

bundene Teil des Wasserstoffs; den in der Tiefe des Einzelteilchens gebundenen dagegen verliert das Nickelhydrid nicht oder vielleicht nur sehr viel langsamer.

Nickelhydrid mit z. B. 80% des theoretischen  $H_2$ -Gehalts führt in ätherischer Suspension ein Gemisch von  $H_2$  und  $C_2H_4$  vielmal schneller, nämlich schon in einigen Stunden, in Äthan über. Es ist hierzu vermutlich deshalb imstande, weil das an der Oberfläche dehydrierte Metall den verlorenen Wasserstoff in diesem Falle sofort wieder zu ergänzen vermag.

Nickelhydrid, das in Äther durch Zugabe von etwa 1 Mol. Alkohol pro Atom Ni anscheinend etwa 25% oder mehr von seinem Wasserstoff verloren hat, bewirkt die fast völlige Vereinigung von Äthylen mit Wasserstoff bereits in wenigen Minuten.

Diese Tatsache vermögen wir zurzeit noch nicht genügend zu erklären; vielleicht befindet sich das Nickelhydrid unter diesen Bedingungen in einem besonderen Zustande, etwa von der Art einer Dissoziation.

Deutlich langsamer scheint dagegen durch Wasser praktisch völlig zersetztes Nickelhydrid auf ein Äthylen-Wasserstoff-Gemisch zu wirken; trotzdem nimmt die Hydrierung auch in diesem Falle einen glatten Verlauf.

Eine Bindung von Äthylen durch wasserstoff-freies Nickel, wie es durch Zerfall des Nickeldiphenyls entsteht, oder eine bemerkenswerte Adsorption desselben durch das Nickel glauben wir nach unseren Beobachtungen nicht in Rechnung ziehen zu müssen.

---

### 121. Ludwig Wolf und Hermann Schmager: Beiträge zur Kenntnis des Phosphortrioxyds.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Februar 1929.)

Die chemische Literatur über die Gewinnung und Eigenschaften des Phosphortrioxyds ist reich an Widersprüchen und Ungenauigkeiten. So wird z. B. ein dem Gegenstand fernstehender trotz mancherlei Vorschriften zur Darstellung von Phosphortrioxyd im allgemeinen bei Versuchen, diese Verbindung präparativ zu gewinnen, recht unbefriedigende Erfahrungen machen.

Die Erklärung dafür, daß für die Darstellungs-Vorschriften des Phosphortrioxyds etwas noch nicht ganz „in Ordnung ist“, suchten wir, und zwar, wie sich zeigte, mit Recht, in dem Umstand, daß die Eigenschaften und Existenz-Bedingungen des Phosphortrioxyds noch nicht hinlänglich bekannt waren, um wirklich günstige Darstellungs-Bedingungen zu ermitteln. Demzufolge haben wir nach Erkundung einer Methode, welche uns wenigstens vorläufig genügend Experimentiermaterial an die Hand gab, zunächst die Existenz-Bedingungen des Phosphortrioxyds genauer erforscht als es bisher der Fall war, und erst im Anschluß daran dann systematisch den Weg gesucht, der mit vollbefriedigenden Ergebnissen zum reinen Phosphortrioxyd führt.

Dementsprechend wird auch in dieser Darstellung das abschließende Ergebnis am Schluß gebracht und eine kritische Darstellung anderer Versuche, durch welche erst die Gründe des Mißlingens bzw. Gelingens des

praktisch in Frage kommenden Verfahrens bekannt geworden sind, vorausgeschickt. Dabei beschränkt sich diese Veröffentlichung auf diejenigen Methoden, die durch Verbrennen von elementarem Phosphor zu Phosphortrioxyd führen.

### 1. Allgemeines über die Darstellung von Phosphortrioxyd.

Als erster hat Berzelius<sup>1)</sup> die Bildung von Phosphortrioxyd bei der Verbrennung von Phosphor beobachtet. Seine Arbeitsweise erlaubte freilich kaum mehr, als die einfache Feststellung, daß unter gewissen Bedingungen Phosphor zu einem niedrigen Phosphoroxyd verbrennt. Nach ihm haben Thorpe und Tutton<sup>2)</sup> sich mit dem Phosphortrioxyd beschäftigt. Es ist ihnen wohl gelungen, Phosphortrioxyd in einer zu mancherlei Untersuchungen ausreichenden Menge darzustellen; die von ihnen über ihre Methodik gemachten Angaben genügen aber kaum, um auf Grund derselben ohne besondere Übung sich Phosphortrioxyd zu verschaffen.

Dieser Umstand mag wohl Schenk, Mihr und Bantien<sup>3)</sup> veranlaßt haben, sich mit der Verbesserung des Verfahrens zu befassen. Wie sie angeben, stellten sie „Phosphortrioxyd nach dem etwas modifizierten Verfahren von Thorpe und Tutton“ her. Die näheren Angaben über ihre Modifizierungen vermißt man aber in ihrer Abhandlung.

Die neueste Literatur-Angabe stammt von Emeleus<sup>4)</sup>, der für die Darstellung ebenfalls das Verfahren von Thorpe und Tutton zugrunde legt. Auch seine Ergebnisse können nicht als befriedigende Lösung des Problems der präparativen Gewinnung von Phosphortrioxyd bezeichnet werden.

Phosphortrioxyd stellt nach Weiser und Garrison<sup>5)</sup> ein Zwischenprodukt bei der Oxydation des farblosen Phosphors zu Phosphorpentoxyd dar. Ob allerdings die Bildung von Phosphorpentoxyd aus Phosphor nur auf dem Wege über Phosphortrioxyd geschehen kann, ist auf Grund unserer eigenen Erfahrungen immerhin zweifelhaft. So viel aber steht jedenfalls fest, daß wegen der leichten Oxydierbarkeit des Trioxyds zum Pentoxyd ein Darstellungsverfahren für Trioxyd prinzipiell nur dann Aussicht auf guten Erfolg hat, wenn es nachträgliche Oxydation des bereits gebildeten Trioxyds einschränkt. Als zweite Grundbedingung kann ferner schon hier hervorgehoben werden, daß die an späterer Stelle eingehend besprochene thermische Zersetzung von Phosphortrioxyd tunlichst verhütet wird.

Über das Verhalten des Phosphortrioxyds gegen Sauerstoff liegen Angaben von Weiser und Garrison<sup>6)</sup> vor. Sie beobachteten, daß unterhalb 65° bei der Reaktion zwischen Phosphortrioxyd-Dampf und Sauerstoff keine Leuchterscheinung auftritt, und schlossen daraus, daß die rasche Oxydation des Phosphortrioxyds zu Phosphorpentoxyd erst oberhalb 65° einsetzt. Um also die rasche Oxydation des Phosphortrioxyds durch im Überschuß vorhandenen Sauerstoff verhüten zu können, muß das Re-

<sup>1)</sup> J. J. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 5. Aufl., I 558 [1843].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **57**, 545 [1890], **59**, 1019 [1891].

<sup>3)</sup> B. **39**, 1515 [1906].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **127**, 1362 [1925].

<sup>5)</sup> Journ. physical Chem. **25**, 349 [1921].

<sup>6)</sup> Journ. physical Chem. **25**, 473 [1921].

aktionsprodukt möglichst rasch auf eine Temperatur unter  $65^{\circ}$  abgekühlt werden. In den bisher angegebenen Apparaturen konnte dieser Forderung nicht hinreichend Genüge geleistet werden.

