

évaporation du filtrat, on obtient 58 mg (92%) d'un résidu dont le constituant majeur est du désoxy-2-glucose ainsi que le montre la CCM. (benzène, éthanol 1:1) et la chromatographie sur papier (*n*-butanol, éthanol, eau 4:1:5, et *n*-butanol, acide acétique, eau 5:1:4). Par recristallisation dans l'éthanol, on obtient 15 mg de désoxy-2-glucose, identique à un échantillon authentique (F., F. du mélange, chromatographie sur papier, IR.).

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr K. EDER (Université de Genève).

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE du subside accordé (N° 4582). Nous exprimons notre reconnaissance au Dr B. WILLHALM (FIRMENICH & CIE, Genève) pour l'enregistrement des spectres de RMN. et des SM.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. TRONCHET, E. DOELKER & BR. BAEHLER, *Helv.* 52, 308 (1969).
- [2] B. H. DMITRIEV, N. N. ASEVA & N. K. KOCHETKOV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* [6] 1968, 1342; R. GIGG & C. D. WARREN, *J. chem. Soc. [C]* 1966, 1879, et références citées.
- [3] J. M. J. TRONCHET & Melle B. MAIER, résultats non publiés.
- [4] J. S. BRIMACOMBE, J. G. H. BRYAN, T. A. HAMOR & L. C. N. TUCKER, *Chemical Commun.* 1968 [22], 1401.
- [5] A. HASSNER, *J. org. Chemistry* 33 [7] 2684 (1968).
- [6] G. R. INGLIS, J. C. P. SCHWARZ & LILIAN McLAREN, *J. chem. Soc.* 1962, 1014.
- [7] R. GREENWALD, M. CHAYKOVSKY & E. J. COREY, *J. org. Chemistry* 28, 1128 (1963).
- [8] G. WITTIG & M. SCHLOSSER, *Chem. Ber.* 94, 1373 (1961).
- [9] H. ZINNER, E. WITTENBURG & G. REMBARZ, *Chem. Ber.* 92, 1614 (1959).

94. Indirekte Bestimmung von Sulfat neben Phosphat mit Hilfe der atomaren Absorptionsspektrometrie

von B. Magyar und F. Sanchez Santos

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Technische Hochschule Zürich

(27. I. 69)

Summary. The final equilibrium in the formation of solid BaSO_4 is reached very slowly when solutions with Ba^{2+} and SO_4^{2-} are mixed. The ion product $Lp'' = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ of the concentrations remaining in solution however becomes rather constant after about $1/2$ hour already, especially when the suspension is seeded with a specially prepared BaSO_4 . The apparent solubility product – somewhat larger than the theoretically expected value – varies with the composition of the solution (other solutes present than Ba^{2+} and SO_4^{2-}) and the equilibration time, but it is independent of the Ba/SO_4 -ratio. This allows a great improvement of the indirect determination of sulphate by adding barium and determining its excess by atomic absorption.

1. Einleitung. – Die atomare Absorptionsspektrophotometrie (Atomabsorption) ermöglicht die schnelle Bestimmung vieler Elemente mit kleinen Substanzmengen. Bei dieser Methode wird die Probelösung in einer heissen Flamme zerstäubt, wobei die Verbindungen weitgehend zu Atomen dissoziieren, welche dann die charakteristische Strahlung einer Spektrallampe intensiv absorbieren (für Literatur über die Methode siehe [1]). Schwefel kann aber mit Hilfe von Atomabsorption nur mit grossem Aufwand bestimmt werden, da seine starke Absorptionslinie (Resonanzlinie, 1807,4 Å) im Vakuum-Ultraviolett liegt. Er kann daher mit den üblichen Apparaturen nur indirekt bestimmt werden, indem er mit einem Element verbunden wird, welches seinerseits leicht bestimmt werden kann.

Schwefel kann man leicht quantitativ in die Oxydationsstufe VI überführen. Sulfat geht aber keine analytisch nutzbare Farb- oder Komplexreaktionen ein. Von den Fällungsreaktionen wird in der Analytik meistens die Fällung mit Barium-Ionen angewandt, da das Bariumsulfat äusserst schwer löslich ist. Zwei indirekte Methoden sind nun denkbar: a) Bestimmung des Bariums im Niederschlag, b) Fällung mit bekannter Menge Barium im Überschuss und Bestimmung des Metalls in der überstehenden Lösung.

