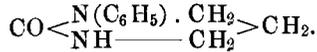


vom Schmp. 213—215° liefert. Den Analysen zufolge ist der Körper der erwartete Trimethylenphenylharnstoff,



Ber. für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O	Gefunden
N 15.90	15.72 pCt.

Die Substanz ist schwer löslich in heissem Wasser und wird aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Alkalien wieder ausgefällt.

180. L. Gattermann und W. Haussknecht: Untersuchungen über den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den drei mit Sicherheit festgestellten Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff ist gerade diejenige, welche in Folge ihrer auffallenden chemischen Eigenschaften das grösste Interesse darbietet, nämlich der selbstentzündliche, flüssige Phosphorwasserstoff, am wenigsten gründlich untersucht und seit der Entdeckung desselben durch Thénard, welche ins Jahr 1845 fällt, sind nur einige kurze Mittheilungen über diese Substanz veröffentlicht, trotzdem die seither in der Laboratoriumstechnik gemachten Fortschritte eine genauere Untersuchung wohl ermöglichten. So ist z. B. eine directe Analyse des flüssigen Phosphorwasserstoffs noch nicht ausgeführt und die Kenntniss der Zusammensetzung desselben gründet sich einzig auf eine ziemlich complicirt verlaufende und nach der von Thénard angewandten Methode nicht mit grosser Schärfe quantitativ verfolgbare Zersetzung des Körpers. Auch wichtige physikalische Constanten, wie Siedepunkt und specifisches Gewicht sind noch nicht ermittelt. Diese Mängel waren für uns die Veranlassung, den flüssigen Phosphorwasserstoff nach Möglichkeit einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und wir theilen im Nachfolgenden unsere diesbezüglichen Resultate mit.

Flüssiger Phosphorwasserstoff wird am zweckmässigsten nach der von Thénard herrührenden Methode, welche auch zur Entdeckung dieser Substanz führte, nämlich durch Eintragen von Phosphorcalcium in Wasser gewonnen. Da zur Erzielung einer guten Ausbeute man sich hierbei eines möglichst frisch bereiteten Phosphorcalciums bedienen muss, so sahen wir uns genöthigt, letzteres selbst darzustellen. Die bislang zur Gewinnung grösserer Mengen angewandte Methode bietet jedoch viele Unbequemlichkeiten dar. Man benöthigt bei derselben

eines Ofens mit besonders construirtem Rost, ferner eines hessischen Tiegels mit durchlöcherter Boden, in welchen der den Phosphor haltende Glaskolben eingekittet wird u. s. w. Ausserdem ist für den Fall des Zerplatzens des Letzteren ein durch die heftige Dampfwentwicklung sehr belästigender Phosphorbrand nicht ausgeschlossen. Wir haben uns deshalb zunächst bemüht, die Darstellungsmethode des Phosphorcalciums mit einfacheren Hilfsmitteln ausführbar und gefahrloser zu gestalten und dies auf folgende Weise erreicht.

Darstellung von Phosphorcalcium.

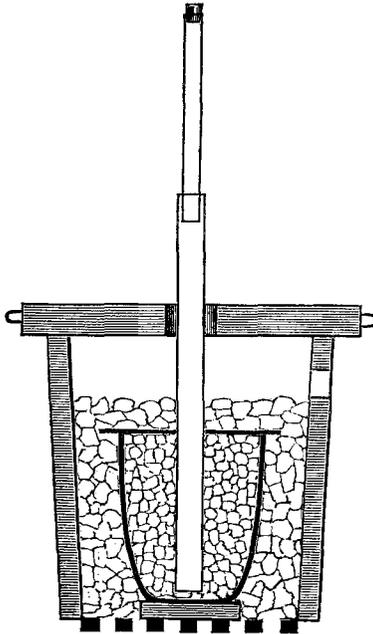
Auf den Rost eines gemauerten Ofens, wie er sich wohl in jedem Laboratorium vorfindet, stellt man mit Hülfe einer feuerfesten Unterlage einen hessischen Tiegel. In die Mitte desselben spannt man dann zunächst mit Hülfe einer Klammer ein starkwandiges eisernes Rohr, wie solches für Wasser- und Gasleitungen benutzt wird und dessen innerer Durchmesser so weit ist, dass man eine Phosphorstange bequem hineinwerfen kann. Damit sich diese nicht schon an der durch Wärmeleitung heiss gewordenen Mündung des Robres entzündet, ist in das eiserne Rohr mit Hülfe von Asbestschnur eine nur wenig engere Glasröhre eingesetzt. Nachdem man zuvor Sorge getragen hat, dass das Ende der eisernen Röhre nicht auf dem Boden des Tiegels aufliegt, sondern etwa 2 cm darüber endet, füllt man den Tiegel mit haselnussgrossen Stücken von gewöhnlichem Maurerkalk. Der Tiegel wird dann mit einem eisernen Deckel, welcher in der Mitte eine runde Oeffnung für die Röhre besitzt, durch Holzkohlen zum Glühen erhitzt und schliesslich der Ofen durch einen feuerfesten Deckel, welcher aus zwei getrennten Hälften besteht, verschlossen. Die Dimensionen des von uns angewandten Apparates sind aus Fig. 1, welche in $\frac{1}{10}$ der natürlichen Grösse ausgeführt ist, zu ermessen.

Sobald der Tiegel glühend geworden ist beginnt man mit dem Eintragen des Phosphors. Gut abgetrocknete Stücke im Gewichte von circa 15 g werden mit Hülfe einer Tiegelzange in die Glasröhre hineingeworfen, indem man diese nach jedesmaligem Eintragen durch einen Kork wieder verschliesst. Ein zischendes Geräusch zeigt die Reaction zwischen dem Phosphor und dem Kalk an. Sollte beim Eintragen des ersten Stückes Phosphor dieses aus der Tiegelöffnung herausbrennen, so ist die Temperatur des Kalkes noch nicht hoch genug und hat man dann mit weiterem Eintragen noch einige Zeit zu warten, bis der Tiegel stärker erhitzt ist. Bei richtig geleiteter Operation darf während der ersten zwei Drittel der Zeitdauer keine Spur Phosphor aus dem Tiegel herausbrennen. Gegen Ende der Operation beginnt zunächst ein kleiner Theil des Phosphors an der Tiegelöffnung zu verbrennen, bis schliesslich eine continuirliche Verbrennung das Ende der Reaction anzeigt. Trägt man dafür Sorge, dass die Zugöffnung des Ofens stets

frei ist, so wird man durch die Phosphorsäuredämpfe nicht im mindesten belästigt.