Die Verbrennungsrohre in den bisher beschriebenen Verbrennungs-Apparaturen bestanden aus Glas. Da solches die erforderliche, sehr rasche Abkühlung der beträchtlich heißen Verbrennungsgase durch Kühlung nicht verträgt, ersetzen wir vor allem das Glasrohr durch ein Quarzrohr.

Ein solches konnte während der Verbrennung seiner ganzen Länge nach (vergl. Fig. 3 und V auf Fig. 2) in Wasser gehängt werden, wobei nur Vorsorge zu treffen war, daß das Kühlwasser nicht unter ca.  $50^{\circ}$  temperiert wurde, weil andernfalls durch Abscheidung krystallisierten Phosphors im Rohr Verstopfung eintreten könnte. Da die Intensität der Kühlung stark vom Querschnitt des Rohres abhängt, wurden Quarzröhren verschiedenen Querschnittes ausprobiert.

Die ersten orientierenden Versuche ergaben bereits eine wesentliche Besserung der Ausbeute an Phosphortrioxyd. Während nämlich Versuche bei Verbrennungen im Glasrohr in Übereinstimmung mit den Literatur-Angaben uns aus 50 g weißen Phosphor 3–4 g Phosphortrioxyd lieferten, stiegen die Ausbeuten bei Anwendung eines Verbrennungsrohres aus Quarz sogleich auf ca. 9 g. Solche Ausbeuten reichten für uns zunächst immerhin aus, die durchaus notwendigen Versuche über die thermische Zersetzung von Phosphortrioxyd anzustellen.

Die thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds bildete bereits den Gegenstand einer Untersuchung von Thorpe und Tutton<sup>7)</sup>. Die Genannten verfahren so, daß sie das Trioxyd in einem Einschmelzrohr erhitzen. Sie beobachteten, daß das Phosphortrioxyd dabei bis  $200^{\circ}$  unverändert bleibt, daß die Schmelze sich bei  $210^{\circ}$  trübt und bei noch höheren Temperaturen gelbe, allmählich dunkel werdende Produkte ausscheidet. Bei  $300^{\circ}$  war die Zersetzung nach 1-stdg. Erhitzen noch nicht beendet; erst bei  $440^{\circ}$  war sie vollkommen. Als Zersetzungsprodukte geben Thorpe und Tutton Phosphor und Phosphortetroxyd an und stellen folgende Reaktionsgleichung auf:  $2P_4O_6 = 3P_2O_4 + 2P$ .

Tabelle 1.

Dauer der Erwärmung	Temperatur	Beobachtungen
5 Stdn.	$100^{\circ}$	Keine Veränderung.
5 „	$150^{\circ}$	An einzelnen Stellen der Wand Bildung geringer Mengen einer eigelben Abscheidung.
6 „	$208^{\circ}$	Zunahme des Beschlages und Vertiefung der Farbe nach rot. Hauptmenge des Trioxyds unverändert.
$5\frac{1}{2}$ „	$225^{\circ}$	Erhebliche Zunahme des rotgelben Beschlages und Bildung geringer Mengen durch Handwärme nicht schmelzender, farbloser Krystalle ( $P_2O_4$ ). Phosphortrioxyd ist noch in reichlichen Mengen vorhanden.
$5\frac{1}{2}$ „ <sup>8)</sup>	$275^{\circ}$	Weitere erhebliche Zunahme des Beschlages, der zinnoberrot geworden ist. Phosphortrioxyd ist nur mehr in geringen Mengen enthalten.

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 57, 552 [1890].

<sup>8)</sup> Gesamt-Erhitzungsdauer somit 27 Stdn.

Die Wichtigkeit einer genauen Kenntnis vom thermischen Zerfall des Phosphortrioxyds veranlaßte uns, unter gleichen Umständen wie die englischen Forscher, aber bei anderen Temperaturen und verlängerter Reaktionsdauer, die Beständigkeit des Phosphortrioxyds zu prüfen.

Nach obigen Ergebnissen setzt die Zersetzung wenn auch sehr langsam bereits bei 150° ein. Mit steigender Temperatur nimmt, wie ersichtlich, die Zersetzungs-Geschwindigkeit des Phosphortrioxyds rapid zu. Wenn wir in Betracht ziehen, daß das Phosphortrioxyd einen höheren Dampfdruck besitzt, als seine Zersetzungs-Produkte, so ist diese Tatsache nicht erstaunlich, da in solchen Fällen nach dem Gesetz vom geringsten Zwang zu erwarten ist, daß die Zersetzungs-Geschwindigkeit mit zunehmendem Druck steigt. Wir führen also die rapide Zunahme der Zersetzungs-Geschwindigkeit mit steigender Temperatur nicht nur auf die Temperatur-Erhöhung, sondern auch auf die damit verbundene Druck-Steigerung zurück.

Es war für uns demzufolge wichtig festzustellen, wie sich das Phosphortrioxyd bei der thermischen Behandlung unter vermindertem Druck verhält.

C. C. Miller<sup>9)</sup> gibt in ihrer letzten Veröffentlichung an, daß sie zu einem Versuch Phosphortrioxyd im Vakuum erhitzte und bei 300° eine Zersetzung desselben in rote, gelbe und weiße Produkte feststellen konnte. Leider macht sie über die Versuchs-Anordnung keine näheren Angaben. Wir vermuten aber wegen der Unstimmigkeit, die zwischen ihrem und unserem Resultat besteht, daß die Angabe „im Vakuum“ sich nur darauf bezieht, daß das Phosphortrioxyd im Vakuum in ein Bombenrohr eingeschlossen wurde, um es darin zu erhitzen.

Unsere Versuche wurden in einem hierzu konstruierten Apparat, welcher im experimentellen Teil abgebildet und beschrieben ist, ausgeführt und zwar in der Weise, daß Phosphor in sehr langsamer Vakuum-Destillation (Druck = 0.01—0.001 mm) durch ein erhitztes Quarzrohr hindurch destilliert und dann die Menge dabei unverändert gebliebenen Phosphortrioxyds bestimmt wurde.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Lfd. Nr.	Temperatur	Einwage in g P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Menge des zersetzten P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> in g	in % der Einwage
1	220°	1.546	0.000	—
2	340°	1.546	0.000	—
3	475°	1.005	0.007	0.17
4	560°	1.956	0.033	1.71
5	670°	1.919	0.168	8.75
6	790°	1.459	0.407	27.90

Bemerkungen zu: Versuch 1. Im rechten, kühlen Teil des Bergkrystall-Rohres hauchartig weißer Beschlag und sehr kleine, weiße Krystalle, die, unter dem Mikroskop betrachtet, in der gleichen Krystallform und dem gleichen Aussehen erscheinen, wie das von C. C. Miller beschriebene Phosphortetroxyd.

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 1861.

Versuch 2. Der bei Versuch 1 beschriebene weiße Beschlag hat an den warmen Stellen eine gelb bis rote Farbe angenommen. Die Menge der weißen Krystalle (Phosphortetroxyd) hat beträchtlich zugenommen. Das Phosphortrioxyd ist nach dem Passieren der Zersetzungszone bräunlich, durch nochmalige Destillation ohne Erhitzung erhält man ein farbloses Destillat, braune nichtflüchtige Flitter bleiben zurück.

Versuch 3. Die bei Versuch 2 geschilderten Umstände treten im verstärkten Maße auf. Nach dem Abdestillieren bleibt außer den braunen Flittern auch ein weißer, bis + 30° nicht schmelzender Beschlag zurück.

