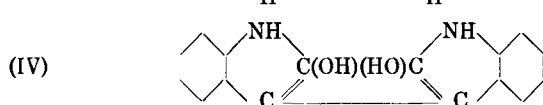
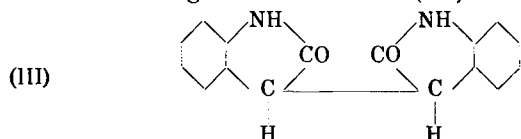


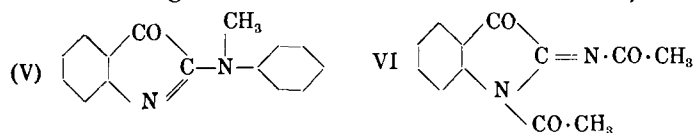
chromogenen Natur dieser Farbstoffe ist demnach in den chinoiden Doppelbindungen am Kohlenstoff zu suchen, wie sie im Dimethylfulven und Diphenylchinomethan vorliegen. Daß derartige Basen, wenn sie chromogenen Charakter annehmen, nach Blau hinneigen, zeigen die Untersuchungen von Emmert und von Dimroth bei Pyridinbasen, wenn auch dort die Farbigeit in anderer Funktion erscheint.

Auch die Tatsache, daß das Indophenin sich verküpen läßt, kann nicht zugunsten der  $\alpha$ -Stellung gedeutet werden, da auch Isoindigotin, wie mit cand. chem. R. Fuchs festgestellt wurde, durch Zinkstaub und Eisessig ziemlich leicht in die Leukoverbindung übergeht, welche kristallisiert erhalten wird und in alkalischer Lösung unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs den Farbstoff langsam zurückbildet. Die Substanz ist kürzlich auch von Hansen<sup>7)</sup> dargestellt worden. Außer der von diesem angeführten Formel (III):



kommt auch das Symbol (IV) in Betracht, schon aus dem Grunde, weil sich neben dem primären Reduktionsprodukt ein anderes bildet, welches aus der Mutterlauge kristallisiert erhalten wird, ähnliche Eigenschaften zeigt, aber sich in alkalischer Lösung nicht mehr zum Farbstoff zurückoxydiert.

Ein positiver Beweis ist schließlich der, daß kein  $\beta$ -Isatinabkömmling<sup>8)</sup> die Indopheninreaktion gibt, wohl aber einige  $\alpha$ -Derivate. Beim  $\alpha$ -Isatoxim<sup>9)</sup> ist die Reaktion lebhaft, schwächer bei dessen Äthyläther. Auch Isatin-N-methylanilid<sup>10)</sup> (V) zeigt die Blaubildung, doch ist darauf weniger Gewicht zu legen, da die Substanz beim Erwärmen mit Säuren leicht gespalten wird. Ferner gibt das neuerdings von Reissert und Hessert<sup>11)</sup> be-



<sup>7)</sup> C. 1924, I, 2697.

<sup>8)</sup> Das von Neber und Keppler (B. 57, 782 [1924]) beschriebene n-Aminoisindigotin muß eine andere Konstitution besitzen, wie sich schon aus der gelben Farbe der Verbindung und dem Verhalten gegen Alkali ergibt. Das von Rupe und Stöcklin (Helv. Chim. Acta 7, 557 [1924]) dargestellte Isatin-phenylhydroxylamin ist nach den gegebenen Formeln als  $\alpha$ -Isatinderivat anzusehen, wofür auch die Bildung aus Isatinchlorid angeführt wird. Bezeichnet ist die Substanz aber als Isatin- $\beta$ -phenylhydroxylamin, was sie auch in Wirklichkeit ist. Der Beweis dafür liegt darin, daß die Verbindung mit Phenylhydrazin in gelbes Isatin- $\beta$ -phenylhydrazon übergeht und mit Hydroxylamin in das  $\beta$ -Oxim. (Irrtümlich ist die Angabe von  $\alpha$ -Oxim, wofür die Farblosigkeit der alkalischen Lösung angeführt wird. Tatsächlich lösen sich beide Oxime hellgelb in Alkali.)  $\alpha$ -Isatinderivate, wie Isatin-O-methyläther und Isatin- $\alpha$ -anil geben mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin wieder  $\alpha$ -Derivate. Dem entspricht das Fehlen der Indopheninreaktion beim Isatin- $\beta$ -phenylhydroxylamin. Falls die Substanz auch aus Isatinchlorid entsteht, muß eine Wanderung des eintretenden Restes angenommen werden, wie sie in den oben angeführten, von Kalb aufgefundenen Fällen vorliegt.