Wir haben auf diese Weise in einer Operation circa 500 g Kalk verarbeitet, welche 350—400 g Phosphor verlangen. Das Eintragen des Phosphors kann ohne Unterbrechung erfolgen und dauert diese Operation circa 20—30 Minuten. Zur Erzielung eines möglichst wirksamen Phosphorcalciums hat es sich als vortheilhaft erwiesen, den Tiegel nicht zu hoch zu erhitzen. Bei heller Rothglut entsteht ein weniger gutes Product, als wenn man bei mittlerer

Fig. 1.



($\frac{1}{10}$ natürl. Grösse.)

Rothglut arbeitet. Nachdem die Reaction beendet, nimmt man den noch glühenden Tiegel mit einer Tiegelzange aus dem Feuer heraus und lässt ihn erkalten, worauf man das Phosphorcalcium sofort in ein gut schliessendes Präparatenglas überfüllt. Das so erhaltene Product stellt eine äusserst harte, dunkle Masse dar, welche häufig in allen Regenbogenfarben angelaufen erscheint.

Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs.

Eingehende Vorschriften zur Gewinnung von flüssigem Phosphorwasserstoff aus Phosphorcalcium sind von dem Entdecker des ersteren sowie speciell für Vorlesungszwecke von A. W. Hofmann gegeben.

Beide Forscher leiten das durch Zersetzung des Phosphorcalciums mit Wasser erhaltene Gasgemisch durch verschieden construirte Condensationsvorrichtungen, welche von einer Kältemischung umgeben sind. Diese Anordnung des Versuches leidet jedoch, wenn es sich um Reinigung und Analyse des Präparates handelt, an verschiedenen Mängeln. So wird z. B. in der Kältemischung nicht nur Phosphorwasserstoff, sondern auch Wasserdampf condensirt, welcher letzterer bei der niedrigen Temperatur zu einer Eisbildung Veranlassung giebt, die eine häufige, sehr lästige Verstopfung des Apparates im Gefolge hat. Ausserdem ist es nach den Thénard'schen Angaben sehr schwierig, nach der Hofmann'schen Anordnung unmöglich, sich bestimmte und abwägbare Mengen der Substanz zu quantitativen Versuchen zu verschaffen. Schliesslich wird man durch die undurchsichtige Kältemischung noch daran gehindert, zu beobachten, was in der Condensationsvorrichtung vor sich geht. Alle diese Mängel haben wir durch die im Nachfolgenden beschriebene Anordnung beseitigt. Wenn wir ausser der eigenartigen Condensationsvorrichtung eine eingehende Beschreibung des ganzen Verfahrens geben, so geschieht dies in der Ueberlegung, dass unser Verfahren vielleicht manchmal für Vorlesungszwecke zur Anwendung gelangen könnte.

Die Zersetzung des Phosphorcalciums nehmen wir in einer dreifach tubulirten Wulf'schen Flasche von circa 2 L Inhalt, welche zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt ist, vor. Durch den einen seitlichen Tubus führt eine Glasröhre, welche zum Einleiten des Wasserstoffs dient und dicht unter dem Wasserspiegel mündet. Der mittlere Tubus trägt ein Trichterrohr, circa 3 cm unter der Oberfläche des Wassers endigend, von 15 mm innerer Weite, welches zum Eintragen des Phosphorcalciums bestimmt ist. Der dritte Tubus trägt ein kurzschlenkliges, rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr. Aus diesem Entwicklungsgefässe treten die Gase nicht sofort in die Condensationsvorrichtung, sondern sie passiren zunächst ein leeres Reagenrohr, in welchem sich ein grosser Theil der mitgerissenen Wasserdämpfe condensirt. Es folgt dann das eigentliche Condensationsgefäss, welches aus einem oberen weiten Theile, zur Aufnahme des Korkes bestimmt, sowie aus einem unteren engeren Theile, worin sich der flüssige Phosphorwasserstoff ansammelt, besteht (siehe Fig. 2). Dieses Condensationsgefäss steht mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korkes in Verbindung mit zwei rechtwinklig gebogenen und unten schräg abgeschliffenen Glasröhren, von denen die eine die Gase zu-, die andere abführt, und welche gleichzeitig als Kühler wirken. Dieses Condensationsgefäss sammt Röhren umgeben wir nun nicht mit einer undurchsichtigen Kältemischung, sondern in einem grossen Glasylinder mit kaltem Wasser, in dessen oberen Schichten sich eine etwa 10 cm hohe

Schicht von Eisstücken befindet. Diese Kühlung genügt vollständig, um den grössten Theil des flüssigen Phosphorwasserstoffs zu condensiren, und sie gestattet, auch die Vorgänge im Innern des Apparates genau zu verfolgen. Die nicht condensirten Gase werden schliesslich in den Abzug geleitet, wo sie in Folge ihres Gehaltes an selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff mit der bekannten, charakteristischen Flamme verbrennen.

Die Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs wird nun in folgender Weise ausgeführt: Nachdem die Entwicklungsflasche mit circa $1\frac{1}{2}$ L kalten Wassers gefüllt ist, wird dieselbe in ein noch nicht erwärmtes geräumiges Wasserbad gestellt und mit den übrigen Apparaten verbunden. Man leitet dann einen lebhaften Wasserstoffstrom durch den gesammten Apparat und erwärmt, sobald die Luft verdrängt ist, das Wasserbad auf 60° , bei welcher Temperatur man dasselbe während des ganzen Versuches hält. Inzwischen hat man das Phosphorcalcium zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, welche nun mit Hülfe eines Löffels in Portionen von circa 2 g durch die in dem mittleren Tubus befindliche Röhre in das Wasser eingetragen werden, nachdem man zuvor den Wasserstoffstrom abgestellt hat. Da die Stücke zuweilen in der Röhre hängen bleiben, so muss man einen starken Eisendraht in Bereitschaft halten, um sie mit demselben hinabzustossen. Das Eintragen des Phosphorcalciums darf nicht zu langsam erfolgen, damit die Gase der zersetzenden höheren Temperatur des Entwicklungsgefässes möglichst schnell entzogen werden. Am zweckmässigsten erwies es sich, 50 g Phosphorcalcium im Laufe von 15—20 Minuten in regelmässigen Intervallen einzutragen.

