

direkt argentometrisch das entstandene Silbersalz titriert, eine Methode, die Pink¹⁷⁾ zur Cyanamid-Bestimmung in Kalkstickstoff empfahl.

Gef. 0.0473 g CN; ber. 0.0473 g CN.

Diese quantitative Zersetzung von Bromcyan durch Ammoniak, wie durch Natron- oder Kalilauge bot demnach die analytische Grundlage für die Untersuchung der dargestellten Additionsprodukte. Die angeführte einfache Methode eignet sich aber auch zu jeder genauen Bestimmung des Bromcyans durch Titration des entstandenen Bromids mit Silbernitrat.

224. Ludwig Wolf, Erich Kalaehne und Hermann Schmager: Über die Wechselwirkung zwischen Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure (Beiträge zur Kenntnis des Phosphortrioxys, II.).

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

(Eingegangen am 16. April 1929.)

Die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure, welche schon vor vielen Jahren den Gegenstand eingehender Untersuchungen bildete, liefert nach den Literatur-Angaben bei verschiedenen Versuchs-Bedingungen verschiedene Reaktionsprodukte, bald roten Phosphor, bald P_2O , bald Phosphortrioxyd.

Roten Phosphor haben neben Phosphorsäure und Chlorwasserstoff Geuther¹⁾ und später Michaelis²⁾ beim Erhitzen der Komponenten im Bombenrohr auf 150^0 erhalten. Die Reaktion soll nach folgender Gleichung vor sich gehen: $4 H_3PO_3 + PCl_3 = 3 H_3PO_4 + 2 P + 3 HCl$.

A. Besson³⁾ arbeitete unter milderer Bedingungen. Er erhitzte eine konz. Lösung von phosphoriger Säure mit einem Überschuß von Phosphortrichlorid am Rückflußkühler, wobei nach seinen Angaben P_2O entstehen soll. Als Zwischenprodukt nimmt er die Bildung von Phosphortrioxyd und Chlorwasserstoff nach folgendem Reaktionsschema an: $PCl_3 + H_3PO_3 = P_2O_3 + HCl$; je zwei Moleküle des so entstandenen Phosphortrioxys sollen dann miteinander unter Bildung von P_2O und Phosphorpentoxyd weiterreagieren: $2 P_2O_3 = P_2O + P_2O_5$.

Schließlich wollen Krafft und Neumann⁴⁾, entsprechend dem Reaktionsverlauf der von Besson aufgestellten ersten Gleichung, aus Phosphortrichlorid und krystallisierter phosphoriger Säure⁵⁾ Phosphortrioxyd dargestellt haben. Dieses so erhaltene Phosphortrioxyd wurde von genannten Forschern angeblich isoliert und als Ausgangsmaterial für weitere Versuche

¹⁷⁾ Pink, Ind. Eng. Chem. **17**, 459 [1925].

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **8**, 359 [1873].

²⁾ A. **325**, 366 [1902].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **125**, 1032 [1897].

⁴⁾ B. **34**, 566 [1901].

⁵⁾ Trotz Anwendung der krystallisierten phosphorigen Säure unterscheidet sich diese Reaktion nicht von der von Besson. Das zur Herstellung der konz. Lösung der phosphorigen Säure verwendete Wasser reagiert nämlich sofort mit dem Phosphortrichlorid unter Bildung von phosphoriger Säure, so daß im Endergebnis das Ausgangsmaterial von Besson auch aus wasser-freier phosphoriger Säure und Phosphortrichlorid bestand.

verwendet. Unter den angeführten Arbeiten erscheint uns diese letzte als die wichtigste. Dies wäre eine sehr bequeme, elegante Methode zur Darstellung des Phosphortrioxyds, die auch in einige Lehrbücher der anorganischen Chemie übergegangen ist.

