

Das nach Deacon erhaltene Chlor ist so verdünnt durch Stickstoff und Luft, dass zur vollständigen Absorption die mit Kalk bedeckten Flächenräume circa sechs Mal so gross genommen werden müssen, als bei der gewöhnlichen Chlorkalk-Fabrikation. Die Anlage des Deacon'schen Apparates ist hauptsächlich durch diese ausgedehnten Kammern kostspielig, dagegen ist der Arbeitslohn nicht erheblich, der Kohlenverbrauch mässig und der Verbrauch von Braunstein ganz beseitigt. Wie hoch die Anlagekosten sind, und welche Betriebsresultate in der Praxis erzielt werden, darüber kann ich erst später berichten. Der chemischen Fabrik „Rhenania“ scheint Deacon's Verfahren so vortheilhaft zu sein, dass in Stolberg die Apparate in der Anlage begriffen sind und in einigen Monaten in Betrieb kommen werden.

Inzwischen werden auch wohl über Weldon's Chlorkalkdarstellung Betriebs-Resultate publicirt werden und einen Vergleich der beiden Methoden ermöglichen.

Von ganz besonderem Vortheil für die Praxis ist der Umstand, dass bei Deacon's Verfahren ein Ventilator hinter den Kammern angebracht ist, welcher die Gase vom Sulfat-Ofen aus durch alle Apparate hindurch aspirirt. Aus keiner undichten Stelle strömt Chlorwasserstoff aus, überall zieht Luft ein, und gelangen also keine sauren Dämpfe in die Atmosphäre, keine schädlichen Lösungen in die Flüsse. Würde Salzsäure schlecht condensirt, so wäre die Folge, dass der Chlorkalk in den Kammern zersetzt und der eiserne Ventilator angegriffen würde. Der Fabrikant hat also das grösste Interesse, für eine gute Condensation zu sorgen, und mehr wie irgend welche gesetzliche Normativbestimmung ist Deacon's Chlorprocess geeignet, die schädlichen Einflüsse der Salzsäure vollständig zu beseitigen.

2. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 22. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Hofmann.)

Das Anilin der Phosphorreihe.

Nach der Darstellung des Phosphenylchlorids war es zunächst von Interesse, die Reduction desselben vorzunehmen, um so zu dem Phenylphosphin, dem Anilin der Phosphorreihe zu gelangen. Diese Reduction war schwieriger, als vorauszusehen war. Zunächst versuchte ich dieselbe durch nascirenden Wasserstoff auszuführen. Lässt man in ein stark Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinkstaub und Salzsäure so Phosphenylchlorid eintropfen, dass dieses unterhalb

der Flüssigkeit direct auf das Zink fliesst, so verbreitet sich sofort der intensive Geruch einer Phosphorbase. Destillirt man dann das Reactionsprodukt nach dem Uebersättigen mit Natron, so geht eine milchige Flüssigkeit über, auf welcher ein fester, flockiger Körper herumschwimmt. Letzterer trat aber stets in so geringer Menge auf, dass eine nähere Untersuchung nicht möglich war. Derselbe verlor überdiess bald seinen Geruch, sodass es nicht wohl wahrscheinlich erschien, dass er das Phenylphosphin sein könne. Aus dem wässrigen Destillat liess sich auch sonst Nichts abscheiden. Der grösste Theil des Phosphenylchlorids war eben auf diese Weise in phenylphosphorige Säure $C_6H_5P(OH)_2$ übergegangen, welche an Natron gebunden im Destillationsgefäss blieb. Dieser Säure aber durch fortgesetzte Einwirkung von nascirendem Wasserstoff Sauerstoff entziehen zu können, erschien bei der grossen Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Phosphor als äusserst unwahrscheinlich. Ich versuchte nun Phosphenylchlorid mit einer nicht darauf wirkenden (vor Allem nicht wasserhaltenden) Säure zu mischen, um dann aus dieser und einem Metall Wasserstoff zu entwickeln. Als eine solche stellte sich Eisessig heraus; wenigstens mischte sich Phosphenylchlorid mit letzterem ohne alle Erwärmung. Allein beim Zusammenbringen dieses Gemisches mit Eisenfeile oder Zinkstaub trat eben auch nur wieder der intensive Geruch auf; den diesen hervorbringenden Körper zu isoliren, war aber auch hier nicht möglich. Ebensowenig führte Einwirkung von Natriumamalgam auf das durch Eis gekühlte Gemisch von Phosphenylchlorid und Eisessig, Uebersättigen der vom Quecksilber abgossenen Flüssigkeit mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether zum Ziele. Beim Verdunsten hinterliess Letzterer nur wenig eines dicken Syrups, aus welchem beim Hinzubringen von Wasser ein indifferenten, geruchloser Körper abgeschieden wurde.

Bei allen diesen Versuchen war (wie der Geruch zeigte) wohl etwas Phenylphosphin, aber eben nur spurenweise entstanden.