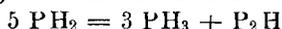
Sobald ein Viertel der Gesammtmenge eingetragen ist, beginnt die Condensation des Phosphorwasserstoffs. Man sieht, wie in dem vom Eis umgebenen oberen Theile der Condensationsröhren sich wasserhelle, stark lichtbrechende Oeltropfen condensiren, welche, ohne das Glas zu benetzen, in sehr charakteristischer Weise die Röhre hinunterrinnen, sich unten zu einem grossen Tropfen ansammeln, welcher, wenn er eine gewisse Grösse erreicht hat, in das eigentliche Ansammlungsgefäss fällt. Auch in der Ableitungsröhre findet noch eine, wenn auch geringere Condensation statt. Da sich bei der Kühltemperatur, welche wir anwenden, kein Eis bilden kann, so haben wir niemals unter einer Verstopfung unseres Apparates zu leiden gehabt. Wir erhielten so bei einer gut geleiteten Operation aus 50 g Phosphorcalcium 1—2 ccm völlig farblosen, wasserfreien, flüssigen Phosphorwasserstoff. Es sei darauf hingewiesen, dass die Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs möglichst bei Abschluss des directen Sonnenlichtes auszuführen ist, da sonst sehr leicht eine Zersetzung desselben in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff stattfindet. Die Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs lässt sich auch gleichzeitig mit der

Gewinnung der gasförmigen und grösserer Mengen der festen Verbindung vereinigen und gestaltet sich so zu einem instructiven Vorlesungsversuche. Zu diesem Zwecke leitet man die aus der Condensationsvorrichtung entweichenden Gase zunächst durch einen geräumigen Kolben, in welchem sich concentrirte Salzsäure befindet. Da die Gase noch beträchtliche Mengen nicht condensirten, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs enthalten, so scheidet sich in Folge der Zersetzung des letzteren durch die Salzsäure fester Phosphorwasserstoff in Form eines schön gelben Niederschlages ab. Damit dieser die Zuleitungsröhre nicht verstopft, empfiehlt es sich, letztere an ihrem unteren Theil recht weit (ca. 2 cm) zu wählen. Um die Diffusion der Salzsäure in das Condensationsgefäss des flüssigen Phosphorwasserstoffs zu verhüten, was die sofortige Zersetzung desselben im Gefolge haben würde, schaltet man zweckmässig zwischen beide ein kleines Reagenzrohr, welches mit verdünntem Alkali gefüllt ist, ein. Auf die Wahl des auf dem Säurekolben befindlichen Ableitungsrohres muss besonderes Gewicht gelegt werden. Ein kleiner Theil des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs passirt nämlich unzersetzt die wässerige Salzsäure und zersetzt sich erst mit dem über demselben befindlichen Gas, was zur Folge hat, dass sich oberhalb der Flüssigkeit zarte, wollähnliche, gelbe Flocken von festem Phosphorwasserstoff abscheiden, welche leicht zur Verstopfung des Ableitungsrohres führen. Um dieses zu verhüten wandten wir ein T-Rohr von 12 mm innerer Weite an, dessen nach oben gerichteter Schenkel einen Stopfen trug, in welchem sich ein dünner Glasstab auf und ab bewegen liess. Wenn man mit diesem von Zeit zu Zeit die Mündung der Röhre von etwa angesammeltem festen Phosphorwasserstoff befreit, so ist man vor einer Verstopfung des Apparates vollkommen geschützt und haben wir bei unseren zahlreichen Versuchen niemals unter einer solchen zu leiden gehabt. Das Gas, welches aus dem Salzsäurekolben austritt, besteht zum grössten Theile aus gasförmigem, nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und kann in der bekannten Weise über Wasser aufgesammelt werden. Auf diese Weise kann man also alle drei Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff bequem und ohne jede Gefahr neben einander darstellen. Soll gezeigt werden, dass der Phosphorwasserstoff durch die Anwesenheit des flüssigen selbstentzündlich wird, so braucht man nur das Gas, wie es aus dem Condensationsgefäss entweicht, über Wasser aufzusammeln.

Analyse.

Eine directe Analyse des flüssigen Phosphorwasserstoffs ist noch nicht ausgeführt. Wenn wir diesem Körper die empirische Formel PH_2 zuschreiben, so gründet sich dieses allein auf folgenden Versuch Thénard's: Eine abgewogene Quantität der Substanz wurde in einer

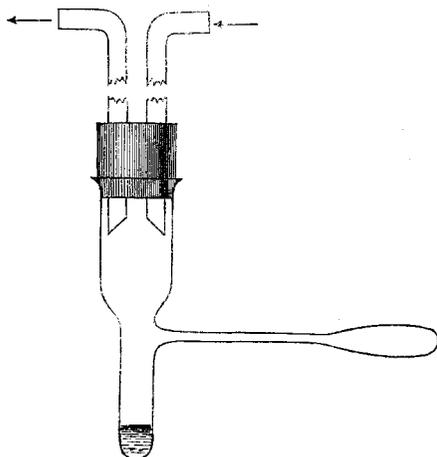
mit Quecksilber gefüllten, graduirten Röhre der Einwirkung der Sonnenstrahlen sowie der Wärme ausgesetzt. Der flüssige Phosphorwasserstoff zerfällt hierbei in die feste und gasförmige Verbindung, welche letztere dem Volumen nach bestimmt wurde, woraus sich zugleich auch das Gewicht derselben ergab. Die Differenz entsprach der Gewichtsmenge des nebenbei entstandenen festen Phosphorwasserstoffs. Da man die Zusammensetzung des gasförmigen und festen Phosphorwasserstoffs durch directe Analysen ermittelt hat, so konnte damit auch die Zusammensetzung resp. die Zersetzungsgleichung des flüssigen berechnet werden, welche erstere sich zu PH_2 ergab, während letztere in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



Wir haben uns nun bemüht, beide Bestandtheile der Substanz durch directe Analyse zu bestimmen, es ist uns dies jedoch nur für den Wasserstoff gelungen.