Das Phosphortrioxyd, das wir als Ausgangsmaterial für weitere Versuche benötigten, wollten wir uns auf diesem Wege herstellen; unsere Mißerfolge veranlaßten uns aber bald, ein anderes Verfahren anzuwenden, die Darstellung durch Verbrennung von farblosem Phosphor, über welches in dieser Zeitschrift vor kurzem berichtet wurde⁶⁾. Um die Vorschrift von Krafft und Neumann ergänzen zu können, bzw. um weitere vergebliche Versuche auch von anderer Seite unnötig zu machen, hielten wir es für wichtig, die Arbeit von Krafft und Neumann einer kritischen Prüfung zu unterziehen und festzustellen, ob überhaupt die Möglichkeit besteht, nach diesem Verfahren Phosphortrioxyd herzustellen. So wie uns bekannt ist, war es bisher weder uns, noch anderen gelungen, diese Arbeit zu reproduzieren, noch den Nachweis dafür zu erbringen, daß die Darstellung von Phosphortrioxyd auf diesem Wege unmöglich ist. Tatsächlich ist es schwer, an Hand der in sehr knappen Worten von Krafft und Neumann gegebenen Vorschrift zu entscheiden, ob die seinerzeit eingehaltenen Versuchs-Bedingungen richtig reproduziert worden sind oder nicht.

Aus der Angabe: „Das Phosphortrioxyd war aus phosphoriger Säure und Phosphortrichlorid in einem hierzu konstruierten evakuierbaren Apparat dargestellt und in demselben durch Sublimation gereinigt worden“ läßt sich z. B. nicht ersehen, was für ein Apparat von Krafft und Neumann für die Darstellung konstruiert worden ist, wann evakuiert wurde — während oder nach der Reaktion —, auf welchen Druck evakuiert, bei welcher Temperatur die Reaktion vorgenommen wurde usw. In der Arbeit fehlen des weiteren jegliche Angaben über das Aussehen, die Reinheit, über den Schmelzpunkt der erhaltenen Produkte usw.

Bei unseren einleitenden Versuchen änderten wir die Versuchs-Bedingungen im Rahmen der oben zitierten Angaben nach allen erdenklichen Richtungen; es wurden die Mengenverhältnisse des Phosphortrichlorids und der phosphorigen Säure variiert. Bald wendeten wir äquimolekulare Mengen, bald einen Überschuß von Phosphortrichlorid, bald einen solchen von phosphoriger Säure an. Bei einem Teil der Versuche wurde für eine innige Durchmischung der Komponenten durch Rühren Sorge getragen. Wir ließen die Reaktionen teils bei Atmosphärendruck, teils bei vermindertem Druck⁷⁾ vor sich gehen, wir ließen das Phosphortrichlorid in ätherischer Lösung auf phosphorige Säure einwirken. Immer wieder erhielten wir ein identisch aussehendes Reaktionsprodukt von sirupöser Konsistenz, dessen Farbe gelb bis orange war. Weder durch Destillation,

⁶⁾ Wolf und Schmager, B. **62**, 771 [1929].

⁷⁾ Druck-Verminderung müßte die Reaktion begünstigen, in besonders starkem Maße dann, wenn dafür Sorge getragen wird, daß der frei werdende Chlorwasserstoff dauernd entfernt wird. Nach dieser Richtung ausgeführte Versuche blieben aber aus dem Grunde erfolglos, weil schon geringe Druck-Verminderung eine starke Senkung des Siedepunktes des Phosphortrichlorids (bei 760 mm 76°, bei 674 mm 50°) zur Folge hat. Die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure setzt aber erst über 60° mit merklicher Geschwindigkeit ein und kann deshalb bei einem Druck von etwa 700 mm nicht mehr durchgeführt werden.

noch durch Extraktion mit Lösungsmitteln konnte in irgendeinem Fall aus dem Reaktionsgemenge selbst auch nur spurenweise Phosphortrioxyd isoliert werden. Beim Behandeln mit Lösungsmitteln blieb stets das gelb- bis orangefarbige Produkt zurück, dem Besson die Formel P_2O zugeschrieben hat.

