

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{18}N_4S_2O_6Ba$ .  
 Procente: Ba 20.05.  
 Gef. » » 20.93.

Das Bleisalz der  $\alpha$ -Säure,  $(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Pb$ , wurde in ähnlicher Weise wie das vorstehend beschriebene Salz aus der Sulfurirungsflüssigkeit durch Digestion mit Bleicarbonat isolirt. In Lösung geht fast ausschliesslich das Salz der  $\alpha$ -Säure. Aus der passend eingeeengten, wässrigen Lösung krystallisirt es in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich nur mässig in heissem Wasser, garnicht in Alkohol lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{18}N_4S_2O_6Pb$ .  
 Procente: Pb 27.49.  
 Gef. » » 27.92.

### 9. A. Rossel und L. Frank: Darstellung von Phosphor aus den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden mittels Aluminium als Reduktionsmittel und Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate und Chloride.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Bei der Prüfung der Einwirkung einer grossen Anzahl von Substanzen auf Aluminium zeigt es sich, dass namentlich die grosse Reduktionsfähigkeit des Metalls in Gegenwart von Alkalien die Verwendung desselben als solches vielfach verhindert, was für Aluminium die Bezeichnung »das Metall der Enttäuschung« rechtfertigen würde. Aber nicht allein bei Gegenwart der Alkalien, sondern bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur wirkt Aluminium direct reducierend auf eine sehr grosse Anzahl von beständigen Verbindungen.

Eine höchst interessante Reaction bildet die Einwirkung des Aluminiums auf Phosphorsalze. Schmilzt man das gewöhnliche Phosphorsalz,  $NH_4NaHPO_4$ , in einem Porcellantiegel bis zur Bildung des Natriumphosphates,  $NaPO_3$ , und wirft in das geschmolzene Salz Aluminiumblättchen, so entstehen sofort kleine Flämmchen, die an die spontane Zersetzung des Phosphorwasserstoffes erinnern. Wird dagegen die Reaction in einer Glasröhre in einem trockenen Wasserstoffstrom ausgeführt, so destillirt Phosphor über; es entsteht durch die Reduction des Salzes Phosphor, ohne Bildung von Phosphorwasserstoff auch im Porcellantiegel, die Flamme ist durch den brennenden Phosphor erzeugt. Die Einwirkung findet schon bei der Schmelztemperatur des Phosphorsalzes statt, bei welcher die Aluminiumblättchen sich im Salz auflösen; die Entwicklung des Phos-

phors ist eine langsame, wird aber sehr beschleunigt bei Anwendung von Aluminiumpulver.

Das verwendete Aluminium ist das reine Aluminium des Handels, das immer kleine Mengen von Eisen und Silicium enthält. Das Aluminiumpulver ist kieselsäurehaltig.

Die Reaction ist eine complexe, indem als Rückstand Aluminiumoxyd, Thonerdenatron und ein Phosphoraluminium entsteht, unzersetzbar bei hoher Temperatur, aber zersetzbar durch Wasser in Aluminiumoxyd, Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff.

Nicht allein Natriummetaphosphat, sondern auch Metaphosphorsäure und Phosphorpentoxyd werden bei Rothgluth durch Aluminium ähnlich zersetzt.

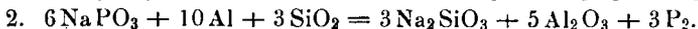
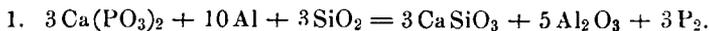
Es war vor Allem von Interesse, über die Beschaffenheit des Phosphoraluminiums Aufschluss zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden Phosphordämpfe bei höherer Temperatur über Aluminium bei höherer Temperatur geleitet und die erzeugte Verbindung stark geglüht, bis kein Phosphor mehr entwich. Es zeigte sich die Verbindung als graues krystallinisches Pulver von constanter Zusammensetzung und der Formel  $Al_3P_5$  entsprechend. Die analytischen Methoden sollen später beschrieben werden. Gestützt auf die Eigenschaften dieses Körpers ist anzunehmen, dass diese Verbindung bei der Zersetzung der Phosphate entsteht, trotzdem lässt sich nicht mit Bestimmtheit eine Gleichung aufstellen.

Durch quantitative Bestimmung des Phosphors, der bei der Reaction zurück bleibt, zeigt es sich, dass 28—31 pCt. des Phosphors des Natriummetaphosphats überdestillirt.

Von Wichtigkeit erschien nun die Prüfung der Einwirkung des Aluminiums auf die Calcium- und Magnesiumverbindungen der Phosphorsäure, und es zeigte sich schon bei dem ersten Versuche, dass alle Phosphate des Calciums und Magnesiums direct von Aluminium bei höherer Temperatur zersetzt werden. Werden geglühtes Knochenmehl, Phosphoritpulver, Pulver aus fossilen Knochen, Magnesiumpyrophosphat, Calciummetaphosphat mit Aluminium geschmolzen, so bildet sich mehr oder weniger Phosphor, der abdestillirt resp. verbrennt, und ein Rückstand, der sich ähnlich verhält, wie der Rückstand der Einwirkung auf Natriummetaphosphat. Der feuerbeständige Rückstand entwickelt, mit Wasser befeuchtet, Phosphorwasserstoff.