Wir mussten zu diesem Zwecke zunächst den Phosphorwasserstoff in ein zum Abwägen geeignetes Gefäss bringen. Da bei den Eigenschaften der Substanz ein Umgiessen natürlich unmöglich ist, so musste sich das Gefäss an dem Condensationsapparate selbst befinden. Wir liessen zu diesem Zwecke an den oberen Theil des engeren Gefässes eine dünnwandige Röhre von ca. 4 cm Länge anschmelzen, welche an ihrem anderen Ende zu einem länglichen Gefässe von etwa 1 ccm Inhalt erweitert ist (Fig 2). Hat sich eine für

Fig. 2.



($\frac{1}{3}$ natürl. Grösse.)

den Versuch genügende Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs angesammelt, so löst man das Condensationsgefäss sammt den beiden Leitungsröhren ab und bewirkt durch vorsichtiges Neigen desselben,

dass die gewünschte Quantität in das Wägegefäss hineinfliest. Man spannt darauf den Apparat in eine Klammer ein, erwärmt die capillare Röhre etwa 2 cm oberhalb des weiteren Gefässes mit der Stichflamme eines Gebläses und zieht, indem man jenes mit einer Pincette fasst, die Röhre zu einer äusserst dünnen Capillare aus, die man schliesslich zuschmilzt. Der flüssige Phosphorwasserstoff kann auf diese Weise zur Wägung gebracht werden und dessen absolutes Gewicht lässt sich ermitteln, indem man nach Beendigung des Versuches das leere Gefäss zurückwiegt.

Trotz zahlreicher, mühevoller Versuche ist es uns nicht gelungen, in der auf die soeben beschriebene Weise vorbereiteten Substanz den Phosphor zu bestimmen. So brachten wir z. B. das Röhrchen in einen grossen Kolben, welcher etwas Wasser enthielt und sonst mit Kohlensäure gefüllt war, öffneten die Spitze durch Zerdrücken mit einem Glasstabe und hofften, der Phosphorwasserstoff solle sich allmählich in Folge langsamen Luftzutritts oxydiren. Wir kamen so jedoch nicht zum Ziele, da nichtselbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entwich. Wir leiteten darauf die sich hierbei entwickelnden Gase durch rauchende Salpetersäure, allein ebenfalls vergeblich, so dass wir schliesslich unser Vorhaben in Folge der grossen experimentellen Schwierigkeiten aufgaben. Eine genaue und sehr scharfe Bestimmung des Wasserstoffs konnten wir jedoch ausführen, indem wir die Substanz in der bekannten Weise im offenen Rohre mit Bleichromat verbrannten. Ein schwerschmelzbares Verbrennungsrohr, wie es zu organischen Elementaranalysen benutzt wird, wurde zu Dreiviertel der Länge mit grobkörnigem Bleichromat beschickt. Das nicht mit Bleichromat gefüllte Ende trug einen doppelt durchbohrten Stopfen, dessen eine Oeffnung ein Hahnrohr, dessen andere einen leicht beweglichen Glasstab trug, welcher im Innern der Röhre kurz rechtwinklig umgebogen war. Um das Bleichromat völlig von Wasser zu befreien, wurde dasselbe in einem Kohlensäurestrom so lange ausgeglüht, bis an dem vorderen Theil der Röhre sich kein Wasser mehr condensirte. Dieser wurde darauf in der üblichen Weise mit Hülfe eines durchbohrten Stopfens mit einem gewogenen Chlorcalciumrohr verbunden und darauf in den hinteren kalten Theil der Röhre das mit Phosphorwasserstoff gefüllte Röhrchen unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure, mit der capillaren Spitze nach vorn gerichtet, hineingeschoben. Letztere wurde nun mit Hülfe des Glasstabes in der Röhre selbst abgebrochen und waren auf diese Weise Fehlerquellen wie Wassergehalt des Chromates oder Substanzverlust völlig ausgeschlossen. Durch vorsichtiges Anwärmen mit heissen Kacheln kann man nun leicht erreichen, dass der gesammte Phosphorwasserstoff aus dem Röhrchen herausdestillirt. Derselbe verbrennt jedoch nicht sofort, sondern er zersetzt sich an den wärmeren Theilen der

Röhre zunächst in gasförmigen und festen, von denen der erstere durch das Bleichromat sofort verbrannt wird, während letzterer sich in Form eines schön citronengelben Anfluges an den Glaswandungen absetzt. Um auch ihn zu verbrennen, muss man unter Bedeckung mit Kacheln die Röhre sehr stark erhitzen, wobei der feste Phosphorwasserstoff dann vollständig verschwindet. Nach beendeter Verbrennung wird das Chlorcalciumrohr, nachdem man die in ihm befindliche Kohlensäure durch Luft verdrängt hat, sowie das vorher den flüssigen Phosphorwasserstoff haltende, jetzt leere Röhrchen sammt der abgebrochenen Spitze gewogen und so lässt sich der Wasserstoffgehalt berechnen.

Unser Versuch ergab die folgenden Werthe:

0.1558 g Substanz gaben 0.0856 g Wasser.

	Ber. für PH_2	Gefunden
H	6.06	6.104 pCt.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Natur der Substanz es verlangt, die Analyse in dem Strome eines indifferenten Gases auszuführen. Würde man das Verbrennungsrohr mit Luft angefüllt lassen, so würde beim Oeffnen des Gefässes ein Theil der Substanz bereits an der Mündung desselben mit Hülfe der Luft verbrennen. Die hierbei gebildete Phosphorsäure würde mit dem gleichzeitig entstehenden Wasser zu hydratischer Phosphorsäure zusammentreten, was in Anbetracht der Nichtflüchtigkeit derselben zu einem Verluste an Wasserstoff führen würde.