Die Natur der Versuche brachte es mit sich, daß irgendwelche genaue Angaben über die Zeit, während welcher das Phosphortrioxyd sich in der Heizzone befand, nicht gemacht werden können. Da aber in allen Fällen 3—5 Stdn. destilliert wurde, kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß die Erhitzungsdauer ausreichend lang war, um die Aussage zu rechtfertigen, daß Phosphortrioxyd im Hochvakuum sich erst zwischen 340° und 475° zu zersetzen beginnt. Unterhalb 500° ist die Zersetzung sichtlich eine langsame, oberhalb davon aber steigt die Zersetzungs-Geschwindigkeit rapid.

Diese Zersetzungs-Versuche wurden mit strömendem Phosphortrioxyd-Dampf ausgeführt. Die Verhältnisse sind also analog wie bei der Darstellung des Phosphortrioxyds durch Verbrennen von farblosem Phosphor. Obige Ergebnisse konnten demzufolge auf den Verbrennungsprozeß selbst übertragen werden. Aus diesen Versuchen konnten wir zwei wichtige Schlüsse ziehen:

1. Die Tatsache, daß mit steigendem Druck die Zersetzungs-Temperatur des Phosphortrioxyds fällt, läßt die Forderung aufstellen, daß die Verbrennung bei einem möglichst geringen Druck ausgeführt wird.

2. Es müssen Versuchs-Bedingungen vorgesehen werden, welche es gestatten, das Phosphortrioxyd möglichst rasch aus der Verbrennungszone in einen Temperatur-Bereich unter 500° zu bringen.

Die Richtigkeit des ersten Schlusses wurde durch Versuche erbracht, bei welchen farbloser Phosphor in reinem Sauerstoff bei verschiedenen Drucken verbrannt wurde (vergl. Tabelle 3).

Tabelle 3.

Verbrennungsgas = reiner Sauerstoff.

Einwäge = 50 g farbloser Phosphor, Kühlbad-Temperatur = 50°.

Versuch Nr.	Menge übergeleiteter Sauerstoff in l bei		Druck im Verbrennungsrohr in mm Hg	Phosphortrioxyd- Ausbeute in g
	760 mm			
1 <sup>10)</sup>	26.3		22	1.2
2	25		35—20	1.2
3	21.8		1	22.5

<sup>10)</sup> Bei den Versuchen 1 und 2 war im wesentlichen die Versuchs-Anordnung von Thorpe und Tutton beibehalten (siehe Inaugural-Dissertat. Erich Kalähne, Berlin 1928, Universität), während bei Versuch 3 die Filter-Anordnung von Thorpe und Tutton durch die in dieser Arbeit beschriebene (s. S. 781) ersetzt worden ist. Dennoch ist ein Vergleich der Ergebnisse nach ihrer Größenordnung zulässig, da unter diesen neuen Bedingungen nach unseren Erfahrungen auch im günstigsten Fall höchstens die doppelte Menge der bei den Versuchen 1 und 2 erhaltenen Ausbeute hätte erzielt werden können.

Wir vermuten, daß sich durch weitere Steigerung des Vakuums noch eine Erhöhung der Ausbeute erreichen ließe. Versuche in dieser Richtung, von denen prinzipiell Neues nicht zu erwarten ist, haben wir indessen nicht angestellt, da sie eine beträchtliche Komplizierung der Apparatur erfordern würden.

Die Tatsache, daß durch Verminderung des Druckes im Verbrennungsrohr die Ausbeuten erhöht werden, beweist die Richtigkeit unseres ersten Schlusses. Gleichzeitig wird aber auch die unter dem zweiten Absatz geforderte Bedingung erfüllt. Durch die Druckverminderung nämlich wird die Flüchtigkeit des Phosphortrioxyds erhöht, also die Verweilzeit in der gefährlichen heißen Zone herabgesetzt. Außerdem werden gleichzeitig für das Phosphortrioxid günstigere Existenz-Bedingungen geschaffen, denn, wie im vorausgegangenem Teil bewiesen werden konnte, steigt die Zersetzung-Temperatur des Phosphortrioxyds mit sinkendem Druck.

Das Arbeiten bei vermindertem Druck erhöht nun aber die Ausbeute nicht nur auf Grund der größeren Stabilität des Phosphortrioxid-Dampfes, sondern es kommt gleichzeitig der Forderung entgegen, daß das gebildete Phosphortrioxid möglichst rasch aus der heißen Verbrennungszone herausgeschafft wird. Die gleiche Sauerstoffmenge nimmt ja bei 1 mm Druck das zwanzigfache Volumen von dem ein, das sie bei 20 mm Druck besitzt. Passiert sie in beiden Fällen das Verbrennungsrohr in der gleichen Zeit, so ist eben ihre Strömungs-Geschwindigkeit bei 1 mm Druck 20-mal so groß wie bei 20 mm Druck.

Außer der Anwendung hoher Vakua läßt sich, und zwar experimentell viel bequemer, hohe Strömungs-Geschwindigkeit dadurch erreichen, daß man dem Sauerstoff ein inertes Gas (nämlich Stickstoff) beimengt.

Aus zwei Gründen hat die praktische Auswertung dieser Erkenntnis ihre Grenzen. Zunächst wird bei einem an Sauerstoff allzu armen Gasmisch (bei hinreichender Strömungs-Geschwindigkeit) ein Teil des Phosphors unverbrannt weggeführt. Dann ist auch von Wichtigkeit, daß die Verbrennungszone kurz ist, weil nur rasche Abkühlung auf weniger als 500° eine thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds verhütet. Je mehr Stickstoff man beimengt, desto länger ist aber natürlich die Verbrennungszone, die Flamme ist also desto weniger lokal konzentriert; d. h. je mehr Stickstoff man beimengt, desto mehr wird die Flamme in die Länge gezogen. Dies bringt den großen Nachteil mit sich, daß demgemäß dann das gebildete Phosphortrioxid sich viel länger als bei Verbrennung in konzentrierteren Sauerstoffgas-Gemischen in dem ihm schädlichen, sehr heißen Raum befindet. Dem entsprechend ist zu erwarten, daß für jedes Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch verschiedener Zusammensetzung in bezug auf die Ausbeute an Phosphortrioxid ein Optimum der Strömungs-Geschwindigkeit existieren muß, und zwar wird man dieses Optimum bei den Bedingungen antreffen, bei welchen 1. die eigentliche Verbrennungszone im Rohr möglichst kurz und 2. die Strömungs-Geschwindigkeit trotzdem relativ groß ist.

Wir haben unter Variierung der Zusammensetzung von Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen und der Strömungs-Geschwindigkeiten die Ausbeuten an Phosphortrioxid bestimmt und sind zu folgenden Resultaten gekommen:

Tabelle 4.

Gasgemisch aus 90% Sauerstoff und 10% Stickstoff.  
 Einwage 50 g farbloser Phosphor, Kühlbad-Temperatur ca. 50°.

Stündlicher Gasverbrauch in l	Druck im Verbrennungs- rohr in mm Hg	Ausbeute an Phosphortrioxyd in g
20.0	2.1—2.7	12.1
10.4	1.2—1.5	25.7

Diese beiden Versuche zeigen, wie beim Gasgemisch der angegebenen Zusammensetzung die durch langsamere Gaszuführung erreichte kürzere Flamme (der geringe Druckunterschied ist dabei ohne wesentlichen Einfluß) die Ausbeute begünstigt.

Tabelle 5.

Gasgemisch aus 75% Sauerstoff und 25% Stickstoff.  
 Einwage 50 g farbloser Phosphor, Kühlbad-Temperatur ca. 50°.

