

Über aromatische Halogenphosphine und ihre Eignung zur maßanalytischen Wasserbestimmung

Von

J. LINDNER, W. WIRTH und B. ZAUNBAUER

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 12. 1936)

Nach vorangegangenen Untersuchungen lassen sich kleine Mengen von Wasser einer genauen quantitativen Bestimmung zuführen, indem man sie auf schwer flüchtige Halogenphosphorverbindungen einwirken läßt und den mit Wasser aufgefangenen Halogenwasserstoff titriert. Als brauchbares Umsetzungsmittel hat sich an erster Stelle das Naphthyl-oxychlor-phosphin bewährt¹, außerdem sind aber noch verschiedene andere Naphthyl- und Tolyhalogenphosphine auf ihre Eignung untersucht worden². Als maßgebender Umstand stellte sich heraus, daß die Halogenphosphine zur Erzielung eines einheitlichen Reaktionsverlaufes in flüssiger Form verwendet werden müssen, doch lieferten Aryldichlorphosphine auch in dieser Form keine brauchbaren Resultate. Die durch hohen Halogengehalt ausgezeichneten Tetrahalogenphosphine des Naphthalins waren ungeeignet oder minder geeignet, weil die verflüssigten Präparate infolge der hochliegenden Schmelzpunkte freies Halogen und Säure an den Gasstrom abgaben. Bei den tiefer schmelzenden Tolyhalogenphosphinen machte sich hauptsächlich bemerkbar, daß infolge innermolekularer Reaktionen, insbesondere bei Lichteinwirkung, offenbar durch Substitutionsvorgänge in der Methylgruppe, schon im trockenen Luftstrom störende Mengen von Halogenwasserstoff auftraten.

¹ J. LINDNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 55 (1922) 2025, Z. analyt. Ch. 66 (1925) 305; J. LINDNER und M. STRECKER, diese Z. 53 (1929) 274; J. LINDNER, Z. analyt. Ch. 86 (1931) 141; J. LINDNER, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935. Im folgenden kurz mit „J. LINDNER, Mngr.“ bezeichnet.

² Vgl. a. a. O., ferner J. LINDNER mit O. BRUGGER, A. JENKNER und L. TSCHERNIGG, diese Z. 53 (1929) 263.

Oggleich sich das Naphthyl-oxychlor-phosphin bei vielfacher Verwendung stets als einwandfreies Reagens erwiesen hatte, wurden in letzter Zeit einige weitere Halogen-phosphine hergestellt und geprüft, teils um vielleicht zu einem noch vorteilhafteren Präparat zu gelangen, teils um einige für die Beurteilung der Phosphine maßgebende Fragen zu klären.

Unter Mitwirkung von B. ZAUNBAUER wurden vor einigen Jahren die den Naphthalinderivaten entsprechenden Diphenylchlorphosphine (Xenyl-chlorphosphine) hergestellt und untersucht. Ihr Vorteil konnte, gleiche Phosphinreste vorausgesetzt, in einer noch geringeren Flüchtigkeit gelegen sein, außerdem schien eine tiefere Lage der Schmelzpunkte möglich oder wahrscheinlich, weil der Schmelzpunkt des freien Diphenyls 10° unter jenem des Naphthalins liegt, und weil beim Einführen der Phosphin-Gruppe das Auftreten von drei Isomeren möglich ist. Der rein aromatische Diphenylrest konnte möglicherweise, bei hinreichend tief liegendem Schmelzpunkt, die Verwendung des Tetrachlorphosphins zulassen.

Diphenyl-dichlor-phosphin $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$ ist, obzwar in unbefriedigender Ausbeute und unter Überwindung besonderer Schwierigkeiten, bereits von A. MICHAELIS³ auf dem gewöhnlichen Wege, durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diphenyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten worden. Es wird als dickölige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit beschrieben, die unter 0° allmählich kristallinisch erstarrt und bei etwa $+5^{\circ}$ wieder schmilzt. Aus dem Dichlor-phosphin wurde von MICHAELIS die phosphinige ($C_{12}H_9 \cdot PO_2H_2$) und die Phosphinsäure ($C_{12}H_9 \cdot PO_3H_2$) des Diphenyls gewonnen.

Für den vorliegenden Zweck wurde das Diphenyl-dichlor-phosphin nach dem Vorgang von A. MICHAELIS, im einzelnen nach den näheren Angaben für die Gewinnung des Naphthyl-dichlor-phosphins (s. a. a. O.), hergestellt. Die Ausbeute war wenig befriedigend und es traten beträchtliche Mengen nicht destillierbarer Nebenprodukte auf. Das ölige Reinprodukt erstarrte ohne Abkühlung schon bei Zimmertemperatur. Die Gegenwart verschiedener stellungsisomerer Phosphine verriet sich durch den Mangel eines bestimmten Schmelzpunktes.

Durch Anlagerung von Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung wurde das, hochschmelzende Diphenyl-tetrachlor-phosphin

³ Liebigs Ann. Chem. 315 (1901) 51.

und durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das letztere das -oxychlorphosphin erhalten. Dieses hauptsächlich gesuchte Produkt zeigte die erwartete geringe Flüchtigkeit und destillierte im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erst bei 220° über, etwa 20° höher als das Naphthylderivat; das erstarrte nicht einheitliche Destillat verflüssigte sich erst zwischen 80 und 90° vollständig, es zeigte daher nicht den gewünschten Vorteil vor dem Naphthyl-oxychlor-phosphin, das schon bei 60° schmilzt.

Für die maßanalytische Wasserbestimmung kommt das Tetrachlor-phosphin wegen des hohen Schmelzpunktes nicht in Betracht. Das Oxychlor-phosphin müßte theoretisch zwar, wie vorausgesetzt wurde, an einen trockenen Luftstrom noch weniger Substanz abgeben, d. h. bei der Wasserbestimmung kleinere Blindwerte ergeben als das Naphthylderivat, praktisch konnte jedoch ein Unterschied kaum erfaßt werden. Der höhere Schmelzpunkt und die schwerere Zugänglichkeit des Präparates sprechen eindeutig für die Beibehaltung des bisher verwendeten Naphthyl-oxychlor-phosphins.