Zersetzung durch das Licht.

Wie bereits oben mitgetheilt, wurde die Zusammensetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs von Thénard dadurch erwiesen, dass er die Quantität gasförmigen Phosphorwasserstoffs ermittelte, welche eine bestimmte Quantität des ersteren bei der Belichtung entwickelte. Seine Versuchsanordnung gestattete ihm nicht, gleichzeitig auch das durch die Waage in noch genauerem Grade zu bestimmende zweite Zersetzungsproduct, den festen Phosphorwasserstoff zu bestimmen. Es schien uns deshalb wünschenswerth, den Thénard'schen Versuch dadurch zu ergänzen, dass wir zunächst die bei der Zersetzung im Lichte entstehende Quantität des letzteren ermittelten.

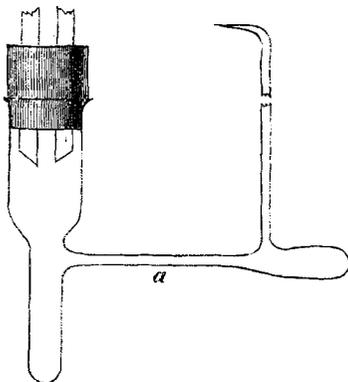
Wir benutzten zu diesem Versuche wiederum den bei Gelegenheit der Analyse angewandten Condensationsapparat, nur war noch an den oberen Theil des Wägegefässes ein enges Glasrohr angeschmolzen, welches an seinem Ende kurz rechtwinklig umgebogen und zu einer äusserst feinen Spitze ausgezogen war (Fig. 3). Damit dieses Rohr durch die in dem Kühlgefässe schwimmenden Eisstücke nicht zerbrochen werden konnte, wurde vor dem Eintauchen ein starkwandiges Glasrohr darüber gestülpt. Nachdem das Wägegefäss in

der oben beschriebenen Weise mit der erforderlichen Quantität des flüssigen Phosphorwasserstoffs angefüllt war, wurde die Verbindungsröhre bei *a* abgeschmolzen und das Gewicht der kleinen Retorte bestimmt.

Die capillare Spitze der Ableitungsröhre, welche bereits vorher mit einem Feilstrich versehen war, wurde dann unter Quecksilber abgebrochen und der kleine Apparat dem Lichte ausgesetzt.

Damit der flüssige Phosphorwasserstoff nicht unzersetzt verdampfen konnte, wurde die Ableitungsröhre während der Versuche einige Centimeter unter der Quecksilberoberfläche belassen. Da wir bei Anstellung dieses ersten Versuches durch helles, sonniges Wetter begünstigt wurden, so war nach $1\frac{1}{2}$ Tagen keine Flüssigkeit in dem Apparate mehr zu bemerken, sondern derselbe war mit einem festen, gelben Körper erfüllt. Das Gefäss wurde darauf gewogen, dann vorsichtig

Fig. 3.



($\frac{1}{3}$ natürl. Grösse.)

mit einer guten Feile unter Vermeidung von Verlust an Glassplittern zerschnitten und nach vollkommener Reinigung wiederum gewogen.

Die drei ausgeführten Wägungen ergaben somit die Menge des angewandten flüssigen Phosphorwasserstoffs, sowie die der bei der Zersetzung erhaltenen festen Verbindung. Wir erhielten so aus 0.2228 g flüssiger Verbindung 0.0854 g festen Phosphorwasserstoff = 38.33 pCt. des angewandten flüssigen, während die bereits oben mitgetheilte Thenard'sche Gleichung theoretisch 38.18 pCt. verlangt. Es liegt damit wiederum eine weitere Bestätigung der Formel des flüssigen Phosphorwasserstoffs vor.

Nach diesem Ergebnisse erschien es uns weiterhin wünschenswerth, eine gleichzeitige Bestimmung beider Zersetzungsproducte auszuführen, zumal durch eine messende Beobachtung des Gasvolumens ein Schluss auf die Schnelligkeit der Zersetzung gezogen werden konnte. Wir bedienten uns hierbei des gleichen Apparates wie soeben

beschrieben, nur öffneten wir die capillare Spitze unter einer mit Quecksilber gefüllten Röhre, was sich durch einen Druck gegen die innere Röhrenwandung leicht erreichen lässt. Während dieser Operation stieg sofort eine Gasblase von mehreren Cubikcentimetern auf, so dass bereits während des Abwägens die Zersetzung ihren Anfang genommen haben musste. Es trat dann eine regelmässige Gasentwicklung ein, und nach einer halben Stunde hatten sich etwa 20 ccm Gas angesammelt. Charakteristisch für diese Zersetzung ist es, dass man anfänglich aus der noch unzersetzten Flüssigkeit keine Gasblasen aufsteigen sieht; die Zersetzung muss also von der Oberfläche aus stattfinden. Erst gegen Ende des Versuches fängt die Flüssigkeit an Blasen zu entlassen. Nach 3—4 Stunden war das Volumen auf ca. 80—90 ccm gestiegen und von nun liess die Entwicklung nach. Da bei Anstellung dieses Versuches gerade längere Zeit trübes, dunkles Wetter herrschte und nach Verlauf von zwei Tagen noch eine, wenn auch nur schwache aber continuirliche Gasentwicklung zu constatiren war, so entschlossen wir uns, unseren Versuch zu verändern und uns nur auf die Messung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs zu beschränken. Wir erhitzen deshalb zur Beschleunigung der Zersetzung das kleine Gefässchen ganz schwach. Es destillirte hierbei flüssiger Phosphorwasserstoff in die Ableitungsröhre und wurde, da dieselbe sehr eng war, in die Quecksilberröhre geführt. Da derselbe hier nicht mehr wie in dem ursprünglichen Gefäss durch den festen Phosphorwasserstoff umhüllt war, sondern der Wirkung des Lichtes eine grosse Oberfläche darbot, so fand unter diesen Umständen eine sehr schnelle Zersetzung statt und das Volumen wurde nach einigen Stunden constant. Bei diesem Versuche erhielten wir aus 0.2127 g flüssigem Phosphorwasserstoff 116 ccm des gasförmigen bei 11° C. und 583 mm Druck, was 61.28 pCt. des angewandten flüssigen entspricht, während Thénard's Zersetzungsgleichung 61.82 pCt. verlangt. Der Thénard'sche Versuch ist damit bestätigt.