Versuch Nr.	Stündlicher Gasverbrauch in l	Druck im Verbrennungsrohr in mm Hg	Ausbeute an Phosphortrioxyd in g
1	26.5	4.3—5.7	22.3
2	27.7	5.2—6.0	25.3
3	28.7	7.5—8.0	29.4
4	29.5	15	39.3
5	26.8	16—17	42.8
6	27.7	30	43.1
7	31.2	57—65	44.0
8	29.2	90—95	49.2
9	31.7	120	41.3
10	30.0	150	33.6
11	20.3	90	34.3
12	41.3	90	39.5

Zu den hier zusammengestellten Ergebnissen ist folgendes zu bemerken: Unter Beibehaltung ungefähr gleich raschen Zutrittes des Gasgemisches in das Rohr wurden bei den Versuchen 1—10 die Drucke im Rohr auf verschiedenen Höhen gehalten. Das Resultat war, wie die Tabelle 5 zeigt, daß für den gleichen Gasverbrauch von rund 30 l pro Stde. die Ausbeuten mit steigendem, bis zu einem 90—95 mm betragendem Druck anstiegen; weitere Erhöhung des Druckes (Versuch 9 und 10) führten dann aber zur Verminderung der Ausbeuten. Um festzustellen, ob der im optimalen Fall zur Verwendung gekommene, stündliche Gasverbrauch in einer günstigen Größenordnung lag, wurde unter den sonstigen Bedingungen von Versuch 8 in den Versuchen 11 und 12 die Menge des stündlich eintretenden Gases erniedrigt bzw. erhöht. Verminderung der Ausbeute in beiden Fällen lehrte, daß mit Versuch 8 auch in dieser Beziehung mindestens angenähertes Optimum erreicht war.

Ein leitender Gedanke bei unseren Versuchen war, wie bereits ausgeführt wurde, daß eine lokal möglichst konzentrierte Verbrennung für die Ausbeute günstig sein müsse. Obwohl unser subjektiver Eindruck bei den verschiedenen Versuchen dieser Erwartung entsprach, d. h. in den Fällen, wo wir gute Ausbeuten hatten, die Verbrennung im opaken Quarzrohr uns

enger lokalisiert, aber intensiver leuchtend erschien als in den anderen Fällen, hielten wir es doch nicht für überflüssig, durch Temperatur-Messungen im Verbrennungsrohr (mittels eines in ein dünnes Quarzrohr beweglich eingebauten Thermo-elementes) in dieser Beziehung auch ganz objektive Resultate zu gewinnen<sup>11)</sup>.

Wir bestimmten z. B. bei Versuch Nr. 8 der Tabelle 5 in drei zeitlich verschiedenen Phasen der Verbrennung die Temperaturen, welche im Rohr in der Verbrennungszone und um sie herum herrschten. Dabei ergaben sich die Kurvenbilder I, II und III. Alle drei lassen erkennen, daß in der Tat die Flammenzone eng war (steile Kurven). Daß Kurve III, welche einer

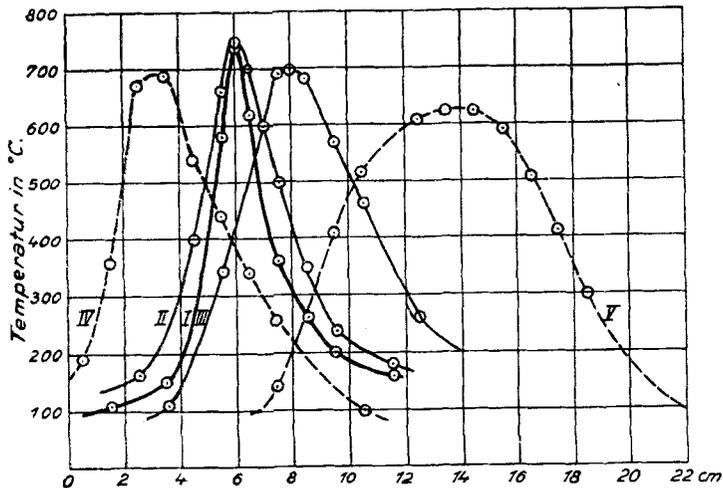


Fig. 1.

weiter fortgeschrittenen Phase der Verbrennung entspricht, etwas nach rechts verschoben ist, daß also die Verbrennungszone in der Richtung nach dem Ende des Verbrennungsrohres gewandert war, rührt natürlich davon her, daß zunächst der im vorderen Teil des Rohres befindliche Phosphor verbrannte. Die Kurven IV und V wurden bei einer dem Versuch I entsprechenden Verbrennung aufgenommen. Hier ist schon zu Anfang (Kurve IV) die Flammenzone ausgedehnter; sie wird späterhin (Kurve V) ausnehmend groß, woraus sich die bedeutend geringere Ausbeute an Phosphortrioxyd erklärt. Bei anderen Versuchen in gleicher Weise ausgeführte Temperaturkontrollen führten zu analogen Ergebnissen.

Auf Grund unserer Beobachtungen und zahlreicher Experimente sind wir also nunmehr in der Lage, für die Darstellung von Phosphortrioxyd eine detaillierte Arbeitsmethode angeben zu können. Sie begründet sich, was zusammenfassend noch ausgesprochen werden soll, auf der Erkenntnis, daß die höchste Ausbeute bei den Versuchs-Bedingungen liegt,

<sup>11)</sup> Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche ist in der Inaugural-Dissertat. „Über Phosphortrioxyd“ von Hermann Schmager, Universität Berlin, 1929, enthalten.

welche das günstigste Kompromiß zwischen der Verweilzeit des Phosphortrioxyds in der Flamme und der Ausdehnung der Flamme bedeuten.

Von uns angestellte Versuche, durch Verbrennung roten Phosphors zu Phosphortrioxyd zu kommen, waren ausnahmslos ohne Ergebnis. Die anfänglich eintretende Schwierigkeit, daß der rote Phosphor im Gasstrom einfach zerstäubte, beseitigten wir dadurch, daß wir den roten Phosphor in lockere Stangen preßten. Bei den Verbrennungen solchen Produktes beobachteten wir aber gleichwohl niemals auch nur spurenweise Bildung des gewünschten Oxydes. Vielmehr verliefen die Versuche entweder, und zwar bei gemäßigten Bedingungen, so, daß der rote Phosphor ohne Flamme, d. h. ohne vorausgehende Verwandlung in weißen und ohne Vergasung, in Phosphorperoxyd überging, oder aber bei starker Sauerstoff-Zufuhr so energisch verbrannte, daß trotz vorausgehender Verdampfung wiederum nur Phosphorperoxyd entstand.

Wir vermuten, daß die Bildung von Phosphortrioxyd das Vorliegen dampfförmigen Phosphors zur Voraussetzung hat. Bei der Verbrennung roten Phosphors bildet sich Phosphordampf, aber ohne äußere Wärmezufuhr nur dann, wenn die Oxydation durch Gegenwart von viel Sauerstoff energisch gestaltet ist, also unter Umständen, bei welchen primär entstandenes Phosphortrioxyd gleich weiter oxydiert wird.

## II. Präparative Darstellung von Phosphortrioxyd.

Im folgenden bringen wir detaillierte, auf unsere zahlreichen Versuche basierte Angaben über diejenige Arbeitsmethode, die wir zur Gewinnung von Phosphortrioxyd am meisten empfehlen können.