Unter Mitwirkung von W. WIRTH wurden in letzter Zeit die Phenyl-chlor-phosphine hergestellt, das Dichlor-phosphin als Grundkörper nach den Angaben von A. MICHAELIS⁴ durch Erhitzen eines Gemisches von Benzol- und Phosphortrichloriddampf. Die Kenntnis der schon von MICHAELIS beschriebenen Verbindungen konnte durch Ermittlung der Schmelzpunkte von Phenyl-dichlor-phosphin (-51° , unkor.) und -oxychlor-phosphin ($+1^{\circ}$, unkor.) ergänzt werden, außerdem wurde das Auftreten einiger Anlagerungsverbindungen, und zwar $C_6H_5PCl_4 \cdot Cl_2$, $C_6H_5PCl_4 \cdot Br_2$ und $C_6H_5PCl_4 \cdot PCl_5$ beobachtet. Für die Beurteilung der Halogen-phosphine bezüglich ihrer Verwertbarkeit zur Wasserbestimmung haben sich bei der Untersuchung der Phenylderivate mehrere wichtige Feststellungen ergeben.

Phenyl-tetrachlor-phosphin weist einen nutzbaren Chlorgehalt von 57% gegenüber 29% beim Naphthyl-oxychlor-phosphin auf, zugleich einen Schmp. von $+73^{\circ}$ gegenüber $+143^{\circ}$ beim Naphthyl-tetrachlor-phosphin⁵. Gegenüber Tolyt-tetrachlor-phosphin⁶ ließ ferner der rein aromatische Phenylrest ein starkes Zurücktreten der innermolekularen Chlorierungsvorgänge erwarten.

⁴ Liebigs Ann. Chem. 181 (1876) 280.

⁵ J. LINDNER und M. STRECKER, diese Z. 53 (1929) 274.

⁶ J. LINDNER mit O. BRUGGER, A. JENKNER und L. TSCHERNIGG, diese Z. 53 (1929) 263.

Der Versuch lehrte indessen, daß die beiden lockerer gebundenen Chloratome des Tetrachlor-phosphinrestes auch in diesem Falle schon bei der notwendigerweise einzuhaltenen Temperatur von etwa 100° (s. u.) beträchtliche Störungen durch Auftreten von freiem Chlor und Chlorwasserstoff verursachen. Lichtwirkung ruft ein stärkeres Hervortreten des Chlorwasserstoffes auf Kosten des freien Chlors hervor. Es scheint damit erwiesen zu sein, daß Tetrahalogen-phosphine wegen des locker gebundenen Halogens allgemein für genaue Wasserbestimmungen nicht verwendbar sind.

Phenyl-oxychlor-phosphin könnte zufolge der tiefen Lage des Schmp. ($+1^{\circ}$) selbst noch bei Zimmertemperatur für Wasserbestimmungen verwendbar sein, wodurch eine wesentliche Vereinfachung der Vorrichtung ermöglicht würde. Zugleich würden die geringen Zersetzungsreaktionen bei tieferen Temperaturen noch mehr in den Hintergrund treten. Es läßt sich ferner schwer entscheiden, wieviel von den kleinen Spuren saurer Substanz, die Naphthyl-oxychlor-phosphin bei der üblichen Versuchstemperatur von 105° an den trockenen Luftstrom abgibt, auf Verflüchtigung und wieviel auf Zersetzungsreaktionen zurückzuführen sind. Der Vergleich mit dem Phenylderivat, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 140° , um 60° tiefer als das Naphthylderivat, überdestilliert, verschaffte einen besseren Einblick in diese Frage, ließ aber die Wichtigkeit der geringen Flüchtigkeit klar und eindeutig hervortreten.

Versuche zur Vornahme von Wasserbestimmungen lehrten, daß Temperaturen unter 100° trotz der erforderlichen Dünnpflüssigkeit des Phenyl-oxychlor-phosphins deshalb nicht eingehalten werden können, weil die Fortleitung des Chlorwasserstoffes zu lange Zeit beansprucht. Geht man zu höheren Temperaturen über, so macht sich störend bemerkbar, daß das leichter flüchtige Phosphin im dauernden Luftstrom in den oberen, kühleren Teil des Phosphinapparates hinaufdestilliert. Je nach der Temperatur der Leitungsröhren werden ferner durch den trockenen Luftstrom größere Mengen saurer Substanz bis in die Vorlage mit Wasser mitgeführt, so daß die Blindwerte fast um zwei Zehnerpotenzen höher liegen als beim Naphthylderivat. Die Verflüchtigung unzersetzten Phosphins äußert sich darin augenscheinlich.

Durch diese Feststellungen ist an der bisherigen Versuchsanordnung sowohl die Versuchstemperatur von etwa 105 — 110°

als auch die Auswahl des Naphthyl-oxychlor-phosphins aus der Reihe der Halogenphosphine als vorteilhaft und zweckentsprechend erwiesen, letzteres mit Rücksicht auf den Naphthylrest wegen der leichten Zugänglichkeit und geringen Flüchtigkeit des Präparates und mit Rücksicht auf den Oxychlorphosphinrest wegen der hinreichenden Beständigkeit des Restes im trockenen Luftstrom.

Von den untersuchten Phosphinen dürfte das schwer zugängliche Diphenyl-oxychlor-phosphin für eine praktische Verwertung überhaupt nicht in Betracht kommen. Das Phenyl-oxychlor-phosphin und vielleicht auch das -tetrachlor-phosphin könnte für die Bestimmung größerer Wassermengen, bei geringeren Ansprüchen an Genauigkeit und bei entsprechender Anpassung des Phosphinapparates an das leichter flüchtige Reagens, Anwendung finden. Für die Vornahme genauer Mikro-Wasserbestimmungen kann zweckmäßigerweise von den bisher untersuchten Präparaten nur das Naphthyl-oxychlor-phosphin empfohlen werden.

Experimenteller Teil.

A) Diphenyl-halogen-phosphine

(mit BENNO ZAUNBAUER).

Die Herstellung des Dichlor-phosphins wurde nach den Angaben für die Gewinnung des Naphthyl-dichlor-phosphins⁷ vorgenommen. 500 g frisch destilliertes Diphenyl wurden mit 200 g (berechnet 446 g) Phosphortrichlorid und 66 g frisch bereitetem Aluminiumchlorid in zwei Partien versetzt und im ganzen 2 Tage erhitzt. Der Überschuß an Diphenyl war rein probeweise genommen, es sollte bei Bewahrung der Präparate in weiteren Versuchen durch Änderung der Mengenverhältnisse die günstigste Voraussetzung für die Synthese ermittelt werden. Trotz des angegebenen Verhältnisses wurde rund $\frac{1}{6}$ des Phosphortrichlorids unverändert zurückgewonnen. Nach Entfernung des Trichlorids durch Abdestillieren wurde erschöpfend mit Toluol extrahiert. Die Destillation der Lösung lieferte etwa 200 g unverändertes Diphenyl und 22 g Dichlor-phosphin, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei neuerlicher Destillation gegen 200° überging. Das gelbliche, ölige Destillat erstarrte allmählich kristallinisch.