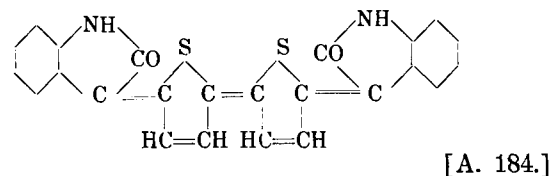
<sup>9)</sup> B. 49, 2774 [1916].

<sup>10)</sup> B. 44, 345 [1911].

<sup>11)</sup> B. 57, 970 [1924].

schriebene, als Diacetylisatol- $\alpha$ -imid bezeichnete Diacetyl- $\alpha$ -isatinimid, dem wohl nur die Formel (VI) zukommen kann, die Indopheninreaktion.

Als bester Ausdruck für die Formel des Indophenins ist daher folgendes Symbol anzusehen:



## Über die Ribansche Reaktion.

Von P. P. BUDNIKOFF und E. A. SCHILOW.

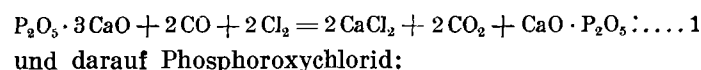
Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie an dem Polytechnischen Institut zu Iwanowo-Wosnessensk (Rußland).

(Eingeg. 27. 7. 1924.)

### Literaturangaben.

Im Jahre 1882 zeigte Riban<sup>1)</sup>, daß bei Einwirkung eines äquimolekularen Gemenges von Kohlenoxyd und Chlor auf Calciumorthophosphat in Gegenwart von Tierkohle Phosphoroxychlorid entsteht.

Riban stellte fest, daß die Reaktion leicht bei 330—340°, und zwar in zwei Stufen verläuft. Zuerst bildet sich Calciummetaphosphat:



Diese Reaktion hat zweifellos ein praktisches Interesse, da sie gestattet, von den Naturphosphaten unmittelbar zu den Phosphorchloriden überzugehen, ohne elementaren Phosphor darzustellen. Dennoch wurde diese Reaktion scheinbar wenig studiert, soweit die Literaturangaben erkennen lassen.

Vor kurzem studierte E. I. Spitalski die Wirkung von Phosgen auf Calciumorthophosphat<sup>2)</sup>. Er wies auf das kleine Temperaturintervall hin, in welchem die Reaktion stattfindet (350—420°).

Da das Phosgen in Gegenwart von Tierkohle sich im Gleichgewicht mit dem äquimolekularen Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor befindet, so ist es gleichgültig, ob von Phosgen oder von einem Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor ausgegangen wird.

Daher sind die Verfahren von E. I. Spitalski und der von Riban vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre identisch. Das ist insofern wichtig zu bemerken, als wir größtenteils Phosgen benutzten.

Unlängst waren zwei amerikanische Patente angemeldet und erteilt worden; eins auf Anwendung höherer Temperaturen<sup>3)</sup>, das andere auf Anwendung solcher Phosphate, welche am Ende der Reaktion ein flüssiges Produkt liefern<sup>4)</sup>.

Damit sind sämtliche Literaturangaben über die Reaktion von Riban allem Anschein nach erschöpft<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> C. r. 95, 1160.