Die erste Möglichkeit wurde von ROE, MILLER & LUTWAK [2] zur Schwefelbestimmung herangezogen. Das gefällte BaSO_4 wurde dabei in einer alkalischen Lösung vom Komplexon III gelöst und das Barium mit Hilfe von Atomabsorption bestimmt. Die atomabsorptiometrische Ba-Bestimmung ist aber recht ungenau, und diese Unsicherheit überträgt sich auf die Schwefelbestimmung.

Bei der Bestimmung des Bariums mit Hilfe der Atomabsorption wirken sich die Ionisation des Bariums in der Flamme, die Bildung der stabilen BaO -Molekel und (in Anwesenheit von Phosphat) die Bildung des feuerfesten Bariumpyrophosphates nachteilig aus. Die Bildung des BaO kann durch die Verwendung einer stark reduzierenden Flamme weitgehend verhindert werden. Die Absorption durch Ba hängt jedoch sehr stark von der Zusammensetzung des Brenngemisches ab. Zur Eliminierung der Störung durch das Phosphat muss entweder ein Salz, dessen Kation mit dem Phosphat eine schwerlöslichere und feuerfestere Verbindung als das Barium bildet, der Probe beige mischt werden (z. B. LaCl_3 , wodurch das Barium in Freiheit gesetzt und für die Absorption zugänglich gemacht wird) oder eine heissere Flamme benutzt werden. In der Lachgas-Acetylen-Flamme z. B. ist das Bariumpyrophosphat praktisch vollständig dissoziiert. Dann muss aber die Ionisation des Bariums durch Zugabe eines Salzes der Alkalimetalle unterdrückt werden. Wegen dieser Schwierigkeiten können solche Schwefelbestimmungen über das feste BaSO_4 recht fehlerhaft sein.

Man kann aber genauere Resultate durch die Realisierung der zweiten Möglichkeit erzielen, indem man das Sulfat mit bekannter Menge Barium-Ionen füllt und in der Mutterlauge den Bariumüberschuss ermittelt. Wenn der Überschuss nur 10–30% des total zugesetzten Bariums ausmacht, beeinflusst die Unsicherheit der Bariumbestimmung das Resultat der Schwefelanalyse in wesentlich geringerem Masse.

Besondere Schwierigkeiten treten dann auf, wenn kleine Mengen von Sulfat neben Phosphat bestimmt werden sollen. Dann muss nämlich die Fällung in stark saurer Lösung ($\text{pH} < 2$) ausgeführt werden, damit das Phosphat in Lösung bleibt. In saurer Lösung liegt aber das Sulfat zum Teil in Form von HSO_4^- vor, was eine Erhöhung der Löslichkeit des BaSO_4 bewirkt. Zudem kommt der Niederschlag mit der Lösung beim Mischen von SO_4^{2-} und Ba^{2+} nur sehr langsam ins Gleichgewicht. Der Ba-Gehalt der Lösung ist deshalb wesentlich grösser als dem Löslichkeitsprodukt entsprechend, wenn man sie nicht über Tage stehen lässt.

Bei der Bestimmung von kleinen Sulfatmengen wird daher meistens eine empirische Fehlerkompensation angestrebt. Dabei wird stillschweigend angenommen, dass die scheinbare Löslichkeit des Bariumsulfates immer gleich sei. Wie unten gezeigt wird, ist dies aber nicht der Fall, wenn die Lösungen verschiedene Zusätze enthalten. In dieser Arbeit soll daher versucht werden, die zweifelhafte Fehlerkompensation durch gleichzeitige Bestimmung der scheinbaren Löslichkeit und der Sulfatmenge zu ersetzen.