Da wir das Hindernis für einen Ablauf der Reaktion im Sinne von: $PCl_3 + H_3PO_3 = P_2O_3 + 3HCl$ vor allem in der unsymmetrischen Konstitution der phosphorigen Säure erblickten, stellten wir auch Versuche über die Umsetzung eines Derivates der symmetrischen phosphorigen Säure, nämlich des symmetrischen Phosphorigensäuretriäthylesters, mit Phosphortrichlorid an⁸⁾. Der Reaktionsverlauf glich aber auch dann nicht nur dem Aussehen nach dem zwischen Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure, sondern es zeigte auch das erhaltene Reaktionsprodukt die gleiche Beschaffenheit und das gleiche Verhalten.

Schon diese Versuche zeigen, daß es höchst unwahrscheinlich ist, auf dem Wege von Krafft und Neumann zum Phosphortrioxyd zu kommen. Gleichwohl ist es aber vor Abgabe eines endgültigen Urteils doch notwendig zu studieren, welchen anderen Ablauf die fragliche Umsetzung nimmt.

Faßt man den Vorgang als eine Gleichgewichtsreaktion auf, im Sinne der Gleichung: $PCl_3 + H_3PO_3 \rightleftharpoons P_2O_3 + 3HCl$, so sieht man, daß es nur dann möglich ist, Phosphortrioxyd aus Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure darzustellen, wenn es gelingt, die Versuchs-Bedingungen so zu gestalten, daß das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Gleichung liegt, und wenn das Phosphortrioxyd mit keiner der auf der linken Seite befindlichen Komponenten reagiert.

Das Verhalten der Komponenten der linken Seite war uns aus den bereits beschriebenen Versuchen bekannt. Um dasjenige der Komponenten der rechten Seite studieren zu können, ließen wir diese, also Chlorwasserstoff und Phosphortrioxyd, aufeinander einwirken, ein Versuch, der bereits von Thorpe und Tutton⁹⁾ ausgeführt wurde und offenbar Krafft und Neumann völlig entgangen war.

In Übereinstimmung mit Thorpe und Tutton fanden wir, daß das Phosphortrioxyd schon bei Zimmer-Temperatur mit Chlorwasserstoff reagiert, das dabei gebildete Reaktionsprodukt hat den gleichen Habitus wie das bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf phosphorige Säure bei 76° erhaltene. Es besteht aus Phosphortrichlorid und einer gelben sirupösen Masse, in welcher der bereits erwähnte gelbe bis orangefarbene Körper in geringen Mengen vorhanden ist.

Der Umstand, daß dieses Reaktionsprodukt schon bei Zimmer-Temperatur gebildet wird, aus Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure aber erst über 60° entsteht, schließt aus, daß die Reaktion tatsächlich nur im Sinne der Gleichung: $P_2O_3 + 3HCl \rightarrow PCl_3 + H_3PO_3$ abläuft und erst dann darüber hinaus das undefinierte Produkt bildet.

Wir suchten nunmehr nach Bedingungen, bei welchen die Bildung des gelben Körpers ausbleibt, also ausschließlich die von phosphoriger Säure und Phosphortrichlorid stattfindet. Wir fanden, daß diese Reaktion im gewünschten Sinne bei einer Temperatur von -30° und einem Druck von 760 mm Hg verläuft. Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist

⁸⁾ Bearbeitet von Hrn. Nikolaus Janicsek.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **59**, 1022 [1891].

dann farblos und besteht aus einer Flüssigkeit, die wir als Phosphortrichlorid identifizierten, und einer festen, weißen Substanz, phosphoriger Säure. Phosphortrioxyd dagegen ließ sich nicht nachweisen.

Die Reaktion: $\text{PCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_3 = 3 \text{HCl} + \text{P}_2\text{O}_3$ ist also wohl im Sinne von rechts nach links, nicht aber von links nach rechts verifizierbar. Dies hat seinen Grund sichtlich darin, daß Phosphortrichlorid und phosphorige Säure erst bei Temperaturen in Reaktion treten, bei welchen nicht alle Körper nebeneinander bestehen können. Da es sich nur um vier verschiedene Reagenten handelte, war es nunmehr einfach, festzustellen, welche Körper sich hier gegenseitig störten.

