

Einzelne Konstruktionen sind so entworfen, dass der Lösungsmitteldampf die zu extrahierende Lösung erwärmt, so dass annähernd bei der Siedetemperatur gearbeitet wird (*Göckel*¹), *Bremer*²), *Wollny*³), *Baum*⁴). Im Apparat von *Lentz*⁵) wird der Lösungsmitteldampf direkt in die zu extrahierende Lösung geleitet, wo er sich kondensiert. Die Lösung ist durch einen von kaltem Wasser durchströmten Tauchkörper gekühlt. Die Vorrichtung von *Zwicker*⁶) arbeitet nach dem gleichen Prinzip, die Kühlung erfolgt aber von aussen. *Wollny*³) lässt den Dampf ohne Kühlung durch die Lösung strömen. Die Apparate von *Bremer*²), *Gadamer*⁷) und *Göckel*¹) (*Wollny*³)) sind so konstruiert, dass sie auch zur Extraktion mit spezifisch leichteren Lösungsmitteln gebraucht werden können. Derjenige von *Gadamer*⁷) muss dazu nur umgedreht werden, die andern beiden besitzen auswechselbare Einsätze. Das mag damals vorteilhaft gewesen sein. Heute, wo Glasbläserarbeiten leicht zu erhalten sind, sind wohl zwei getrennte Geräte zweckmässiger, weil man sie gleichzeitig verwenden kann. Die älteren Konstruktionen stammen denn auch aus den Jahren 1894 bis 1899. Im Gegensatz dazu empfiehlt *Zipf*⁸) sogar ein Gerät, welches zur Extraktion von schwereren wie leichteren Lösungen und auch von festen Stoffen dient. *Gauthier*⁹) und *Rossi* geben eine Konstruktion an, bei welcher die wässrige Lösung durch Umstellung von Hähnen abwechselnd mit leichteren und schwereren Lösungsmitteln extrahiert werden kann.

Gerichtlich medizinisches Institut der Universität
Zürich.

119. Zur Kenntnis der Hexa-metaphosphorsäure.

Vorläufige Mitteilung

von W. D. Treadwell und F. Leutwyler.

(20. VII. 37.)

Bekanntlich zeigen die polymeren Metaphosphorsäuren, je nach der Art ihrer Darstellung, deutliche Verschiedenheiten in ihren analytischen Reaktionen, die auf Unterschiede im Polymerisationsgrad zurückzuführen sind. Da die Isolierung von reinen, chemisch einheitlichen Produkten grosse Schwierigkeiten verursacht, konnten bis jetzt die analytischen Eigenschaften der verschiedenen Metaphosphorsäuren noch nicht genau beschrieben werden.

Durch die ausgedehnten Untersuchungen von *Pascal*¹⁰) ist gezeigt worden, dass bei der Entwässerung von Mononatriumphosphat unter

¹) *H. Göckel*, Z. angew. Ch. **1897**, 683 (1897).

²) *H. Bremer*, Forschungsber. über Lebensm. **1**, 20—22 (1894).

³) *R. Wollny*, Z. anal. Ch. **24**, 47—56, 202—216 (1885).

⁴) *E. Baum*, Ch. Z. **28**, 1172 (1904).

⁵) *F. Lentz*, Ch. Z. **25**, 820 (1901).

⁶) *J. J. L. Zwicker*, Pharm. Weekblad. **51**, 21—23 (1914).

⁷) *J. Gadamer*, Arch. Pharm. **237**, 68—70 (1899).

⁸) *K. Zipf*, Bioch. Z. **193**, 207—10 (1928).

⁹) *E. Armanda Gauthier* und *Bruno Rossi*, Annali Chim. appl. **24**, 257—259 (1934).

¹⁰) Bl. [4] **42**, 1611 (1923); **43**, 1119 und 1131 (1924).

Rotglut bei nachfolgender rascher Abkühlung fast ausschliesslich das Natriumsalz der Hexa-metaphosphorsäure, *Graham'sches Salz* genannt, erhalten wird.