2. Die scheinbare Löslichkeit von Bariumsulfat. – Mischt man Barium und Sulfat, so sinkt die Bariumkonzentration der homogenen Lösung, weil BaSO_4 ausfällt. Nach genügend langer Zeit stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration ein. Bariumsulfat wurde nun aus Lösungen von immer derselben Sulfatkonzentration von 10^{-3}M gefällt, wobei verschiedene Begleitstoffe anwesend waren, das Ba/SO_4 -Verhältnis variiert und während verschiedener Zeiten äquilibriert wurde. Dabei zeigte es sich, dass das Produkt der Konzentrationen der in Lösung verbleibenden Mengen von Sulfat und Barium bald einen konstanten Wert annimmt, der aber wesentlich grösser ist als das bekannte Löslichkeitsprodukt und von den Begleitstoffen und der Äquilibrierungszeit, abhängt aber unabhängig ist vom angewandten Ba/SO_4 -Verhältnis. Dieses scheinbare Löslichkeitsprodukt Lp'' wurde nach Gleichung (1) berechnet.

$$Lp'' = [\text{Ba}] ([\text{S}]_0 \cdot V_s/V - [\text{Ba}]_0 \cdot V_{\text{Ba}}/V + [\text{Ba}]), \quad (1)$$

worin V das Totalvolumen der Mischung, V_s das Volumen der Sulfatlösung mit der Molarität $[\text{S}]_0$, V_{Ba} das Volumen der Bariumlösung mit der Molarität $[\text{Ba}]_0$ und $[\text{Ba}]$ die Molarität des atomabsorptionsmetrisch ermittelten Bariums in der Mutterlauge bedeuten. Das Resultat einer Serie ist in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Scheinbares Löslichkeitsprodukt einer 15 Std. alten Suspension für verschiedene molare Verhältnisse der Reaktionspartner*

Alle Lösungen enthielten noch 0,1M KCl und 0,154M HNO_3							
Ba/SO_4	0,298	0,906	0,999	1,033	1,111	1,260	1,419
$Lp'' \cdot 10^8$	5,53	7,72	5,32	4,79	6,21	6,78	6,94

Die Tabelle 2 enthält derartige scheinbare Löslichkeitsprodukte Lp'' und den berechneten Gleichgewichtswert Lp' (s. unten) für Gemische mit verschiedenen Zusätzen, wobei die Suspensionen verschieden lang gealtert wurden. In einigen Fällen wurde abgedampft und der Rückstand in derselben Menge Wasser wieder aufgenommen, unter Zusatz der verdampften Säure. Das stets zugesetzte Kalium diente zur Unterdrückung der Ionisation des Ba in der Flamme. Säure wurde zugesetzt, weil der Schwefel in Gegenwart von Schwermetallen und oft auch neben Phosphat bestimmt werden muss. Bei zwei Proben wurde die Säure mit Acetat bzw. Triäthanolamin abgepuffert. Damit kein Ba durch das ebenfalls anwesende Phosphat gefällt wird, wurden die gepufferten Lösungen mit La^{3+} versetzt.

Theoretisch hängt die Löslichkeit von der ionalen Stärke, der Acidität der Lösung (welche das Gleichgewicht $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ mit $\text{p}K = \log K_{\text{HSO}_4}$ beeinflusst) und der Konzentration eventuell anwesender Komplexbildner für Barium (Ligand L und Bildungskonstante K_{BaL}) ab, gemäss Gleichung (2).

$$Lp' = Lp (1 + [L] \cdot K_{\text{BaL}}) (1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{HSO}_4}). \quad (2)$$

Lp bedeutet das Löslichkeitsprodukt (Konzentrationskonstante) für eine bestimmte ionale Stärke in Lösungen ohne Komplexbildner und mit pH-Werten, die viel grösser sind als $\log K_{\text{HSO}_4}$. Das Löslichkeitsprodukt Lp beträgt [3] bei 25°C $1,18 \cdot 10^{-10}$ für $\mu^{1/2} = 0$ und $92,1 \cdot 10^{-10}$ für $\mu^{1/2} = 1$. Die Bildungskonstante des Ions HSO_4^- sinkt [4] von $K_{\text{HSO}_4} = 87$ ab auf den Wert 14 beim Anstieg der ionalen Stärke von Null auf $\mu^{1/2} = 0,7$. Von den verwendeten Zusätzen bildet lediglich Acetat mit Barium einen

Tabelle 2. *Einfluss von Fremdstoffen und Alterung des Niederschlages auf die scheinbare Löslichkeit des Bariumsulfates*