Aus Figur 2 (auf S. 780) ist die komplette Apparatur (vom Gasometer bis zur Pumpe) ersichtlich. Die Anlage besteht aus den Apparaten zur Aufbewahrung, Messung und Trocknung der Verbrennungsgase, dem Reaktions-(Verbrennungs-)Rohr und den Vorrichtungen zur Abscheidung des Phosphortrioxyds.

G 1 und G 2 sind zwei zur Entnahme des Verbrennungsgas-Gemisches dienende Gasometer von je 50 l Inhalt. Ihre Füllung erfolgt so, daß man zuerst die berechnete Menge Luft, dann die zugehörige Menge Sauerstoff einleitet. Als Verbrennungsgas empfiehlt sich ein Gemisch von 75 Vol.-% Sauerstoff und 25 Vol.-% Stickstoff<sup>12)</sup>. Eine Ungenauigkeit von einigen wenigen Prozenten ist erlaubt; ein Abweichen von mehr als 3% hingegen kann die Ausbeute an Phosphortrioxyd bereits wesentlich beeinträchtigen.

<sup>12)</sup> Maßgebend für die Wahl dieser Zusammensetzung war der Gesichtspunkt, daß die Grenzen der einzuhaltenden Strömungs-Geschwindigkeit möglichst groß sein sollten. Bei dem gewählten Verbrennungsgas-Gemisch kann nach unseren Erfahrungen bei einer Gaszufuhr von 30 l in der Stunde der Druck im Verbrennungsrohr zwischen 16 und 120 mm variiert werden, ohne daß die Ausbeuten wesentlich beeinträchtigt werden.

Versuche mit Verbrennungsgas-Gemischen mit 50, 26 und 21 % (Luft) Sauerstoff-Gehalt gaben ungünstigere Ergebnisse. Die mit 10,6 % Sauerstoff-Gehalt ausgeführten Versuche lieferten sogar ganz bedeutend schlechtere Ausbeute als die Verbrennungen mit Luft allein. Wenn Biltz und Groß, B. 52, 762 [1919], schrieben: „Trotzdem ist die Ausbeute an Phosphortrioxyd mäßig. Versuche, sie durch Zufuhr indifferenten Gase, wie Kohlendioxyd oder Stickstoff, vor oder hinter die Verbrennungsstelle zu verbessern, hatten nur geringen Erfolg, der die Komplikation nicht rechtfertigte“, so befanden sie sich in einem Irrtum. Beimischung von inertem Gas zur Luft vermindert nämlich noch die unter ihren Arbeits-Bedingungen an sich schon geringe Ausbeute.

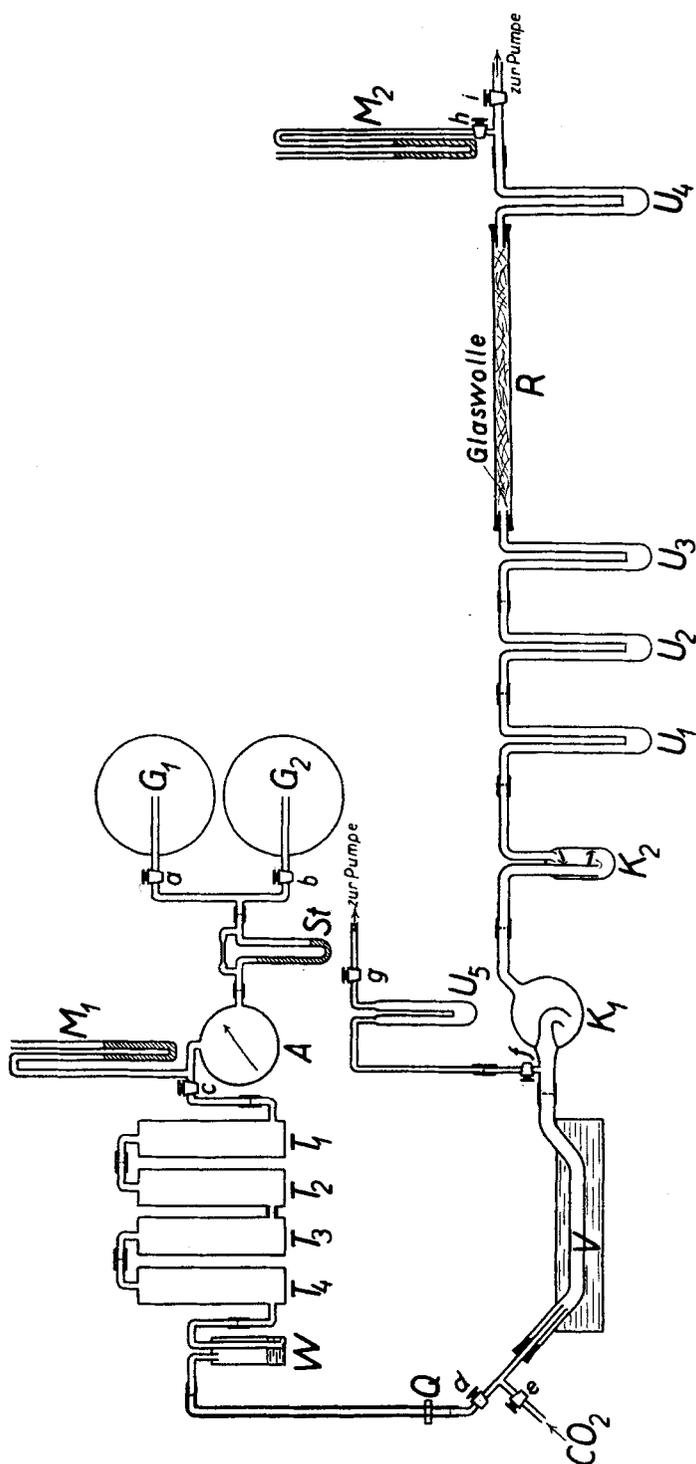


Fig. 2.

Die Hähne a und b gestatten abwechselnde und gleichzeitige Verwendung der beiden Gasometer. Der Hahn c dient zur Regulierung des Druckes in der Gasuhr, welcher 1 Atm. betragen soll. St ist ein Strömungsmesser nach Riesenfeld, A eine Gasuhr (mit Wasser als Sperrflüssigkeit) zur Ermittlung des Gasverbrauchs.

An diese Apparatur schließt sich eine Trockenanlage, bestehend aus den Trockentürmen  $T_1$ — $T_4$  ( $T_1$  und  $T_2$  mit Chlorcalcium,  $T_3$  mit Natronkalk,  $T_4$  mit Phosphorpentoxid beschickt) und einer mit konz. Schwefelsäure gefüllten Waschflasche W. Eine noch schärfere Trocknung des Gasgemisches ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute.

Auf die Waschflasche W folgt ein Gummischlauch mit dem Schraubquetschhahn Q und dem Glashahn d. Quetschhahn und Glashahn dienen zur genauen Regulierung des Druckes im Ver-  
brennungsrohr.

An das nunmehr folgende Gabelrohr schließt sich das Ver-  
brennungsrohr V (Fig. 3) an, welches aus Quarzglas besteht und Dimensionen besitzt, die aus

nachstehender Skizze ersichtlich sind, von denen bei sonstiger Innehaltung unserer Angaben nicht abgewichen werden darf.

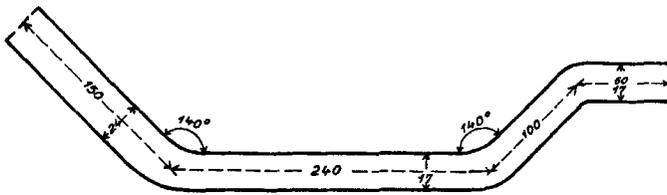


Fig. 3.