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch die allmählichen Veränderungen des flüssigen Phosphorwasserstoffs bei seiner Zersetzung beobachtet. Die anfangs vollkommen farblose, durchsichtige Flüssigkeit war nach dem Verlauf der ersten halben Stunde hellgelb geworden, hatte aber keinen festen Phosphorwasserstoff ausgeschieden. Da sich während dieser Zeit bereits eine beträchtliche Menge des gasförmigen angesammelt hatte und daher auch fester entstanden sein musste, so folgt daraus, dass letzterer in dem flüssigen löslich sein muss. Diese Annahme wird noch durch die folgenden Beobachtungen bestätigt. Beim Abschmelzen der Wägegefässe ereignet es sich manchmal, dass in der Verbindungsröhre ein Tröpfchen der flüssigen Verbindung hängen bleibt, welches in Folge der Erwärmung beim Abschmelzen sich unter Abscheidung eines Anfluges von festem

Phosphorwasserstoff zersetzt. Bringt man nach dem Erkalten des Gläschens den flüssigen mit dem festen in Berührung, so verschwindet der Fleck, indem er aufgelöst wird. — Nach Verlauf von mehreren (3—4 Stunden) ist die Flüssigkeit intensiv gelb gefärbt und nun beginnen sich feste Flocken eines gelben Niederschlages abzuscheiden. Dieselben vermehren sich fortwährend und nach wiederum einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit in eine gelbe, amorphe Masse übergegangen, welche allerdings, wie bereits erwähnt, noch kleine Mengen der unzersetzten Flüssigkeit eingeschlossen hält.

Wir wollen an dieser Stelle nicht unerwähnt lassen, dass in Folge der leichten Zersetzbarkeit zugeschmolzene Gefässe mit flüssigem Phosphorwasserstoff nicht lange aufbewahrt werden dürfen, sondern dass man möglichst bald nach dem Zerschmelzen den bezüglichen Versuch anstellen muss. Zum Beweis sei ein kleines Erlebniss mitgetheilt. Wir hatten uns zu einem quantitativen Versuch etwa 0.2 g der Substanz in ein Röhrchen eingeschmolzen. Durch ein Missgeschick wurden wir an der Ausführung unseres Versuches verhindert und konnten deshalb mit der Substanz nichts anfangen. Wir liessen daher das Gefässchen ruhig längere Zeit stehen. Als wir dasselbe nach einigen Stunden wieder betrachteten, war die Flüssigkeit durch einen festen gelben Körper ersetzt. Da wir zu dieser Zeit die soeben beschriebenen Versuche noch nicht ausgeführt hatten und keine Ahnung davon hatten, welch' ungeheurer Druck in einem solchen Gefässe sein muss, so nahmen wir keinen Anstand, die capillare Spitze mit einer Zange zu zerdrücken. Die Wirkung war eine überraschende. Unter lebhafter Feuererscheinung ertönte ein Knall fast wie ein Kanonenschuss und von einer Intensität, wie wir ihn bei chemischen Versuchen noch nicht gehört haben. Erst nach längerer Zeit erfreuten wir uns unseres Gehöres wieder. Das Röhrchen war natürlich als staubfeines Pulver in alle Winde zerstreut. Aus den soeben mitgetheilten quantitativen Zersetzungsversuchen erklärt sich diese ungeheure Wirkung vollauf, denn in dem Gefäss, welches kaum 1 ccm Inhalt fasste, war ein Gasvolumen condensirt, welches bei normalem Drucke mehr als 100 ccm eingenommen hätte.

Es folgt daraus, dass die zugeschmolzenen Röhren möglichst bald wieder geöffnet werden müssen. Eine nothwendige Bedingung für diese Versuche ist demnach Schnelligkeit des Arbeitens. In Folge dessen ist es auch einem Einzelnen nicht allein möglich, derartige Experimente anzustellen, sondern ein gemeinsames, gegenseitiges in die Hände Arbeiten ist dringende Forderung.

Versuche, die Dampfdichte zu bestimmen.

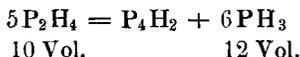
In der Literatur finden sich bereits Angaben über die Dampfdichte des flüssigen Phosphorwasserstoffs, welche von Croullebois

(*Compt. rend.* 78, 496) nach einer von ihm aufgefundenen Methode als der Formel P_2H_4 entsprechend gefunden wurde. Croullebois hat jedoch in seiner Mittheilung weder die von ihm erhaltenen Originalzahlen noch die Art der Anstellung des Versuches mitgetheilt, was bei einem so schwierig zu behandelnden Körper doch wünschenswerth erscheint.

Leider sind unsere zahlreichen und mühevollen Versuche in dieser Richtung nicht von Erfolg gewesen. Wir bedienten uns zu unseren Versuchen der V. Meyer'schen Gasverdrängungsmethode, und zwar füllten wir den Apparat mit sorgfältig getrocknetem Wasserstoff an. Als Heizflüssigkeit wandten wir bei unseren ersten Versuchen Benzol an. Die Einführung der Substanz geschah in der Weise, dass wir ein zu einer äusserst feinen Spitze ausgezogenes Röhrchen, wie es bereits für die directe Analyse angewendet wurde, mit der Spitze nach unten in die Birne des Apparates warfen. Die capillare Spitze brach hierbei ab, und durch den Druck des über dem flüssigen Phosphorwasserstoff befindlichen Gases wurde ersterer aus dem Röhrchen herausgedrängt und gelangte zur Verdampfung. Eine solche Dampfdichtebestimmung ist äusserst interessant zu beobachten. Zunächst scheint der flüssige Phosphorwasserstoff unzersetzt zu verdampfen, denn die ganze Birne ist mit farblosem Gase gefüllt; allein bereits nach einigen Momenten trübt sich der untere Theil und wird mit einem dichten Nebel angefüllt. Dieser gewinnt wieder einige Sekunden darauf Form, indem er sich zu gelben, Schneeflocken ähnlichen Gebilden verdichtet, welche dann wie ein Schneegestöber den Boden der Birne sowie das Glassgefässchen mit gelben Flocken bedecken. Es findet demnach eine tief greifende Zersetzung statt. Wir haben diese Zersetzung auf alle mögliche Weise zu verhindern gesucht, jedoch ohne Erfolg. So wandten wir z. B. eine niedriger siedende Heizflüssigkeit und zwar Jodäthyl an; allein auch so trat obige Zersetzung ein. Statt Wasserstoff füllten wir den Dampfdichtepapparat mit sorgfältig dargestelltem Stickstoff; allein der Verlauf war der gleiche. Wir versuchten fernerhin auch die vor Kurzem von R. Demuth und V. Meyer beschriebene Methode der Dampfdichtebestimmung unterhalb des Siedepunktes. Auch hier trat bei Anwendung von Jodmethyl als Heizflüssigkeit die gleiche Zersetzung ein.