<sup>2)</sup> Mitteilungen über wissenschaftlich-technische Arbeiten in der Republik I, 12 [1920] (russisch).

<sup>3)</sup> A. P. 1424193. C. 1922, IV, 875.

<sup>4)</sup> A. P. 1462732. C. 1923, IV, 821.

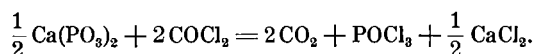
<sup>5)</sup> Über die Einwirkung von Phosgen auf verschiedene Phosphate s. noch: Barlotet Chauvenet, C. r. 157, 1158 [1913].

### Die Anwendung der Näherungsgleichung von Nernst.

Um in dieser Reaktion die Gleichgewichtsbedingungen abzuschätzen, wenden wir die Näherungsgleichung von Nernst<sup>6)</sup> an:

$$\lg K = -\frac{Q}{4,51 T} + 1,75 \Sigma v \lg T + \Sigma v C$$

wo Q Wärmetönung der Reaktion, T absolute Temperatur,  $\Sigma v C$  Summe der chemischen Konstanten,  $\Sigma v$  die algebraische Summe der Anzahl der Moleküle, die in die Reaktion im gasförmigen Zustande eingehen, bedeuten. K ist die Konstante des chemischen Gleichgewichts der Reaktion, welche wir in folgender Form anwenden wollen:



Dann erhalten wir für

$$K = \frac{P^2_{\text{COCl}_2}}{P^2_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{POCl}_3}}$$

(p ist der Partialdruck).

Wenn der Gesamtdruck = P ist, und der umgesetzte Teil der  $\text{COCl}_2$ -Moleküle x beträgt, so erhalten wir für

$$K = \frac{(1-x)^2(2+x)}{x^3 P}$$

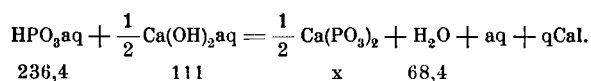
Da in unseren Versuchen P stets dem Atmosphärendruck gleicht, und x sehr nahe an eins, so ist

$$K = 3(1-x)^2$$

$$x = 1 - \sqrt{\frac{K}{3}}$$

Zur Berechnung K und x müssen die Wärmetönung der Reaktion und die chemischen Konstanten der reagierenden Gase bekannt sein.

Die Wärmetönung Q kann man aus den Bildungswärmen der reagierenden Verbindungen berechnen. Die Bildungswärme von  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  wurde nicht bestimmt, aber diese kann mit genügender Annäherung aus der Gleichung der Neutralisation der Metaphosphorsäure mit Calciumhydroxyd<sup>7)</sup> berechnet werden:



q ist noch unbekannt, aber analog der für  $\text{NaPO}_3$  aq bekannten Zahl kann dafür 15 Cal. gesetzt werden. Dann haben wir für  $x = 294$  Cal.

Für die Bildungswärme von Phosgen sind zwei Werte bekannt: nach Berthelot 44,1 Cal. und nach Thomsen 55,1 Cal. Scheinbar ist der Thomsensche Wert richtiger, aber bis zur Ausführung neuer Bestimmungen muß der Mittelwert = etwa 50 Cal gesetzt werden<sup>8)</sup>.

Die Bildungswärme von Kohlendioxyd beträgt 94,4 Cal., die von Phosphoroxychlorid im flüssigen Zustande 144,5 Cal. Von dem letzteren Werte muß die Verdampfungswärme des Phosphoroxychlorids subtrahiert werden, diese aber kann nach der Formel von Trouton und Nernst berechnet werden:

$$\lambda = 9,5 T_k \lg T_k - 0,007 T_k^2$$

( $\lambda$  Verdampfungswärme,  $T_k$  Siedetemperatur.)