Ich studirte nun die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phosphenylchlorid und gelangte durch diese zum Ziel. Trockne Jodwasserstoffsäure zu Phosphenylchlorid geleitet, bewirkt sofort eine starke Entwicklung von Salzsäure. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, fängt an, einen krystallinischen Körper auszuscheiden und sich dunkler zu färben. Diese Färbung nimmt immer mehr zu, die Flüssigkeit beginnt durch die Salzsäuregasentwicklung heftig aufzuschäumen und nimmt schliesslich eine dunkle Jodfarbe an. Allmählig nimmt die Gasentwicklung ab, die Flüssigkeit wird immer consistenter und erstarrt endlich vollständig zu einer trocknen dunkelfarbigem Masse, welche noch eine Zeitlang begierig Jodwasserstoff absorbirt. Es wurde so lange mit dem Einleiten dieses Gases fortgefahren, bis die Masse sich nicht mehr erwärmte und auch nach öfterem Durchstechen der-

selben reichlich Jodwasserstoff entwich. In der entstandenen festen Verbindung war nun kein Chlor mehr enthalten; bei der Bildung derselben war eine solche Gewichtszunahme eingetreten, wie einem Ueberführen des Phosphenylchlorids in jodwasserstoffsäures Phosphenyljodid $PJ_2 C_6 H_5 \cdot JH$ entspricht:



Diese Verbindung destillirt unter reichlicher Entwicklung von Jodwasserstoff oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers. Aus derselben lässt sich nun auf dieselbe Weise, wie aus Jodphosphor Jodphosphonium entsteht, Phenylphosphin erhalten.

Nach einigen vorläufigen Versuchen stellte es sich heraus, dass sich hierzu besser absoluter Alkohol, als Wasser eignete. Der Alkohol wurde allmählig aus einem Scheidetrichter zu dem mit Wasser gekühlten jodwasserstoffsäuren Phosphenyljodid hinzufliessen gelassen, bis die dunkle Farbe der entstandenen Lösung in eine schwach gelbe übergegangen war. Die erhaltene Flüssigkeit wurde nun im Wasserstoffstrom fractionirt. Zuerst ging Jodäthyl und Alkohol über, dann stieg das Thermometer rasch, und es begann nun eine milchige Flüssigkeit überzugehen, während der Rückstand in der Retorte in eine dicke, zähe Flüssigkeit überging, welche beim stärkeren Erhitzen verkohlte. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, von welchen die eine leichtere den Siedepunkt und die Eigenschaften des Benzols besass, während die untere eine furchtbar durchdringend riechende Flüssigkeit bildete. Dieselbe wurde nach einigen Rectificationen im Wasserstoffstrom in beinahe reinem Zustande erhalten. Eine Verbrennung und alle Eigenschaften zeigten, dass die Verbindung das gesuchte Phenylphosphin war:

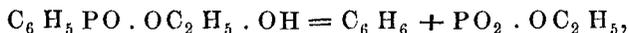
Berechnet.	Gefunden.
C = 65.4	65.1
H = 6.2	6.3
P = 28.4	—
100.0	

Das Phenylphosphin oder, wie man es auch nennen kann, Phosphanilin siedet im Wasserstrom bei 160° , also niedriger, als das gewöhnliche Anilin. Es besitzt einen höchst durchdringenden, widerwärtigen Geruch, welcher so intensiv ist, dass man nur das dasselbe enthaltende Fläschchen einmal zu öffnen braucht, damit ein ziemlich grosser Raum in allen seinen Theilen davon erfüllt wird. Längeres Arbeiten mit demselben bewirkt Kopfweg und Nasenbluten. An der Luft oxydirt es sich sehr schnell unter Bildung von schön krystallinischem Phenylphosphinoxid. Jede Spur des Phosphins, welche z. B. bei der Destillation im Kühler hängen geblieben, verwandelt sich in

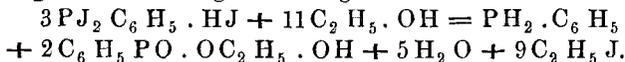
einigen Minuten in eine feste weisse Masse von Oxyd. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfliesst aber nicht an der Luft.

Das Phenylphosphin ist schwerer, wie Wasser und in Säuren, auch in concentrirten, nicht löslich. Dagegen bildet es mit trockner Jodwasserstoffsäure leicht Phenylphosphoniumjodid $C_6 H_5 P H_3 J$, eine weisse, krystallinische Masse, welche sich im Jodwasserstoffsäurestrom unzersetzt sublimiren lässt. Beim Uebergiessen mit Wasser wird diese unter Abscheidung von Phenylphosphin zersetzt. Das Verhalten von HCl und HBr zu Phenylphosphin ist noch nicht untersucht. Mit unterchlorigsaurigen Salzen entsteht keine Färbung.

