

Der hellbraune Humuskörper ist unlöslich in Äther, löslich hingegen in Alkohol. Bei 80 bis 100° zersetzt er sich unter teilweisem Schmelzen. Sein Stickstoffgehalt beträgt 12%.

Die Hauptmenge der verharzten Substanzen war in diesem Fall in der Kohlenwasserstoff-Lösung kolloidal gelöst enthalten, daher wurde die Cymol-Flüssigkeit, nachdem ihr die Basen mit Salzsäure entzogen waren, mehreremale mit Wasser gewaschen, getrocknet und bis auf einen braunen, verschmierten Rückstand abdestilliert. Dieser Rückstand wurde zunächst mittels Wasserdampfes von Cymol-Resten befreit und dann (5.6 g) mit 20 ccm konz. Salzsäure in der Bombe 4 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Auf diese Weise konnten wie bisher üblich 0.6 g Chlorhydrat erhalten werden, doch waren, da sehr viel Salmiak vorlag, daraus die Basen nicht in Form reiner Salze abzuscheiden.

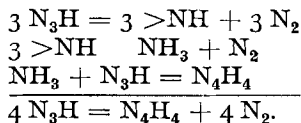
90. Alfred Bertho:

Verhalten der Stickstoffwasserstoffsäure und des Stickstoffammoniums in Benzol und *p*-Xylol unter Druck.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 18. Januar 1926.)

Aus Gründen, die sich aus der vorausgehenden Abhandlung von Th. Curtius und A. Bertho ergeben, schien es erwünscht, den >NH-Rest ohne andere Hilfsmittel auf rein thermischem Wege zum Eingriff in den Benzolkern zu veranlassen. K. F. Schmidt¹⁾ machte die wichtige Entdeckung, daß durch Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mittels konz. Schwefelsäure der dadurch gebildete Imin-Rest auf Benzol unter Anilin-Bildung einwirkt (s. den theoretischen Teil der voranstehenden Abhandlung). Derselbe Forscher²⁾ konnte weiterhin feststellen, daß die rein thermische Zersetzung von 10 ccm einer etwa 4-proz. Stickstoffwasserstoff-Benzol-Lösung im Einschlußrohr nach 10-stdg. Erhitzen auf 150° noch nicht eintrat, daß hingegen 48-stdg. Erhitzen auf 230° einen teilweisen Umsatz zu Stickstoffammonium bewirkte, wobei jedoch etwa ein Drittel der angewandten Säure keine Veränderung erlitten hatte und noch als freie Säure vorlag. Das angewandte Benzol hatte sich bei der Reaktion nicht irgendwie beteiligt. Ich habe analoge Versuche mit Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol und *p*-Xylol angestellt und kam zunächst zum selben Ergebnis. Es erfolgt danach ohne Beteiligung der Kohlenwasserstoffe in glatter Reaktion ein Umsatz von Stickstoffwasserstoff zu Stickstoffammonium im Sinne der Gleichung:

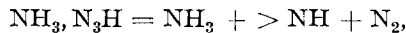


Diese Umsetzung vollzieht sich in *p*-Xylol bei etwas niedriger Temperatur als bei Benzol. Nach meinen Beobachtungen beginnt sich eine 6—7-proz.

¹⁾ K. F. Schmidt, B. 57, 704 [1924]. Ausführlich: Über die Bildung von Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin aus Stickstoffwasserstoffsäure. Avtryk ur acta academiae Aboensis mathematica et physica II, 1923, Nr. 1.

²⁾ ebenda, S. 6 und 21.

benzolische Stickstoffwasserstoff-Lösung bei etwa 200–210° in diesem Sinne umzusetzen, während eine Lösung der Säure, in *p*-Xylol von derselben Konzentration und in derselben Menge (10 g pro Einschlußrohr) angewandt, den Umsatz zu Stickstoffammonium schätzungsweise schon bei etwa 150° zeigt. Wenn es also überhaupt möglich sein sollte, den Imin-Rest der Stickstoffwasserstoffsäure mit dem Benzolkern zu verknüpfen, so konnte dies erst dann geschehen, wenn der den Kohlenwasserstoff nicht in Mitleidenschaft ziehenden Zwischenbildung von N_4H_4 dessen Zerfall, nach der Gleichung



