

Das Molekulargewicht des Phosphorpen- toxyds zwischen 670°—1100° C

Von

E. V. BRITZKE und E. HOFFMANN¹

Aus der Technischen Abteilung der Akademie der Wissenschaften in Moskau

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. I. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 28. 4. 1938)

In der chemischen Literatur existiert nur eine ausführliche Arbeit, die sich mit der Dampfdichte des Phosphorpen- toxyds be- faßt, und zwar ist das die Arbeit von TILDEN und BARNETT². Sie führten die Bestimmung in einem Platingefäß bei ca. 1000° nach der Methode V. MAYERS durch. Als Molekulargewicht für Phos- phorpen- toxyd finden sie die Werte 354, 370, 326, 307 und 335. Als richtiges Molekulargewicht nehmen sie den Wert 284, ent- sprechend der Formel P_4O_{10} an. Die durchwegs zu hohen Größen führen sie auf unvollständige Verdampfung der eingeworfenen Proben zurück. Nun weiß man heute, daß es keine Modifika- tion des Phosphorpen- toxyds gibt, die bei 1000° nicht vollständig verdampfen würde. Ihre Erklärung kann daher nicht zutreffen. Die von TILDEN und BARNETT gefundenen Daten lassen die Mög- lichkeit zu, daß in dem Dampf von Phosphorpen- toxyd höhere Assoziationsprodukte vorhanden sind, als der Formel P_4O_{10} entspricht. Da die Entscheidung dieser Frage für die thermo- dynamischen Berechnungen der Bildung des Phosphors und seiner Verbindungen von Wichtigkeit ist, war es wünschenswert, die Messungen von TILDEN und BARNETT in einem weiteren Tempera- turintervall mit der durch die heutigen Hilfsmittel erreichbaren größeren Genauigkeit zu wiederholen.

¹ Die Arbeit wurde im Jahre 1936 im Auftrage der russ. Akademie der Wissenschaften im Institut für angewandte Mineralogie in Moskau ausgeführt.

² J. chem. Soc. London 69 (1896) 154.

I. Die Reinigung des Phosphorpentoxyds und die Herstellung der Einwagen.

Das Phosphorpentoxyd wurde nach der Methode von WHITAKER³ durch Destillation im Eisenrohr bei gleichzeitigem Durchleiten von trockenem Sauerstoff gereinigt. Dem vorliegenden Zweck entsprechend wurde dabei folgendermaßen verfahren (siehe Fig. 1).

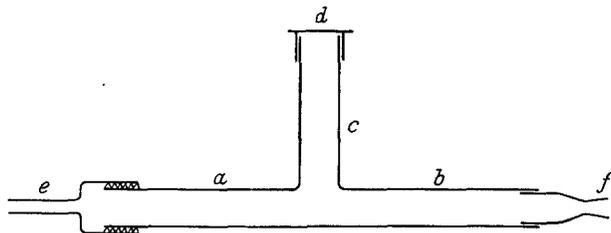


Fig. 1.

Ein Eisenrohr „a, b“ von ca. 50 cm Länge trug in der Mitte ein rechtwinkeliges Ansatzstück „c“ aus Eisen (Länge ca. 25 cm). Das Rohr „c“ konnte durch den anschraubbaren Deckel „d“ verschlossen werden. Durch das Rohr „e“ konnte Sauerstoff aus einer Bombe eingeleitet werden, „f“ ist ein mit Zement in das Eisenrohr eingekitteter Glasschliff. Mittels des Glasschliffes „f“ konnte das Destillationsrohr mit der Vorratsflasche für Phosphor-

pentoxyd verbunden werden. Die Flasche zur Aufbewahrung des Phosphorpentoxyds war aus Glas und hatte folgende Form (siehe Fig. 2).

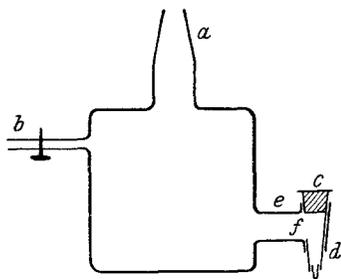


Fig. 2.