Zusätze Nr.		Alterung		$Lp'' \cdot 10^{10}$	$Lp' \cdot 10^{10}$
		Dauer	Temperatur		
1.	0,1M KCl	30 Min.	ca. 25° C	50	15,4
2.	0,1M KCl, 0,5M HNO ₃ 2 · 10 ⁻³ M H ₃ PO ₄	30 Min.	ca. 25° C	1100	350
3.	0,1M KCl, 0,154M HNO ₃	30 Min.	ca. 25° C	900	120
4.	0,1M KCl, 0,154M HNO ₃	15 Std.	ca. 25° C	650	120
5.	0,308M CH ₃ COOK, 0,154M HNO ₃ 10 ⁻² M La(CH ₃ COO) ₃ , 2 · 10 ⁻³ M H ₃ PO ₄	15 Std.	ca. 25° C	3620	70
6.	0,1M KCl, 0,154M HNO ₃ 2 · 10 ⁻³ M H ₃ PO ₄	2 Std. 10 Std.	90° C und ca. 25° C	347	120
7.	0,1M KCl, 0,154M HNO ₃ 2 · 10 ⁻³ M H ₃ PO ₄ , 5 · 10 ⁻³ M LaCl ₃	wie Nr. 6		575	120
8.	0,01M KCl, 0,154M HNO ₃ 2 · 10 ⁻³ M H ₃ PO ₄ , 5 · 10 ⁻³ M LaCl ₃ 0,3M N(C ₂ H ₅ OH) ₃	wie Nr. 6		978	40
9.	0,01M KCl, 0,154M HNO ₃ 2 · 10 ⁻³ M H ₃ PO ₄ Rückstand + 0,154M HNO ₃	zur Trockene 30 Min.	ca. 25° C	246	75
10.	0,01M KCl, 0,01M HNO ₃ 2 · 10 ⁻³ M H ₃ PO ₄ Rückstand + 0,01M HNO ₃	zur Trockene 30 Min.	ca. 25° C	13	6
11.	0,01M KCl, 0,1M HNO ₃ 2 · 10 ⁻³ M H ₃ PO ₄ , 5,6 · 10 ⁻³ M Pikrinsäure	30 Min.	ca. 25° C	90	62

schwachen Komplex [5] ($K_{\text{BaL}} = 2,5$). Damit sind die Daten für die Auswertung der Gleichung (2) für die Berechnung von Lp' (Tabelle 2) gegeben.

Der Vergleich von Lp'' mit Lp' lässt erkennen, dass das scheinbare Löslichkeitsprodukt bis das 50fache des berechneten Wertes betragen kann. Sehr stark wirkt sich die Alterung aus. Auch das Eindampfen der Proben senkt die Löslichkeit stark. Die Proben der Serie 11 enthielten Pikrinsäure und wurden mit grobkörnigem BaSO₄ geimpft. Darüber soll noch unten diskutiert werden.

3. Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes. – Die Zahlen Lp'' und Lp' zeigen eindeutig, dass sich das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung nur langsam einstellt. Wir interessierten uns deshalb für die Kinetik (Fig. 1 und 2), die folgendermassen untersucht wurde:

a) Es wurden 10 ml 10⁻²M H₂SO₄-, 10 ml 1M KCl-, 10 ml 1M HNO₃- und 5 ml 10⁻²M Ba(NO₃)₂-Lösung zusammengebracht und auf 100 ml verdünnt. Nach bestimmten Zeitabständen wurde aus der in Bewegung gehaltenen Suspension eine Probe entnommen und zentrifugiert; in der klaren Mutterlauge wurde das Barium bestimmt.

b) In einem Becherglas wurde eine zweite Mischung mit der gleichen Zusammensetzung abgedampft, der Rückstand in 100 ml 0,1M HNO₃ aufgenommen und dauernd gerührt. Nach bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und zentrifugiert, und das Barium in den klaren Lösungen bestimmt.

c) Drei weitere Mischungen wurden hergestellt, wobei man aber vor der Zugabe der Bariumnitratlösung noch 10 ml gesättigte Pikrinsäure zusetzte. Zwei dieser Suspensionen wurden später mit grobkörnigem BaSO_4 geimpft. Die Abnahme der Bariumkonzentration wurde zeitlich verfolgt, wie beim Versuch a) angegeben.

Die Resultate sind in Figur 1 und 2 graphisch dargestellt. Man erkennt, dass sich das Gleichgewicht zwischen Mutterlauge und Bodenkörper bei Zimmertemperatur sehr langsam einstellt, wenn Bariumnitrat und Schwefelsäure einfach gemischt werden (s. Kurve A in Figur 1). Durch vollständiges Eindampfen der Mischung und Wiederauflösen wird die Gleichgewichtseinstellung sehr beschleunigt (s. Kurve B in Figur 1). Es ist bemerkenswert, dass der Löseprozess viel schneller zum Gleichgewicht führt als die Fällungsreaktion.