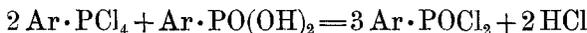
Der reichliche Destillationsrückstand erstarrte im Kolben in der Kälte zu einer steinharten Masse. Es waren darin mit Wahrscheinlichkeit sekundäre Reak-

⁷ S. Anm. 1.

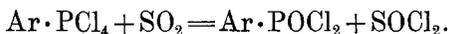
tionsprodukte, entweder vom Aufbau $(C_{13}H_9)_2PCl$ oder $C_{12}H_9(PCl_2)_2$, anzunehmen. Ein Einblick in die Zusammensetzung hätte mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute an Dichlor-phosphin ein Interesse geboten und Schlüsse auf die zweckmäßige Leitung der Synthese ermöglicht.

Die Bestimmung des Halogen- und Phosphorgehaltes hätte das Vorherrschen des einen oder anderen Verbindungstyps anzeigen können; der Phosphorgehalt blieb aber selbst gegen die Verbindung $(C_{12}H_9)_2PCl$ stark zurück und der beträchtliche Aluminiumgehalt der Masse gestattete insbesondere keine Schlußfolgerungen nach dem Halogengehalt. Auch Versuche, durch Umsetzen der Masse mit Lauge zu einer phosphinigen oder einer Phosphinsäure oder einem Salz zu gelangen und aus dem Phosphorgehalt dieser Verbindungen Schlüsse zu ziehen, mußten aufgegeben werden, weil analysierbare Substanzen nur in geringer Menge zu gewinnen und daher für die Beurteilung des Reaktionsverlaufes im ganzen nicht maßgebend waren.

Das durch Destillation rein erhaltene Diphenyl-dichlor-phosphin $C_{12}H_9 \cdot PCl_2$ schmilzt allmählich und enthält daher Stellungsisomere, auf deren Trennung jedoch nicht ausgegangen wurde. Die Gesamtmenge wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit etwas überschüssigem Chlor, ebenfalls in Tetrachlorkohlenstofflösung, versetzt. Das Diphenyl-tetrachlor-phosphin $C_{12}H_9 \cdot PCl_4$ schied sich zum Teil sofort aus; durch Abdestillieren des Lösungsmittels, zum Schluß unter Evakuieren bei 95° , wurde es in Form einer weißen Kristallmasse erhalten. Da die Verwendung des Tetrachlor-phosphins wegen der hohen Schmelztemperatur nicht in Betracht kam, wurde die Gesamtmenge auf das Diphenyl-oxychlor-phosphin weiter verarbeitet. Während bei der präparativen Herstellung größerer Mengen von Oxychlor-phosphinen die Umsetzung von Tetrachlor-phosphin mit Phosphinsäure nach der Gleichung:



zweckmäßig ist, wurde hier der ältere Vorgang von A. MICHAELIS⁸ bevorzugt, Umsetzung mit Schwefeldioxyd nach der Gleichung:



Das Tetrachlor-phosphin verflüssigte sich im warmen Ölbad beim Durchleiten von trockenem Schwefeldioxyd allmählich. Zweimalige Vakuumdestillation lieferte 20 g des reinen Diphenyl-oxychlor-phosphins, $C_{12}H_9 \cdot \text{POCl}_2$, die unter 10–11 mm Druck bei 220° übergingen und kristallinisch erstarrten. Die schwach gelblich-grau gefärbte Masse begann schon unter 70° zu schmelzen, vollständige Verflüssigung trat bei etwa 90° ein.

⁸ Liebigs Ann. Chem. 181 (1876) 302 und 293 (1896) 205.

Bei der Untersuchung des Präparates auf seine Eignung zur Wasserbestimmung kam es hauptsächlich auf die Feststellung der im Blindversuch auftretenden Säuremengen, daher auf Bestimmung der Spuren von saurer Substanz an, die unter den Bedingungen der Analyse an einen vollständig trockenen Luftstrom abgegeben werden. Die Einrichtung zur Untersuchung entsprach der von J. LINDNER⁹ angegebenen, bei der Prüfung des Naphthyl-oxychlor-phosphins verwendeten, bestehend aus Gasometer mit konstantem Druck¹⁰ → Regulierventil¹¹ → Waschflasche mit Schwefelsäure als Blasenähler → Röhre mit Calciumchlorid → Behälter für Phosphorpentoxyd → Phosphinapparat → Vorlage mit Wasser. Der Behälter mit Phosphorpentoxyd muß zur Vermeidung einer Fehlerquelle mit dem Phosphinapparat verschmolzen sein.

Zum Vergleich wurden die Bestimmungen mit Naphthyl-oxychlor-phosphin mit der gleichen Apparatur wiederholt. Die geringsten erreichten Säurewerte, ausgedrückt in $cm^3 n/100$ Lauge auf 1 Stunde bei der Stromstärke von $200 cm^3$ in 1 Stunde, waren für beide Präparate $0\cdot006$ — $0\cdot007 cm^3$ bei 105° bis 106° , $0\cdot09$ — $0\cdot10 cm^3$ bei 159° entsprechend $0\cdot0005$ — $0\cdot0006 mg$ bzw. $0\cdot008$ — $0\cdot009 mg$ Wasser. Die Werte sind von gleicher Größenordnung, aber doch etwas höherliegend als die von LINDNER a. a. O. gefundenen, verursacht durch irgend eine Unvollkommenheit in der Apparatur, z. T. vielleicht durch nicht beachtete höhere Zimmertemperatur (vgl. u. Tabelle 1, 3 und 4). Wesentlich ist die gleiche Höhe beider Werte bei gleichen Versuchsbedingungen und besonders das gleiche Ansteigen bei höheren Temperaturen, womit die zu erwartende gleiche Beständigkeit beider Verbindungen erwiesen ist. Ein merklicher Vorteil des Diphenylderivates trat nicht in Erscheinung, wie sich auch bei der praktischen Durchführung von Wasserbestimmungen kein Vorteil ergab.