Nach unseren Versuchen erscheint es uns demnach unmöglich, mit Hülfe der von uns angewandten Methode die Dampfdichte des flüssigen Phosphorwasserstoffs zu bestimmen. Es scheint dies seinen Grund darin zu haben, dass, obwohl, wie unten gezeigt werden wird, die Substanz bei vorsichtigem Erhitzen fast ohne jede Zersetzung destillirt werden kann, sie das plötzliche Erhitzen vor allem bei Anwendung so kleiner Mengen, wie sie zu Dampfdichtebestimmungen erforderlich sind, nicht verträgt.

Auffallender Weise stimmt trotz dieser tiefgreifenden Zersetzung eine grosse Anzahl unserer Bestimmungen annähernd auf die Formel $P_2H_4 = 66$, indem wir sehr häufig Werthe wie 74, 73, 74,75, 77 erhielten. Diese Zahlen sind überraschend, da sie grösser als die theoretische Dampfdichte sind. Fände die Zersetzung nach der Thénard'schen Gleichung, die jetzt nach modernen Formeln geschrieben werden mag:



statt, so müsste man an Stelle der bei normaler Verdampfung zu erwartenden 10 Volumina deren 12, also ein zu grosses Volumen erhalten; die Dampfdichte müsste demnach kleiner ausfallen, während wir sie immer zu gross fanden. Wir vermögen diesen Widerspruch zur Zeit nicht zu erklären.

Lässt sich somit die Moleculargrösse durch die Dampfdichte nicht ermitteln, so sprechen doch die folgenden Erwägungen für die Formel P_2H_4 : Dass die empirische Formel PH_2 ist, hat die Analyse mit Sicherheit ergeben. Es liegt nun zunächst der Gedanke nahe, dem flüssigen Phosphorwasserstoff diese einfachste Formel zuzuschreiben. Diese Annahme ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, da sie vielleicht bis zu einem gewissen Grade die ausserordentlich grosse Neigung des Körpers, sich zu oxydiren, zu erklären vermöchte. Allein die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften des flüssigen und gasförmigen Phosphorwassers spricht gegen dieselbe. Die zweite Möglichkeit, welche die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat, wäre die, dass das Molekül $\begin{array}{c} PH_2 \\ PH_2 \end{array}$ zusammengesetzt wäre. Diese Formel würde in Einklang mit den bezüglichen physikalischen Eigenschaften stehen. Eine Formel wie P_3H_6 oder überhaupt ein höheres Multiplum von PH_2 ist nicht möglich, wenn man den Phosphor dreiwertig annimmt, da dann PH_2 ja ein einwertiger Complex ist, der sich nur einmal mit seines Gleichen verbinden kann. Unter Annahme einer höheren Werthigkeit des Phosphors wären jene Formeln zwar zulässig; allein sie bieten sehr wenig Wahrscheinlichkeit dar. Die Frage nach der Moleculargrösse des flüssigen Phosphorwasserstoffs ist daher zur Zeit dahin zu beantworten, dass sie mit grosser Wahrscheinlichkeit der Formel P_2H_4 entspricht. Wir werden diese Frage nicht aus dem Auge verlieren und hoffen dieselbe durch veränderte Experimente beantworten zu können.

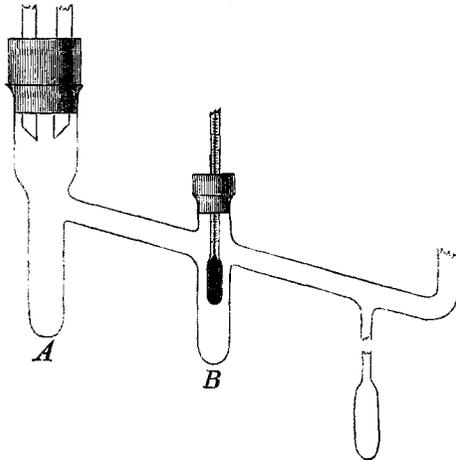
Siedepunkt.

Bezüglich des Siedepunktes findet sich in der Literatur die Angabe, dass derselbe zwischen 30 und 40° zu liegen scheine. Wir haben

denselben in der üblichen Weise bestimmt und zwar mit Hilfe des in Fig. 4 abgebildeten Apparates.

Zunächst wurden in der beschriebenen Weise in dem Gefässe *A* etwa 2 ccm der Substanz condensirt. Da Form und Dimensionen dieses Gefässes eine genaue Siedepunktsbestimmung nicht zulassen, ausserdem an den Wandungen desselben stets einige Wassertröpfchen anhaften, so wurde der Phosphorwasserstoff durch Neigen des Apparates in das Siedegefäss *B*, welches ein genaues Thermometer trägt, übergeführt. Die Destillation muss sehr vorsichtig ausgeführt werden. Die Erhitzung wurde durch Eintauchen in heisses Wasser, welches sich in einer kleinen Krystallisirschaale befand, bewirkt. Auf diese Weise wird

Fig. 4.



