämning av fosfor på vätgasbildande metaller me...

Ericsson, Irenes Antipas

*46 L a Br.*

*Separat ur Svensk Farmaceutisk tidskrift N:o 27, 1915.*

# Förslag till kvantitativ bestämning av fosfor på vätgasbildande metaller medelst användande av arsenikvätemetoden.

Av Antipas Eriesson.

Uti Svensk farmaceutisk tidskrift n:o 30, 1913 framhöll jag, att med arsenikvätemetoden kunde små mängder fosfor kvalitativt påvisas, samt meddelade också, att den med lätthet övergick till fosfin, som fullständigt sönderdelades av silvernitrat.

Med zink och klorvätesyra bildar fosfor, som bekant, gasformigt fosforväte (fosfin) enligt formelen: $P^4 + 6\,H^2 = 4\,PH^3$, och då detta får inverka på silvernitrat, erhålles fosforsilver:

$$PH^3 + 3\,Ag\,NO^3 = Ag^3\,P + 3\,HNO^3.$$

Frånskiljes och upplöses detta senare i salpetersyra, kan fosforhalten indirekt bestämmas på sådant sätt, att det upplösta silvret bestämmes enligt Volhards metod. Det vid titreringen åtgångna antalet kbcm. $\frac{N}{10}$ ammoniumrodanid multipliceras, efter korrektionsavdrag vid närvaro

av arsenik,[1] med faktorn 0,001033 (tredjedelen av P:s ekvivalentvikt), varigenom fosformängden erhålles, uttryckt i gram.

Vid bestämning av gul fosfor användes ren zink (minst 25 gm) och klorvätesyra (15 %). Gasutvecklingen bör vara livlig (vattenbad, $PtCl^4$ och $FeCl^3$) under minst 5 min., innan fosforlösningen tillsättes genom separertratten och nedsköljes med HCl. Under de första 10 min. övergår större delen av fosforn; efter ytterligare 10 min. prövas gasen på $PH^3$. Blir Ag-papperet *svart* på 30 sek., fortsättes gasutvecklingen; svagt grå färg på papperet på nämnda tid inverkar föga på slutresultatet.

Vid bestämning av fosforhalten uti järn och magnesium upplöses fullständigt den avvägda metallen, men vid zink avbrytes gasutvecklingen efter viss tid och det olösta väges och frånräknas. För att gasutvecklingen från Mg ej må bli för våldsam, införas uti gasutvecklingsflaskan c:a 25 à 30 kbcm. vatten tillsammans med metallen, varefter syran tillsättes i små portioner.

Fosforväte från nämnda metaller uppfångas uti ett kondensationsrör, som innehåller 5 à 10 kbcm $\frac{N}{10}$ silvernitrat, då $Ag^3P$ bildas. Denna

Vid kontrollering av ovannämnda metod med zink och gul fosfor har visat sig, att, då fosfor avväges i bitar och hålles smält, fosforvätebildning sker trögt och lämnar ojämna resultat; sedan emellertid det lyckats mig få ett lösningsmedel för fosfor uti konc. ättiksyra,[2] ha utförda försök visat väl överensstämmande resultat. Med vätgas från järn och magnesium övergår ingen fri fosfor; om däremot fosforn är kemiskt bunden vid metallen, kan den kvantitativt bestämmas.

Utförandet överensstämmer till väsentliga delar, med vad som är angivet vid kvantitativ bestämning av arsenik. (Sv. farm. tidskrift n:o 29 1914).