B) Phenyl-halogen-phosphine

(VON WOLFGANG WIRTH).

Herstellung und Eigenschaften der Phosphine.

Die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion liefert das Phenyl-dichlorphosphin nach den Befunden von A. MICHAELIS¹² in sehr schwacher

⁹ Z. analyt. Ch. **66** (1925) 305, s. S. 317.

¹⁰ Vgl. J. LINDNER, Mikrochem. **13** (1933) 313.

¹¹ Vgl. J. LINDNER, Chem.-Ztg. **55** (1931) 308.

¹² Liebigs Ann. Chem. **293** (1896) 197.

Ausbeute. Besser gelingt die Synthese auf thermischem Wege durch Erhitzen von Benzol- und Phosphortrichloriddampf auf 600° ¹³ nach der einfachen Gleichung:

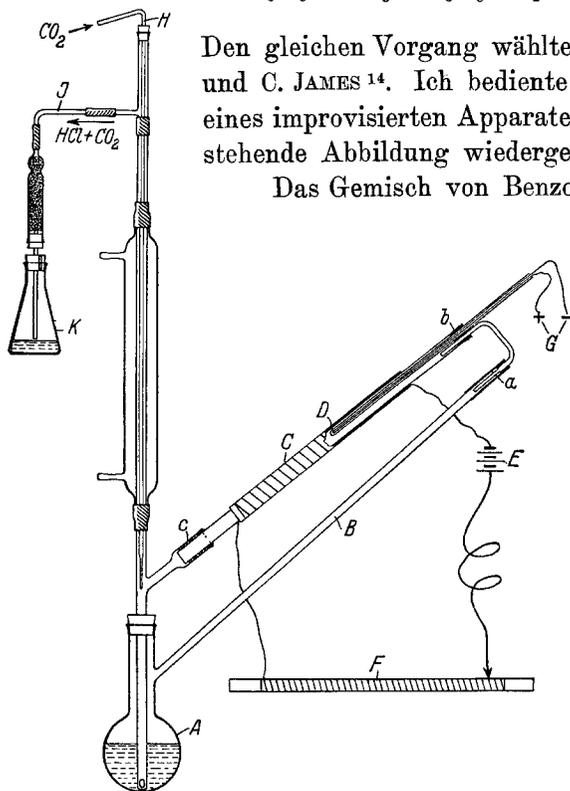
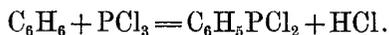


Fig. 1. Vorrichtung zur Herstellung von Phenyl-dichlor-phosphin.

Den gleichen Vorgang wählten auch J. A. C. BOWLES und C. JAMES¹⁴. Ich bediente mich zur Herstellung eines improvisierten Apparates, der durch die nebenstehende Abbildung wiedergegeben wird.

Das Gemisch von Benzol und Phosphortrichlorid wurde im Kolben A zum Sieden erhitzt. Der Dampf gelangte durch das enge Rohr B in das

weite, mit Absicht absteigend angeordnete Rohr C und durch dieses erst in den Kühler. Das Rohr C aus Supremaxglas wurde mit Hilfe einer Wicklung von Cekasdraht elektrisch auf 600° erhitzt. Zur

Temperaturmessung diente ein Thermoelement D,

das mittels einer engeren Supremaxröhre in den Reaktionsraum eingeschoben wurde. Die Verbindung der beiden ineinandergeschobenen Glasröhren bei a wurde durch ein Stück Kautschukschlauch hergestellt, bei b wurden die beiden Röhren durch einen auf der unteren Fläche mit gepreßtem Faserasbest geschützten Korkstopfen eingesetzt und bei c wurde das Supremaxrohr mit Hilfe einer Zwischenlage von Faserasbest eingesetzt und zum dichten Abschluß mit Glaserkitt verschmiert. Die näheren Behelfe für Heizung und Temperaturmessung nach Angabe

¹³ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 181 (1876) 280 und 293 (1896) 196.

¹⁴ J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 1406–1408.

der Abbildung waren: *E* Stromquelle (Lichtstrom), *F* Regulierwiderstand, *G* die beiden Pole des Thermoelementes, die zu einem Millivoltmeter führten. Durch das Rohr *H* wurde während des Versuches trockenes Kohlendioxyd in den Apparat geleitet, das durch *J* entwich und den auftretenden Chlorwasserstoff in die Vorlage *K* mit Wasser überführte. Durch Titration des Inhaltes konnte der Verlauf der Reaktion verfolgt werden.

190 cm^3 Benzol und 190 cm^3 (= 300 g) Phosphortrichlorid wurden in dieser Vorrichtung 20 Stunden lang behandelt. Nach Abdestillieren der unveränderten Ausgangskörper wurde das Phenyl-dichlor-phosphin bei gewöhnlichem Druck (221°) überdestilliert; Ausbeute 123 g.

Das ölige Destillat konnte in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther nach Überwindung hartnäckiger Unterkühlungserscheinungen zum Erstarren gebracht werden und schmolz wieder bei -51° (unkorr.).

Die Überführung in das Tetrachlor-phosphin wurde durch Einwirkung von Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung, die Überführung in das Oxychlor-phosphin durch Mischen von Tetrachlor-phosphin mit Phosphinsäure (s. o.) nach den Angaben J. LINDNERS vorgenommen¹⁵. Der Schmelzpunkt des Tetrachlor-phosphins wird schon von MICHAELIS¹⁶ zu $+73^\circ$ angegeben. Das ölige Oxychlor-phosphin, durch Destillieren bei gewöhnlichem Druck (258°) und hierauf im Vakuum (140° bei 11 mm Druck) gereinigt, konnte in Eis-Kochsalzmischung selbst bei vielständiger Abkühlung nicht zum Erstarren gebracht werden. Erst bei Kühlung mit fester Kohlensäure trat Kristallisation ein. Der Schmelzpunkt ergab sich darauf zu $+1^\circ$ (unkorr.).

Bei der Einwirkung von Chlor auf das Phenyl-dichlor-phosphin schied sich aus der Tetrachlorkohlenstofflösung ein gelblicher kristallisierter Niederschlag aus, der auch in mehr Lösungsmittel unlöslich war und nicht die Eigenschaften des Tetrachlor-phosphins zeigte. Vollkommene Verflüssigung trat in der beiderseitig zugeschmolzenen Schmelzpunktkapillare erst oberhalb 200° ein. Der Körper konnte unter Anwendung besonderer Maßnahmen trotz seiner Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit mit hinreichender Genauigkeit analysiert werden:

¹⁵ Vgl. z. B. J. LINDNER, Z. analyt. Ch. **66** (1925) 305, s. S. 327.