Infolge erhöhter Oberflächenenergie besitzen sehr kleine Kristalle eine grössere Löslichkeit. Bei Alterung der Suspension setzt das Kristallwachstum nur langsam ein. Dementsprechend sinkt die Bariumkonzentration ebenfalls nur langsam. Das langsame Wachstum der ursprünglich gebildeten kleinen Partikel ist nach KOLTHOFF [6] darauf zurückzuführen, dass diese kleinen Kriställchen infolge ihrer Ladung, herrührend von Ionenadsorption, von einer Ionenwolke entgegengesetzter Ladung umgeben sind, welche den Materialtransport zwischen der Kristalloberfläche und der Lösung hemmt. Beim Abdampfen erzwingt man die Neutralisation der Ladung durch Anbau von Gegenionen am Kristall. In der Aufschlämmlung des Rückstandes ist das Gleichgewicht rasch eingestellt, da die Kristalle von keiner den Materialtransport hemmenden Ionenwolke umgeben sind.

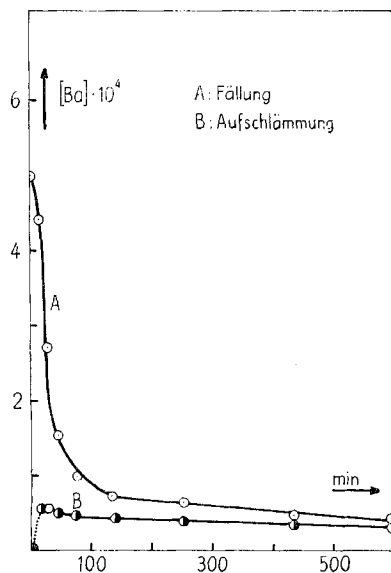


Fig. 1. Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Mutterlauge und dem Bodenkörper.

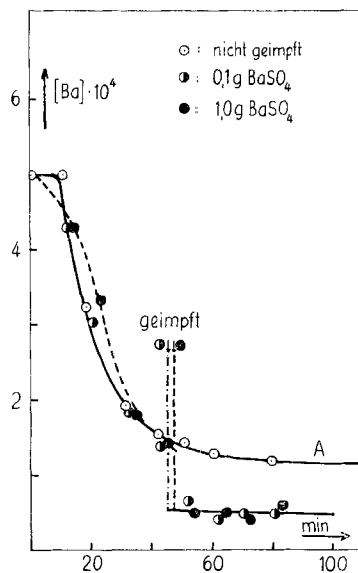


Fig. 2. Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Mutterlauge und dem Bodenkörper in geimpften Suspensionen.

Diese Hypothese erklärt auch die abrupte Abnahme der Bariumkonzentration durch Impfen mit grobkörnigem BaSO_4 (s. Figur 2). Isolierte BaSO_4 -Kristalle sind

natürlich neutral. Da sich keine Ionenwolke um diese Partikel in der Lösung bildet, erfolgt ihr Auf- bzw. Abbau schnell. In der Lösung stellt sich daher die Gleichgewichtskonzentration rasch ein. In Gegenwart von Pikrinsäure entstehen grössere und einheitlichere Kristalle, wie von LINDSLY [7] eindrucksvoll demonstriert wurde. Die Pikrinsäure besetzt vermutlich beim Kristallwachstum die besonders aktiven (energiereichen) Stellen am Kristall. Damit wird das sonst bevorzugte Wachstum in nur einer Richtung unterbunden, so dass sich grössere Kristallflächen ausbilden können. Pikrinsäure setzt auch die Absorption von Ba- und SO_4 -Ionen am Kristall herab und ermöglicht dadurch die Erzielung genauerer Resultate ohne Fehlerkompensation.