Chlorwasserstoff reagiert, wie diesbezügliche Versuche erkennen ließen, auch bei längerer Einwirkungsdauer nicht mit Phosphortrichlorid; desgleichen war keine Einwirkung zu konstatieren, als Chlorwasserstoff mit geschmolzener phosphoriger Säure (bei 80°) zusammengebracht wurde. Hingegen zeigte sich, daß Phosphortrioxyd mit phosphoriger Säure bei der genannten Temperatur sofort in Umsetzung tritt, wobei unter anderen der mehrfach erwähnte gelbe Körper entsteht. (Neben dieser Substanz bildet sich ein Gemisch verschiedener Sauerstoffsäuren des Phosphors, mit dessen analytischer Durcharbeitung wir derzeit beschäftigt sind.)

Auf Grund dieser Feststellungen sind wir nunmehr in der Lage, eine positive Aussage darüber zu machen, weshalb die von Krafft und Neumann angegebene Methode der Phosphortrioxyd-Darstellung nicht zum Ziele führen kann. Zwischen dem Beginn der Reaktion: $\text{PCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_3 = \text{P}_2\text{O}_3 + 3 \text{HCl}$ und der Vollendung ihres Ablaufes müßten Phosphortrioxyd und phosphorige Säure nebeneinander vorhanden sein, zwei Körper, von denen wir aber gerade gezeigt haben, daß sie unter den gebotenen Bedingungen rasch in einer gänzlich außerhalb obigen Reaktionsschemas gelegenen Richtung miteinander reagieren.

Der für diese Erkenntnis entscheidende Versuch läßt sich in einfacher Weise so durchführen, daß man in geschmolzenes, auf 80° erwärmtes Phosphortrioxyd phosphorige Säure einträgt. Es tritt sofort Ausscheidung des gelben Körpers ein.

Besson hat zur Erklärung der Bildung des gelben Produktes die Annahme gemacht, daß es ein spontanes Zerfallsprodukt von Phosphortrioxyd sei, gebildet durch Disproportionierung des letzteren im Sinne von: $2 \text{P}_2\text{O}_3 = \text{P}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$. Es wäre an sich nicht ausgeschlossen, daß eine solche Umsetzung eine zweite Quelle für das gelbe niedrige Phosphoroxyd bildet. Wir haben indessen in der vorausgehenden Mitteilung⁶⁾ gezeigt, daß Phosphortrioxyd weit über die hier in Betracht kommenden Reaktions-Temperaturen hinaus durchaus beständig ist, was die Hypothese Bessons gegenstandslos macht.

Zu dem eingangs erwähnten Befunde von Geuther einerseits und Michaelis andererseits, daß nämlich bei Anwendung einer Reaktions-Temperatur von 150° eines der Reaktionsprodukte zwischen Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure roter Phosphor ist, können wir ergänzend folgendes hinzufügen: Das Auftreten des roten Phosphors erklärt sich aus dem thermischen Zerfall des vorher gebildeten gelben Körpers,

dessen Entstehen bei den von den genannten Autoren gewählten Versuchsbedingungen allerdings nicht beobachtet werden konnte. Ein Erhitzen auf mehr als 110° verträgt nämlich die gelbe Substanz nicht. Sie erleidet unter stetigem Dunklerwerden eine Verwandlung in das von Michaelis trotz unbefriedigender Analysen-Resultate als roten Phosphor angesprochene Produkt.

Die Reaktion zwischen phosphoriger Säure und Phosphortrioxyd gibt übrigens auch den Schlüssel zur Erklärung der häufig beobachteten und bereits von Kraut¹⁰⁾ studierten Erscheinung, daß beim Einschmelzen von Phosphortrichlorid bzw. Phosphortribromid an den Wandungen der Rohre gelbe Beschläge entstehen. Kraut, dessen Arbeit offenbar in Vergessenheit geraten ist, hat bereits richtig erkannt, daß diese Zersetzung durch die Gegenwart von Wasser bedingt ist. Kraut traf auch völlig das Richtige, als er aus seinen Beobachtungen den Schluß zog: „Es ist dieser Zersetzung gegenüber schwer verständlich, wie Naquet¹¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorchlorür aus Phosphorigsäure-Hydrat Phosphorigsäure-anhydrid erhalten konnte.“

In Ergänzung der Beobachtung Krauts möchten wir erwähnen, daß man die Bildung des gelben Körpers sogar bei Zimmer-Temperatur beobachten kann, wenn man Phosphortrichlorid in einem Exsiccator über Wasser stehen läßt.