¹⁶ Liebigs Ann. Chem. **181** (1876) 295.

0'5629 g Sbst.: 0'3436 g CO₂, 0'0578 g H₂O (Verbrennung nach Liebig).

0'6140 g „ 1'7211 g AgCl (Quantitative Zersetzung mit H₂O und Fällung mit AgNO₃).

0'4689 g Sbst.: 0'2222 g Mg₂P₂O₇ (Oxydationsschmelze mit KOH und KNO₃ im Silbertiegel).

C₆H₅PCl₄. Ber. C 28'81, H 2'01, Cl 56'74, P 12'41.

C₆H₅PCl₄ · PCl₅ „ „ 15'71, „ 1'10, „ 69'64, „ 13'54.

Gef. „ 16'65, „ 1'15, „ 69'34, „ 13'20.

Die Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung C₆H₅PCl₄ · PCl₅ erfordert die Gegenwart von Phosphorpentachlorid, die grundsätzlich drei Erklärungen zuließe: a) Zersetzung von Phosphin nach: C₆H₅PCl₄ + Cl₂ = C₆H₅Cl + PCl₅; b) Vorhandensein von restlichem Phosphortrichlorid im destillierten Dichlor-phosphin und Überführung in das Pentachlorid oder c) nach den Angaben von MICHAELIS¹⁷ als wahrscheinlichste Erklärung anzunehmen, Gegenwart von freiem Phosphor im Präparat und Überführung in Pentachlorid bei der Chloreinwirkung.

Die Existenz der angenommenen molekularen Verbindung konnte auf folgende Weise nachgewiesen werden. Von Phenyl-tetrachlor-phosphin, Phosphortrichlorid und Chlor wurden äquimolekulare Mengen in Tetrachlorkohlenstoff gelöst:

1. 1'4 g C₆H₅PCl₄,

2. 0'77 g PCl₃,

3. 0'39 g Cl₂.

Nach der Vermischung der Lösungen 1 und 2 bildete sich kein Niederschlag, nach Zugabe der Chlidlösung 3 fiel ein fast weißer Niederschlag aus. Dieser wurde auf einem Glasfilter unter Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert, mit reinem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und bei 100° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe von diesem befreit. Aus dem Filtrat wurde ebenfalls der Tetrachlorkohlenstoff, zuletzt im Vakuum, abdestilliert.

Das Gewicht des entstandenen Körpers betrug: 2'44 g }
 Das Gewicht des Rückstandes aus dem Filtrat: 0'19 g } 2'63 g
 1'4 g C₆H₅PCl₄ + 0'77 g PCl₃ + 0'39 g Cl₂ gibt: 2'56 g

Da die Wägungen mit Rücksicht auf die Natur der Substanzen auf einer guten Tarawaage vorgenommen worden waren, konnte die Übereinstimmung als befriedigend und die Bildung des Körpers C₆H₅PCl₄ · PCl₅ als erwiesen betrachtet werden.

Die Abspaltung von Phosphorpentachlorid aus dem Phosphin bei der Chloreinwirkung nach Vorgang a) war unter den ge-

¹⁷ Liebigs Ann. Chem. 181 (1876) 286 und 293 (1896) 211.

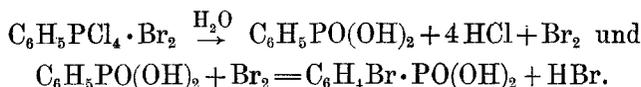
gegebenen Umständen nicht wahrscheinlich. Tatsächlich trat jedoch auch bei der Einwirkung von Chlor auf die Lösung von Tetrachlor-phosphin in Tetrachlorkohlenstoff ein gelber kristallinischer Niederschlag ähnlichen Aussehens auf. Dieser konnte als Anlagerungsverbindung von Chlor an Tetrachlor-phosphin, $C_6H_5PCl_4 \cdot Cl_2$, erkannt werden. Bei dem Versuch, diesen Körper, wie den vorher beschriebenen, im Vakuum unter Erwärmen vom Tetrachlorkohlenstoff zu befreien, verlor er die gelbe Farbe und wurde rein weiß; der Rückstand hatte einen Schmp. von $+73^\circ$. Eine Chlorbestimmung aus $0.1141 g$ des Rückstandes durch quantitatives Zersetzen mit Wasser und Fällen mit Silbernitratlösung ergab $0.2594 g$ $AgCl$; daraus berechnen sich 56.22% Chlor. Phenyl-tetrachlor-phosphin schmilzt bei $+73^\circ$ und enthält 56.76% Chlor. Der Rückstand war also Phenyl-tetrachlor-phosphin, während es sich bei dem in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen gelben Körper um ein Chloranlagerungsprodukt handeln mußte.

Zum Nachweis wurde Phenyl-tetrachlor-phosphin nochmals in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Chlor behandelt und der abgeschiedene Körper durch Zentrifugieren in Chloratmosphäre vom anhaftenden Tetrachlorkohlenstoff befreit. Durch das lockere Präparat wurde nun in einer geeigneten Vorrichtung ein vollkommen trockener Luftstrom (P_2O_5) geleitet. Der Körper verlor hierbei schon bei Zimmertemperatur allmählich das angelagerte Chlor und die gelbe Farbe. Der Luftstrom wurde zur Bestimmung des Chlors in Kaliumjodidlösung geleitet. Für $0.8435 g$ des Körpers wurden $49.02 cm^3$ $n/10$ $Na_2S_2O_3$ -Lösung verbraucht; die Titration ergab also 20.61% Chlor, während der Körper $C_6H_5PCl_4 \cdot Cl_2$ für zwei Chloratome theoretisch 22.10% fordert. Der etwas zu tiefe Wert erklärt sich in befriedigender Weise eben durch die lockere Bindung der angelagerten Chloratome.

