

Über Unterphosphorsäure.

Von Dr. FRIEDRICH VOGEL.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 8. Januar 1929.)

Vor einiger Zeit machte Max Speter¹⁾ darauf aufmerksam, daß bei der Oxydation von rotem Phosphor mit Chlorkalk Unterphosphorsäure entsteht. Ich habe dieser Bemerkung hinzuzufügen, daß Unterphosphorsäure resp. ihr Salz sich stets neben Phosphat bei der alkalischen Oxydation von Phosphor bilden. Die Beobachtungen Speters, daß dabei eine neue Modifikation des Phosphors auftritt, resp. die Oxydation nur gegenüber einer Form im Phosphorgemisch wirksam wird, konnte ich nicht bestätigen. Auch gelber Phosphor gibt bei der Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung nachweisbare, wenn auch geringe Mengen Unterphosphorsäure.

Dagegen ergibt roter Phosphor mit alkalischen Oxydationsmitteln so reichliche Mengen Subphosphat, daß die Methode sich zur bequemen und schnellen Darstellung dieser sonst schwer zugänglichen Substanz eignet.

I. Versuch. 7,596 g roten Phosphors wurden mit 9 g Kaliumpermanganat und 8 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser geschüttelt. Das Gemisch wurde heiß, und seine Farbe ging bald in die des Manganates über. Dann wurde es noch einige Zeit erwärmt, bis die über den Manganoxiden stehende Flüssigkeit farblos erschien. Die vom überschüssigen Phosphor und den Manganoxiden abfiltrierte und mit der Waschflüssigkeit vereinigte Lösung wurde mit Essigsäure kräftig angesäuert und heiß mit Bariumchlorid versetzt, bis nach erneuertem Zusatz kein Niederschlag des in Essigsäure schwer löslichen BaPO_3 mehr erschien. Der Niederschlag wurde abge-

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 588/89.

saugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und bei 100° getrocknet. Er wog 3,841 g.

Aus dem ersten Rückstande wurden die Manganoxido mit verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure herausgelöst. Der zurückgebliebene Phosphor wog 5,529 g. Am verbrauchten Phosphor (2,067 g) gemessen, betrug die Ausbeute an Subphosphat also 26%.

Auffälligerweise erfolgte die Oxydation nur in stark alkalischer Lösung. Mit Natriumbicarbonat versetzte Kaliumpermanganatlösung reagierte mit rotem Phosphor nicht. Solche Lösungen konnten trotz stundenlangem Kochen durch roten Phosphor nicht wesentlich reduziert werden. Deshalb erwies sich auch sodaalkalische Permanganatlösung als zur Oxydation wenig geeignet.

II. Versuch. 5,132 g roter Phosphor wurden mit 9 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und 100 ccm etwa 3%igen Wasserstoffsuperoxydes versetzt und geschüttelt, bis sich in einer abgenommenen Probe kein Wasserstoffsuperoxyd mehr nachweisen ließ. Dann wurde der überschüssige Phosphor abfiltriert, gewaschen und gewogen. Es waren 4,302 g. Verbrauch waren also 0,830 g Phosphor.

Im Filtrat wurde wie oben die Unterphosphorsäure als Bariumsalz bestimmt. Es ergaben sich 4,174 g BaPO_3 , also 81% Ausbeute.

Auch ohne Zusatz von Alkali oxydiert wässriges Wasserstoffsuperoxyd roten Phosphor zu Phosphor- und Unterphosphorsäure.

Versuche, mit alkalischen Permanganatlösungen Arsen zu oxydieren, ergaben, daß hierbei nur Arsensäure entsteht. [A. 19.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen und Asphalten.

Von Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. A. SPILKER, Duisburg-Meiderich.

(Eingeg. 4. Februar 1929.)

Nachdem A. Stock seine interessanten und Aufsehen erregenden Ausführungen über die Giftigkeit des Quecksilbers gemacht hat¹⁾, haben die Chemiker alle Arbeiten im Laboratorium, bei denen Quecksilber benutzt wird, und die Verwendung von Quecksilber in den Betrieben mit Aufmerksamkeit nachgeprüft und sich überall Rechenschaft zu geben versucht, ob das Quecksilber nicht zweckmäßig durch andere Stoffe zu ersetzen wäre. Von diesem Gesichtspunkte aus hat H. Mallison²⁾ auch gegen die bekannte Kraemer-Sarnow-Methode zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen und Asphalten, bei der mit Quecksilber gearbeitet wird, Einwendungen erhoben und vorgeschlagen, diese Methode ganz fallen zu lassen und sie durch die „Ring- und Ball“-Methode zu ersetzen.

