

ÜBER EINE NEUE DARSTELLUNG VON UNTERPHOSPHORSÄURE

VON
MAX SPETER.

Die bisherige Gewinnung von Unterphosphorsäure bzw. ihrer Salze, durch langsame Oxydation von gelbem Phosphor an feuchter Luft (nach Salzer), oder durch Erwärmen von gelbem Phosphor mit saurer Kupfernitratlösung, ebenso durch Oxydation von Kupferphosphid als Anode in 1—2 %-iger Schwefelsäure (nach Rosenheim und Pinsker), ist entweder langwierig-umständlich oder gefährlich-stürmisch, abgesehen davon, dass das Arbeiten mit dem giftigen und leichtentzündlichen gelben Phosphor bekanntlich äusserst unangenehm empfunden wird.

In einfachster Weise und in Momentan-Reaktion erhält man dagegen Lösungen von Unterphosphorsäure, wenn man nicht vom gelben, sondern vom roten Phosphor ausgeht und diesen mit Alkali- oder Erdalkali-Hypochloriten behandelt.

Man bereitet sich z. B. am besten einen kalten, ca. 10 %-igen Extrakt von käuflichem Chlorkalk, filtriert ihn und gieszt davon etwa 1 Liter auf 5 Gramm roten Phosphor. Unter Erwärmen erfolgt sofort eine teilweise Lösung der angewandten Phosphormenge, in der Hauptsache zu Unterphosphorsäure, wovon man sich qualitativ unmittelbar durch Prüfen mit Thoriumsalzlösung in stark saurer Lösung überzeugen kann. Die vor der Umsetzung alkalisch reagierende Chlorkalklösung rötet, nach erfolgter Reaktion mit dem roten Phosphor, Lakmuspapier stark. Wenn 5 Gramm roten Phosphors mit 1 Liter ca. 10 %-iger Chlorkalklösung oxydiert werden, so bleiben nach Abfiltrieren etwa 1.8 Gramm ungelösten Phosphor-Rückstandes zurück. Es werden also etwa 64 % des Phosphors oxydiert. Uebergieszt man die doppelte Phosphormenge, also 10 Gramm, mit derselben Chlorkalk-Lösungsmenge, also mit 1 Liter von 10 %, so verbleiben beim Abfiltrieren etwa 6.2 Gramm Phosphor im Rückstand. Umgerechnet auf die angewandte Chlorkalkmenge sind hier die oxydierten 3.8 Gramm Phosphor als 76 %-ige Oxydationsausbeute anzusehen. Neutralisiert man die vom Phosphor-Rückstand abfiltrierte klare, saure Lösung, am besten mit fester Krystall-Soda, nur annähernd bis zur Neutral-Reaktion mit Lakmuspapier, so fällt unterphosphorsaures (natürlich neben phosphorsaurem und etwas meta- wie pyrophosphorsaurem) Kalzium aus, das abdekantiert, ausgewaschen, abgenutscht, von der Nutsche in das geringst-mögliche Volumen ver-

dünnter Schwefelsäure eingebracht und, so gelöst, von Unreinigkeiten etc. abfiltriert wird. Das klare Filtrat setzt nach einiger Zeit Gyps kristallinisch ab, von dem dann abfiltriert wird. In dem Filtrat hat man eine Lösung von Unterphosphorsäure, die nicht nur — wie eingangs erwähnt — mit Thorium in saurer Lösung reagiert sondern auch mit Permanganat in der schwefelsauren Lösung beim Erwärmen in charakteristischer Weise sich entfärbt. Die schwefelsaure Lösung, aus der mit der Zeit noch etwas Gyps nachkrystallisieren kann, ist bei dem geringen Gehalt an freier Schwefelsäure jahrelang grösztenteils haltbar, wie ich an einem vor etwa 15 Jahren hergestellten und seither aufbewahrten kleinen Quantum konstatieren konnte. Als Reagens auf Thorium ist eine solche Lösung ohne weiteres brauchbar. Will man aber daraus das bekannte schwerlösliche saure Natriumsalz der Unterphosphorsäure erhalten, so braucht man diese schwefelsaure Lösung nur in üblicher Weise mit Sodalösung annähernd zu neutralisieren oder mit Natriumazetat zu übersättigen. Der bei der Oxydierung des roten Phosphors mit Chlorkalklösung (oder mit Eau de Javelle etc.) unoxydiert zurückbleibende Rückstand ist nicht mehr rotsichtig, sondern schwärzlich, er sieht nicht mehr pulverig sondern eher derb aus. Dieses Verhalten bietet vielleicht eine Untersuchungsmöglichkeit über die Modifikationen des roten Phosphors, die augenscheinlich durch Hypochlorite in verschiedenem Masse angreifbar sind. Nicht nur der gewöhnliche, sondern auch der Schenck'sche rote Phosphor weist diese Oxydations-Differenzierung gegenüber Hypochloriten auf. Erhitzt man den in kalten Hypochlorit-Lösungen unlöslich bleibenden Rückstand des roten Phosphors mit frischer Chloritlösung zum Sieden, so oxydiert sich noch ein weiterer Teil, aber fast nur zu Phosphorsäure und die Farbe des noch verbleibenden Rückstandes wird noch mehr schwärzlich. Bisher konnte bei der Oxydierung des roten Phosphors nur mit Hypochloriten Bildung von Unterphosphorsäure konstatiert werden. Ob — wie zu vermuten ist — nicht auch Oxyde des Chlors ebenso unter Bildung von Unterphosphorsäure auf roten Phosphor einwirken, stände zur Untersuchung.

W e h l e n (Sächsische Schweiz), August 1927.

(Reçu le 1 sept. 1927).