4. Gleichzeitige Bestimmung der Sulfatkonzentration und der scheinbaren Löslichkeit. – Da die scheinbare Löslichkeit von den Fällungsbedingungen abhängt, kann der Fehler, der infolge unvollständigen Ausfalls von BaSO_4 entsteht, nicht rechnerisch eliminiert werden. Man muss vielmehr die Löslichkeit und die Konzentration des Sulfates gleichzeitig bestimmen. Mit der gleichen Sulfatlösung müssen dann aber mindestens zwei Fällungen ausgeführt werden, wobei entweder die Sulfat- oder die Bariummenge variiert wird. Am einfachsten erhält man die zwei Unbekannten $[\text{S}]_0$ und Lp'' aus Gleichung (1) durch graphische Auflösung. Man zeichnet dazu Geraden mit den folgenden Achsenabschnitten:

$$x = [\text{S}]_0 (Lp'' = 0) = ([\text{Ba}]_0 V_{\text{Ba}}/V - [\text{Ba}]) \cdot V/V_{\text{S}} - (b - [\text{Ba}]) V/V_{\text{S}} = a \cdot V/V_{\text{S}}, \quad (3a)$$

$$y = Lp''([\text{S}]_0 = 0) = -a \cdot [\text{Ba}]. \quad (3b)$$

Die Symbole haben hierbei die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (1).

Der gemeinsame Schnittpunkt der Geraden ergibt:

$$x_{\text{S}} = [\text{S}]_0 \quad \text{und} \quad y_{\text{S}} = Lp''. \quad (3c)$$

5. Arbeitsmethoden. – *Methode a):* Vier Sulfatlösungen mit je ca. 0,01 mMol SO_4^{2-} und ca. 1 mMol HNO_3 (oder HCl) werden in einem 10-ml-Messkolben mit je 1 ml 0,1M KCl und 1 ml gesättigter Pikrinsäure vermischt. Man versetzt die Mischungen 1–4 der Reihe nach mit 0,8, 1,0, 1,2 und 1,4 ml 0,01M BaCl_2 -Lösung (es ist zweckmässig, diese Mengen einzuwägen), füllt die Lösungen bis zur Marke auf und versetzt sie mit 40–60 mg kristallinem BaSO_4 (Herstellung s. unten). Die Mischungen werden 30 Min. mit einem Magnetrührer intensiv gerührt. Dann zentrifugiert man ca. 8 ml der Suspensionen und bestimmt in der klaren Mutterlauge das Barium. Man berechnet nun nach (3a) und (3b) die Achsenabschnitte x und y zur graphischen Auflösung der Gleichung (1).

Das Verfahren sei an folgendem Beispiel veranschaulicht. Um die eventuelle Störung durch das Phosphat zu prüfen, wurden alle Lösungen vor der Fällung noch mit 1 ml 0,02M H_3PO_4 versetzt. Die Berechnung führte man nach dem in der Tabelle 3 dargestellten Schema aus.

Tabelle 3. *Beispiel für die Berechnung der Achsenabschnitte zur graphischen Auflösung der Gleichung (1)*

$$[\text{S}]_0 = 0,01\text{M}, \quad [\text{Ba}]_0 = 0,01\text{M}, \quad V = 10 \text{ ml}$$

Nr.	V_{S}	V_{Ba}	$[\text{Ba}] \cdot 10^4$	$b \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	$x \cdot 10^3$	$-y \cdot 10^7$
1	1,003	0,984	0,80	9,84	9,04	9,013	0,723
2	1,003	1,110	1,53	11,10	9,57	9,541	1,464
3	1,005	1,247	2,63	12,47	9,84	9,791	2,588
4	0,995	1,524	5,50	15,24	9,74	9,789	5,357

Aus der graphischen Auftragung (Fig. 3) wurden folgende Werte erhalten für die Konzentration der Sulfatlösung und für das scheinbare Löslichkeitsprodukt (mit dem zugehörigen mittleren Fehler des Mittelwertes):

$$[S]_0 = \bar{x}_s = (10,04 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad Lp'' = \bar{y}_s = (0,9 \pm 0,09) \cdot 10^{-8}$$

$$\text{Sollwerte:} \quad [S]_0 = 0,01 \quad Lp' = 0,62 \cdot 10^{-8}$$

Methode b): Nach Abdampfen der Mischungen wird das überschüssige Barium aus dem Rückstand herausgelöst und mit Hilfe von Atomabsorption bestimmt. Diese Methode ist dann angebracht, wenn entweder die Konzentration des Sulfates sehr klein ($[S]_0 < 0,002$), oder die Konzentration der freien Mineralsäure besonders gross ($> 1N$) ist.