„a“ ist ein Glasschliff, der in den Schliff „f“ paßt, „b“ ist ein gewöhnlicher Hahn, der während der Destillation geöffnet war, „c“ ist ein Hahn, der die in der Zeichnung angegebene

Form hat, innen hohl ist und bei „d“ einen Schliff hat. Der Hohlraum des Hahnes „c“ konnte durch das Rohr „e“ und die Öffnung „f“ mit der Vorratsflasche in Verbindung gesetzt werden. Die Gewinnung des Phosphorpentoxyds wurde nun folgen-

³ J. chem. Soc. London 1925.

dermaßen vorgenommen. Der Teil „e“ des Eisenrohres „a, b“ wurde abgeschraubt und in die erste Hälfte von „a“ wurde Phosphorpentoxyd eingeführt. Dann wurde „e“ wieder aufgeschraubt und mit der Sauerstoffbombe über 2 Waschflaschen mit Schwefelsäure und einem Chlorcalciumturm verbunden. Der Sauerstoff wurde also durch Schwefelsäure, Chlorcalcium und das in der ersten Hälfte von „a“ liegende Phosphorpentoxyd von Wasser befreit. Dann wurde durch das Rohr „c“ das zu destillierende Pentoxyd (ca. 50 g) eingeführt. „c“ wurde dann durch den Deckel „d“ wieder verschlossen. Die Vorratsflasche wurde mittels der Schliche „a“ und „f“ mit dem Destillationsrohr in Verbindung gesetzt. Der Hahn „h“ wurde geöffnet und Sauerstoff durch die ganze Apparatur geleitet. Das Durchleiten hatte den Zweck, die in der Flasche vorhandene feuchte Luft zu verdrängen. Nach einigen Minuten Durchleitens wurde der Teil „b“ mittels dreier Bunsenbrenner auf schwache Rotglut erhitzt. Das Pentoxyd sammelte sich pulverförmig in der Vorratsflasche an. Nachdem eine genügende Menge überdestilliert war, wurde der Hahn „b“ abgesperrt, die Verbindung mit dem Schliche „f“ gelöst, „a“ sofort mit einem Korkstopfen verschlossen und mit Pizein abgedichtet. Die Flasche wurde in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Eine Analyse des so dargestellten Pentoxyds ergab 99,5% P_2O_5 . Niedere Oxyde des Phosphors konnten mittels der Sublimatprobe nicht nachgewiesen werden.

Die Proben wurden in Ampullen von nebenstehender Form und Größe eingefüllt.



Ampulle,
 $\frac{1}{2}$ natürliche Größe.



Kappe,
 $\frac{1}{2}$ natürliche Größe.

Sie waren aus Quarz gefertigt und konnten durch die eingeschliffene Kappe „k“ verschlossen werden. Die Ampullen waren außen mit einem Schliff versehen, der zu dem Schliff „d“ des Hahnes „e“ der Vorratsflasche paßte. Die Probeentnahme aus der Flasche geschah nun folgendermaßen: Die Ampulle wurde in den Schliff „d“ eingeführt, wie in Fig. 3 gezeigt. Der Hahn „c“ wurde so gedreht, daß der Hohlraum des Hahnes „c“ mit der Flasche in Verbindung war, dann wurde durch leichtes

Beugen der Flasche etwas Pentoxyd in die Ampulle übergeführt. Nachdem die Ampulle gefüllt war, wurde sie aus dem Schliff „e“ herausgezogen, am Rande der Ampulle haften gebliebenes Pentoxyd wurde schnell mit einem Pinsel abgewischt und die Kappe „k“ aufgesetzt. Die so gefüllte Ampulle wurde in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Da die Ampulle geschlossen war, konnte sie bequem ausgezogen werden. Ein Versuch ergab, daß die geschlossene Ampulle auf einer Mikrowage während 10 Minuten keine Gewichtszunahme zeigte. Die geöffnete Ampulle zeigte während einer halben Stunde bei einer Einwage von 30 Milligramm Pentoxyd eine Gewichtszunahme von 1 Milligramm. Da

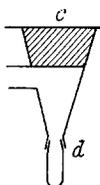


Fig. 3.

nun die Ampulle bei ihrer Füllung ca. 5–10 Sekunden unverschlossen war (während der Zeit der Abnahme von Schliff und des Aufsetzens der Kappe), so konnte bei diesen Operationen keine nennenswerte Menge Wasser aufgenommen werden. Nach jeder Serie von Füllungen wurde der Hahn „i“ gereinigt. Der Hahn wurde im Exsiccator aus der Flasche herausgezogen, mit Wasser und Alkohol abgespült und getrocknet. Da die Flasche selbst während der Zeit der Reinigung (20–30 Sekunden) im Exsiccator) aufbewahrt wurde, konnte das in ihr enthaltene Phosphorpentoxyd keine irgendwie in Betracht kommende Menge Wasser aufnehmen.

II. Beschreibung der Apparatur und die Ausführung der Versuche.

Die Versuche wurden in einer Quarzapparatur ausgeführt. Die Konstruktion der Apparatur entsprach wesentlich jener der von NERNST und LÖWENSTEIN benützten. Das verdrängte Luftvolumen wurde durch einen Quecksilbertropfen in einer Glaskapillare gemessen.