Brom bildet mit Phenyl-tetrachlor-phosphin einen analogen, rotbraun gefärbten Körper $C_6H_5PCl_4 \cdot Br_2$ ¹⁸, der in Tetrachlorkohlenstoff noch schwerer löslich ist. Das Filtrat des Chloranlagerungsproduktes gibt daher mit Brom noch einen Niederschlag. An einen trockenen Luftstrom wird das angelagerte Brom, auch bei Temperaturen von über 100° , nur sehr langsam abgegeben, so daß eine Brombestimmung auf dem oben beschriebenen Wege nicht möglich war. Beim Zersetzen des Körpers

¹⁸ A. MICHAELIS beschreibt einen Körper $C_6H_5PCl_2 \cdot Br_2$; s. Liebigs Ann. Chem. 181 (1876) 301.

mit Wasser wird dagegen das angelagerte Molekül Brom als solches wieder abgespalten. Zur Bestimmung des Broms wurde daher eine Probe des Körpers mit Wasser zersetzt und das Brom aus einer Destillationsapparatur mit Schlifften überdestilliert. Im Destillat fand sich jedoch zu wenig Brom, im Rückstand dagegen, durch Titration bestimmt, ein zu hoher Gesamtgehalt an Säure. Dies deutet darauf hin, daß bei der Siedehitze im Destillationskolben ein Teil des Broms für eine Kernbromierung verbraucht wird, etwa nach dem Vorgang:



Die Gesamtmenge des angelagerten Broms konnte jedoch quantitativ gefaßt und bestimmt werden, indem der Bromkörper unmittelbar mit wäßriger Lösung von Jodkali umgesetzt wurde. Auf 1'2181 g des Präparates wurden 58'75 cm³ n/10 Thiosulfatlösung für die Titration des frei gemachten Jods verbraucht, wonach der Gehalt an angelagertem Brom 38'54 % beträgt. Ein Körper von der Formel C₆H₅PCl₄·Br₂ enthält theoretisch 39'01 % Brom.

Der Bromkörper schmolz im beiderseitig geschlossenen Glasröhrchen bei 134° und erstarrte beim Abkühlen wieder. Bei einer Wiederholung der Bestimmung lag der Schmelzpunkt bedeutend tiefer, auch erstarrte die Schmelze nach längerer Zeit nur mehr teilweise.

Eignung der Phenyl-halogen-phosphine zur Wasserbestimmung.

Beim *Phenyl-tetrachlor-phosphin* war nach den einleitenden Bemerkungen das Verhalten im trockenen Luftstrom von vorwiegendem Interesse. Versuche zur tatsächlichen Verwertung bei Wasserbestimmungen konnten auf Grund dieser Vorversuche unterlassen werden. Die Einrichtung für die Untersuchung entsprach der oben beim Diphenylylderivat angegebenen. Zur Erwärmung des Phosphinapparates diente als Ölbad anfangs ein Blechgefäß mit dunklem Öl (Versuche nach Tabelle 1), später, um eine allfällige Lichtwirkung deutlicher zur Geltung zu bringen, ein Glasgefäß mit reinem Paraffinöl (Versuche nach Tabelle 2).

Die Überführung von Säure aus dem Phosphinapparat in die Vorlage mit Wasser wurde zunächst bei einer Ölbadtemperatur von rund 105° untersucht, in Übereinstimmung mit den älteren Untersuchungen des Naphthyl-oxychlor-phosphins. Die

Versuche 1 bis 5 nach Tabelle 1 zeigen die nach längeren Vorversuchen erreichten niedrigsten Werte, Säuremengen entsprechend 0'06 bis 0'08 cm^3 $n/100$ Lauge in 1 Stunde bei einer Stromstärke

Tabelle 1.

Phenyl-tetrachlor-phosphin, Verhalten im trockenen Luftstrom.

Nr.	Dauer in Stunden	Tempe- ratur	Verbrauchte Lauge in cm^3 $n/100$ Lösung		Anmerkung
			im Ganzen	in 1 Stunde	
1	21'25	105—106°	1'86	0'0875	
2	10'0	105—106°	0'785	0'0785	Tag
3	14'25	105—106°	0'945	0'0663	Nacht
4	10'0	105—106°	0'825	0'0825	Tag
5	13'5	105—106°	0'840	0'0622	Nacht
6	8'0	125—126°	2'190	0'2725	
7	15'25	125—126°	4'120	0'2721	
			Verbrauchte cm^3 $n/10$ $Na_2S_2O_5$ -Lösung		
8	7'0	125—126°	0'040	0'0056	Im V-Röhrchen KJ-Lösung zur Aufnahme von Cl_2
9	15'0	135—136°	0'094	0'0062	
10	14'75	135—136°	0'080	0'0055	
			cm^3 $n/100$ Lauge		
11	8'0	135—136°	3'315	0'4144	
12	13'83	135—136°	5'350	0'3600	

Tabelle 2.

Phenyl-tetrachlor-phosphin, Verhalten im trockenen Luftstrom.

Nr.	Dauer in Stunden	Tempe- ratur	Verbrauchte Lauge in cm^3 $n/100$ Lösung		Anmerkung
			im Ganzen	in 1 Stunde	
1	5'75	135—136°	3'650	0'6340	Tag, diffuses Zim- merlicht
2	16'0	135—136°	7'250	0'4531	Nachtversuch
3	6'0	135—136°	12'135	2'0225	Phosphin im Son- nenlicht
			Verbrauchte cm^3 $n/10$ $Na_2S_2O_5$ -Lösung		
1a	5'75	135—136°	0'080	0'00521	Anmerkung wie 1
2a	16'0	135—136°	0'086	0'00537	" " 2
3a	6'0	135—136°	0'008	0'00133	" " 3

von 200 cm^3 in der Stunde. (Diese Stromstärke wurde auch bei allen folgenden Versuchen und auch bei den Wasserbestimmungen genau eingehalten.) Der Unterschied zwischen den bei Tag und Nacht bestimmten Werten konnte auf eine geringe Lichteinwirkung oder wahrscheinlicher auf Verschiedenheit der Zimmertemperatur zurückzuführen sein. Die Werte betragen etwa das 50fache von jenen des Naphthyl-oxychlor-phosphins nach LINDNER; sie steigen bei Erhöhung der Ölbadtemperatur auf $125\text{--}126^\circ$ bzw. $135\text{--}136^\circ$ auf ein Mehrfaches an (Vers. 6, 7 und 11, 12). Es spricht dies für den Ablauf einer Zersetzungsreaktion, wofür der Dissoziationsvorgang $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2 + \text{Cl}_2$ und ein damit verbundener Substitutionsvorgang $\text{C}_6\text{H}_5\text{--} + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl--} + \text{HCl}$ am nächsten lag. Tatsächlich ließ sich auch, neben den gesteigerten Mengen von Säure, freies Chlor im Luftstrom nachweisen und durch Auffangen mit Jodkalilösung bestimmen (Tabelle 1, Vers. 8—10).