Da für Phosphoroxychlorid  $T_k = 380^\circ$ , so ist  $\lambda_k = 8,3$  Cal. und die Bildungswärme von Phosphoroxychlorid = 136,2 Cal. Die Bildungswärme von  $\text{CaCl}_2 = 190$  Cal.

Schließlich bekommen wir für  $Q = + 26$  Cal. = 26 000 cal. (kleine Kalorien). Ein möglicher Fehler kann

<sup>6)</sup> Hier ist die Bezeichnungsweise von Pollitzer, „Die Berechnungen der chemischen Affinitäten“ (1913) angenommen.

<sup>7)</sup> Alle Bildungswärmen sind den Landolt-Börnstein-Tabellen, 5. Aufl. (1923), entnommen.

<sup>8)</sup> Eine neuere Bestätigung des Thomsenschen Wertes s. in der Arbeit von M. Bodenstein u. H. Plaut, Z. phys. Ch. 110 (Jubiläum W. Nernst), 403 [1924].

wahrscheinlich bis 50% dieses Wertes betragen, wohl aber kaum mehr.

Die chemische Konstante  $C_{\text{CO}_2} = 3,2$ , die für  $\text{COCl}_2$  und  $\text{POCl}_3$  kann man aus der Gleichung berechnen:

$$C = 1,33 \lg T_k - 0,00098 T_k$$

Dann ist:

$$C_{\text{COCl}_2} = C_{\text{POCl}_3} = \text{ca. } 3,0$$

Ziehen wir  $\Sigma v = -1$  in Betracht, so haben wir nun alles, was zur Berechnung von K aus der Gleichung von Nernst notwendig ist:

$$\lg k = -\frac{5690}{T} - 1,75 \lg T - 3,4.$$

Alle Glieder dieser Gleichung haben das Minusvorzeichen folglich ist  $\lg K$  immer negativ und K stets klein.

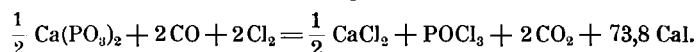
Bei  $T = 100^\circ$  ist

$$\lg k = -63,$$

bei  $T = 100^\circ$

$$\lg k = -14; x = \text{ca. } 0,9999999.$$

Über  $1000^\circ$  absolute Temperatur hat es keinen Sinn, diese Gleichung anzuwenden, da Phosgen bei dieser Temperatur schon fast vollständig gespalten ist<sup>9)</sup>. Somit ist auf dem ganzen Existenzgebiete des Phosgens die Reaktion von Riban praktisch nicht umkehrbar: bei allen Temperaturen muß Phosgen unter Einwirkung von Calciumorthophosphat in Phosphoroxychlorid übergehen. Bei höheren Temperaturen wirkt auf Phosphat unmittelbar ein Gemenge  $\text{CO} + \text{Cl}_2$  nach der Gleichung:



Für diesen Fall ist

$$K = \frac{P^2_{\text{CO}} \cdot P^2_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{POCl}_3} \cdot P^2_{\text{CO}_2}}$$

Nach der Gleichung von Nernst erhalten wir nach Einsetzung der Werte für Q,  $\Sigma v = + 1$ ,  $\Sigma v C = 3,8$ .

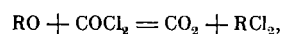
$$\lg k = -\frac{16200}{T} + 1,75 \lg T + 3,8.$$

Aus dieser Gleichung kann man feststellen, daß bis zu  $1000^\circ$  das Gleichgewicht vollständig in der Richtung der Bildung von Phosphoroxychlorid verschoben ist; bei höheren Temperaturen muß die Reaktion merklich zurückgehen. Bei etwa  $14500^\circ$  ist  $K = 1$ . Dabei muß aber in Betracht gezogen werden, daß in Anwesenheit von Kohle die Konzentration von Phosphoroxychlorid und von Kohlendioxyd nicht beliebig groß sein werden können, da diese Substanzen mit Kohle bei hoher Temperatur Phosphortrichlorid bzw. Kohlenoxyd bilden.