---

[1] Då arsenik är närvarande, avskiljes en motsvarande mängd silver, varmed fosforsilvret uppblandas, och titreringsresultatet blir missvisande. Är arsenikhalten under 0,1 mgm, blir silvermängden så ringa att korrektionstal är obehövligt. Enligt reaktionsformelen: $AsH^3 + 6\,AgNO^3 + 3\,H^2O = 6\,Ag + 6\,HNO^3 + H^3AsO^3$ avskiljas för 1 mgm arseniksyrlighet 5 mgm Ag eller för 1 mgm As (metall) 8,6 mgm Ag (= 13,53 mgm $AgNO^3$). Korrektionstalen skulle således bliva för:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 mgm As (= 8,6 mgm Ag) | = | 0,8 | kbcm | $\frac{N}{10}$ | ammoniumrodanid. |
| 0,9 » » | = | 0,7 | » | | » |
| 0,8 » » | = | 0,65 | » | | » |
| 0,7 » » | = | 0,55 | » | | » |
| 0,6 » » | = | 0,50 | » | | » |
| 0,5 » » | = | 0,40 | » | | » |
| 0,4 » » | = | 0,30 | » | | » |
| 0,3 » » | = | 0,25 | » | | » |
| 0,2 » » | = | 0,15 | » | | » |
| 0,1 » » | = | 0,10 | » | | » |

Frånvaron av antimon, som även med sin närvaro verkar störande på resultatet, konstateras med kvicksilverkloridpapper (Sb svart, As och P gult).

[2] Jag använde mig av en lösning utav 10 mgm P uti 10 kbcm ättiksyra (96 %); lösningen bör vara nyberedd, ty vid prövning efter 5 dygn hade P-halten nedgått till hälften, och efter 12 dygn kunde endast $^1/_{10}$-del av den tillsatta fosformängden påvisas.

fosforsilverfällning tages *genast*[1] på filtrum,[2] kondensationsröret urspolas flera gånger med destillerat vatten, varmed fällningen avtvättas, tills filtratet är fritt från silvernitrat. Tratten med nämnda fällning ställes över en bägare; sedan kondensationsröret, på vars väggar finnes mer och mindre kvarsittande $Ag^3P$, blivit ursköljt med varm konc. salpetersyra (c:a 60 %-ig), slås nämnda syra över fällningen, så att allt fosforsilver blir upplöst. Rör och filtrat avtvättas med en lämplig mängd vatten, och allt upptages i ovannämnda bägare, till vilken sättes 1 kbcm järnalunlösning, varefter titrering sker med $\frac{N}{10}$ ammoniumrodanid, då åtgångna kbcm, multiplicerade med 0,001033, tillkännager fosforhalten i gram.

## Tabell 1.

*Gul fosfor, överförd med vätgas från ren zink till silverlösning; fosforn uti fosforsilvret beräknades indirekt genom titrering av silvret.*

| Material | Tillsatt P Mgm | Funnen P Mgm | Differ. Mgm | Anm. |
|---|---|---|---|---|
| Gul fosfor: i bitar..... | 9,4 | 7,2 | — 2,2 | Urval av flera försök, med större o. mindre differ. |
| » » d:o ..... | 4,2 | 3,9 | — 0,3 | |
| » » upplöst ..... | 0,95 | 0,9297 | — 0,02 = 2,1 % | Lösningarna, *nyberedda*, innehöllo 9,5 o. 4,4 mgm P uti 10 kbcm 96 %-ig ättiksyra. Proven utförda i den ordning de meddelas, således ej utvalda bland flera försök. |
| » » d:o ..... | 1,425 | 1,3945 | — 0,03 = 2,1 % | |
| » » d:o ..... | 1,90 | 1,872 | — 0,028 = 1,5 % | |
| » » d:o ..... | 0,44 | 0,413 | — 0,027 = 6,0 % | |
| » » d:o ..... | 0,88 | 0,861 | — 0,019 = 2,1 % | |

## Tabell 2.

*Analysresultat över utförda bestämningar av P, As och S, då de förekomma kemiskt bundna uti olika slag av järn.*

| Material | Resultat | Omräknade för prov på 100 gm | Material | Resultat | Omräknade för prov på 100 gm |
|---|---|---|---|---|---|
| Ferr. pulv. gm 2,0 | a. 0,46 mgm P | = 0,023 gm | Smidesjärn gm 2,8 (Nubb) | a. 1,960 mgm P | = 0,070 gm |
| | b. 0,038 » As | = 0,0019 » | | b. 0,015 » As | = 0,0005 » |
| | c. 0,68 » $H^2S$ | = 0,034 » | | c. 0,170 » $H^2S$ | = 0,006 » |
| | | | | d. 2,770 » Fe | = 99,00 » |

[1] Om $Ag^3P$ (svart till färgen) förvaras några timmar i Ag-lösningen efter slutad gasutveckling, antar det ljus färg, beroende på den $NO^3$, som bildas under operationen. För att neutralisera denna syra har jag till Ag-lösningen tillsatt 10 ctgm natriumacetat.