In den folgenden Versuchen nach Tabelle 2 mit Verwendung eines durchsichtigen Ölbad es kommt der Einfluß der Belichtung des Phosphins eindeutig zur Geltung. Die auftretende Säure stieg, wenn der Apparat in unmittelbares Sonnenlicht gestellt wurde (Vers. 3), auf etwa den 5-fachen Wert an. Von großem Interesse sind auch die in Vers. 1a bis 3a gleichzeitig bestimmten Chlormengen, die durch Anschalten einer zweiten Vorlage mit Kaliumjodidlösung an die erste mit wenig Wasser genügend vollständig erfaßt werden konnten. Dem starken Ansteigen der Säureentwicklung bei Belichtung entspricht eine Abnahme im Auftreten von Chlor in der Vorlage. Es wäre dies so auszulegen, daß photochemisch hauptsächlich der Substitutionsvorgang beeinflußt wird. Feststehend ist jedenfalls, daß die Lichtwirkung die Substitution maßgebend beschleunigt, möglicherweise ist aber außerdem auch eine Beschleunigung durch den Halogen-phosphinrest anzunehmen, da das Chlor auch im Dunkeln überwiegend in Form von Chlorwasserstoff entweicht.

Während der Dauerversuche mit dem Phenyl-tetrachlor-phosphin mußte der Phosphinapparat öfters gereinigt und neu beschickt werden, da nach längerer Verwendung so viel Phosphin in den engen oberen Teil des Apparates hinaufdestilliert war, daß Gefahr für eine Verlegung der Kanäle bestand.

Das tiefschmelzende *Phenyl-oxychlor-phosphin* bot im Sinne der Einleitung die Möglichkeit, die Durchführung von Wasserbestimmungen bei tieferen Temperaturen zu versuchen. Vorversuche über die Mitführung von saurer Substanz durch den Luft-

strom im blinden Versuch boten auch insoferne Interesse, als bei den tiefen Temperaturen die tatsächliche Verflüchtigung von Phosphin vor der Wirkung von Zersetzungsreaktionen maßgebend hervortreten mußte.

Mehrfache Vorversuche mit der oben skizzierten Vorrichtung ließen in Gesamtheit ein regelmäßiges Schwanken der Säurewerte im obigen Sinne mit der Zimmertemperatur, ferner ein Ansteigen der Werte bei höherer Ölbadtemperatur des Phosphins hervortreten. Um den Einfluß der Temperatur richtig und zahlenmäßig zu erfassen, wurden vergleichende Versuche mit Phenyl- und Naphthyl-oxychlor-phosphin unter Verwendung eines entsprechend vervollkommenen Apparates durchgeführt.

Ein vereinfachter Phosphinapparat wurde mit einer auf 30 cm verlängerten Ableitungsröhre ausgestattet, die waagrecht und mit dem Ende senkrecht durch ein Luftbad mit Thermoregulator geführt wurde. In diesem Luftbad wurde die Temperatur eingestellt, für die die Verflüchtigung des Phosphins bestimmt werden sollte. Das knapp anschließende Bad für den Phosphinapparat wurde auf höhere Temperatur erwärmt. Das Ableitungsrohr war mit einer abnehmbaren Spitze versehen, die in die Vorlage mit Wasser tauchte und bei der Titration der übergeführten Säure nachgespült wurde.

Tabelle 3 und 4 enthalten die Ergebnisse dieser „Flüchtigkeits“-Bestimmungen, die maßgebenden Temperaturen der Ab-

Tabelle 3.
Phenyl-oxychlor-phosphin, Verflüchtigung.

Nr.	Dauer in Stunden	Temperatur		Verbrauchte Lauge in cm^3 n/100 Lösung		Dampfdruck in mm Hg
		im Ölbad	in der Ableitung	im Ganzen	in 1 Stunde	
1	13'5	95—96°	85—89°	29'410	2'1780	
2	8'5	95—96°	85—89°	17'370	2'0340	0'61
3	14'0	75—76°	67—68°	10'375	0'7410	
4	9'0	75—76°	67—68°	7'425	0'8250	
5	38'0	75—76°	67—68°	20'700	0'5447	0'16
6	9'16	75—76°	67—68°	5'050	0'5512	
7	13'5	75—76°	67—68°	8'655	0'6411	
8	14'0	75—76°	44—45°	2'665	0'1903	0'057
9	8'5	75—76°	44—45°	1'685	0'1982	
10	8'16	75—76°	44—45°	1'835	0'2247	
11	15'0	75—76°	15—20°	0'465	0'0310	
12	9'5	75—76°	15—20°	0'390	0'0410	
13	14'5	75—76°	15—20°	0'550	0'0379	
14	46'0	75—76°	15—20°	1'580	0'0343	0'010

leitungsröhre wie auch die des Phosphinapparates. Die Werte stehen bei den verschiedenen Temperaturen in angenähert gleichem Verhältnis und betragen für das Phenylderivat das 60- bis 90fache von jenen der Naphthylverbindung.

Führt man die Menge der übergeführten Säure ausschließlich auf unzersetzt verflüchtigtes Phosphin zurück, so

Tabelle 4.
Naphthyl-oxychlor-phosphin, Verflüchtigung.

Nr.	Dauer in Stunden	Temperatur		Verbrauchte Lauge in cm^3 n/100 Lösung		Dampfdruck in mm Hg
		im Ölbad	in der Ableitung	im Ganzen	in 1 Stunde	
1	14'33	98—99°	88—89°	0'375	0'0261	
2	7'5	98—99°	88—89°	0'230	0'0306	
3	14'5	98—99°	88—89°	0'355	0'0245	0'0074
4	45'0	75—76°	44—45°	0'115	0'00255	
5	71'0	75—76°	44—45°	0'150	0'00210	0'00063
6	61'66	75—76°	15—20°	0'0375	0'000608	0'00018
7	54'0	75—76°	15—20°	0'0350	0'000648	
8	65'0	105°	15—20°	0'0975	0'00150	
9	73'0	105°	15—20°	0'110	0'00150	(0'00045)

lassen sich aus den niedrigsten bzw. wahrscheinlichsten stündlichen Säuremengen unter Berücksichtigung der Stromstärke die Dampfdrucke berechnen, die in den Tabellen 3 und 4 in der letzten Spalte rechts angegeben sind.