Da bei den unten beschriebenen Versuchen die Temperatur niemals  $1000^\circ$  übersteigt, so befinden wir uns stets im Gebiete der nicht umkehrbaren Bildung von Phosphoroxychlorid<sup>10)</sup>.

<sup>9)</sup> Bodenstein u. Dunant, Z. phys. Ch. 61, 437 [1907].

<sup>10)</sup> Bei einer solchen Sachlage ist diese Reaktion nicht für Phosphoroxychlorid spezifisch. Bei Einwirkung von Phosgen oder eines äquimolekularen Kohlenoxyd- und Chlorgemenges auf viele Oxyde muß die Reaktion in der Richtung der Chloridbildung gehen. In der Tat, wenn man auf das Oxyd RO mit Phosgen einwirkt:



so werden 44 Cal. durch den Übergang von Phosgengas in Chlor gewonnen. Diese Wärmemenge ist so bedeutend, daß der Gesamtwärmeeffekt der Reaktion positiv und meistens genügend groß ist, ungeachtet dessen, daß die Bildungswärme

### Die Methodik der Versuche.

Somit muß die Ribansche Reaktion von der kinetischen Seite studiert werden. Dafür bietet ein System, in welchem der Katalysator und eine von den reagierenden Substanzen zwei getrennte feste Phasen bilden, keine dankbare Aufgabe. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird außerordentlich vom Feinheitsgrade der Substanzen, von der Innigkeit der Vermischung und von den Eigenschaften des Katalysators abhängen. Daher werden alle die Reaktionsgeschwindigkeit charakterisierenden Zahlen nur einen relativen Wert haben.

Bei unserer Versuchsanordnung waren wir bestrebt, nach Möglichkeit gleiche Bedingungen bei einzelnen Versuchen bestimmter Serien einzuhalten. Daher benutzten wir immer ein und dasselbe leichte und lockere, chemisch reine Kahlbaum'sche Calciumorthophosphat<sup>11)</sup>. (Bei einigen Versuchen wurde Metaphosphat angewendet, s. unten.) Als Katalysator diente größtenteils Tierkohle, da wir im Einklang mit Riban fanden, daß diese in dieser Reaktion besser wirkt als selbst aktivierte Holzkohle.

Das Phosgen oder ein äquimolekulares Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor<sup>12)</sup> wurde die gleiche Zeit und nach Möglichkeit mit gleicher Geschwindigkeit in jeder Serie der Versuche hindurchgeleitet. Ein inniges Gemenge von Phosphat und Katalysator wurde im Porzellanschiffchen im elektrischen Ofen bis zur bestimmten Temperatur erhitzt. Bis zu 550° wurde die Temperatur vermittelt eines Quecksilberthermometers, das sich in der Röhre unmittelbar über dem Schiffchen befand, gemessen; über 550° mit einem elektrischen Le-Chatelier-Pyrometer.

Das Phosphoroxychlorid wurde in Waschflaschen mit Wasser aufgefangen<sup>13)</sup>.

### Die Aktivität des Phosgens und des Gemenges $\text{CO} + \text{Cl}_2$ .

Riban stellte fest, daß bei Abwesenheit von Kohle das äquimolekulare Gemenge Kohlenoxyd und Chlor kein Phosphoroxychlorid mit Calciumorthophosphat gab. Wir können diese Beobachtung bestätigen mit dem Unterschiede, daß Spuren von Phosphoroxychlorid dennoch erhalten wurden, und zwar bei der Einwirkung während einer Stunde bei 380° auf 0,25 g  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Die erste Stufe der Reaktion — Umwandlung von Ortho- in Metaphosphat — geht dennoch auch in diesem Falle vor sich. Die Phosgenmolekeln zeigen sich bedeutend aktiver. Wir konnten zeigen, daß bei Einwirkung von Phosgen bei denselben Bedingungen 40% und mehr von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  in Phosphoroxychlorid über-