[2] Då anledning finnes att utföra As-bestämning, tillvaratages det här först genomgående filtratet (c:a 15 à 20 kbcm) och behandlas på sätt som anförts vid kvantitativt bestämmande av arsenik, infört i ovannämnda tidskrift 1914.

| Material | Resultat | Omräknade för prov på 100 gm | Material | Resultat | Omräknade för prov på 100 gm |
|---|---|---|---|---|---|
| Ferr. pulv. gm. 2,0 | d. 1,96 gm Fe | = 98,00 gm | | | |
| Ferr. pulv. gm 2,5 | a 0,40 mgm P | = 0,0184 » | Smidesjärn gm 4,65 (nyköpt nubb) | a. 2,48 mgm P | = 0,053 » |
| | b. 0,026 » As | = 0,0010 » | | b. — — | — — |
| | c. 0,93 » $H^2S$ | = 0,037 » | | c. 0,595 mgm $H^2S$ | = 0,013 » |
| | d. 2,45 gm Fe | = 98,00 » | | d. 4,62 gm Fe | = 99,30 » |
| Ferr. pulv. gm 3,0 | a. 0,775 mgm P. | = 0,0288 » | Smidesjärn gm 4,60 (nyköpt nubb) | a. 2.270 mgm P | = 0,0493 » |
| | b. 0,038 » As | = 0,0013 » | | b. 0,025 » As | = 0,0005 » |
| | c. 0,68 » $H^2S$ | = 0,023 » | | c. 0,850 » $H^2S$ | = 0,0185 » |
| | d. 2,968 gm Fe | = 98,90 » | | d. 4,55 gm Fe | = 98,92 » |
| Ferr. reduct gm 2,0 (Merck) | a. 0,00 mgm P. | — — | Tackjärn gm 3,0 (Gjutjärn, borrspån) | a. 1,033 mgm P | = 0,0344 » |
| | b. 0,038 » As | = 0,0019 » | | b. 0,030 » As | = 0,0010 » |
| | c. 0,00 » $H^2S$ | — — | | c. 0,680 » $H^2S$ | = 0.0230 » |
| | d. 1,914 gm Fe | = 95,90 » | | d. 2,632 gm Fe | = 87,70 » |
| Ferr. reduct. gm 2,0 (apot. vara, äldre) | a 0,00 mgm P. | — — | Tackjärn gm 3,0 (Gjutjärn, borrspån) | a. 0,930 mgm P | = 0,0310 » |
| | b. 0,03 » As | = 0,0015 » | | b. 0 0263 » As | = 0.00087 » |
| | c. 0,085 » $H^2S$ | = 0,0043 » | | c. 0,680 » $H^2S$ | = 0,0227 » |
| | d. 1,904 gm Fe | = 95,20 » | | d. 2,590 gm Fe | = 86,30 » |
| Smidesjärn gm 9,3 (nubb) | a. 5,40 mgm P. | = 0.058 » | Tackjärn gm 6,0 (Gjutjärn, borrspån) | a. 2,00 mgm P | = 0,0330 » |
| | b 0,038 » As | = 0,004 » | | b. 0,03 » As | = 0,0005 » |
| | c. 1,40 » $H^2S$ | = 0,015 » | | c. 1,28 » $H^2S$ | = 0.0213 » |
| | d. 9,250 gm Fe | = 99,4 » | | d. 5,25 gm Fe | = 87,50 » |
| Smidesjärn gm 4,25 | a. 2,680 mgm P. | = 0,063 » | | | |
| | b. 0,0225 » As | = 0,005 » | | | |
| | c. 0,850 » $H^2S$ | = 0,020 » | | | |
| | d. 4,240 gm Fe | = 99,60 » | | | |

