

sind in größerer Anzahl bekannt, so daß auch die technische Lösung dieses Problems keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten dürfte.

#### Natriumsulfat:

Zum Schluß sei noch auf ein anorganisches Abfallprodukt des Verfahrens hingewiesen. Bei der Spaltung der Seife, die als Zwischenstufe des Verfahrens vom Oxydat bis zur vom Unverseifbaren befreiten Fettsäure eingeschaltet ist, mittels Schwefelsäure entsteht Natriumsulfat in einer Menge von fast 50% des verarbeiteten Paraffins. Im Interesse der Einsparung von Hilfsstoffen und in Anbetracht der gewaltigen Menge, in der es bei dem Verfahren entsteht, bot seine Gewinnung größten Anreiz. Die vorliegende Aufgabe konnte z. B. so gelöst werden, daß man die Seifenschmelze, die die Destillation verläßt, anstatt wie bisher in Wasser in gesättigter Natriumsulfat-Lösung<sup>70)</sup> auflöst und dann mit konz. Schwefelsäure zersetzt. Das entstandene Natriumsulfat fällt hierbei aus der Lösung aus und kann kristallwasserfrei gewonnen werden. Auch die Rohfettsäure fällt bei diesem Verfahren in einer solchen Form an, daß aus ihr die niederen Fettsäuren, die bisher beim Ansäuern der verdünnten wäßrigen Seifenlösung mit dem Zersetzungswasser verloren gingen, in konzentrierter Form gewonnen und wie die Säuren des wäßrigen Kondensats aus der Abluft auf reine Individuen verarbeitet werden können.

Die Bildung des Natriumsulfats läßt sich auch vollkommen vermeiden, wenn man die Spaltung der Seifenlösung durch

<sup>70)</sup> D. R. P. 707227 (I. G.).

elektrolytische Zersetzung durchführt. Nach einem solchen Verfahren<sup>71)</sup> könnten die bei der Paraffin-Oxydation benötigten großen Mengen Schwefelsäure weitgehend eingespart werden.

#### Die Bedeutung der Nebenprodukte.

Blickt man die wenigen Jahre, die seit Beginn der technischen Durchführung der Paraffin-Oxydation verflossen sind, zurück, so kann man mit Genugtuung feststellen, daß die bisherige Entwicklung allein dem optimistischen Beurteiler Recht gegeben hat.

An die Seite der synthetischen Seifenfettsäure, der heute in der Seifenindustrie nicht zuletzt wegen ihrer vorzüglichen waschtechnischen Eigenschaften größte Bedeutung zukommt, sind die Nebenprodukte getreten. Sie sind von lästigen und unerwünschten Abfallstoffen zu begehrten Rohstoffen geworden und haben die industrielle Bedeutung der Paraffin-Oxydation ganz wesentlich erhöht. Es braucht nicht besonders betont zu werden, daß ihre Gewinnung und Verwertung auch von größtem Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist. Wenn man berücksichtigt, daß die Entwicklung auf diesem Gebiet längst noch nicht abgeschlossen ist, so kann man mit Recht erwarten, daß die Paraffin-Oxydation auch nach dem Kriege ihre Bedeutung für die industrielle Chemie Deutschlands behalten wird. Die Geschichte der chemischen Technik ist reich an Beispielen ähnlicher Entwicklungen.

Eingeg. 18. Dezember 1943. [A. 1.]

<sup>71)</sup> D. R. P. 730952 (Henkel & Cie.).

## Über die Hemmung der Selbstentzündlichkeit von gelbem Phosphor

Von Dr. ERICH RABALD, Mannheim-Waldhof

In einem Aufsatz der Münchner Medizinischen Wochenschrift<sup>1)</sup> behandelt W. Straub das Thema Phosphor-Vergiftung und Phosphor-Brandwunden, welches durch die unmenschlichen Kampfmethoden der Angloamerikaner jetzt leider aktuell geworden ist. Neben der ärztlichen Behandlung geht Straub auch auf die auffällige Tatsache ein, daß mit Kupfersulfat-Lösung behandelter gelber Phosphor seine Selbstentzündlichkeit weitgehend einbüßt. Dieser Befund ist nicht ungewöhnlich, da gerade durch Abwerfen von Phosphor-Kanistern Brände entstehen, die nach ihrem Ablöschen nach Stunden, manchmal sogar erst nach Tagen, wieder aufflackern, weil durch das Löschwasser (namentlich bei Verwendung eines starken Strahls) Phosphor-Teilchen in Spalten und Dielenritzen geschwemmt werden, die sich nach dem Trockenwerden wieder selbst entzünden. Durch Eintauchen in eine Kupfersulfat-Lösung verliert nun nach einer früheren Beobachtung von Straub<sup>2)</sup> der gelbe Phosphor die Fähigkeit zur Selbstentzündung. Er stellte fest, daß es genügt, gelben Phosphor für 10 s in eine 2%ige Kupfersulfat-Lösung einzutauchen, um den gewünschten Effekt zu erreichen.