Dieses Quarzrohr ist eingehängt in eine Wanne mit Wasser, das ständig auf etwa  $50^{\circ}$  gehalten wird. (Rührvorrichtung! Wesentliche Unterschreitung der Temperatur von  $50^{\circ}$  führt durch Abscheidung von festem Phosphor zur Verstopfung des Rohres.)

Auf das Verbrennungsrohr folgen die Vorrichtungen zur Beseitigung von Flugstaub (roter Phosphor und Phosphorpentoxyd). Thorpe und Tutton verwendeten ein Glaswoll-Bäuschchen, welches in einem Filterrohr aus Messing untergebracht war. Das Filterrohr wurde durch einen Wassermantel auf  $50^{\circ}$  erwärmt. Diese Vorrichtung bewährte sich für unsere Versuchsbedingungen nicht<sup>13)</sup> und wurde deshalb durch einen Grobabscheider  $K_1$  und eine Flugstaub-Kammer  $K_2$  ersetzt.

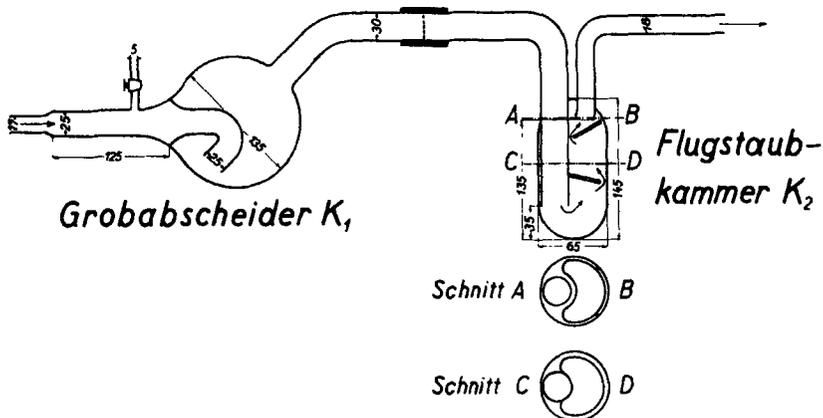


Fig. 4.

Der Grobabscheider besteht aus einer Glaskugel, in welche ein nach unten gebogenes Glasrohr eingeschmolzen ist. Infolge der starken Richtungsänderung der Verbrennungsgase und der verringerten Strömungs-Geschwindigkeit in der Glaskugel sinkt der Hauptteil der mitgerissenen festen Partikelchen bereits hier zu Boden.

Durch einen Gummischlauch (Glas an Glas) ist mit dem Grobabscheider die Flugstaubkammer  $K_2$  verbunden, die aus einem zylindrischen Glasgefäß von 65 mm Durchmesser und 145 mm Länge besteht. Das Gas (bzw. der Flugstaub) tritt durch ein weites Rohr ein, das 35 mm über dem Boden endet. Weiterhin nimmt das Gas seinen

<sup>13)</sup> s. Anmerkung <sup>10)</sup> auf S. 775.

Weg an zwei Glasplatten vorbei (vergl. Skizze), von denen die untere (Schnitt C—D) mit dem Einleitungsrohr fest verschmolzen ist, während die obere (Schnitt A—B) an die Wandung mittels zweier Glasfüßchen angesetzt ist.

Zur Kondensation des Phosphortrioxyds dienen drei U-Rohre,  $U_1$  bis  $U_3$ .

Um die vorgelegte Pumpe vor dem Eintritt jeglicher Produkte der Verbrennung völlig zu sichern, ist nun noch ein 300 mm langes, mit Glaswolle locker gefülltes Glasrohr R (lichte Weite 20 mm) und ein U-Rohr  $U_4$  eingeschaltet, welches letzteres mit flüssiger Luft gekühlt wird.

$M_1$  und  $M_2$  sind Manometer, von denen das erstere mit Wasser, das zweite mit Quecksilber beschickt ist.

Die Abzweigung vor dem Brennrohr bei Hahn e dient zum Einleiten von Kohlendioxyd, welches einem Kippschen Apparat entnommen und mittels Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpenoxyd getrocknet wird.

Die hinter dem Brennrohr abzweigende Nebenleitung (f,  $U_5$  und g) diente zur Trocknung der Apparatur und des Phosphors vor Beginn der Verbrennung.

Das Brennrohr ist auf der Seite des Gaseintritts mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den das Gaseinleitungsrohr weit ins Innere geführt ist.

Die Verbindung zwischen den Teilen der Apparatur erfolgt durch Gummistopfen und Gummischläuche (Glas an Glas). Alle Verbindungen von Hahn d ab wurden mit dickwandigen, mittels Kollodiums gedichteten Gummischläuchen hergestellt. Als Pumpe dient eine Ölpumpe.

Das Arbeiten mit dieser Apparatur gestaltet sich nun folgendermaßen:

Vor dem Beschicken des Brennrohres mit Phosphor wird die Apparatur mit Kohlendioxyd gefüllt, was in der Weise geschieht, daß nach Schließen der Hähne d, e und f die Apparatur durch i evakuiert, dann i geschlossen und durch e Kohlendioxyd zugeführt wird.

Zur Verbrennung verwendet man käuflichen, weißen Stangenphosphor. 50 g hiervon werden nach Zerkleinerung zu 2—3 cm langen Stücken (für die Phosphor-Stangen ist hier der übliche Durchmesser von 1.5 cm vorausgesetzt) mit Filtrierpapier abgetrocknet und durch Lüften des Gummistopfens ins Brennrohr eingeführt.

Wie der eine von uns und K. Ristau<sup>14)</sup> festgestellt hat, enthält der Stangenphosphor stets etwas Wasser eingeschlossen. Um dieses zu entfernen, werden die Hähne e und i geschlossen und die Apparatur durch die Umgehungsleitung unter Öffnen der Hähne f und g, unter Kühlung von  $U_5$  mit flüssiger Luft leergepumpt. Hierauf wird das Wasserbad mit Wasser gefüllt und auf etwa 50° angeheizt. Das aus dem geschmolzenen Phosphor abdestillierende Wasser wird in dem mit flüssiger Luft gekühltem U-Rohr zurückgehalten.

Um zu verhüten, daß gleichzeitig Phosphor in die Zweigleitung destilliert, kühlt man den nach  $K_1$  herausragenden Teil des Quarzrohres durch eine mit kaltem Wasser durchflossene Bleischlange und durch aufgelegte feuchte Watte.

<sup>14)</sup> I. Wolf und K. Ristau, Ztschr. anorgan. Chem. **149**, 403 [1925].

Nach etwa 30 Min. wird das Pumpen abgestellt, Hahn f geschlossen und die Kühlschlange und Watte entfernt. Man darf nach Abnahme der Pumpe natürlich nicht übersehen, Hahn g zu öffnen, weil sonst durch Verdampfen des in  $U_5$  angesammelten krystallisierten Kohlendioxyds gefährlicher Überdruck entstände.

Nach Beendigung dieser Vorarbeiten werden die Kühlbäder angesetzt.

Es werden gekühlt:

$K_2$  und  $U_1$  mit Eis-Kochsalz auf etwa  $-15^{\circ}$ ,  
 $U_2$  „ Kohlendioxyd-Aceton auf etwa  $-80^{\circ}$ ,  
 $U_3$  und  $U_4$  „ flüssiger Luft.