gefolgt war. Es war daher naheliegend, höhere Temperaturen als nur solche, die den Umsatz zu N_4H_4 bewirkten, anzuwenden. Tatsächlich gelingt es so, die bisher von der klaren, kaum merklich gefärbten Kohlenwasserstoff-Flüssigkeit überdeckten Stickstoffammonium-Krystalle, die den Bombeninhalt ausmachen, zum Verschwinden zu bringen. Die Bombenröhren enthielten darauf bei dem Versuch mit *p*-Xylol, wo dies eingehend studiert wurde, neben sehr erheblichen Mengen Ammoniak und Stickstoff, die mit großer Gewalt entweichen, eine leuchtend braune Flüssigkeit, während die Wände des Einschlußrohres in dünner Schicht mit schwarzem Humus bedeckt waren. Es ergab sich, daß 7–10 g einer 6-proz. xylolischen Stickstoffwasserstoff-Lösung etwa 12–15 Stdn. und 200–210° benötigten, um ziemlich vollständig den gewünschten Umsatz zu zeigen. Das häufige Zerplatzen der Bombenröhren und der Wunsch, größere Ausbeuten an definierten Produkten zu erhalten, legten es nahe, die Versuche mit Stickstoffwasserstoffsäure in *p*-Xylol, aus welchen bereits ein wohlcharakterisiertes Chlorplatinat einer Base vom Schmp. 193–194° gewonnen worden war, ins Große zu übertragen. Zu diesem Zweck wurde der auch bei den vorhergehenden Versuchen benutzte emaillierte Autoklav unter Beibehaltung derselben Temperatur und ähnlicher Versuchsverhältnisse verwendet. Ein solcher in diesem größeren Maßstabe ausgeführter Versuch führte jedoch zu keinem einwandfreien Ergebnis, da das Material des Autoklaven sehr erheblich durch Stickstoffwasserstoff korrodiert wurde.

Die Absicht, die erste an und für sich unerwünschte Reaktionsphase der Umsetzung von Stickstoffwasserstoff in Stickstoffammonium, nach der Gleichung



auszuschalten, legte den Gedanken nahe, bereits fertig vorliegendes Stickstoffammonium zu den Versuchen zu verwenden. Zu diesem Zweck wurden jeweils 1.5 g Stickstoffammonium und 10 g Benzol bzw. 2 g Stickstoffammonium und 10 g *p*-Xylol in Bombenröhren eingeschlossen und in beiden Fällen 20 Stdn. auf 260–280° bzw. 250–260° erhitzt. Danach war der Umsatz vollständig, und es zeigten sich die oben beschriebenen Erscheinungen, wie Humusbildung, Braunfärbung der Kohlenwasserstoff-Lösung und beträchtlicher Gasdruck in der Bombe, herrührend vom Ammoniak und Stickstoff. Wie gezeigt werden konnte, ist auch in diesen beiden Fällen naturgemäß für die Reaktion mit Benzol eine etwas höhere Temperatur nötig als mit *p*-Xylol. Daß auch der Druck bei der Umsetzung eine Rolle spielt, beweisen zwei Versuche. So gelingt es, wie schon erwähnt, eine etwa 6-proz. xylolische Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung bei 200–210° umzusetzen, während bei derselben Temperatur, wie ein Versuch zeigte, Stick-

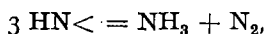
stoffammonium in *p*-Xylol nur geringen Umsatz erleidet. Diese Erscheinung kann nur durch den im ersteren Versuch bereits bei der Anwesenheit von Stickstoffammonium vorhandenen Gasdruck des Stickstoffs erklärt werden, wie er aus Stickstoffwasserstoff, nach der Gleichung:



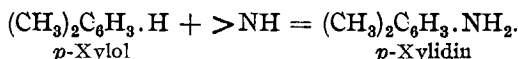
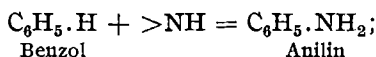
entsteht. Deshalb wurden zum Umsatz von bereits fertig vorliegendem Stickstoffammonium Temperaturen von 250° und mehr gewählt, um die Verhältnisse einigermaßen zu kompensieren. Der weitere Umsatz des Stickstoffammoniums wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Der dabei intermediär auftretende Imin-Rest hydriert sich in der Hauptsache zu Ammoniak im Sinne der Gleichung:

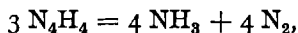


teilweise auch unter Inanspruchnahme des Wasserstoffs aus den Kohlenwasserstoff-Molekülen, wie die Humusbildung beweist. In untergeordnetem Maße jedoch tritt der Rest HN < in den Benzolring ein und bildet eine Amin-Base, in vorliegenden beiden Fällen Anilin und *p*-Xylidin nach der Gleichung:



Diese beiden Basen wurden aus den goldbraunen, filtrierten, aromatischen Flüssigkeiten durch Ausschütteln mittels konz. Salzsäure und Eindunsten des Extrakts im Vakuum über Kali als mit Salmiak verunreinigte Chlorhydrate gewonnen, aus denen durch Destillation mit Wasserdampf aus alkalischer Flüssigkeit die Basen resultierten, die ausgeäthert oder wieder durch Eindampfen mit Salzsäure in Chlorhydrate verwandelt wurden. Die beiden Basen wurden in Form ihrer Salze charakterisiert oder durch geeignete Reaktionen erkannt.

Der in der Hauptsache stattfindende Prozeß:

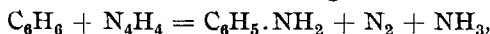


liefert große Mengen Ammoniak und Stickstoff, die beim Öffnen der Bombe mit Gewalt entweichen.

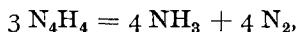
Die gewonnenen zwei Amin-Basen zeigen merkwürdigerweise Pyridin-Geruch. Trotz subtilstem Arbeiten gelang es bei den an sich kleinen Mengen nicht, die ihn verursachenden Körper abzutrennen, die nur in geringen Spuren vorliegen. Dies kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß bereits die Rohsalze des *p*-Xylidins nahezu den richtigen Schmelzpunkt zeigen³⁾. Die im Kohlenwasserstoff gelöste Menge Ammoniak ist sehr gering, da, wie ein Versuch lehrte, Ammoniak in Benzol und *p*-Xylol nur wenig löslich ist. Daher kann die bei der Gewinnung der Amin-Basen im salzsaurigen Extrakt vorhandene geringe Menge Ammoniak leicht beim Destillieren oder Ausäthern der Basen entfernt werden.

³⁾ Das benützte stickstoffwasserstoffsäure Ammonium war vollkommen frei von Pyridinkörpern.

Der $> \text{NH}$ -Rest ist also erst in der zweiten Phase der Reaktion, die durch die Zersetzung von N_4H_4 charakterisiert ist und beträchtlich erhöhte Temperaturen erfordert, allerdings nur in sehr geringem Maße fähig, sich an den Benzolkern unter Bildung der Amin-Base anzulagern:



während der Kohlenwasserstoff bei der hauptsächlich vonstatten gehenden Reaktion:



abgesehen von der Humusbildung, unbeteiligt bleibt. Die Verschiedenheit der Amin-Bildung aus Carbazid und aus Stickstoffwasserstoff und Kohlenwasserstoffen ergibt sich aus der vorhergehenden Abhandlung.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung der Stickstoffwasserstoff-Lösungen.

Im Rührgefäß wurde reines, mehrmals umkrystallisiertes, fein pulverisiertes Natriumazid (etwas mehr als 1 Mol.) mit dem über Natrium getrockneten Kohlenwasserstoff übergossen und unter heftigem Turbinieren die aus Kochsalz (1 Mol.) durch Zutropfen von konz. Schwefelsäure entwickelte Menge Salzsäure eingeleitet. Das Turbinieren wurde so lange fortgesetzt, bis in der Kohlenwasserstoff-Lösung mit Silbernitrat keine Salzsäure mehr nachzuweisen war. Löslichkeit der Fällung in mäßig verd. Salpetersäure. Die Lösung wurde sodann durch Filtrieren vom Salzlückstand getrennt. Zur Bestimmung der Konzentration wurde eine abgewogene Probe der Lösung mit etwas destilliertem Wasser versetzt und mit $n/3$ -NaOH mittels Phenol-phthaleins titriert. Da bei dieser Gewinnung stets etwas Stickstoffwasserstoff verloren geht, waren die auf 8% berechneten Lösungen stets nur 6-7-prozentig. Die verwandten Kohlenwasserstoffe, Benzol und *p*-Xylol, waren dieselben wie in den bisher beschriebenen Versuchen, also absolut rein und überdies noch über Natrium getrocknet.

