

Mittheilungen.

350. Aug. Kekulé: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

Gelegentlich einiger Versuche mit Formaldehyd habe ich es für zweckmässig gehalten, diesen Körper in seinen verschiedenen Modificationen durch eigene Anschauung kennen zu lernen. Ich behalte mir vor, über die gemachten Erfahrungen demnächst zu berichten und will jetzt nur mittheilen, dass es gelungen ist, den Monoformaldehyd, der bisher nur in gasförmigem Zustand bekannt war, in flüssiger Form darzustellen.

Wenn man den gasförmigen Formaldehyd, so wie er durch Erhitzen seiner festen polymeren Modification entsteht, aus möglichst trockenem Material darstellt und das Gas durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether stark abkühlt, so verdichtet sich der Monoformaldehyd als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit. Der Siedepunkt derselben liegt bei -21° , so zwar, dass das Thermometer in der Flüssigkeit -20.5° zeigt, während das im Dampf befindliche auf -21.5° steht.

Der flüssige Monoformaldehyd dehnt sich bei Temperaturerhöhung sehr stark aus, wie dies bei den meisten verflüssigten Gasen beobachtet worden ist. Er hat bei -80° das spec. Gew. 0.9172, bei -20° das spec. Gew. 0.8153. Nach der freilich veralteten Kopp'schen Regel zur Berechnung der Atomvolumen berechnet sich das specif. Gew. zu 0.8772. Danach ergibt sich der mittlere Ausdehnungscoefficient bei Temperaturen zwischen -80° und -20° zu 0.0020833 .., eine Zahl, die mit dem Ausdehnungscoefficienten des flüssigen Schwefligsäureanhydrids und des flüssigen Ammoniaks nahezu übereinstimmt. Die mitgetheilten Zahlen machen selbstverständlich keinen Anspruch auf volle Sicherheit und bedürfen noch genauerer Feststellung.

Der flüssige Monoformaldehyd erleidet sehr leicht Polymerisation. Er verhält sich dabei ganz ähnlich, wie die flüssige Cyansäure. Bei starker Kälte ist er relativ lange haltbar. In einem Kältegemisch von -20° verwandelt er sich rasch aber ruhig in eine feste, weisse Substanz. Wird er in verschlossener Röhre durch gewöhnliche Temperatur rascher erwärmt, so tritt starke Erhitzung ein, es macht sich ein knatterndes Geräusch bemerkbar, und die gebildete feste Modification wird unter explosionsartigem Aufspritzen emporgeschleudert.

Das gebildete Product zeigt auch im Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit dem Cyamelid.

Es ist dies die einzige Bildungsweise der in Wasser unlöslichen Modification des Polyformaldehyds in völlig trockenem Zustande, die bis jetzt beobachtet werden konnte.

351. A. W. v. Hofmann und F. Mahla: Ueber Diäthylthio-phosphinsäure, deren Salze und Derivate.

(Aus dem I. Berliner Univers.-Laboratorium No. DCCCLXXXX, vorgetragen von Hrn. Mahla.)

In der im Jahre 1871 veröffentlichten Arbeit »Ueber die dem Aethylamin und Diäthylamin entsprechenden Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs«¹⁾ war die kurze Anmerkung eingeflochten, dass sich Mono- und Diäthylphosphin mit Schwefel sowohl als mit Schwefelkohlenstoff zwar vereinige, dass aber diese Verbindungen nicht, wie die entsprechenden Derivate des Triäthylphosphins krystallinische Substanzen, sondern Flüssigkeiten seien.

Es schien von Werth das Verhalten der Phosphine zu Schwefel und Schwefelkohlenstoff näher zu studiren, und wir freuen uns mittheilen zu können, dass es uns nach vielen vergeblichen Versuchen endlich gelang, wohl definirte Schwefelverbindungen des Mono- sowie des Diäthylphosphins darzustellen.

Die meisten dieser Körper sind prächtige, mehrere davon diamantglänzende, krystallisirende Substanzen.

Während aber das bis jetzt besterkannte geschwefelte Phosphin, das Triäthylphosphinsulfid, ein neutrales Verhalten zeigt, sind die Schwefelverbindungen des primären sowohl als des secundären Aethylphosphins gut charakterisirte Säuren.

Obschon sich die von uns bisher angestellten Versuche auch auf die Schwefelverbindungen des Monoäthylphosphins erstrecken, müssen wir uns doch vor der Hand auf die Beschreibung der mit dem Diäthylphosphin erzielten Resultate beschränken. Ebenso muss die Beschreibung derjenigen Verbindungen einstweilen unterbleiben, welche durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf beide Phosphine erhalten wurden. Sie sollen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Für alle unsere Versuche wurden die Phosphine nach der ursprünglich gegebenen Vorschrift²⁾ durch Digestion eines Gemenges

¹⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte IV, 433.

²⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte IV, 430.