Nunmehr kann zur Zündung geschritten werden. Zuerst wird so viel Wasser aus dem Wasserbade abgehebert, daß das Quarzrohr freiliegt, dann wird die Pumpe in Tätigkeit gesetzt und der Hahn i zu dreiviertel geöffnet. Hierauf wird das Verbrennungsrohr V am linken Knie mit einer Bunsen-Flamme auf etwa  $100^{\circ}$  angewärmt und der Hahn d so weit geöffnet, daß genügend „Verbrennungsgas“ Zutreten kann, um den Phosphor zu entzünden. Sofort nach eingetretener Entzündung wird das Wasserbad mit bereit gehaltenem Wasser von  $46-50^{\circ}$  vollgefüllt.

Nun muß eine Gaszufuhr von 30 l pro Stunde und ein Druck im Verbrennungsrohr von 90 mm (abzulesen am Manometer  $M_2$ ) eingestellt und während der ganzen Operation beibehalten werden. Die Grobregelung erfolgt durch die Hähne d und i, die Feinregelung mit Hilfe des Quetschhahnes Q. Damit die Gasuhr richtig anzeigt, muß darauf geachtet werden, daß das Manometer  $M_1$  gerade Atmosphärendruck zeigt.

Bei richtiger Führung der Verbrennung verschiebt sich im Laufe von etwa 70 Min. die Flammenzone zum rechten Ende des Verbrennungsrohres. Ist dieses Stadium erreicht, so beendet man die Verbrennung durch Schließen des Hahnes d. (Der Gasverbrauch beträgt dann etwa 35 l.)

Ein Teil des Phosphortrioxys ist bereits in die Vorlagen  $U_1$ ,  $U_2$  und  $U_3$  übergegangen; die Hauptmenge befindet sich aber noch in  $K_2$ , einiges im Verbrennungsrohr und in  $K_1$ . Um alles Phosphortrioxyd in die gekühlten Vorlagen zu bringen, entfernt man von  $K_2$  die Kühlung und ersetzt sie durch ein Warmwasserbad von  $80-90^{\circ}$ . Gleichzeitig wird  $K_1$  und die zwischen V und  $K_2$  liegenden Rohrleitungen mit warmer Luft (aus einem sog. Föhnapparat) befächelt und auch das Wasserbad bei V auf  $80-90^{\circ}$  gebracht.

Durch Evakuieren auf mindestens 1 mm erreicht man unter diesen Umständen, daß sich das Phosphortrioxyd völlig in den gekühlten U-Rohren sammelt. Ein gleichzeitiges, sehr langsames Durchleiten von Kohlendioxyd (höchstens 1 Blase pro Sekunde) beschleunigt diese Destillation nicht unwesentlich.

Um sich zu überzeugen, daß das Phosphortrioxyd wirklich restlos übergegangen ist, kann man auf das Verbindungsstück zwischen  $K_2$  und  $U_1$  Eisstückchen auflegen; bei Gegenwart von Phosphortrioxyd bildet sich ein eisblumen-artiger Beschlag, der bei Handwärme schmilzt.

Zuletzt wird der Hahn i geschlossen und nach Entfernen der Kühlbäder durch den Hahn e Kohlendioxyd eingeleitet. Sobald Atmosphärendruck erreicht ist, nimmt man unter dauerndem schwachen Durchleiten eines Kohlendioxyd-Stromes die Apparatur, von R ausgehend, auseinander. Die U-Rohre  $U_3$ ,  $U_2$  und  $U_1$  werden der Reihe nach abgenommen und sofort mit dicht-

schließenden, vorher eingepaßten Gummistopfen verschlossen. Die Hauptmenge des gebildeten Phosphortrioxyds sitzt in  $U_1$ , ein kleiner Teil in  $U_2$  und ganz geringe Mengen in  $U_3$ .

Das auf diese Weise erhaltene Phosphortrioxyd besitzt ungefähr den gleichen Reinheitsgrad wie das nach dem Verfahren von Thorpe und Tutton erhaltene Produkt. Es ist verunreinigt mit Phosphorpentoxyd, wahrscheinlich auch mit Phosphortetroxyd, farblosem und rotem Phosphor.

Von diesen Beimengungen (ausgenommen den farblosen Phosphor) kann man das Phosphortrioxyd durch Filtration über Glaswolle oder durch Glasfildertiegel im Kohlendioxid-Strom befreien. Will man aber zu einem Produkt gelangen, welches als Beimengung nur farblosen Phosphor in einer Menge von höchstens 0.2% enthält (durch Destillation läßt sich dieser vom Phosphortrioxyd nicht vollkommen trennen), so verwendet man vorteilhafterweise die im folgenden beschriebene und in Fig. 5 abgebildete Apparatur.

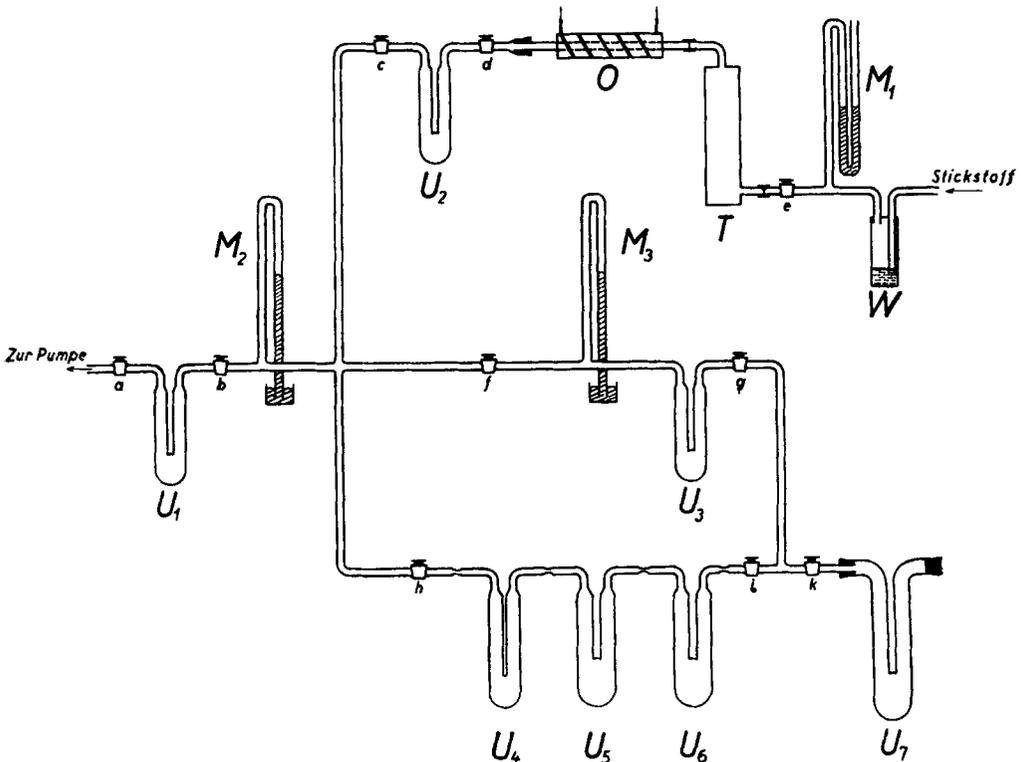


Fig. 5.