Es muß nun allerdings gesagt werden, daß trotz 25jähriger Anwendung der ersten Methode in den vielen einschlägigen Laboratorien kein Fall bekanntgeworden ist, in dem eine Schädigung durch Quecksilber auch nur vermutet werden konnte. Insbesondere ist in den Laboratorien der Gesellschaft für Teerverwertung, in denen täglich Hunderte solcher Bestimmungen gemacht wer-

den, nie eine Erkrankung der vielen Laboranten und Arbeiter beobachtet worden, die ähnliche Symptome zeigte, wie sie Stock beschreibt. Nach der ganzen Art der Anwendung des Quecksilbers bei dieser Arbeit ist das auch kaum zu erwarten. Trotzdem wird der gewissenhafte Chemiker, gern dem Vorschlage Mallisons folgend, sich Rechenschaft darüber geben, ob auch hier nicht Quecksilber durch eine Änderung der Methode ausgeschaltet werden könnte.

Dabei geht aber n. E. Mallison viel zu weit, wenn er bei dieser Gelegenheit die ganze Methode gleich durch eine andere zu ersetzen vorschlägt, die, um mich nicht in Einzelheiten einzulassen, vor der Methode Kraemer-Sarnow keine Vorzüge voraus hat, dagegen den Nachteil mit sich bringt, daß alle bisherigen Zahlen mit der neuen nicht vergleichbar sind, da rechnungsmäßige Beziehungen beider Methoden nicht bestehen, was Mallison selbst festgestellt hat³⁾.

Einen anderen Weg schlägt Heydecke⁴⁾ vor, indem er unter Beibehaltung der Grundzüge der Methode Kraemer-Sarnow das Quecksilber durch Wasser ersetzt. Die Wahl von Wasser erscheint mir

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 663 u. frühere [1928].

²⁾ Ebenda 41, 839 [1928].

³⁾ Teer u. Bitumen 1928, S. 602.

⁴⁾ Ebenda 1928, S. 567.

unzweckmäßig, einmal, weil die in dem Artikel selbst bereits als störend beschriebene Länge der Wassersäule das Resultat erheblich zu beeinflussen vermag, vor allem aber deshalb, weil ein scharfer Durchbruch der Wassersäule durch das erweichende Pech gar nicht beobachtet werden kann. Der Wasserspiegel in dem Röhrchen sinkt oft langsam ab und ein scharfer Ableszeitpunkt kann so nicht bestimmt werden. Außerdem dürfte das mitgeteilte Material kaum genügen, um die Vergleichbarkeit der neuen Methode mit der alten sicherzustellen.

Viel näher liegt es, das Quecksilber bei der angeführten Methode durch einen Metallkörper zu ersetzen, der natürlich seiner Form und seinem Gewicht nach genau bestimmt sein muß, damit bei einer Anwendung genau dieselben Zahlen gefunden werden, wie bei der Kraemer-Sarnowschen Methode durch Quecksilber. Als Material kam zunächst wegen seines hohen spezifischen Gewichts das Blei in Frage. Die Weichheit dieses Metalles, die leicht zur Deformation der Körper Veranlassung gegeben haben würde, daneben aber auch befürchten ließ, daß das Gewicht der Körper durch häufigen Gebrauch verändert werden könnte, war in bekannter Weise leicht durch einen Zusatz von Antimon zu beheben, der auch die Formgebung wesentlich erleichtert und vereinfacht. Gewählt wurde Letternmetall 80:20. Um die bisherigen Ausführungen der Methode Kraemer-Sarnow beizubehalten, wurde als einfachste Form des Fallkörpers ein gerader Stab gewählt. Sein unteres Ende ist, um für alle Fälle die gleiche Form sicherzustellen, als Halbkugel ausgebildet, das obere glatt abgeschnitten, um das Gewicht genau abstimmen zu können. Versuche mit verschiedenen starken Stäbchen dieser Art ergaben, daß ein Durchmesser von 5 mm zweckmäßig ist, da dieser in dem Glasröhrchen von 6 mm innerem Durchmesser eine Bewegung ohne Reibung gestattet, aber auch gegen Schrägliegen und Klemmen genügend sichert. Da ich, wie ich nochmals betone, den größten Wert darauf lege, daß die Resultate der abgeänderten Methode sich mit denen der alten durchaus decken, also ohne jede Umrechnung vergleichen lassen, wurde durch eine große Zahl von Versuchen das erforderliche Gewicht des Stäbchens zu 8,0 g festgestellt.