Die in unserem Laboratorium durchgeführten Versuche können diejenigen von Straub nur bestätigen. Wir sind, um Kupfersulfat zu sparen, in der Verdünnung noch weiter gegangen und fanden, daß bei einer Verweilzeit von 5 min eine 1%ige Kupfersulfat-Lösung ( $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) ausreicht, um die Gefahr der Selbstentzündung weitgehend zu bannen.

Wir verfuhrten so, daß Phosphor-Scheibchen von 10 mm Dmr. und 3—4 mm Dicke auf einen schrägliegenden Streifen Filterpapier, der sich in einer Porzellanschale befand, gelegt und dann sich selbst überlassen wurden. Nach dem Verdunsten des anhaftenden Wassers (bei Kurzversuchen wurde dieses bzw. die verdünnte Kupfersulfatlösung mit Filterpapier abgetupft) erhitzten sich die nicht mit Kupfersulfat-Lösung behandelten Proben unter starker Rauchentwicklung. Es kam schließlich zum Schmelzen, und unmittelbar darauf trat bei dem Herabfließen des flüssigen Phosphors die Entzündung ein. Das Verhalten der mit Kupfersulfat behandelten Proben, die sich nach dem Eintauchen sofort mit einer braunschwarzen Schicht von Kupferphosphid überzogen, war ein durchaus anderes. Sie rauchten ebenfalls nach dem Abtrocknen, jedoch trat weder Schmelzen noch Entzündung auf. Das Filterpapier wurde vielmehr mit der Zeit wieder feucht durch die sich bildenden Säuren des Phosphors. Nach 4—5 Tagen war der ganze Phosphor verschwunden und zu Säure oxydiert. Das Verhalten war das gleiche, wenn man an Stelle von Filterpapier als Unterlage Stoff oder Holz verwendete, und wenn man Phosphor-Stangen (Dmr. 8 mm, Länge 40 mm) oder sehr fein ver-

teilten Phosphor, den man durch Austrocknenlassen einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff erhält, anwandte. Mit verdünnterer Lösung als 1% trat selbst nach 30 min Verweilzeit keine brauchbare Schutzwirkung ein. Sie war auch bei 1% Kupfersulfat entsprechend 0,26 g Kupfer im Liter noch nicht vollenommen, da bei zwei von zehn Versuchen etwa nach 24 h doch noch eine Entzündung erfolgte.

Besser als reine Kupfersulfat-Lösung verhielt sich eine solche, bei der das Kupfer in das bekannte tiefblau gefärbte Ammoniak-Komplexsalz umgewandelt worden war. Hier trat bei einer Lösung, die gleichfalls nur 0,26 g Kupfer im Liter enthielt, kein Versager bei 10 Versuchen auf.

Andere Metallsalze, wie die Chloride, Nitrate und Sulfate des Cadmiums, des Magnesiums, des Aluminiums, des Zinks und des Bleis zeigten diese Hemmwirkung nicht. Dagegen dürften die Salze des Quecksilbers, Silbers und Goldes wohl die gleiche Schutzwirkung besitzen.

Der Mechanismus der Hemmwirkung ist nicht ganz einfach zu deuten; ob, wie Straub annimmt, eine dichte Phosphid- oder Kupfer-Schicht die Ursache ist, ist nach unseren Beobachtungen nicht ganz sicher, wenigstens nicht für die ganze Dauer des Vorgangs. Es wurde nämlich beobachtet, daß sich auf den Phosphor-Plättchen und Phosphor-Stangen im Laufe der Zeit nur an einzelnen Stellen starke schwarze Phosphid-Krusten zeigten, während ein großer Teil der Oberflächenprobe die normale Phosphor-Farbe hatte. Vielleicht liegt der Fall so, daß anfangs eine dichte Belegung der Oberfläche mit Phosphid vorhanden ist, was sich auch durch ziemlich gleichmäßige Schwarz-Braun-Färbung des Versuchsstückes kundtut. Dann aber wird offenbar der Belag durchbrochen. Die Probe überzieht sich mit einem gegen die Atmosphäre abdeckenden Mantel von schwerflüssigen sauren Substanzen, und die weitere Oxydation erfolgt an den mit Phosphid bedeckten Stellen, die die Oxydation katalytisch beschleunigen. Vielleicht ist auch metallisches Kupfer, das sich bei der Reaktion bildet, der Sauerstoff-Überträger.

Diese Versuche bedürfen natürlich noch weiterer Ergänzungen. Es müßten beispielsweise hölzerne Schuppen mit Phosphor-Kanistern angezündet und in üblicher Weise mit Wasser gelöscht werden. Dann müßten Dielen und Wände mit Kupfer-Lösung verschiedener Konzentration angestrichen bzw. besprüht werden, um festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen in der Praxis die Schutzwirkung der Kupfer-Salze vorhanden ist. Immerhin zeigt sich vielleicht hier ein Weg, um das heimtückische Wiederaufflackern anscheinend gelöschter Brände zu bekämpfen. Eingeg. 24. September 1943. [A. 55.]

<sup>1)</sup> 80, 507 [1943].

<sup>2)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 85, 400 [1903].