

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 Phosphorgeimisch 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 schuellen 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 Manganoxyden stehende Flüssigkeit farblos erschien. Die vom überschüssigen Phosphor und den Manganoxyden abfiltrierte und mit der Waschflüssigkeit vereinigte Lösung wurde mit Essigsäure kräftig angesäuert und heiß mit Bariumchlorid versetzt, bis nach erneutem Zusatz kein Niederschlag des in Essigsäure schwer löslichen BaPO₄ 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 Manganoxyde 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. Verbraucht waren also 0,830 g Phosphor.

Im Filtrat wurde wie oben die Unterphosphorsäure als Bariunsalz bestimmt. Es ergaben sich 4,174 g BaPO₄, 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 Arsen-säure 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 Giftheit 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 wissenschaftliche 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 m. 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.