Kleine Abweichungen von dem Gewicht haben keinen erheblichen Einfluß auf die Bestimmung. Zum Beweis sei das Durchschnittsergebnis einer Versuchsreihe von je 14 Versuchen mit Bleistäbchen verschiedenen Gewichts angegeben:

Erweichungspunkte von Steinkohlenteerpech.
Gefunden durch:

| Quecksilber | Bleistäbchen im Gewicht von g | | | | | |
|-------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 7,8 | 7,9 | 8,0 | 8,1 | 8,2 | 8,3 |
| °C 56,54 | 55,88 | 56,07 | 56,39 | 55,90 | 56,56 | 54,90 |

Jedenfalls sind danach Abweichungen im Gewicht von 0,05 g unwesentlich. Mit solchen Stäbchen wurde eine sehr große Anzahl von Versuchen durchgeführt, deren Ergebnisse ich hierunter kurz zusammenstelle, da die Einzelheiten nicht interessieren dürften.

Bemerkt sei noch, daß es vorkommt, daß die Stäbchen an dem erweichenden Pech haften bleiben und erst einige Sekunden nach dem Durchbrechen der Pechschicht auf den Boden des Becherglases fallen. In ähnlicher Weise kommt es bei der Methode Kraemer-Sarnow vor, daß sich das Quecksilber in das Pech völlig einhüllt und einige Sekunden schwebend am Rohrende hängenbleibt. Um jeden Irrtum auszu-

schließen, wurde deshalb der Zeitpunkt, in dem der Fallkörper den Boden des Becherglases berührt, als maßgebend betrachtet.

Aus einer großen Anzahl von Kontrollanalysen möge die Anführung der folgenden Durchschnittswerte genügen:

| Reihe | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zahl der Versuche . . | 20 | 20 | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Erweichungspunkte nach Kraemer-Sarnow . °C | 68,59 | 67,37 | 47,57 | 61,70 | 62,90 | 65,25 | 71,00 |
| Erweichungspunkte nach Kraemer-Spilker . °C | 68,47 | 67,42 | 47,67 | 61,83 | 62,75 | 65,72 | 70,85 |

| Reihe | VIII | IX | X | XI |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Zahl der Versuche . . | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Erweichungspunkte nach Kraemer-Sarnow . °C | 46,40 | 57,55 | 87,80 | 36,40 |
| Erweichungspunkte nach Kraemer-Spilker . °C | 46,10 | 57,38 | 87,42 | 36,26 |

Man sieht schon aus dieser Zusammenstellung, daß die Unterschiede der beiden Methoden innerhalb der Fehlergrenzen liegen, mit denen die Methode Kraemer-Sarnow behaftet ist.

Schließlich sei noch eine Zusammenstellung weiterer Versuchsergebnisse gegeben mit folgenden Ziffern:

| Reihe | XII | XIII | XIV | XV |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Zahl der Versuche . . | 25 | 7 | 13 | 7 |
| Erweichungspunkte nach Kraemer-Sarnow . °C | 65,98 | 82,26 | 44,42 | 36,2 |
| Erweichungspunkte nach Kraemer-Spilker . °C | 66,07 | 81,91 | 44,59 | 36,5 |
| Größte beobachtete Abweichungen | + 0,5 - 0,5 | + 0,7 - 0,1 | + 0,2 - 0,5 | + 0,3 - 0,7 |

Hieraus ist zu ersehen, daß auch die einzelnen Abweichungen — nicht nur die Mittelwerte — sich durchaus in zulässigen Grenzen halten. Für den Nachweis der Brauchbarkeit der Methode als solcher dürfte damit auch neues Material beigebracht sein; allerdings müssen willkürliche Änderungen der Methode seitens einzelner Kritiker, wie sie auch Mallison angeführt (l. c.), unterbleiben, da eben sonst der Charakter der Konventionsmethode, und das ist und bleibt die hier diskutierte, verloren geht.

Abschließend schlage ich daher den Kollegen unseres engeren Faches vor, die Konventionsmethode nach Kraemer-Sarnow in der Art abzuändern, daß statt der bisher verwandten 5 g Quecksilber ein glattes Stäbchen aus Blei-Antimon im Verhältnis 80:20 von 5 mm Durchmesser angewandt wird im Gewicht von 8,0 g, dessen unteres Ende halbkugelförmig abgedreht ist. Als maßgebend ist der Zeitpunkt zu betrachten, in dem das durch den Pechpropfen durchfallende Stäbchen den Boden des Becherglases berührt.

Ich schlage ferner vor, dieser abgeänderten Methode den Namen „Methode Kraemer-Spilker“ zu geben. Zu diesem Vorschlage halte ich mich um so mehr berechtigt, als ich bereits an der Ausarbeitung der Methode Kraemer-Sarnow im Laboratorium der Aktien-Gesellschaft für Teeröl- und Erdöl-Industrie zu Erkner seinerzeit maßgebend beteiligt war.

[A. 20.]