2. Stickstoffwasserstoff und Benzol.

a) 10 g 6-proz. benzolische Stickstoffwasserstoffsäure wurden in ein längliches Rohr gefüllt, das am oberen Ende nur eine sehr geringe Öffnung besaß, in die ein Capillartrichter paßte. Die gefüllte Röhre wurde in die Bombe geschoben und die zugeschmolzene Bombe 15 Stdn. auf 200° erhitzt. Sie zeigte beim Öffnen Druck. Der Inhalt bestand aus einer ganz schwach gelblichen Flüssigkeit, während als feste Körper nur etwas Stickstoffammonium und ganz minimale, schwarze Humusteilchen vorhanden waren. In der Hauptsache war die Stickstoffwasserstoffsäure unverändert geblieben.

b) 10 g 6,7-proz. benzolische Lösung wurden 6 Stdn. in analoger Weise auf 220° erhitzt. Die Erscheinungen waren dieselben wie bei a) Druck und gebildete Menge Stickstoffammonium etwas größer.

3. Stickstoffwasserstoff und *p*-Xylol.

a) 7 g 6-proz. Lösung wurden unter den oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln 15 Stdn. auf 200° erhitzt. Die Bombe zeigte beim Öffnen sehr erheblichen Druck; der Geruch nach Stickstoffwasserstoff war vollkommen verschwunden und selbst Stickstoffammonium nur mehr in geringer Menge vorhanden. Dagegen zeigte das flüssige Reaktionsprodukt vollbraune Farbe, während außerdem noch in geringer Menge ein braunschwarzer Humus entstanden war. Die Flüssigkeit wurde filtriert, 3-mal mit konz. Salzsäure durchgeschüttelt und dieser Extrakt im Vakuum eingedampft. Der gelblich-braune Rückstand wurde mit Alkali destilliert, bis die alkalische Reaktion

des Destillats aufhörte. Geruch nach Ammoniak sowie nach Pyridin. Die ersten Anteile wurden, da ammoniak-haltig, weggegeben. Das Destillat wurde mit etwas reiner Salzsäure im Vakuum eingedampft und hinterließ in geringer Menge ein Chlorhydrat in palmwedel-artigen Formen, das auf Platinsalz verarbeitet wurde. Das sofort ausfallende Platinsalz schmolz bei 193–194° und war mit dem zu allererst aus *p*-Xylol und Carbazid erhaltenen identisch (Schmp. 195°). Es wurde ursprünglich als Chlorplatinat des 2.5-Lutidins angesprochen, bis gezeigt werden konnte, daß dem aus *p*-Xylol und Carbazid neben *p*-Xylidin gewonnenen 2.5-Lutidin ein anderes Platinat entspricht, und somit in beiden Fällen das Platinsalz des *p*-Xylidins vorlag.

Die Untersuchung von Kohlenwasserstoff-Lösung und Humus war ohne Resultat.

b) 190 g 9-proz. xylolische Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung wurden im Autoklaven 10 Stdn. auf 200–210° erhitzt. Der gemessene Druck betrug 18 Atmosphären. Das Gas, unter anderem Stickstoff und Ammoniak, wurde abgelassen und der Autoklav geöffnet. An der Innenseite des Deckels hatten sich 1.5 g Stickstoffammonium angesammelt. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde filtriert und, wie bisher üblich, auf Chlorhydrat verarbeitet, das in einer Menge von $\frac{1}{3}$ g erhalten wurde. Es bestand aus etwas verschmierten, fein verästelten oder zu Rosetten vereinigten Kryställchen. Das daraus hergestellte Platinsalz war mit dem vorigen identisch und schmolz roh bei 192–194°.

Aus einer Probe des Chlorhydrats wurde die Base in Freiheit gesetzt. Sie schied sich in winzigen Öltröpfchen ab, die, wie sich auch schon bei der Destillation zeigte, Pyridin-Geruch besaßen. Sie wurde ausgeäthert, die Ätherlösung wurde getrocknet und dann mit ätherischer Pikrinsäure gefällt. Das ausfallende hellgelbe Pikrat wurde vorsichtig einmal aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz nach vorherigem Sintern unter Schwarzfärbung und Zersetzung bei 170°. Der Misch-Schmelzpunkt mit *p*-Xylidin-Pikrat (171°) zeigte keine Erniedrigung. Somit lag *p*-Xylidin vor, während in ganz untergeordneter Reaktion und nicht isolierbar eine pyridin-artig riechende Base entstanden war. Der Misch-Schmelzpunkt des Pikrats mit α , β' -Lutidin-Pikrat lag 30–40° tiefer, etwa bei 140°. Die beiden Salze, Platinat und Pikrat, wurden nicht analysiert, da sie nicht analysenrein waren.