$U_1$ — $U_4$  sind U-Rohre von etwa 20 ccm Kugelinhalt,  $U_5$  und  $U_6$  solche von etwa 80 ccm Kugelinhalt. O ist ein mit Kupfer beschicktes, auf etwa  $650^\circ$  geheiztes, etwa 30 cm langes Porzellanrohr von etwa 2 cm lichter Weite, T ein mit Phosphorpentoxyd beschickter, etwa 30 cm hoher Trockenturm, W eine konz. Schwefelsäure enthaltende Waschflasche, B die Stickstoffbombe,  $M_1$ ,  $M_2$  und  $M_3$  Manometer, a bis h sind Glashähne

mit 3 mm Bohrung, i und k solche mit 5 mm. Als Pumpe wird eine Quarzstufenpumpe verwendet.

Um das Phosphortrioxyd enthaltende U-Rohr mit der Apparatur zu verbinden, wird der eine Gummistopfen von eingewogenen (um die Ausbeute zu bestimmen) U-Rohr entfernt, der Schenkel auf den beim Glashahn k befindlichen Gummistopfen aufgesetzt und mit Kollodium gedichtet (dieses U-Rohr trägt in der Zeichnung die Nummer 7).

Vor der eigentlichen Destillation wird aus dem U-Rohr  $U_7$  das Kohlendioxyd nach dem mit flüssiger Luft gekühltem U-Rohr  $U_3$  destilliert, worauf die Hähne f und g geschlossen werden. (Nach dem Entfernen der flüssigen Luft kann ein eventuell entstehender Überdruck durch das Manometer  $M_3$  entweichen.) Hierauf wird das Phosphortrioxyd nach den vorher gut getrockneten und evakuierten U-Rohren  $U_4$ ,  $U_5$  und  $U_6$  destilliert.

Die Temperaturen der Kühlbäder sind folgende:

- $U_7$  Zimmer-Temperatur,
- $U_6$  Eis-Kochsalz-Mischung (ca.  $-15^\circ$ ),
- $U_5$  Kohlendioxyd-Aceton (ca.  $-80^\circ$ ),
- $U_4$  flüssige Luft,
- $U_1$  „ „ (während aller Operationen, um zu verhindern, daß flüchtige Verbindungen in die Pumpe geraten).

Die Destillation ist beendet, wenn beim Auflegen von Eisstückchen zwischen i und k keine unter Handwärme schmelzenden Krystalle (Unterschied von Phosphor) kondensiert werden. Man schließt dann die Hähne h und b und leitet durch f und g ( $U_3$  mit flüssiger Luft kühlen!) Stickstoff ein. Wenn Atmosphärendruck erreicht ist, wird i geschlossen,  $U_7$  abgenommen, verstopft, zurückgewogen und gegen ein anderes U-Rohr ausgetauscht, welches in gleicher Weise behandelt wird.

Sobald die U-Rohre  $U_5$  und  $U_6$  mit Phosphortrioxyd gefüllt sind, werden sie entweder unter Stickstoff oder im Vakuum an den verengten Stellen von der Apparatur abgeschmolzen. Um ein sauberes Weiterverarbeiten des Phosphortrioxyds zu ermöglichen, ist es empfehlenswert, diese U-Rohre mit Zerschlagventilen zu versehen.

Versuche über die thermische Zersetzung von Phosphortrioxyd im Hochvakuum<sup>15)</sup>.

Als Erhitzungsraum (vergl. Fig. 6) diente ein 295 mm langes Rohr aus geschmolzenem Bergkrystall (lichte Weite 5 mm), über welches ein

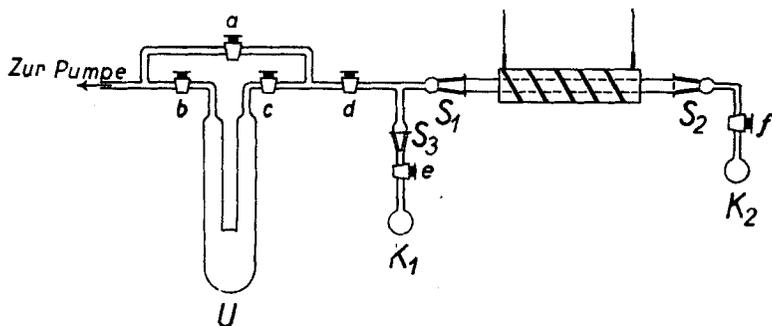


Fig. 6.

<sup>15)</sup> s. Bemerkung S. 774.

Widerstandsofen geschoben war. An den Enden des Ofens war der Zwischenraum zwischen diesem und dem Quarzrohr mit Asbest ausgefüllt. Die Temperatur wurde mit einem Thermo-element kontrolliert, das sich zwischen dem Quarzrohr und dem Ofen befand. Durch mehrere Kontrollmessungen wurde festgestellt, daß die so ermittelten Temperaturen mit der Temperatur im Innern des Quarzrohres übereinstimmten.

Der Gang der Versuche gestaltete sich nun folgendermaßen: Zunächst wurde aus dem Vorratsgefäß U durch Hochvakuum-Destillation reines Phosphortrioxyd in das Kölbchen  $K_1$  herübergeholt. Die Gewichts-differenz bei diesem mit Schliff angesetzten Kölbchen entsprach der Menge von Phosphortrioxyd, die dann dem Erhitzungsprozeß unterworfen wurde. Nach der Wägung wurde  $K_1$  bei Schliff  $S_3$  wieder angesetzt, die ganze Apparatur mit Ausnahme des Kölbchens  $K_1$  (nach Schließung der Hähne b und c) neuerdings sehr hoch evakuiert, der Widerstandsofen eingeschaltet und nach Eintritt konstanter Temperatur Hahn d geschlossen, der Hahn e geöffnet. Während  $K_1$  bei Zimmer-Temperatur verblieb, wurde Kölbchen  $K_2$  mit Aceton-Kohlendioxyd auf etwa  $-80^\circ$  gekühlt.

Unter diesen Umständen destillierte das Phosphortrioxyd sehr langsam von  $K_1$  nach  $K_2$  hinüber (Destillationsdauer 3–5 Stdn.). Nach Ablauf dieser Destillation wurde die Heizung ausgeschaltet und durch das erkaltete Quarzrohr das Phosphortrioxyd durch Kühlen von  $K_1$  nach Entfernung des Kühlgemisches von  $K_2$  in das Kölbchen  $K_1$  zurückgeholt. Die dann konstatierte Gewichtsverminderung entsprach der jeweils zersetzten Menge des Phosphortrioxyds.

Als etwas eigentlich Selbstverständliches sei noch erwähnt, daß die ganze Apparatur durch sorgfältiges Abheizen im Vakuum von aller Feuchtigkeit befreit war.

Die einleitenden Versuche zu dieser Arbeit wurden von Hrn. Erich Kalaehne ausgeführt und sind in seiner bereits erwähnten Inaugural-Dissertation erschienen.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe von Mitteln, welche dem einen von uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurden, ausgeführt. Wir erlauben uns, für diese Unterstützung unseren ergebensten Dank auszusprechen.

---

## 122. Willy Lange: Über die Difluorphosphorsäure und ihre der Perchlorsäure ähnliche Salzbildung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Januar 1929.)

Bei der Zersetzung des Phosphoroxychlorids durch Wasser erhält man nur Phosphorsäure und Salzsäure. Phosphoroxyluorid,  $\text{POF}_3$ , reagiert zwar auch lebhaft mit Wasser, doch wird das Endprodukt der Hydrolyse, die Orthophosphorsäure, nicht sofort erreicht; vielmehr werden die beiden theoretisch zu erwartenden Zwischenstufen unter geeigneten Versuchs-Bedingungen so langsam durchlaufen, daß es gelingt, sie abzufangen.