Über die Dissoziationsverhältnisse der freien Hexa-metaphosphorsäure fehlen einstweilen noch nähere Angaben. Kürzlich hat allerdings *R. Salih*¹⁾ die Hexa-metaphosphorsäure durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff isoliert und konduktometrisch untersucht. Bei der Neutralisation zeigte sich zuerst ein Minimum der Leitfähigkeit, wie es für mittelstarke Säuren typisch ist. Nachdem dann noch etwa die Hälfte der schon verbrauchten Lauge zugesetzt worden war, trat in der Leitfähigkeitskurve noch ein schwacher Knick auf, ohne ein vorausgehendes flaches Minimum, das Merkmal für das Vorhandensein einer schwachen Säure mit einer Dissoziationskonstanten kleiner als 10^{-6} ²⁾. Aus der erhaltenen Neutralitätskurve schliesst *R. Salih* auf das Vorhandensein von 4 starken und 2 schwachen Säurefunktionen in der von ihr untersuchten Metaphosphorsäure. Die Autorin weist darauf hin, dass dieser Befund im Einklang stehe mit ihrer Beobachtung, dass Alkalimetaphosphat in 0,1-n. Lösung bereits einen p_H -Wert von 9,2 aufweise.

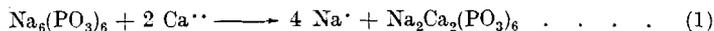
Unsere theoretischen Betrachtungen über die mutmassliche Stärke der Säuren des fünfwertigen Phosphors konnten wir mit den Befunden von *R. Salih* nicht in Einklang bringen. Aus dem Vergleich der Ortho- mit der Pyrophosphorsäure und auch aus elektrostatischen Betrachtungen glaubten wir schliessen zu dürfen, dass das erste Hydroxyl der Sauerstoffsäuren des fünfwertigen (koordinativ vierwertigen) Phosphors sein Wasserstoffion leicht abgibt. Danach müssten dann auch in den Metaphosphorsäuren nur stark dissoziierende Hydroxyle vorhanden sein. Zur Prüfung dieser Annahme haben wir einige elektrometrische Verdrängungstitrationen mit Chlorwasserstoffsäure ausgeführt, über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

Reinstes Mononatriumphosphat wurde in einer Platinschale bei Rotglut entwässert und dann zur Erhaltung einer hohen Konzentration von Hexa-metaphosphat nach dem Vorschlag von *Pascal* in Wasser abgeschreckt. Dabei wurde ein vollkommen durchsichtiges Glas (also offenbar kein chemisch einheitliches Salz) erhalten, das von selbst oder bei der Berührung mit einem Glasstab in klare Stücke zersprang. Das gepulverte Material löste sich leicht in Wasser zu einer klaren Lösung mit einem p_H -Wert im Bereich von 4,3—4,5. Zu den Titrationen wurde eine frisch hergestellte $\frac{1}{6}$ -m. Lösung verwendet, entsprechend 102 g Salz im Liter.

¹⁾ Bl. [5] 3, 1391 (1936).

²⁾ *Küster und Grüters*, Z. anorg. Ch. 35, 454 (1903); *M. Duboux*, Thèse Lausanne (1908); *P. Dutoit*, J. Chim. phys. 8, 12 und 27 (1910); *W. D. Treadwell*, Helv. 1, 97 (1918).

1. Titration mit Calciumchlorid: Mit den Ionen der Erdalkalien, am besten mit Calciumchlorid, reagiert Hexa-metaphosphat unter Bildung eines löslichen Komplexes im Sinne der Gleichung:



wobei der Endpunkt durch die Bildung einer Trübung angezeigt wird. Wir sind damit beschäftigt, den Aciditätsbereich, in welchem die Titration nach obiger Gleichung erfolgt, genauer aufzusuchen.