($\frac{1}{3}$ natürl. Grösse.)

jede Ueberhitzung vermieden und man kann selbst mit geringen Mengen genaue Siedepunktsbestimmungen ausführen. Bei unseren Versuchen hatte das Wasser eine Temperatur von circa 80° . Der Siedepunkt des Phosphorwasserstoffs wurde bei verschiedenen Versuchen bei einem Barometerstande von 735 mm bei $57-58^{\circ}$ gefunden. Erhitzt man vorsichtig mit nicht zu heissem Wasser, so destillirt der Phosphorwasserstoff bis zum letzten Tropfen bei der angegebenen Temperatur über, ohne dass ein Rückstand hinterbleibt. Derselbe ist demnach eine völlig einheitliche Verbindung. Erhitzt man denselben jedoch, ohne ihn allmählich anzuwärmen, plötzlich mit siedendem Wasser, so destillirt zwar ein Theil ohne Zersetzung über, es hinterbleibt jedoch ein durch theilweise Zersetzung entstandener Rückstand von festem Phosphorwasserstoff.

Der destillierte Körper ist noch unbeständiger als der nicht destillierte; er entwickelt lebhaft Gas und es gelingt nur äusserst

schwierig, ihn in eine Röhre einzuschmelzen, aus welchem Grunde wir uns bei unseren quantitativen Versuchen auch stets des nicht destillirten bedient haben.

Specifisches Gewicht.

Auch das specifische Gewicht haben wir gleichzeitig bei verschiedenen der oben beschriebenen quantitativen Versuche ermittelt. Es wurde zu diesem Zwecke an dem Röhrcchen, welches den flüssigen Phosphorwasserstoff enthielt, der Meniskus der Flüssigkeit durch einen schmalen Streifen gummirten Papieres oder auch durch einen Strich mit einem Diamanten scharf markirt. Nachdem das leere Röhrcchen nach Beendigung des Versuches zurückgewogen war, wurde der obere enge Theil abgeschnitten und der untere bis zur Marke mit Wasser gefüllt, was mit Hülfe von Capillarröhren sehr leicht und scharf zu erreichen ist. Eine Wägung ergab so das Gewicht des gleichen Volumens Wasser. Unsere Versuche ergaben folgende Zahlenwerthe:

- I. Gewicht des Phosphorwasserstoffs: 0.0895.
Gewicht des Wassers bei 16°: 0.0881.
Specifisches Gewicht = 1.016.
- II. Gewicht des Phosphorwasserstoffs: 0.2127.
Gewicht des Wassers bei 12°: 0.2112.
Specifisches Gewicht = 1.007.

Das specifische Gewicht des flüssigen Phosphorwasserstoffs ist demnach ein wenig grösser als das des Wassers. Dieses Ergebniss wurde durch folgenden Versuch bestätigt. In dem Condensationsgefäss wurde etwa 1 ccm der Substanz mit 5 ccm Wasser versetzt. Im Anfang befand sich erstere als schwerer Tropfen unter dem Wasser. Sehr bald begann jedoch die Zersetzung, indem sich an dem oberen Theile des Tropfens ein kleines Gasbläschen sammelte. Sobald dieses die Grösse einer Linse erreicht hatte genügte der dadurch hervorgerufene Auftrieb bereits, um den ganzen 1 ccm grossen Tropfen an die Oberfläche zu heben. Hier löste sich die Gasblase los und die Folge davon war, dass der Tropfen wiederum auf den Boden sank. Dies fortwährende Auf- und Absteigen wiederholte sich nun viele Male und dieses beweist, dass das specifische Gewicht in der That dem des Wassers annähernd gleich sein muss, da andernfalls ein so winziges Gasbläschen den grossen Tropfen nicht zu heben vermocht hätte.

Ausser den beschriebenen Versuchen haben wir mit flüssigem Phosphorwasserstoff noch eine Anzahl anderer Experimente angestellt, welche jedoch bis zur Zeit ohne Resultat geblieben sind. So lag in Anbetracht der Analogie, welche zwischen Phosphorwasserstoff

$\text{PH}_2\text{—PH}_2$ und Hydrazin $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ besteht, der Gedanke nahe, dass ersterer wie letzteres mit Aldehyden und Ketonen reagiren könne. Wir haben derartige Versuche angestellt, bislang jedoch vergeblich.

Wir beschliessen diese Mittheilungen mit dem Hinweise, dass beim Arbeiten mit Phosphorwasserstoff eine Anzahl von Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht gelassen werden darf. Da durch brennenden Phosphor oder Phosphorwasserstoff hervorgerufene Brandwunden äusserst schwer heilen, so haben wir uns bei unseren Versuchen die Hände durch starke, dabei jedoch weiche lederne Stulpenhandschuhe geschützt. Das Abschmelzen der mit Phosphorwasserstoff gefüllten Röhren haben wir stets unter dem Schutze einer starken Glasscheibe ausgeführt. Dass solche zugeschmolzene Röhren nicht lange aufbewahrt werden dürfen, haben wir oben schon erwähnt. Dieselben dürfen ferner niemals mit der Hand, sondern nur mit Hülfe einer Pincette angefasst werden. Ferner muss es zur strengen Regel gemacht werden, dass nach Beendigung eines Versuches sämtliche Theile des Apparates auf's sorgfältigste gereinigt werden und dass letzterer nicht etwa über Nacht im schmutzigen Zustande stehen bleibt. Durch eine nachträgliche Entwicklung von Phosphorwasserstoff oder durch Eindringen von Luft in den mit entzündlichem Gase noch gefüllten Apparat könnte sonst schweres Brandunglück herbeigeführt werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

181. L. Gattermann und A. Rossolymo: Eine Modification der Harnstoffchlorid-Synthese.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 2 Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit G. Schmidt, W. Hess und E. P. Harris eine Methode beschrieben, welche eine sehr glatt verlaufende Synthese aromatischer Carbonsäuren ermöglicht, und welche auf der Einwirkung des Harnstoffchlorids, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beruht. Wie bekannt, stellt man das Harnstoffchlorid durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak bei höherer Temperatur dar, und es ist demnach für die Ausführung obiger Reaction erforderlich, dass man sich im Besitze grösserer Mengen von flüssigem (condensirtem) Phosgen befindet. Da diese Substanz jedoch unter Umständen nicht zu jeder Zeit bei