des Chlorids nicht selten kleiner als die des Oxydes ist. Da weiter  $\Sigma v$  immer  $< 0$  und  $\Sigma vC \leq 0$ , so haben wir ähnliche Bedingungen wie bei der Bildung von Phosphoroxychlorid aus Phosphaten. Daher müssen Sulfurylchlorid, Bortrichlorid, Siliciumtetrachlorid, Aluminiumchlorid und andere durch Einwirkung von Phosgen auf die entsprechenden Oxyde oder Salze sauerstoffhaltiger Säuren erhalten werden. In welchem Grade die Reaktion in der Tat vor sich gehen wird, hängt von der Geschwindigkeit des Prozesses ab, folglich von der Wahl des Katalysators. Mutatis mutandis betrifft auch das Gemenge Kohlenoxyd und Chlor.

<sup>11)</sup> Er enthielt 41,7 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 6,4 % Wasser, welches letzteres durch Erhitzen entfernt wurde.

<sup>12)</sup> Wir erhielten es durch Erhitzen von Phosgendämpfen bis etwa 1000°.

<sup>13)</sup> Eine Wassersäule von 2 cm Höhe genügt, um das Phosphoroxychlorid fast vollständig aus den abgehenden Gasen zu absorbieren; in der zweiten Flasche werden nur Spuren von Phosphorsäure entdeckt.

geht<sup>14)</sup>. Da sich Kohlenoxyd und Chlor in Anwesenheit von Kohle miteinander vereinigen, so ist es wahrscheinlich, daß Phosgen als Zwischenprodukt bei Einwirkung von Kohlenoxyd und Chlor aus Orthocalciumphosphat betrachtet werden kann, zum mindestens bei niedrigen Temperaturen.

### Die Abhängigkeit der Reaktions- geschwindigkeit von der Temperatur.

In bestimmten Intervallen sinkt die Geschwindigkeit der Reaktion bei Erhöhung der Temperatur. E. I. Spitalski stellte fest, daß die Reaktion zwischen 350 und 420° am günstigsten verläuft. Tatsächlich tritt mit Erhöhung der Temperatur eine Verlangsamung der Reaktion ein, aber kein vollständiger Stillstand. So erhielten wir bei einer Serie von Versuchen eine Ausbeute von 34 % bei  $t = 400^\circ$  und 15 % bei  $t = 450^\circ$  im Verlaufe von einer Stunde.

Auf den ersten Blick könnte man glauben, daß die bei Erhöhung der Temperatur eintretende Spaltung des Phosgens solchen anormalen Reaktionsgang verursache. In Wirklichkeit ist diese Erklärung ungenügend. Einerseits dissoziiert das Phosgen bei diesen Temperaturen zu wenig. Gemäß den Versuchen von Horack<sup>15)</sup> ist Phosgen bei 500° zu 50 % gespalten, bei 400° zu 19,8 %. Somit erhöht sich die Dissoziation bei Steigerung der Temperatur von 400 auf 450° von 20 auf 35%. Solch eine Dissoziation genügt nicht, um die natürliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zu kompensieren.

Andererseits, wenn die Verlangsamung der Reaktion von der Spaltung des Phosgens abhängen würde, müßte die gleiche Erscheinung bei allen ähnlichen Reaktionen beobachtet werden. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall. Zur Vergleichung untersuchten wir die Wirkung von Kohlenoxychlorid auf Gips, der bei 700° gegläht worden war. Ohne Katalysator hatte das Gemenge Kohlenoxyd und Chlor keine Wirkung auf dieses Salz (bei 480°), während Phosgen sehr stark einwirkte (bei 520°). Bei jedesmaliger Anwendung von ungefähr 0,34 g einer Mischung aus zwei Drittel  $\text{CaSO}_4$  und einem Drittel nach Zelinski aktivierter Kohle erhielten wir während 50 Minuten:

Ausbeute:	$\text{CaCl}_2$	bei
	35,5 %	380°
	47,3 %	450°
	52,0 %	520°

Scheinbar ist Holzkohle ein sehr schlechter Katalysator für diese Reaktion. Tierkohle gibt bedeutend bessere Resultate:

Ausbeute:	$\text{CaCl}_2$	bei
	53,4 %	380°
	99,0 %	450°

Somit tritt eine Verlangsamung der Reaktion mit Phosgen bei Erhöhung der Temperatur nur speziell bei den Phosphaten<sup>16)</sup> ein, mindestens bei Calciumphosphat.

Man kann annehmen, daß Calciummetaphosphat, das in der ersten Stufe des Prozesses erhalten wird, bei Steigerung der Temperatur eine molekulare Umwandlung

<sup>14)</sup> Wir beobachteten, daß ein Teil von Phosgen dabei in Kohlenoxyd und Chlor gespalten wird (ein Kontrollversuch ohne Salz zeigte nur Spuren von Chlor an). Diese Erscheinung kann man so auffassen, daß der Komplex  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  mit  $\text{COCl}_2$ , der sich ohne Zweifel als Zwischenprodukt bildet, sich auf verschiedene Weise spalten kann. Man kann diese Spaltung freilich als eine rein katalytische betrachten.

<sup>15)</sup> Landolt-Börnstein-Tabellen, 5. Aufl., 1417.

<sup>16)</sup> Wir haben auch eine Serie von Versuchen mit einer Aluminiumoxyd- und Kohlenmischung durchgeführt und die-

erleidet, welche die Neigung zur Reaktion verringert. Metaphosphate bilden, wie bekannt, verschiedene metamere und polymere Formen, die sich manchmal durch ganz außergewöhnliche Eigenschaften auszeichnen. Daher glauben wir, daß unsere Annahme wohlbegründet ist.

Um unsere Hypothese zu bestätigen, stellten wir Calciummetaphosphat aus Phosphorsäure nach Maddrell<sup>17)</sup> dar. Dieses Salz löst sich äußerst langsam in heißer 25%iger Salpetersäure. Dieses Metaphosphat haben wir bei verschiedenen Temperaturen geglüht, sorgfältig im Achatmörser mit Tierkohle zerrieben und mit Phosgen bei ungefähr 400° behandelt. Es stellte sich heraus, daß die Ausbeute um so geringer ist, je höher die Glühtemperatur war. Die Ausbeute während einer Stunde bei 400° ist in der folgenden Tabelle gezeigt.

Glühtemperatur des Salzes	Ausbeute
350°	7,5%
500°	3,0%
600°	1,0%

Bei Anwendung von Orthophosphat und gleichen Bedingungen beträgt die Ausbeute 30–50 %. Diese Zahlen zeigen deutlich, daß Metaphosphat sich derart beim Erhitzen verändert, daß Phosgen bei niedrigen Temperaturen auf dieses einzuwirken aufhört. Daher kann man als sehr wahrscheinlich annehmen, daß die anormale Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur durch die Bildung inaktiver Formen von Calciummetaphosphat bedingt wird. Die Dissoziation von Phosgen kann dabei nur eine nebensächliche Rolle spielen.

#### Das Verhalten bei höheren Temperaturen.

Bei höheren Temperaturen verliert Metaphosphat seine Trägheit. Dasselbe Calciummetaphosphat, welches bei 400° nur Spuren von Phosphorverbindungen beim Destillieren liefert, ergab während 1½ stündigem Durchleiten von Phosgen bei 650–700° 62 % und bei 1000° 85 % Phosphorsäure.

Daher tritt auch bei Orthophosphat nach einem gewissen Minimum eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur ein.