Im Zusammenhang mit obiger Untersuchung haben wir auch eine Nachprüfung der Angaben von Béchamp¹²⁾, sowie von Bothamley und Thompson¹³⁾ angestellt, derzufolge Phosphortrioxyd auch durch Umsetzung von Phosphortrichlorid einerseits mit Essigsäure-anhydrid, andererseits mit Essigsäure entstehen soll. Da ganz kürzlich van Druten¹⁴⁾ diese Aussagen als unrichtig erwiesen hat, können wir uns darauf beschränken, mitzuteilen, daß auch unsere sowohl mit Essigsäure-anhydrid, als auch mit Essigsäure ausgeführten Versuche ein negatives Resultat ergeben haben.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf phosphorige Säure führten wir in einem Rundkolben aus, auf den ein Rückflußkühler aufgeschliffen war. Erhitzt wurde auf einem Wasserbade.

Bei den bei Atmosphärendruck ausgeführten Versuchen wurde der Kühler mit Leitungswasser, bei geringeren Drucken mit auf -5° gekühltem Salzwasser gespeist. Bei ganz geringen Drucken (etwa 10, bzw. 160 mm) wurde eine Kühlschlange angewandt, die mit wirksamer Eis-Kochsalz-Mischung auf etwa -20° gehalten wurde. In allen Fällen war das obere Kühlerende mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, der einerseits ein Einleitungsrohr für Kohlendioxyd, andererseits die Zuleitung zum Vakuum trug. Ein zwischengeschalteter Chlorcalcium-Turm verhütete den Zutritt von Feuchtigkeit. Das Kohlendioxyd wurde einem Kippschen Apparat entnommen, es wurde durch Wasser geleitet und mit Schwefelsäure sorgfältig getrocknet.

Da bei der Reaktion sehr rasch Bildung zweier Schichten eintrat und befürchtet werden mußte, daß kein vollkommenes Durchreagieren stattfand, wurden einige Versuche unter Rühren durchgeführt. Zum Versuch wurde die phosphorige Säure und das Phosphortrichlorid in den Rundkolben eingewogen, dieser an den Kühler angesetzt, der gewünschte Druck eingestellt (falls nicht bei Atmosphärendruck gearbeitet wurde) und der Kolben erwärmt.

¹⁰⁾ A. 158, 332 [1871].

¹¹⁾ Grundzüge der modernen Chemie, S. 218 [1868].

¹²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 40, 944 [1855].

¹³⁾ Chem. News 62, 191 [1890].

¹⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 312 [1929].

Vermutlich tritt bei Zimmer-Temperatur zwischen den Reagenten, falls diese völlig trocken sind, überhaupt keine Reaktion ein. Einwandfrei konnte dies aus dem Grunde nicht festgestellt werden, da die Darstellung wirklich wasser-freier phosphoriger Säure sehr schwierig sein dürfte. Die letzten Spuren Wasser reagieren sehr langsam mit dem Phosphortrichlorid.

Das Bild bei den von uns angestellten Versuchen war das, daß sich die phosphorige Säure (bei etwa 60°) allmählich in Phosphortrichlorid löste. Die Reaktions-Geschwindigkeit bei dieser Temperatur war noch sehr gering, Chlorwasserstoff wurde nur sehr langsam entbunden, und es entstand nur sehr wenig vom gelben Körper. Oberhalb 71° schmilzt die gesamte phosphorige Säure, die Reaktion setzt dann rasch ein, die Chlorwasserstoff-Entwicklung wird lebhaft. Aus dem anfänglich farblosen, wasserklaren Reaktionsgemisch scheidet sich allmählich ein gelber amorpher Körper aus, dessen Menge im Verlauf der Reaktion zunimmt. Durch Rühren wird die Reaktion beschleunigt.