20 cm³ der Hexa-metaphosphatlösung verbrauchten bis zum Auftreten der Trübung 22,80 cm³ 0,5-n. CaCl₂ = 2,850 m Mole Na₆(PO₃)₆ = 1,740 g Salz.

2. Acidimetrische Titration mit einer platinieren Wasserstoffelektrode als Potentialsonde.

Die Hexa-metaphosphatlösung wurde mit 0,1-n. HCl bis ins stark saure Gebiet, mit 0,1-n. NaOH bis ins stark alkalische Gebiet hinein titriert. Dabei wurde ein Potentialsprung bei p_H = 4,3 und ein noch grösserer bei p_H = 9,5 erhalten. Von etwa p_H = 4 an stimmte die Titrationskurve praktisch vollständig mit der berechneten Kurve für Orthophosphorsäure überein, wie aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 zu ersehen ist. Zum Vergleich ist dann noch die berechnete Titrationskurve der Pyrophosphorsäure, mit einer Verschiebung nach rechts um eine Säurestufe zugefügt.

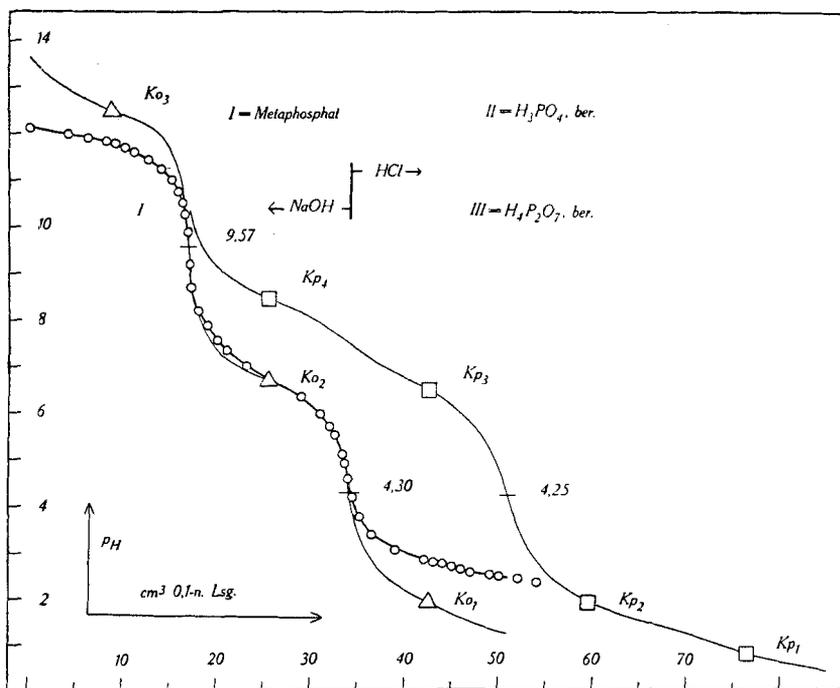


Fig. 1.

Die beobachtete Titrationskurve der Metaphosphorsäure weicht nur an den beiden Enden von der theoretischen Kurve der Orthophosphorsäure ab: Im alkalischen Gebiet liegt die beobachtete Kurve etwas tiefer, weil die Einstellung der Potentialsonde bei der rasch durchgeführten Titration zum Schluss nicht mehr ganz bis zum Gleichgewicht erfolgte. Im sauren Gebiet macht sich eine schwache Pufferung durch das Metaphosphat unterhalb von $p_H = 4$ bemerkbar, wodurch das saure Ende der beobachteten Kurve etwas nach der alkalischen Seite abgedrängt erscheint.

Der Laugeverbrauch zwischen den beiden Stufen unserer Titrationskurve konnte nicht im Sinne von *R. Salih* als 2 Stufen der Hexametaphosphorsäure gedeutet werden: 20 cm³ der Lösung des Metaphosphats verbrauchten 17 cm³ 0,1-n. NaOH. Aus der oben erwähnten Titration mit Calciumchlorid berechnet sich aber für zwei Stufen des Hexa-metaphosphats ein Laugeverbrauch von 57 cm³ 0,1-n. NaOH.