Fig. 4 zeigt die Anordnung.

„a“ hatte ein Volumen von 60 cm^3 und eine Länge von 13 cm . Das ausschließende Quarzrohr hatte eine Länge von 35 cm und einen Durchmesser von 8 mm . Bei „d“ konnte die Apparatur mit einer Ölpumpe in Verbindung gesetzt werden, „c“ ist ein Dreiweghahn, der einerseits die geeichte Kapillare „k“ mit der Apparatur, andererseits die Apparatur mit der Außenluft verbind-

den konnte. Die Kappe „*l*“ konnte abgenommen werden, so daß man dort die Probe einwerfen konnte, die auf den Eisenstift „*e*“ auffiel. „*R*“ ist ein Kühler. Die ganze Apparatur stack in einem vertikal gestellten Ofen. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen. Ein Versuch wurde wie folgt ausgeführt. Nachdem die Versuchstemperatur erreicht und genügend konstant war, wurde der Hahn „*c*“ so gedreht, daß die Verbindung Außenluft—Apparatur hergestellt war. Die Außenluft konnte in den Apparat nur durch zwei mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhren eindringen, die dem Hahn „*c*“ vorgeschaltet waren. Dann wurde die Kappe „*l*“ des Apparats abgehoben und die Ampulle auf den Eisenstift „*e*“ fallen gelassen. „*b*“ wurde sofort wieder aufgesetzt, die Ölpumpe in Tätigkeit gesetzt und die in dem Apparat enthaltene Luft wegpumpt. Dann wurde trockene Luft eingelassen. Nach einigen Minuten wurde die Verbindung Kapillare—Apparat eingestellt. Falls die Temperatur konstant war, wurde der Eisenstift „*e*“ mittels eines Magneten weggezogen, so daß die Ampulle in den Versuchsraum hinunterfiel. Im ersten Augenblick bewegte sich der Tropfen im Sinne einer Volumenverminderung (dadurch hervorgerufen, daß die Ampulle aus dem erhitzten Teil ein ihr entsprechendes Volumen erhitzte Luft verdrängte, das sich beim Aufsteigen in die kälteren Teile der Apparatur zusammenzog), um sich nach einigen Sekunden in entgegengesetzte Richtung zu bewegen.

Der maximale Stand des Quecksilbertropfens wurde abgelesen. Nachdem der Versuch beendet war, wurde der Hahn „*c*“ in die Stellung Außenluft—Apparatur gedreht, die Phosphorpentoxyddämpfe weggepumpt und die Apparatur mit trockener Luft durchgespült. Es konnte nun der nächste Versuch in Gang gesetzt werden. Es wurden immer 3—4 Versuche auf einmal ge-

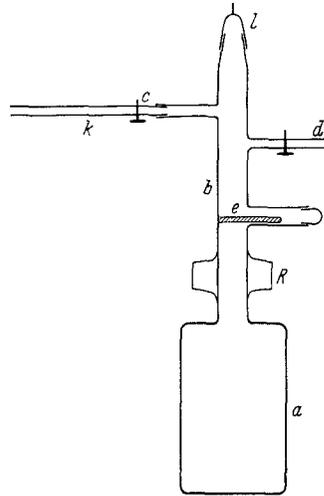


Fig. 4.

macht. Die Versuchsergebnisse wurden nach der Formel $M = \frac{G \cdot R T}{p v}$ berechnet.

In der Formel bedeuten G die Gewichtsmenge P_2O_5
 R Gaskonstante
 T die Temperatur der Luft in der Kapillare
 p äußerer Luftdruck
 v das mit der Kapillare gemessene Luftvolumen + Korrektur.

Das Gewicht der Ampullen betrug ca. 0,47 g. Das spez. Gewicht des Quarzes ist 2,7. Das durch den Quarz eingenommene Volumen v' beträgt daher 0,17 cm^3 . Die bei der Versuchstemperatur T'' (absolute Temperatur) verdrängte Luft v zieht sich beim Abkühlen auf die Temperatur T' (Temperatur im oberen Teil der Apparatur) um $\frac{T'' - T'}{T''} v'$. Daher Korrektur: $\frac{T'' - T'}{T''} v'$.