Von den zahlreichen ausgeführten Versuchen seien folgende erwähnt:

Versuchs-Nr.	Molares Verhältnis H ₃ PO ₃ PCl ₃ (Mol. Gew.) 82 137.42	Angewandt g		Reaktions-		Bemerkungen
		H ₃ PO ₃	PCl ₃	Temp.	Druck	
1	ca. 7 : 1	55	14	ca. 76°	760 mm	unter Rühren
2	„ 2 : 1	15	13	„ 76°	760 „	
3	„ 2 : 1	15	13	„ 10°	160 „	keine Reaktion
4	„ 1 : 1	32	55	„ 70°	760 „	unter Rühren
5	„ 1 : 1	15	26	„ 76°	760 „	
6	„ 1 : 2	15	50	„ 76°	760 „	
7	„ 1 : 2	15	50	„ 10°	160 „	keine Reaktion
8	„ 1 : 1	15	26	„ 36°	760 „	in ätherischer Lösung, keine Reaktion

Das Reaktionsgemisch bestand bei allen bei Atmosphärendruck bei einer über 60° liegenden Temperatur ausgeführten Ansätzen aus einer sirupösen, gelb bis orange gefärbten Masse, welche bei allen Versuchen, bei welchen auf 2 bzw. 1 Mol. phosphorige Säure 1 Mol. Phosphortrichlorid kam, auch unverändertes Phosphortrichlorid enthielt, an sich schon ein Zeichen dafür, daß die Reaktion nicht nach dem von Krafft und Neumann angegebenen Reaktionsschema verläuft.

Das gelb bis orange gefärbte Reaktionsprodukt stellt ein Gemenge verschiedener Körper dar. Sowohl mit Wasser, als auch mit Alkohol reagiert es unter starker Wärme-Entwicklung. Es entsteht eine farblose Lösung, während der gelb bis orange gefärbte Körper ungelöst zurückbleibt. Versuche, Phosphortrioxyd durch indifferente Lösungsmittel, wie Äther, Benzol, Petroläther und Dioxan, aus dem Gemisch zu isolieren, blieben ausnahmslos erfolglos, genau so, wie bei Vakua von etwa 20 mm und bei 10⁻³ mm ausgeführte Destillationen.

Zum gleichen Ergebnis führten die mit Phosphortrichlorid und Phosphorigsäure-triäthylester angestellten Versuche.