Dagegen führt die Deutung der beobachteten Titrationsstufen als eine Beimengung von NaH₂PO₄ zu einer brauchbaren analytischen Bilanz der Lauge- und Calciumchloridtitrationen:

20 cm³ Hexa-metaphosphat verbrauchten:

22,8 cm ³ 0,5-n. CaCl ₂ entsprechend	1,740 g Na ₆ (PO ₃) ₆
17,0 cm ³ 0,1-n. NaOH entsprechend	0,204 g NaH ₂ PO ₄
Sollwert (Einwaage) = 2,040; Summe 1,944 g	

Das Defizit von 0,096 g = 5,2% könnte von einer etwas zu niedrig ausgefallenen Metaphosphatbestimmung herrühren; auch ein geringer Gehalt von Trimetaphosphat käme in Betracht. Nach unseren Titrationen ist der Gehalt an Pyrophosphat, wenn überhaupt nachweisbar, sehr gering.

Nach der obigen Analyse ergibt sich für unser Metaphosphat Na₆(PO₃)₆:NaH₂PO₄ = 1,68 (molares Verhältnis). Mit unsern Titrationskurven sind die analytischen Befunde von *A. Travers* und *Chu*¹⁾ in voller Übereinstimmung. Wichtig erscheint uns auch die Angabe der Autoren, wonach bei der vorsichtigen Hydratation von Phosphor-pentoxyd mit Eiswasser eine Metaphosphorsäure mit 5–10% Orthophosphorsäure ohne Pyrophosphorsäure entsteht. Einem Gehalt von 10% Orthophosphorsäure entspricht ein molares Verhältnis H₆(PO₃)₆:H₃PO₄ = 1,76.

Bei Rotglut entwässerte Orthophosphorsäure erwies sich bei der potentiometrischen Titration mit Natronlauge ebenfalls als ein Gemisch von Meta- und Orthophosphorsäure, und zwar von dem molaren Verhältnis von H₆(PO₃)₆:H₃PO₄ = 0,724.

Aus der Titrationskurve des Metaphosphats von Fig. 1 macht sich die Pufferwirkung desselben auf die freie Phosphorsäure etwa

¹⁾ Helv. 16, 913 (1933).

von $p_H = 2,6$ an bemerkbar. Wenn man berücksichtigt, dass an dieser Stelle das Metaphosphat gegenüber der Orthosäure in reichlichem Überschuss vorhanden ist, so ersieht man schon aus der qualitativen Betrachtung, dass die Metaphosphorsäure auch in ihrer schwächsten Dissoziationsstufe den Charakter einer mittelstarken Säure besitzen muss.

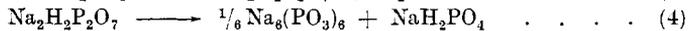
Nach der Titrationskurve von Fig. 1 ist bei $p_H = 2,6$ das molare Verhältnis von $\text{Na}_5\text{H}(\text{PO}_3)_6 : \text{Na}_6(\text{PO}_3)_6 \sim 4 : 24,5$ (28,5 0,1-m. = m Mole gesamte Hexa-metaphosphorsäure; 4,0 0,1-m. = freie Hexa-metaphosphorsäure, abgelesen aus der schwachen Knickung der Titrationskurve bei $p_H = 2,6$).

Hieraus folgt dann für die sechste Konstante der Hexa-metaphosphorsäure:

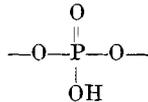
$$K_6 \sim 10^{-2,6} \times 24,5/4,0 \sim 10^{-1,8}, \dots \dots \dots (2)$$

Wie zu erwarten gewesen, ergibt sich ein Wert in der Nähe der ersten Konstanten der Orthophosphorsäure ($K_1 = 10^{-1,96}$) bzw. der zweiten Konstanten der Pyrophosphorsäure ($K_2 = 10^{-1,96}$).