De å förestående tabell upptagna kvantitativa bestämningar, som äro utförda på samma uppvägda järnkvantitet, tillkännagiva

a) Fosforbestämning enligt föreslagen metod,

b) Arsenikbestämning enligt förut angiven metod,

c) Svavelvätebestämning. Enligt not 3 uppfångas $H^2S$ uti utsp. natronlut. Denna lut surgöres med ättiksyra och överföres efter utspädning uti en kolv, som innehåller en à 2 kbcm $\frac{N}{10}$ jod, utspädd med vatten. Titreringen utföres på vanligt sätt för bestämning av $H^2S$.

d) Järnbestämning. Då gasutvecklingen upphört eller avbrytes, utestänges luften medelst klämmare på den kautschukslang, som förenar gasutvecklingskolven med apparaten. Sedan järnklorurlösningen hastigt överförts uti en mätkolv och en viss kvantitet därav uppmätts och blivit lämpligt utspädd samt försatt med svavelsyra och manganosaltlösning, titreras den med $KMnO^4$.

---

Skall svavel eller svavelväte också bestämmas, tillfogas apparaten ett Pelegots-rör, med c:a 5 kbcm utsp. natronlut, före kondensationsröret, så att gasen först får genomlöpa luten. För att kontrollera om luten upptager allt $H^2S$ införes blyacetatbomull uti kondensationsrörets övre del, där gasen utströmmar ur Pelegotsröret.

## Tabell 3.

*Analysresultat över utförda bestämningar av P, As, S och Fe, då de förekomma kemiskt bundna uti zink.*

| Material | Resultat | Omräknade för prov på 100 gm | Material | Resultat | Omräknade för prov på 100 gm |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mgm | | | | |
| Zink gm 8,9 | a. 0.310 P | = 0,0035 gm | | b. 0,037 As | = 0,0003 gm. |
| (Rå zink, | b. 0,067 As | = 0,00076 » | D:o gm 12,5 | c. 0,000 $H^2s$ | = — — |
| plattor) | | | | d. 42,00 Fe | |
| | a. 0,310 P | = 0,00277 » | Zinkpulver | a. 0,00 P. | = 0,336 » |
| D:o gm 11,2 | b. 0,060 As | = 0 00053 » | gm 10,— | b. 0,038 As | — — |
| | c. 0,170 $H^2s$ | = 0,0015 » | (reagenset) | c. 0 00 $H^2s$ | = 0,00038 » |
| | d. 47,600 Fe | = 0,4250 » | | d. 33,60 Fe | — — |
| D:o gm 12,5 | a. 0,360 P | = 0,0029 » | | | =0,336 |

## Tabell 4.

*Analysresultat på de gasväteföreningar, som bildas, då magnesium upplöses i syror.*

| Material | Resultat Mgm | Omräknade för prov på 100 gm | Material | Resultat Mgm | Omräknade för prov på 100 gm |
|---|---|---|---|---|---|
| Gm | | | Gm | | gm |
| | a. 1. 0,413 P | = 0,0137 gm | | d. 0,000 Fe | — — |
| Mg: Blixt- | a. 2. 0,103 P! | = 0,0034 » | Mg: Grov | a. 1. 1,085 P | = 0,036 » |
| pulver 3,0 | b. 0,00 As | — — | tråd 3,0 | a. 2. 0,775 P! | = 0,026 » |
| | a. 1. 0,252 P | = 0,0126 » | | a. 1. 1,136 P | = 0,038 » |
| Band 2,0 | a. 2. 0,134 P! | = 0,0067 » | D:o Grov | a. 2. 0,723 P! | = 0,024 » |
| | b. 0,015 As | = 0,00075 » | tråd 3,0 | b. 0,037 As | = 0,0013 » |
| Grov tråd, | a. 1. 1,136 P | = 0,038 » | | a. 1. 0,980 P | = 0,032 » |
| 4/mm. 3,0 | a. 2. 0,568 P! | = 0,019 » | Kub 3,0 | a. 2. 0,410 P! | = 0,014 » |
| (Merck.) | b. 0,026 As | = 0,0009 » | (Merck.) | b. 0,011 As | = 0,0004 » |
| | c. 0,000 $H^2s$ | — — | | | |

Då fosforhalten i Mg skulle bestämmas, visade det sig, att endast något mer än hälften av gasen sönderdelas av svag silverlösning $\left(\frac{N}{10}\right)$, då $Ag^3P$ bildas, och av detta $Ag^3P$ har fosforhalten beräknats och införts bland utförda analyser under a. 1.

