

Charakterisierung der Base wurden Pikrat und Chlorplatinat dargestellt. Zu diesem Zweck wurde aus einem Teil des salzsauren Salzes die Base in Freiheit gesetzt 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 168°, einmal aus Wasser umkrystallisiert nach kurzem Sintern bei 171° unter Schwarzfärbung und Zersetzung und zeigte im Misch-Schmelzpunkt mit *p*-Xylidin-Pikrat keine Depression, wohingegen seine Mischung mit α , β' -Lutidin-Pikrat (163,5°) bei ca. 140° 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.) (16°, 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 194–195° (unt. Zers.) schmolzen. Es erwies sich als identisch mit dem Chlorplatinat des *p*-Xylidins, das zum Vergleich hergestellt worden war und den Schmp. 195–198° (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 300° 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 Kappchen 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.

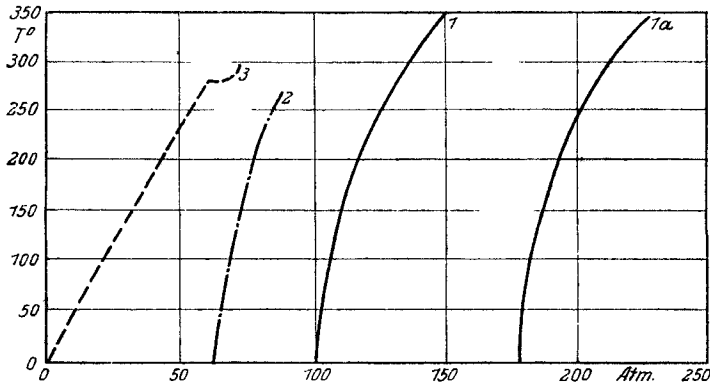
1. Wird der Versuch in Gegenwart von Wasserstoff und Wasser geführt, so liefern die Reaktionen, die dabei stattfinden, zwei Produkte: Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, PH_3 .

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

Die Druck-Temperatur-Kurven 1 und 1a haben eine regelmäßige, in der untenstehenden Figur dargestellte Form; auf der Abszissenachse sind die Drucke, auf der Ordinatenachse die Temperaturen verzeichnet.

2. Wird dagegen der Versuch in Abwesenheit von Wasser, also nur in Gegenwart von Wasserstoff, ausgeführt, so wird bei genügender Dauer des Erhitzens nicht über 360° nur die Bildung von PH_3 beobachtet, und die Kurve nimmt dann die Form 2 an, sie wird geradliniger; das bedeutet, daß die Bildung des PH_3 aus Phosphor und Wasserstoff entsprechend langsam verläuft.

3. Wird endlich der Versuch nur in Gegenwart von Wasser, d. h. ohne Wasserstoffgas ausgeführt, so wird wieder die Bildung beider Produkte, der Phosphorsäure und des Phosphorwasserstoffs, beobachtet, wobei sich der letztere nun auf Kosten des Wassers bildet; die Reaktionskurve hat in diesem Falle die Form 3, sie wird zu einer geraden Linie, die bei etwa 290° und einem Druck von 40–50 Atm. einen Knickpunkt aufweist; dieser Knickpunkt entspricht dem Zeitpunkt der Bildung von PH_3 aus Phosphor und Wasser.

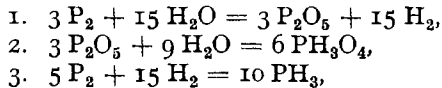


Wir sehen also, daß der Phosphorwasserstoff auf Kosten sowohl des Wasserstoffgases als auch des Wassers entsteht, und daß das Wasser zugleich zur Bildung von Phosphorsäure dient, wobei die Gegenwart des Wasserstoffgases unter den vorhandenen Bedingungen den Oxydationsprozeß nicht verhindert.

Um aufzuklären, nach welchen Gleichungen die Oxydation durch das Wasser vor sich geht, wurde die Menge des sich entwickelnden Phosphorwasserstoffs und der Phosphorsäure in bezug auf die verwendete Menge des Phosphors bestimmt. Es hat sich erwiesen, daß im Falle des Ausschlusses von Wasserstoffgas, also bei Vorhandensein von Phosphor und Wasser allein 35% der Phosphormenge bis zur Phosphorsäure oxydiert wurden; bei Gegenwart von eingepumptem Wasserstoffgas verringert sich dieser Anteil, und zwar um so mehr, je mehr Wasserstoffgas vorhanden war (die Verringerung reicht bis zu 20–15% der Phosphormenge).

Andererseits variiert die Menge des Phosphorwasserstoffs in entgegengesetztem Sinne, d. h. die Menge des zur Bildung von PH_3 dienenden Phosphors ist um so größer, je mehr Wasserstoffgas angewandt wurde (von 65% der Phosphormenge im Falle mit Wasser allein bis zu 80% in dem Falle, in welchem Wasser und Wasserstoffgas gleichzeitig einwirkten).

Wenn man nun den Verlauf der Phosphor-Oxydation mit Wasser durch folgende Gleichungen darstellt:



und dabei berechnet, wieviel Phosphor zur Bildung des Phosphorwasserstoffs und wieviel zur Bildung der Phosphorsäure dient, so stellt es sich heraus, daß zur ersten $\frac{10}{16}$, d. i. 63%, zur zweiten $\frac{6}{16}$, d. i. 37% des Phosphors nach obigen Gleichungen dienen muß, d. h. die Zahlen stimmen mit den experimentellen Ergebnissen des Versuchs, in dem Phosphor mit Wasser unter Druck erhitzt wurde, überein. Es ist begreiflich, daß bei Gegenwart des hinzugepumpten Wasserstoffgases die Menge des Phosphorwasserstoffs steigen, die der Phosphorsäure entsprechend sinken wird.

In den ausgeführten Versuchen schwankten die Temperatur zwischen 238° und 360° , der Druck zwischen 57 und 360 Atmosphären.

Wenn man den Phosphor mit Wasser kurze Zeit erhitzt (bis die Temperatur 248° und der Druck 48 Atm. erreicht sind), dann aber rasch den Prozeß unterbricht, so beobachtet man die Bildung des krystallinischen purpurfarbigen Phosphors. Dieser purpurne Phosphor ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, er besitzt den niedrigeren Entflammungspunkt 210° und das spez. Gew. 1.93.

Bei Temperaturen nicht unter 216° und einem Druck nicht unter 89 Atm. (unterhalb dieser Grenzen verändert sich der rote Phosphor nicht), am besten bei $360-380^{\circ}$ beobachtet man die Bildung des schwarzen krystallinischen Phosphors, anscheinend auf Kosten des bei den erreichten hohen Temperaturen und Drucken stattfindenden Zerfalls des Phosphorwasserstoffs. Dies muß aus dem Steigen des Druckes geschlossen werden, das beobachtet wird, wenn die Temperatur der Bombe längere Zeit bei etwa 360° konstant gehalten wird. Dieser krystallinische schwarze Phosphor hat das spez. Gew. 3.06; seine Entflammungstemperatur wurde (bei vorläufiger Bestimmung) um 500° liegend befunden; er ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leningrad, den 2. Dezember 1925.