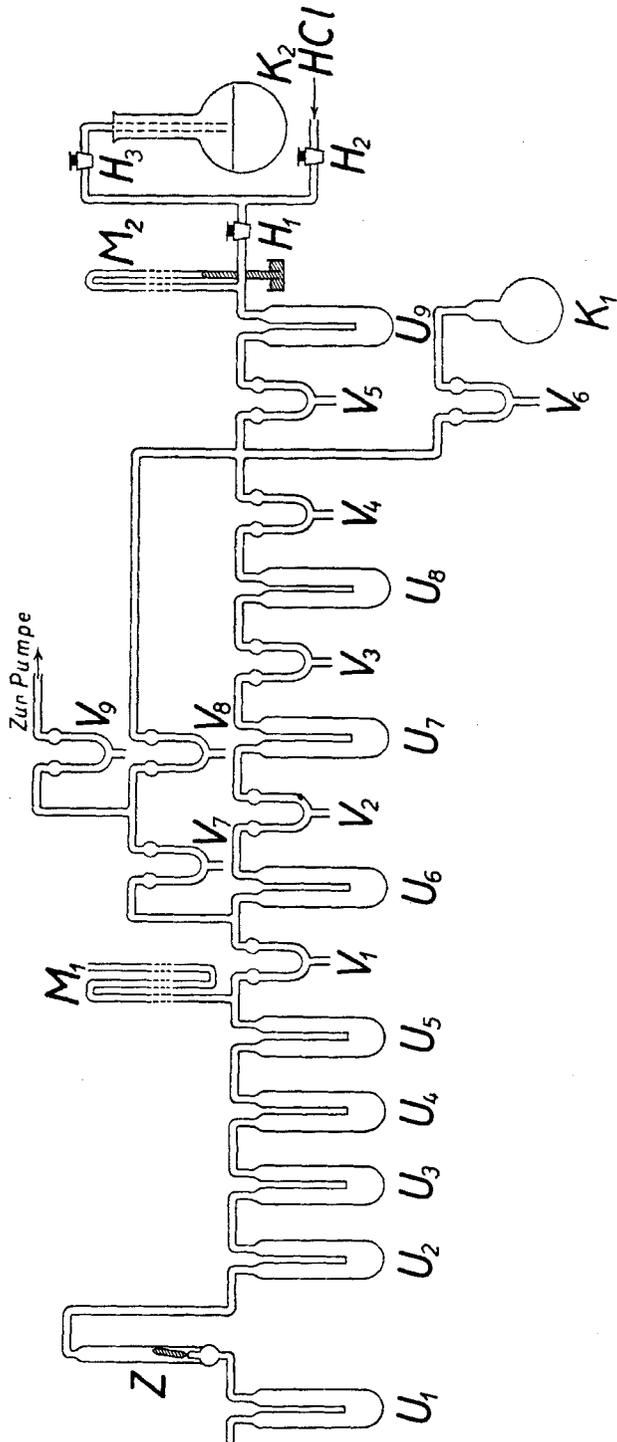
Für die Untersuchung über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Phosphortrioxyd verwendeten wir die in der Abbildung auf S. 1447

gezeigte verblasene Apparatur, welche es uns ermöglichte, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft zu arbeiten.

Sie bestand aus dem Phosphortrioxyd enthaltenden U-Rohr U_1 mit dem Zerschlagventil Z , den Reaktionsrohren U_2 bis U_5 mit dem Manometer M_1 . In den U-Rohren U_6 bis U_8 wurde die fraktionierte Destillation des im Kolben K_1 (100 ccm Inhalt) aufbewahrten Chlorwasserstoffs vorgenommen. V_1 bis V_9 stellen Quecksilberventile nach Stock dar, H_1 bis H_3 sind Fetthähne und schließlich K_2 ein halb mit Wasser gefüllter Stehkolben.

Vor Beginn eines Versuches wurde die Apparatur durch längeres Pumpen und mehrmaliges Abheizen von Feuchtigkeit befreit und entgast. Dann wurde Chlorwasserstoff aus Natriumchlorid und Schwefelsäure entwickelt und mit flüssiger Luft in U_9 kondensiert. Nachdem U_9 mit festem Chlorwasserstoff gefüllt war, wurden zwei Drittel in den Kolben K_1 destilliert. Nach Schließung von V_5 wurde der zurückbleibende Rest nach K_2 abgelassen. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis der Kolben K_1 zu etwa zwei Drittel mit Chlorwasserstoff gefüllt war.

Der so erhaltene, schon recht reine Chlorwasserstoff wurde, um ihn von den letzten Resten Feuchtigkeit und Luft zu befreien, unter andauerndem Pumpen fraktioniert



nach U_7 destilliert. Die Badtemperaturen betragen: $K_1 = 0^\circ$, $U_8 = -80^\circ$, $U_7 =$ flüssige Luft. Das letzte Drittel wurde auch hier in K_1 zurückbehalten und nach K_2 abgelassen.

Dann wurde mittels des Zerschlägers Z das Zerschlagventil zertrümmert und eine größere Menge Phosphortrioxyd aus dem Vorratsgefäß U_1 nach U_2 abdestilliert. In U_1 herrschte Zimmer-Temperatur, in $U_2 -80^\circ$ und in U_3 (Quecksilberfalle) die Temperatur der flüssigen Luft. Nach Beendigung dieser Operation wurde U_1 von der Apparatur abgeschmolzen. Nun wurde der Chlorwasserstoff von U_7 nach U_4 destilliert. Während dieses Prozesses wurde U_2 auf -80° (um ein Wegsublimieren des Phosphortrioxys zu verhüten), U_4 mit flüssiger Luft, U_5 auf -80° (um kondensiertes Quecksilber festzuhalten) gekühlt. Um die Destillations-Geschwindigkeit in mäßigen Grenzen zu halten, ist es vorteilhaft, U_7 auf etwa -80° zu kühlen.