Den återstående osönderdelade gasen, som visade sig oberörd av både svag och stark silverlösning, skiljer sig även från övriga väteföreningar genom följande reaktioner:

Då denna gas, vid användandet av »röret med den flyttbara proppen»[1], kommer i beröring med silvernitrat (papper eller bom-

[1] »Röret med den flyttbara proppen» är beskrivet uti Sv. farm. tidskrift 1913, n:o 27 i och för påvisande av As medelst Hagers och Flückigers metoder. Vid kvantitativa bestämningar är det nödvändigt att hava reda på om den bortgående gasen, sedan den genomlupit Ag-lösningen, innehåller väteföreningar ($H^3As$, $H^3P$ eller $H^3Sb$) eller om dessa föreningar ännu fortfarande bildas uti gasutvecklings-

ull), färgas dessa, efter c:a 5 min., rostbruna, då istället övriga väteföreningar, med As, Sb, P och S (papperet eller bomullen) anta svart färg. Användes i stället $HgCl^2$ -papper eller -bomull, förbli dessa av ifrågavarande gas oförändrade till färgen, då däremot de gulfärgas av $AsH^3$ och $PH^3$ och med $SbH^3$ anta svart färg. Får gasen genomströmma sur, varm $KMnO^4$-lösning, förändras den ej, utan färgar fortfarande silvernitratpapperet rostbrunt, då i stället ovannämnda väteföreningar lämna nämnda papper oförändrat, d. v. s. väteföreningarna äro sönderdelade, så att ren vätgas avgår.

Jag har emellertid, för att få mängden på den obekanta gasen något så när bestämd i proportion till fosforvätet, uppfångat på bomull den rostbruna silverföreningen, vilken sedan behandlats och beräknats såsom fosforsilver; resultatet har införts under a. 2. såsom $P^1$.

För att uppfånga nämnda gas har jag infört bomull, som blivit väl fuktad eller indränkt med silvernitrat (1 + 19), uti ett U-rör, vilket tillfogats apparaten efter kondensationsröret. Efter slutad gasutveckling överföres all använd bomull uti en tratt, och sedan bomullen genom tvättning blivit befriad från silverlösningen och övergjutits med uppvärmd konc. salpetersyra (60-%-ig), behandlas filtratet på sätt som är anfört vid bestämning av fosfor.

---

kärlet. Den använda metoden går ut på, *att minsta mängd gas, under kortaste tid, kan tydligt påvisas.* Detta kan ske därigenom att gasen medelst tryck pressas genom, tunt rent filtrerpapper, som nyss förut blivit fuktat med $AgNO^3$- eller $HgCl^2$-lösning. Härför har använts ett kort glasrör (c:a 6 à 7 ctm) med 10 mm. inre lopp. Uti detta rör inpassas en *genomborrad* propp (kork, hälst kautschuk), som någorlunda trögt kan skjutas fram och åter i röret. Mot ändan av denna propp läggas först 2:ne perforerade (minska gasmotståndet) läskpappersskivor och på dem den indränkta filtrerpappersskivan. Dessa skivor äro av 10 mm. diameter (= rörets lumen), utstampade medelst stamp eller korkborr. Detta rör med sin flyttbara propp och pappersskivor anbringas vid apparaten medelst ett vinkelböjt glasrör, på vars ena ända påträdes en propp, så att det vida röret kan påfästas, varefter den flyttbara proppen framskjutes dikt mot rörspetsen, som bör vara fri c:a 5 mm. Då prov med bomull skall utföras, utskjutes proppen ur röret och den indränkta bomullen inskjutes löst mot nämnda rörspets.

Stockholm, Svenska Tryckeriaktiebolaget, 1915.