Vier Proben mit je ca. 0,01 mmol Sulfat der zu analysierenden sauren Lösung werden mit je 1 ml 0,1M KCl versetzt. Nun fügt man zu den Proben 1-4 der Reihe nach 0,008, 0,01, 0,012 und 0,014 mFG $BaCl_2$. Alle vier Mischungen werden hierauf auf dem Wasserbad (oder der Heizplatte) und unter einer IR.-Lampe abgedampft. Die Rückstände werden mit je 10 ml 0,1M HNO_3 ca. 20 Min. gerührt. Ca. 8 ml jeder Aufschlammung werden zentrifugiert und im klaren Extrakt das Barium bestimmt. Die Berechnung erfolgt wie bei der Methode a) ($V = 10$ ml und $b = mFG_{Ba}/10$).

Analyse von Mercaptophosphinkomplexen: Diese Verbindungen enthalten S und P organisch gebunden. Zur Analyse muss daher der Schwefel in Sulfat übergeführt werden. Die Oxydation wird mit konzentrierter Salpetersäure bei $250^\circ C$ ausgeführt. Eine Probe, welche ca. 0,05 mFG Schwefel enthält, wird in einem Bombenrohr mit 0,5 ml konzentrierter Salpetersäure und 20 bis 40 mg HgO während ca. 15 Std. aufgeschlossen. Dann wird das Rohr geöffnet und der Inhalt mit ca. 10 ml Wasser verdünnt. Man stellt das Rohr in kochendes Wasser, bis sich der eventuell gebildete Niederschlag vollständig gelöst hat, führt die Lösung in einen 25-ml-Messkolben über und füllt bis zur Marke auf. In dieser Lösung kann nun die Schwefelkonzentration mit Methode a) oder b) bestimmt werden. Den prozentualen Schwefelgehalt der Probe erhält man aus $[S]_0$ und aus der Einwage (E in mg) folgendermassen:

$$\% S = 100 \cdot 25 \cdot 32,07 \cdot [S]_0 / E.$$

Herstellung von Impfkristallen: Das Bariumsulfat zum Impfen muss möglichst grobkörnig und rein sein. Gewöhnlich gefälltes $BaSO_4$ erfüllt diese Bedingungen nicht, da es auch bei langsamer Mischung der Reaktionspartner in stark verdünnter Lösung feinkristallin und etwas verunreinigt ausfällt. Grobkristallines $BaSO_4$ konnte durch Stehenlassen einer Lösung von gefälltem $BaSO_4$ in konzentrierter Schwefelsäure über Wasser erhalten werden. Es enthielt jedoch HSO_4^- , so dass es sich nicht als Impfkristall eignete. Geeignete Impfkristalle wurden schliesslich durch Fällung in Gegenwart von Pikrinsäure erhalten. Dazu wurde 1 l 0,1M H_2SO_4 mit 100 ml gesättigter Pikrin-

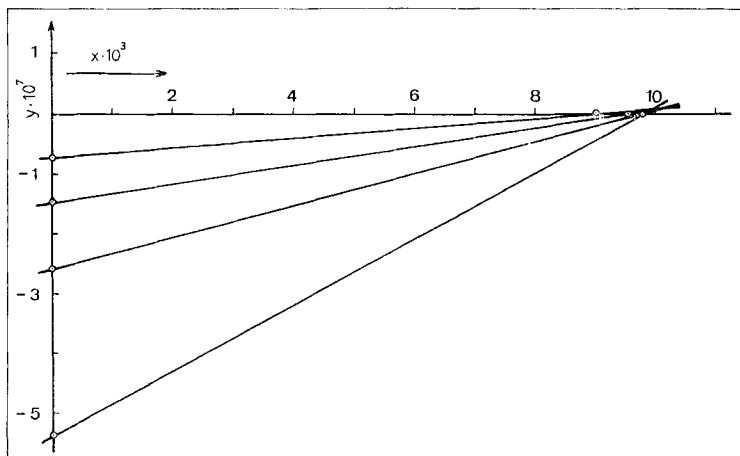


Fig. 3. Graphische Auflösung der Gleichung 1.

säure versetzt und das Sulfat mit 1 l 0,1M Bariumnitrat bei ca. 70°C tropfenweise gefällt. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und bei 140°C getrocknet.