Was die Bildung des Phenylphosphins aus jodwasserstoffsauerm Phosphenyljodid betrifft, so habe ich den dabei stattfindenden Process, resp. die Zusammensetzung der Nebenprodukte, noch nicht völlig aufgeklärt, mir jedoch eine Ansicht darüber gebildet, welche mit den Thatsachen gut in Uebereinstimmung steht. Ich will zunächst bemerken, dass, wenn man die Flüssigkeit, welche man durch Zersetzung des Phosphenyljodids erhält, nur so weit abdestillirt, dass alles Phenylphosphin und nur wenig Benzol, welches sich erst nachher bildet, übergegangen ist, der dicke, syrupartige, völlig farblose Rückstand beim Erkalten zu einer glasigen festen Masse erstarrt. Diese löst sich in Wasser völlig klar auf, und es krystallisirt nun beim Erkalten eine grosse Menge einer weissen, krystallinischen Verbindung, welche wahrscheinlich (dieselbe ist noch nicht analysirt) der saure Aether der Phosphenylsäure ist. Dieser kann nun nach folgender Gleichung zerfallen:



d. h. er kann beim Erhitzen in Benzol und den Aether der Metaphosphorsäure übergehen. Die Bildung des Phenylphosphins würde dann nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Wie schon aus dieser Gleichung zu ersehen, ist selbst die theoretische Ausbeute nur sehr klein, und in Wirklichkeit erhält man immer noch etwas weniger. Ich bin in Besitz von etwa 5 Gr. des Phenylphosphins. Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff oder von Jodphosphonium auf Phosphenylchlorid hoffe ich jedoch bald grössere Mengen desselben zu erhalten.

In Bezug auf die fernere Untersuchung der Derivate des Phosphenylchlorids bemerke ich noch, dass ich nach weiterer Klarstellung der Bildung und des Verhaltens des Phenylphosphins zunächst die dem Nitrobenzol entsprechende Verbindung $P O_2 . C_6 H_5$ darzustellen suchen werde, um dann sogleich zur Untersuchung der höheren Homologen des Phosphenylchlorids zu schreiten. Die eingehende Untersuchung aller Derivate werde ich später, in Gemeinschaft mit Schülern

des hiesigen Laboratoriums, so weit geeignete Kräfte vorhanden sind, ausführen. Augenblicklich ist Hr. C. Mathias damit beschäftigt, die Phosphenylsäure und deren Derivate zu studiren.

Karlsruhe, den 20. December 1873.

3. W. Weith: Ueber Carbodiphenylimid.

(Eingegangen am 26. December.)

Vergleicht man das Verhalten der einfach und zweifach substituirten Schwefelharnstoffe zu Metalloxyden, so zeigt sich eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Während die Entschwefelung der ersteren auf der Abspaltung von Schwefelwasserstoff und dem Uebergang in substituirte Cyanamide beruht¹⁾, findet bei der Einwirkung der Metalloxyde auf die disubstituirten Sulfoharnstoffe Ersetzung von Schwefel durch Sauerstoff und Bildung von Harnstoffen statt. So liefert der Diphenylsulfoharnstoff beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung mit Kaliumhydrat oder Quecksilberoxyd Diphenylharnstoff (Carbanilid)²⁾. Ich vermuthete, dass die Reaction in beiden Fällen zunächst in gleichem Sinne verlaufe, stets in erster Linie ein substituirtes Cyanamid entstehe und dieses dann unter Wasseraufnahme in den zugehörigen Harnstoff übergehe. War diese Annahme richtig, so war zu erwarten, dass bei Anwendung eines wasserfreien Lösungsmittels, das auch für Wasser nur geringes Lösungsvermögen besitzt, ein disubstituierter Sulfoharnstoff durch Entschwefeln mit Metalloxyd sich in ein substituirtes Cyanamid verwandelt. Der Versuch brachte die Bestätigung. In eine heisse Benzollösung von Sulfocarbanilid wurde allmählig überschüssiges Quecksilberoxyd eingetragen. Es fand sofort eine energische Reaction statt, die sich durch lebhaftes Aufsieden und Schwärzung des Oxyds zu erkennen gab. Nachdem eine filtrirte Probe beim Erhitzen Quecksilberoxyd nicht mehr schwärzte, wurde vom Schwefelquecksilber getrennt. Beim Erkalten schieden sich in spärlicher Menge (kaum ein per Mille) feine farblose Nadeln aus, die sich nach Schmelzpunkt und Reactionen als Carbanilid erwiesen. Das Benzol enthielt einen äusserst leicht löslichen Körper³⁾, der beim vollständigen Verdunsten als farbloser oder schwach gelblicher Syrup zurückblieb und allmählig zunächst glasig erstarrte; er wurde durch Destillation gereinigt. Die Analyse, die wegen der schweren Verbrennlichkeit der Substanz anfangs keine brauchbaren

¹⁾ Hofmann, diese Ber. III, S. 264.

²⁾ Hofmann, Jahresber. f. 1849, S. 357.

³⁾ Diphenylharnstoff ist in Benzol nur sehr wenig löslich.