Die kohlenstoff-reiche, schwarze Humus-Substanz, die in außergewöhnlich großer Menge entstanden war, bestand zu einem Drittel aus Anorganischem, das durch die aggressive Wirkung der Stickstoffwasserstoffsäure aus dem Material des Autoklaven herausgelöst war. An diesem Umstand litt der ganze Versuch auch bei den Wiederholungen. Die große Ausbeute an Humus und der beträchtlich hohe Druck müssen auf weitgehende Zerstörung des Kohlenwasserstoffs zurückgeführt werden. Das Ergebnis konnte somit nicht einwandfrei sein. Aus diesen Gründen wurden die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt.

4. Gewinnung von stickstoffwasserstoffsäurem Ammonium.

Die notwendigen Mengen Stickstoffammonium wurden aus den Stickstoffwasserstoffsäure-Lösungen, deren Gewinnung oben beschrieben wurde, durch Einleiten von Ammoniak, das mittels Natronkalkturms getrocknet worden war, hergestellt. Es erwies sich hierbei als zweckmäßig, an Stelle von Benzol oder *p*-Xylol absol. Äther zu benutzen, da ein allzu langes Trocknen des Stickstoffammoniums im Vakuum, was zur Entfernung

des anhaftenden Kohlenwasserstoffs stets notwendig war, bei der großen Flüchtigkeit des Stickstoffammoniums zu erheblichen Verlusten führte und bei Benutzung von Äther vermieden wurde.

5. Stickstoffammonium und Benzol.

4-mal je 1.5 g Stickstoffammonium wurden mit jeweils 10 g reinstem Benzol in 4 Bomben eingeschlossen und im ganzen unter langsamem Anwärmen 20 Stdn. auf 250° und schließlich 280° erhitzt. Danach waren die 4 Bombeninhalte vollkommen umgesetzt. Nach dem Öffnen der Bomben und Abblasen der sehr erheblichen Stickstoff- und Ammoniak-Mengen wurden die benzolischen Flüssigkeiten gemeinsam filtriert und das Filtrat 4-mal mit konz. Salzsäure durchgeschüttelt. Beim Verdampfen des goldbraunen Extrakts im Vakuum über Kali und konz. Schwefelsäure hinterblieb ein verschmiertes Chlorhydrat, das beim Alkalisich-machen kleine braune Öltröpfchen, starken Ammoniak- und schwächeren Pyridin-Geruch gab. Die Base wurde mittels Wasserdampfes übergetrieben, das wäßrige Destillat ausgeäthert und die Ätherlösung mit wenig konz. Salzsäure im Vakuum zur Trockne verdampft. Das in geringer Menge zurückbleibende Chlorhydrat erwies sich als Anilin-Chlorhydrat. Es wurde durch bekannte Anilin-Reaktionen und Überführung in salzsaures *p*-Amino-azobenzol charakterisiert. Der in kleinen Spuren vorliegende Körper, der den Pyridin-Geruch verursachte, konnte nicht isoliert oder nachgewiesen werden. Ein schwarzer Humus wurde auch hier in geringer Menge erhalten.

6. Stickstoffammonium und *p*-Xylol.

a) 2 g des Salzes wurden mit 10 g *p*-Xylol in die Bombe eingesperrt und 8 Stdn. auf 200° erhitzt. Die Bombe enthielt neben der schwach gelblich-braunen Xylol-Flüssigkeit unverändertes Stickstoffammonium, hatte etwas Druck und ließ Ammoniak-Geruch erkennen. Humus war nicht vorhanden, doch befand sich am Rande der Flüssigkeitsoberfläche etwas braune Schmiere.