Einige Versuche über die Beschaffenheit der Rückstände resp. des Phosphoraluminiums zeigten, dass Kieselsäure die Eigenschaft besitzt, bei höherer Temperatur aus demselben eine neue Menge Phosphor in Freiheit zu setzen. Es wurden daher in geeigneten Verhältnissen Calciummetaphosphat (oder Natriummetaphosphat) im reinen Zustande mit Aluminium und Kieselsäure gemengt und die Mischung geglüht. Die Bildung des Phosphors findet unter solchen Verhält-

nissen regelmässig statt und so vollständig, dass der Rückstand nur noch Spuren Phosphor enthält. Die Reaction ist am vollkommensten, wenn die Verhältnisse nach folgenden Gleichungen berechnet werden, da der Rückstand aus einer Mischung von Aluminiumoxyd und Natrium- oder Calciumsilicat besteht.



Es schien nun die Herstellung des Phosphor einfach vor sich gehen zu müssen bei der Reduction des geglühten sogen. Superphosphates mit Aequivalentmengen Aluminium und Kieselsäure. Geglühte Knochen von bestimmtem Phosphorgehalt wurden nun mit zwei Mol. Schwefelsäure behandelt und die Masse geglüht, der pulverisirte Rückstand, bestehend aus Calciummetaphosphat und Calciumsulfat, wurde nach der Gleichung mit den Reaktionsmitteln gemischt und geglüht, wobei aber die Reduction so intensiv vor sich ging, dass eine nicht unbedeutende Explosion entstand.

Diese unerwartete Reaction führte uns dazu, die Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate zu erproben.

Wird Baryumsulfat mit Aluminiumpulver erhitzt, so findet eine plötzliche Reduction statt und zwar so intensiv, dass eine kräftige Explosion entsteht und Schwefel als solcher sich bildet. Die gleiche Reaction findet mit Gyps oder mit Calciumsulfat statt, was die intensive Reaction der Aluminium-Kieselsäuremischung auf geglühtes Superphosphat erklärt.

Die Chloride werden bei hoher Temperatur durch Aluminium ebenfalls zersetzt, (sogar Kochsalz wird zerlegt), einige unter Bildung von Chlor! (Chromchlorid); die Reactionen werden wir später beschreiben, wir bedürfen aber derselben zur Gewinnung des Phosphors aus den Orthophosphaten, die mittels Salzsäure statt Schwefelsäure in Metaphosphate umgewandelt werden. Die spätere Zersetzung, deren Verlauf noch näher studirt wird, mittels Aluminium und Kieselsäure findet ohne Explosion statt.

Es lässt sich vor Allem die Reaction zur Herstellung von Phosphor bei Vorlesungsversuchen verwerthen.

Der Apparat wird so zusammengestellt, dass eine meterlange Verbrennungsröhre mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung gebracht wird. Der Wasserstoff wird durch einige Schwefelsäurewaschflaschen, um ihn vollständig trocken zu erhalten, geleitet (bei unserem Versuche wurde ausserdem der Wasserstoff über Phosphorpentoxyd geleitet). In die Glasröhre bringt man eine Mischung von 2.1—2.5 Gewichtstheilen Aluminium, 6 Gewichtstheilen Natriummetaphosphat<sup>1)</sup> und 2 Gewichtstheilen Kieselsäure (Kieselguhr) und

<sup>1)</sup> Hergestellt durch Glühen von Phosphorsalz,  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ .

erhitzt vorsichtig. Die Reaction findet unter Lichterscheinung statt, und kleine Phosphorkügelchen condensiren sich in der mit dem Abzug in Verbindung sich befindenden Glasröhre, wobei der Wasserstoffstrom selbstredend ein schwacher sein muss, um das Verflüchtigen des Phosphors zu vermeiden.

---

**10. A. Rossel und L. Frank: Zersetzung von Natriumbioxyd durch Aluminium.**

(Eingegangen am 11. Januar.)

Das Natriumbioxyd kann für viele Reactionen von bedeutendem Nutzen sein, es bildet dieser Körper ein vorzügliches Oxydationsmittel, das aber, wie schon Victor Meyer mitgetheilt hat, mit Vorsicht behandelt werden muss.

Wir benutzten das Natriumbioxyd in wässriger Lösung, um die Rückstände, die wir bei der Bildung des Phosphors aus den Phosphaten erhielten, zu oxydiren, wobei eine kräftige aber ungefährliche Reaction stattfindet.

Ganz anders gestaltet sich die Reaction, wenn man Aluminiumpulver mit Natriumbioxyd mengt. Lässt man die Mischung einige Zeit an der Luft stehen, so genügt die vom Natriumbioxyd angezogene Feuchtigkeit, um eine spontane Verbrennung zu verursachen, die ebenfalls durch einige Wassertropfen sofort unter Entwicklung einer sehr hohen Temperatur stattfindet. Die Mischung ist als eine höchst gefährliche zu bezeichnen, die mit der grössten Vorsicht behandelt werden muss.

---

**11. Th. Curtius und K. Heidenreich: Hydrazide der Kohlensäure und der geschwefelten Kohlensäuren.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Anschlusse an die Untersuchungen über die Hydrazide ein- und mehrbasischer Säuren, welche aus Estern, Amiden, Chloriden und Aziden der organischen Säuren durch Einwirkung von Hydrazinhydrat entstehen<sup>1)</sup>, haben wir die Hydrazide der Kohlensäure dargestellt.

---

<sup>1)</sup> Es erscheinen demnächst 8 ausführliche Abhandlungen über Säurehydrazide.