Die Tatsache, dass die auf pyrogenem Wege oder durch Hydratation hergestellte Metaphosphorsäure stets von merklichen Mengen an Orthosäure begleitet wird, ergibt sich nun zwanglos aus dem Bestreben des Phosphors, koordinativ vierwertig aufzutreten. Als Zwischenprodukt bei der Entwässerung von Mononatriumphosphat bildet sich zunächst saures Pyrophosphat. Beim weitem Erhitzen tritt Spaltung der Molekel ein, wobei sich das eine Phosphoratom durch Wasseraufnahme, das andere durch Polymerisation koordinativ vierwertig absättigt nach dem folgenden Reaktionsschema:



Das Metaphosphat bildet bei der Polymerisation die Gruppe:



die im Hexa-metaphosphat sehr wohl als Sechsring vorliegen könnte. Auch die oktaedrische Anordnung im Raum kommt in Betracht. Die Gleichungen (3) und (4) bilden eine kurze Reaktionskette, die bald zu einem stationären Zustand führt, worin die Ortho- und die Metastufe als Hauptkomponenten verbleiben, während die Pyrostufe praktisch vollständig aufgebraucht wird. Die schwach saure Reaktion ($p_H = 4,3$) von Natriummetaphosphat, das durch Entwässerung aus Mononatriumphosphat gewonnen wurde, beruht nach obigen Gleichungen auf seinem Gehalt an Mononatriumphosphat.

In käuflichen Präparaten der Metaphosphorsäure fanden wir bei der elektrometrischen Titration ebenfalls beträchtliche Mengen

von Orthophosphorsäure, daneben bis zu 50% Natriummetaphosphat in Übereinstimmung mit Angaben von *Bettendorf*¹⁾. Die Handelspräparate von Natriummetaphosphat für technische Zwecke sind in der Regel durch alkalische Zusätze wie Soda, Ammoniak, Pyrophosphat stabilisiert²⁾. Über die elektrometrische Analyse solcher Lösungen soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Bei der Entwässerung von Mononatriumphosphat- und von freier Orthophosphorsäure in mässiger Glühhitze ist die entstehende Metastufe stets von beträchtlichen Mengen der Orthostufe begleitet. Für diese Erscheinung wird eine theoretische Erklärung gegeben.

2. Der Gehalt an Orthophosphat lässt sich, am besten elektrometrisch, aus dem Laugeverbrauch zwischen $p_H = 4,3$ und $9,5$ bestimmen.

3. Aus der Titrationskurve ergibt sich die Dissoziationskonstante der schwächsten Stufe der Hexa-metaphosphorsäure angenähert zu $K_6 \sim 10^{-1,8}$.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

120. Über einige thermische Eigenschaften des Vinylbromids

von A. Guyer, H. Schütze und M. Weidenmann.

(21. VII. 37.)

Einleitung.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Verwendung des Vinylbromids in Kältemaschinen ergab sich die Notwendigkeit, teils die bereits bekannten physikalischen Daten dieser Verbindung zu überprüfen, teils sie neu zu bestimmen.

Das Vinylbromid wurde vor ca. 100 Jahren von *Regnault*³⁾ entdeckt und ist von ihm zum ersten Male näher beschrieben worden. Jedoch erst in neuerer Zeit ist das Produkt, das bisher nur ein rein wissenschaftliches Interesse beanspruchte, zu technischer Bedeutung gelangt. Infolge der Fähigkeit der Vinylverbindungen, sich unter bestimmten Bedingungen äusserst leicht unter Bildung fester Stoffe zu polymerisieren, werden diese Produkte in steigendem Masse in der Fabrikation der Kunstharze und plastischen Massen, ebenso für

¹⁾ Z. anal. Ch. 27, 25 (1888).

²⁾ Vgl. z. B. Schweiz. P. 173420.

³⁾ *Regnault*, A. 15, 63 (1835).