b) 3 Bomben, die jeweils mit 2 g Stickstoffammonium und 10 g *p*-Xylol gefüllt waren, wurden zunächst 10 Stdn. auf 250–260° erhitzt. Eine Bombe wurde geöffnet, enthielt jedoch noch Stickstoffammonium, daher wurden die beiden anderen erneut 10 Stdn. auf 250–270° erhitzt. Nunmehr war die Umsetzung vollständig. Beim Öffnen der Bomben entweichen mit Gewalt große Mengen Ammoniak. Die beiden Bombeninhalte von brauner Farbe wurden filtriert und der in dünner Schicht in geringer Menge die Glaswände bedeckende, schwarze Humus mittels eines Glasstabes losgelöst und gesammelt (ca. 0.1 g). Das Filtrat wurde 3-mal mit konz. Salzsäure durchgeschüttelt und der so erhaltene Extrakt im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb ein verschmiertes Chlorhydrat, das beim Befeuchten mit Alkali in braunen Tröpfchen die Base abschied. Hierbei trat sowohl Ammoniak- wie Pyridin-Geruch auf. Die Base wurde übergetrieben und ging dabei in gelblichen Tröpfchen und als Emulsion über. Bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion waren 300 ccm Flüssigkeit übergegangen. Das Destillat wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft und hinterließ ein Chlorhydrat, das durch Salmiakfedern verunreinigt war. Daher wurde aus dem Chlorhydrat die Base neuerdings in Freiheit gesetzt und übergetrieben. Die allerersten Anteile des Destillats kamen als stark ammoniakhaltig in Wegfall. Der Hauptanteil ergab mit Salzsäure eingedampft 0.3 g rein weißes Chlorhydrat, das in Nadeln und Platten krystallisierte. Zur

Charakterisierung der Base wurden Pikrat und Chlorplatinat dargestellt. Zu diesem Zweck wurde aus einem Teil des salzsauren Salzes die Base in Freiheit gestzt und ihre getrocknete ätherische Lösung mit Pikrinsäure-Äther-Lösung gefällt. Das erhaltene Pikrat war von hellgelber Farbe und vollkommen einheitlich, wie die Aufarbeitung der Krystallisations-Mutterlaugen zeigte. Es schmolz roh bei 168⁰, einmal aus Wasser umkrystallisiert nach kurzem Sintern bei 171⁰ unter Schwarzfärbung und Zersetzung und zeigte im Misch-Schmelzpunkt mit *p*-Xylidin-Pikrat keine Depression, wohingegen seine Mischung mit α , β' -Lutidin-Pikrat (163,5⁰) bei ca. 140⁰ schmolz. Die den Pyridin-Geruch erzeugende Base war infolge ihrer minimalen Menge nicht abzutrennen. Es war somit so gut wie ausschließlich *p*-Xylidin entstanden.

Pikrat. 3.912 mg Sbst.: 0.544 ccm N (korr.) (16⁰, 748 mm).

$C_{14}H_{14}O_7N_4$ (350.231). Ber. N 16.00. Gef. N 16.17.

Durch Zugabe von Platinchlorid-Lösung zu einer kleinen Menge der filtrierten, ziemlich konz. Lösung des Chlorhydrats wurde ein sofort ausfallendes Platinsalz erhalten, das rotgelbe Blättchen bildete, die bei 194–195⁰ (unt. Zers.) schmolzen. Es erwies sich als identisch mit dem Chlorplatinat des *p*-Xylidins, das zum Vergleich hergestellt worden war und den Schmp. 195–198⁰ (unt. Zers.) besaß. Der Misch-Schmelzpunkt mit diesem *p*-Xylidin-Chlorplatinat sank nicht.

Der Humuskörper von schwarzer Farbe wurde mit Äther und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach der Analyse besitzt er rund 20% Stickstoff. Seine Hydrolyse mit Salzsäure in der Bombe ergab nur geringe Mengen Ammoniak.

91. W. Ipatiew und W. Nikolajew:
Einwirkung von Wasserstoff und Wasser auf Phosphor bei hoher
Temperatur unter Druck.
(Vorläufige Mittellung.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in Leningrad.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1925.)

Frühere Versuche haben uns gezeigt¹⁾, daß der amorphe rote Phosphor bei ungefähr 300⁰ unter einem Druck von 150–200 Atm. sich in den schwarzen krystallinischen Phosphor umwandelt, wobei beobachtet wurde, daß die Ausbeute in bedeutendem Maße von den Versuchsbedingungen abhängt. Neuere Versuche bringen einige Aufklärung dieser interessanten Reaktion.

Füllt man 1–5 g roten oder weißen Phosphor und 25 ccm Wasser in ein mit einem Kämpchen nicht hermetisch verschlossenes Silberrohr, setzt dieses Rohr in eine Bombe (System Ipatiew) und pumpt in dieselbe Wasserstoff ein, so unterliegt der Phosphor beim Erhitzen in einem elektrischen Ofen der zweifachen Einwirkung von Wasserstoff und von Wasser.

1. Wird der Versuch in Gegenwart von Wasserstoff und Wasser geführt, so liefern die Reaktionen, die dabei stattfinden, zwei Produkte: Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, PH₃.

¹⁾ mitgeteilt auf dem 4. Mendelejew-Kongreß in Moskau am 21. September 1925.