Die Versuche 8 und 9 nach Tabelle 4 entsprechen der normalen Handhabung des Naphthyl-oxychlor-phosphins. Da das Phosphin zwar auf 105° erwärmt, die Ableitungsröhre aber auf 15—20° abgekühlt war, sollten die Säurewerte jenen von Versuch 6 und 7 mit gleicher Temperatur der Ableitungsröhre entsprechen. Die höhere Lage der Werte beweist, daß bei Temperaturen von 100° neben der Verflüchtigung auch eine Zersetzungsreaktion in Erscheinung tritt. — Im übrigen errechnet sich aus den Werten von 8 und 9, unzersetzte Verflüchtigung angenommen, ein Dampfdruck von 0'00045 mm Hg für Zimmertemperatur, in befriedigender Übereinstimmung mit der älteren Bestimmung von LINDNER¹⁹, die unter gleichen Bedingungen 0'00034 mm Hg ergab.

¹⁹ S. Anm. 9.

Die *Wasserbestimmungen mit Phenyl-oxychlor-phosphin* wurden nach den Angaben LINDNERS²⁰ durchgeführt, lediglich unter Einhaltung verschiedener tieferer Temperaturen im Phosphinapparat. Das Wasser wurde stets in Form von kristallisiertem Bariumchlorid, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gewogen. (Die Wägungen wurden auf einer analytischen Waage auf 0,1 mg genau vorgenommen.) Der Gehalt beträgt 14,748%. Der Chlorwasserstoff wurde unter Verwendung eines Einleitungsrohres in einem offenen Kölbchen aufgefangen, in dem die aufgetretenen Mengen ohne Unterbrechung des Versuches von Zeit zu Zeit durch Titration bestimmt werden konnten.

Die Tabellen 5, 6 und 7 zeigen den Verlauf der Versuche bei den Temperaturen von 16° (bzw. 83°), 75° und 103°. In der

Tabelle 5.

24,7 mg $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 3,643$ mg H_2O , entspricht 4,044 cm³ n/10 Lauge.
Temperatur des Phosphins 16°, von der 80. Minute an 83°.

Dauer in Minuten	n, 10 Lauge		% H ₂ O
	Zuwachs	im Ganzen	
10	0,0239	0,0239	0,59
25	0,0621	0,0860	2,12
30	0,0500	0,136	3,36
35	0,055	0,191	4,72
40	0,084	0,275	6,80
45	0,090	0,365	9,02
55	0,225	0,590	14,59
70	0,402	0,992	24,53
80	0,334	1,326	32,79
90	1,207	2,533	62,64
⋮	⋮	⋮	⋮

letzten Spalte ist die Menge des gefundenen Wassers in Prozenten des in Form von Bariumchloridhydrat aufgewendeten angeführt. Im Kurvenbild ist der Verlauf in der Art wiedergegeben, daß die Zeiten nach rechts, die Mengen des aufgetretenen Wassers in Prozenten nach oben aufgetragen sind. Die Kurve 8 zeigt einen zweiten Versuch bei 75°, Kurve 9 einen solchen bei 103°. Der Verlauf weist mit den Kurven 6 und 7 befriedigende Übereinstimmung auf, da dem Auseinanderrücken der Kurven

²⁰ Z. analyt. Ch. 66 (1925) 320 und 86 (1931) 146, ferner J. LINDNER, Mng. 267.

Tabelle 6.

35·8 mg $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 5\cdot280 \text{ mg H}_2\text{O}$, entspricht $5\cdot861 \text{ cm}^3$ n/10 Lauge.
Temperatur des Phosphins 75° .

Dauer in Minuten	n/10 Lauge		% H_2O
	Zuwachs	im Ganzen	
10	0'447	0'447	7'62
20	2'230	2'677	45'67
30	1'219	3'896	66'47
40	1'004	4'900	83'60
50	0'414	5'314	90'66
60	0'267	5'581	95'22
70	0'112	5'693	97'13
80	0'075	5'768	98'41
90	0'025	5'793	98'83
100	0'028	5'821	99'31

Tabelle 7.

32·8 mg $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 4\cdot837 \text{ mg H}_2\text{O}$, entspricht $5\cdot370 \text{ cm}^3$ n/10 Lauge.
Temperatur des Phosphins 103° .

Dauer in Minuten	n/10 Lauge		% H_2O
	Zuwachs	im Ganzen	
10	1'915	1'915	35'58
20	2'637	4'552	84'57
30	0'580	5'132	95'31
40	0'143	5'275	98'00
50	0'031	5'306	98'58
60	0'028	5'334	99'10
70	0'020	5'354	99'47

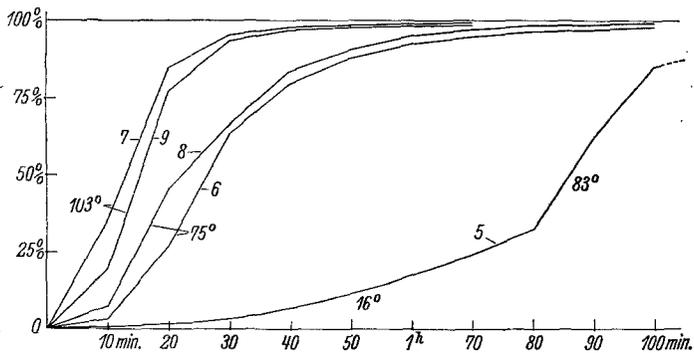


Fig. 2. Kurvenbild zu Tabelle 5, 6 u. 7.

im unteren Teil, hervorgerufen durch raschere oder langsamere Verflüchtigung des Wassers, keine Bedeutung zukommt.

Tabellen und Kurven lassen erkennen, daß Temperaturen unter 100° wegen der langsamen Fortleitung des Chlorwasserstoffes nicht eingehalten werden können, ein Ergebnis, das zweifellos für die Phosphinmethode allgemeine Geltung beanspruchen kann. Daß es sich vorwiegend um ein Zurückhalten des Chlorwasserstoffes, zum Teil vielleicht auch um unvollständige Umsetzung des Wassers handelt, geht mit einiger Sicherheit aus dem raschen Anstieg der Kurve nach der Temperaturerhöhung im Versuch nach Tabelle 5, aber auch aus dem allmählich doch fast vollständigen Auftreten des Chlorwasserstoffes im Versuch nach Tabelle 6 hervor.