Die Reaktion zwischen dem Chlorwasserstoff und dem Phosphortrioxyd sollte bei einer Temperatur von -30° und bei einem Druck von etwa 760 mm vorgenommen werden. Da bei dieser Temperatur der Dampfdruck des Chlorwasserstoffs rund 10 Atmosphären beträgt, mußte auf eine Temperatur abgekühlt werden, bei welcher der Dampfdruck des Chlorwasserstoffs nur eine Atmosphäre beträgt, also auf -85° ($85.03^\circ = 760$ mm), während das Phosphortrioxyd bei -30° , also bei einer Temperatur entsprechend obiger Anforderung, gehalten wurde.

Unter diesen Bedingungen wirkt der Chlorwasserstoff ziemlich rasch auf das Phosphortrioxyd ein unter Bildung einer farblosen, klaren Flüssigkeit und einer festen weißen Substanz. Nach $21\frac{1}{2}$ -stdg. Dauer wurde die Reaktion unterbrochen und das erhaltene Reaktionsgemenge durch fraktionierte Destillation getrennt.

Zunächst wurde der unverbrauchte Chlorwasserstoff nach U_8 destilliert. Das Pumpen erfolgte auf dem Wege $V_4 - V_8 - V_9$. Die Temperatur der Bäder betrug: $U_2 = -80^\circ$, U_3 und $U_4 =$ Zimmer-Temperatur, U_5 und $U_6 = -80^\circ$, $U_7 = -100$ bis -110° , $U_8 =$ flüssige Luft. Nachdem der Chlorwasserstoff nach U_8 abdestilliert war, wurde von U_2 das Kühlbad entfernt. Das Reaktionsprodukt stellte einen farblosen festen Körper und eine farblose klare Flüssigkeit dar, letztere destillierte nur langsam ab. Um die Destillation zu beschleunigen, wurde U_2 allmählich erhitzt. Bei $+30^\circ$ begann die Flüssigkeit unter Blasenwerfen heftig zu sieden, bei $+42^\circ$ begann der feste Körper zu schmelzen und wurde bei 45° zähflüssig. Gleichzeitig hörte das Sieden auf. Da sich der zähflüssige, schwer flüchtige Körper bei dieser Temperatur allmählich schwach gelb zu färben begann — eine Erscheinung, die wir nach unseren jetzigen Kenntnissen auf die Anwesenheit geringer Mengen Phosphortrioxyd zurückführen können —, wurde die Destillation abgebrochen.

In U_5 war eine farblose Flüssigkeit kondensiert worden, welche durch Erwärmen dieses U-Rohres auf -3° rasch nach U_6 und U_7 abdestilliert wurde. In U_8 war reiner Chlorwasserstoff enthalten. Die Inhalte von U_6 und U_7 wurden vereinigt und analysiert. Sie stellten verunreinigtes Phosphortrichlorid dar.

Bei einem zweiten Versuch ließen wir bei sonst gleicher Versuchsanordnung, aber bei $+20^\circ$ und 760 mm Druck Chlorwasserstoff auf Phosphortrioxyd einwirken.

Bereits 1 Stde. nach Beginn der Reaktion begann sich das Phosphortrioxyd zu lösen und allmählich gelb zu färben. Nach $2\frac{3}{4}$ Stdn. war der gesamte Inhalt des Reaktionsgefäßes bei Zimmer-Temperatur flüssig. Nach 32-stdg. Reaktionsdauer war die ganze Wand mit einem schmierigen gelben Beschlag bedeckt. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte wie beim ersten Versuch durch fraktionierte Destillation. Die Destillate wiesen das gleiche Aussehen auf. Das isolierte Phosphortrichlorid war in diesem Falle bedeutend reiner.