Bestimmung von Barium mit Hilfe von Atomabsorption: Alle Messungen wurden mit dem PERKIN-ELMER-303-Atomabsorptionsspektrophotometer bei der Resonanzlinie des Ba I (5535,5 Å) ausgeführt. Da die messbare Absorption sehr stark von der Zusammensetzung des Brenngemisches (Acetylen-Lachgas) abhängt, wurde der Apparat für jede neue Einstellung der Gaszufuhr speziell geeicht. Als Eichlösungen dienten $(1, 2, 4 \text{ und } 6) \cdot 10^{-4} \text{ M Ba(NO}_3)_2$ -Lösungen, welche noch Zusätze von KCl und HNO_3 in den in den Probelösungen vorliegenden Konzentrationen enthielten. Jeweils vor und nach der Untersuchung der unbekannten Lösungen wurden die Eichlösungen in die stark reduzierende Lachgas-Acetylen-Flamme eingespritzt. Die Mittelwerte dienten zur Konstruktion der Eichkurve. Beim Auftragen der Extinktionen der Eichlösungen gegen ihre Molarität erhielt man jedesmal eine Gerade. Die eine Verringerung der Lichtabsorption bewirkende Ionisation der Bariumatome in dieser besonders heissen Flamme ist auch dann noch beträchtlich, wenn die eingespritzten Lösungen 0,01M KCl enthalten. Daher müssen die KCl-Konzentrationen in den Eichlösungen und in den Probelösungen auf ca. 2% übereinstimmen. Die Erhöhung der KCl-Konzentration auf 0,1M verhinderte zwar die Ionisation weitgehend, erwies sich aber als wenig geeignet, da die Austrittsöffnung des Brenners durch Ausscheidung von festem KCl zu schnell verstopft wurde.

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH danken wir bestens für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Hilfe bei der Vorbereitung des Manuskriptes sowie der EIDG. STIFTUNG ZUR FÖRDERUNG SCHWEIZERISCHER VOLKSWIRTSCHAFT DURCH WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. SLAVIN, in «Atomic Absorption Spectroscopy», (= Chemical Analysis, Vol. 25), Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1968.
- [2] D. A. ROE, P. S. MILLER & L. LUTWAK, *Analyt. Biochemistry* **15**, 313 (1966).
- [3] C. C. TEMPLETON, *J. chem. and Eng. Data* **5**, 514 (1960).
- [4] W. C. BRAY & H. A. LIEBHAFSKY, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 55 (1935).
- [5] R. K. CANNAN & A. KIBRICK, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2317 (1938).
- [6] I. M. KOLTHOFF, *J. physic. Chemistry* **36**, 860 (1932).
- [7] C. H. LINDSLY, *Ind. Eng. Chemistry, anal. Edit.* **8**, 176 (1936).

95. Organische Phosphorverbindungen XXXVI.

Darstellung und Eigenschaften von Bis-(dialkoxyphosphonyl-methyl)-, Bis-(alkoxyphosphinyl-methyl)- und Bis-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinsäureestern sowie der entsprechenden Säuren [1]¹⁾

von Ludwig Maier

MONSANTO RESEARCH S.A., 8050 Zürich, Eggbühlstrasse 36

(9. I. 69)

Summary. High yields of bis-(dialkyloxyphosphonyl-methyl)-phosphinic esters, $[(\text{RO})_2(\text{O})\text{PCH}_2]_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$, bis-(alkyloxyphosphinyl-methyl)-phosphinic esters, $[\text{R}(\text{RO})(\text{O})\text{PCH}_2]_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$, and bis-(oxophosphoranyl-methyl)-phosphinic esters, $[\text{R}_2(\text{O})\text{PCH}_2]_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$, are obtained by heating bis-chloromethyl-phosphinic esters, $(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$, with alkylphosphites, phospho-

¹⁾ *Anmerkung der Redaktion:* Die vom Verfasser verwendete Nomenklatur dieser Verbindungen ist nicht einwandfrei; insbesondere gibt sein Gebrauch des Präfixes «phosphonyl» zu Bedenken Anlass. Da jedoch bis jetzt keine Regeln der I.U.P.A.C. für organische Phosphorverbindungen erschienen sind, erhebt die Redaktion keine Einwände gegen die Nomenklatur des Verfassers.