In den Tabellen I und II ist unter „ T'' “ die Versuchstemperatur, unter „ t “ die Temperatur der Luft in der Kapillare, unter „ p “ der Luftdruck, unter „ g “ die eingewogene Gewichtsmenge, unter „ v “ das in der Kapillare abgelesene Luftvolumen in Kubikzentimetern, unter „ K “ die Korrektur, unter „ M “ das berechnete Molekulargewicht. Tabelle II bezieht sich auf Versuche mit Quecksilber, die zwecks Prüfung der Apparatur vorgenommen wurden.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wie aus der Tabelle I zu ersehen, erhält man für das Molekulargewicht durchwegs größere Werte, als der Formel P_4O_{10} (284) entspricht. Um einen Fehler in der Apparatur kann es sich nicht handeln, wie die Kontrollversuche mit Quecksilber zeigen. Das zu hohe Molekulargewicht dürfte auf eine Reaktion des Phosphorperoxyds mit dem Quarz des Versuchsgefäßes zurückzuführen sein. Doch ist aus diesen Resultaten klar ersichtlich, daß in dem untersuchten Temperaturbereich dem Phosphorperoxyd in Dampfform die Formel P_4O_{10} zukommt. Es ist weder eine nennenswerte Dissoziation in einfacher Moleküle noch eine Assoziation in komplizierter Moleküle anzunehmen.

Wären nämlich neben den P_4O_{10} -Molekülen noch andere vorhanden, so würde sich der Mittelwert des Molekulargewichtes mit

Tabelle I.

T	t	p	g	v	K	M
670°	22°	734°	0'02398	1'7545	0'108	322
			0'02932	2'3246	0'108	303
			0'01391	1'0159	0'108	311
			0'03456	3'0580	0'108	300
			0'02385	1'9451	0'108	290
			0'02571	2'0552	0'108	298
870°	24°	756°	0'01368	0'9586	0'124	313
			0'04060	3'1318	0'124	302
910°	23°	740°	0'02754	2'2764	0'126	286
			0'04314	3'4140		304
			0'03748	3'0072		311
1000°	18°	750°	0'04622	3'7159	0'1309	291
			0'03346	2'7767		275
			0'02384	1'8852		286
1000°	20°	755°	0'03454	2'6561	0'1309	300
			0'04012	3'0421		306
			0'02531	1'9814		290
1100°	21°	740°	0'03672	2'7817	0'1343	312
			0'02580	1'9967		300
			0'03425	2'7917		290
			0'01923	1'4487		301

Tabelle II.

T	t	p	g	v	K	M
520°	20°	747°	0'01544	1'6875	0'102	211
			0'02156	2'5024		202
740°	17°	740°	0'02330	2'7136	0'114	201
			0'02152	2'6020		194
			0'02174	2'5458		200

der Temperatur eindeutig ändern. Für den Mittelwert des Molekulargewichts findet man bei den Temperaturen 670, 870, 1000 und 1100 entsprechend 304, 303, 291 und 301.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. A. F. KAPUSTINSKY und E. K. WESSELOWSKY für ihr Interesse und ihre Ratschläge bei der Arbeit bestens zu danken.

Anhang.

Zum Schlusse möchten wir noch auf eine kleine Modifikation der Apparatur von V. MAYER aufmerksam machen, die eventuell geeignet wäre, den zu erreichenden Genauigkeitsgrad bei Dampfdichtebestimmungen zu vergrößern. Der größte Fehler bei der Bestimmung der Dampfdichte kommt daher, daß nach Einwurf der zu verdampfenden Substanz die Temperaturverteilung in der ganzen Apparatur gestört wird. Die Bestimmung wird umso besser sein, je genauer sich die frühere Temperaturverteilung wieder einstellt.

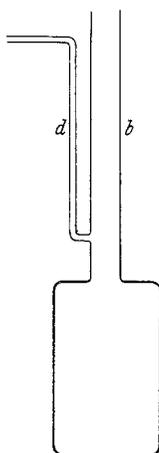


Fig. 5.

Man kann nun nicht beliebig lange warten, bis sich das frühere Temperaturgleichgewicht wieder herstellt, da ja Diffusion der verdampften Substanz einsetzt. Es ist also wesentlich, daß die frühere Temperaturverteilung möglichst rasch wieder hergestellt wird. Bei der V. MAYERschen Apparatur tritt die verdrängte Luft aus dem obersten Teil aus, die in diesen Teil nachdrängende heiße Luft stört das Temperaturgleichgewicht im Teil „b“ sehr wesentlich. Läßt man die verdrängte Luft nicht bei „c“, sondern durch eine enge Röhre austreten, wie es in nebenstehender Figur 5 angedeutet ist, so bleibt die Temperaturverteilung in „b“ unverändert. In der Röhre „d“ kann sich die frühere Verteilung aber sehr leicht wieder herstellen, da hier nur eine ganz geringe Luftmenge vorhanden ist. Selbst bei nicht genauer Wiedereinstellung der früheren Temperaturverteilung ist der Fehler kleiner als bei der ursprünglichen Anordnung eben wegen der in der Röhre enthaltenen geringen Luftmenge.