So erhielten wir bei einer Serie von Versuchen an Phosphoroxychlorid:

bei 400°	34,0 %
„ 450°	15,0 %
„ 600°	32,0 %

Bei höheren Temperaturen kann die Reaktion nur in Anwesenheit eines Katalysators vor sich gehen. Ohne Kohle werden nur Spuren von Phosphorsäure erhalten. Das muß damit in Beziehung gesetzt werden, daß Phosgengas bei 600° fast ganz in seine Komponente<sup>18)</sup> gespalten ist, und das Gemenge Chlor und Kohlenoxyd an und für sich keine genügende Aktivität besitzt.

selben Resultate wie mit Gips erhalten. In 50 Minuten betrug die Ausbeute an Aluminiumchlorid bei

380°	40 %
450°	70 %
520°	81 %

Allein diese Versuche sind nicht beweisend, da auf Aluminiumoxyd das Gemenge Kohlenoxyd und Chlor auch ohne Kohle einwirkt: bei 450° beträgt die Ausbeute an Aluminiumchlorid 48 %. Phosgen wirkt noch stärker (siehe dazu: P. P. Budnikoff, Z. anorg. Ch. 37, 100 [1924]).

<sup>17)</sup> A begg, Handb. d. anorg. Ch. II, 513.

<sup>18)</sup> Nach Bodenstein u. Dunant (l. c.) auf 91 %.

#### Technische Aussichten.

Somit muß man bei technischer Anwendung dieser Reaktion zwei Temperaturgebiete in Betracht ziehen: eins bei 380°, das andere bei ungefähr 1000°.

Bei niedrigeren Temperaturen wird wahrscheinlich der langsame Verlauf der Reaktion ein Hindernis sein, obwohl die Ausbeute an Phosphoroxychlorid befriedigend ist. Riban gibt an, daß man sämtliche Phosphorsäure in Phosphoroxychlorid umsetzen kann. Wir konnten auch fast die ganze Phosphorsäure im Destillat erhalten. Wir behandelten 0,25 g  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  mit Phosgen bei 360 bis 380° bei Anwesenheit von Tierkohle. Es wurde erhalten in den ersten 1½ Stunden 64 %  $\text{POCl}_3$ , in den weiteren 1½ Stunden 20,6 %  $\text{POCl}_3$ . Darauf wurde der Niederschlag mit frischen Portionen von Kohle vermischt und der Prozeß wiederholt, und nach noch weiteren 1½ Stunden 4 %  $\text{POCl}_3$  erhalten. Zusammen 88,6 %.

Der Niederschlag wurde mit 25%iger Salpetersäure behandelt, und aus dem Filtrat wurden vermittelst der Molybdatmethode noch 7,4 %  $\text{PO}_4$  ausgeschieden.

Somit ist die Ausbeute im Verhältnis zum Calciumphosphat zufriedenstellend, aber im Verhältnis zur Phosgenmenge sehr gering. So wurde bei diesem Versuche 50 mal mehr Phosgen hindurchgeleitet, als theoretisch notwendig war. Da bei diesen Versuchen Phosgen an dem Calciumorthophosphat vorbeiströmen könnte, so wurde ein Versuch in größerem Maßstabe ausgeführt.

4,6 g Orthophosphat und 2 g Kohle wurden sorgfältig zusammen verrieben, in eine Röhre zwischen zwei Asbestpfropfen gelegt und mit Phosgen bei 350–380° behandelt. Die abziehenden Gase wurden mit Wasser und Lauge absorbiert. In den Vorlagen wurden Phosphorsäure und Chlor bestimmt. Dabei wurden 0,00244 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 0,233 Grammäquivalente Chlor erhalten.

Das entspricht einer Ausbeute an Phosphoroxychlorid: 8,3 % auf Phosgen und 12,5 % auf Calciumphosphat berechnet. Von Phosgen wurde annähernd 1,5 mal mehr angewandt als der Theorie entspricht (0,117 Mol. statt 0,088).

Bei diesem Versuche wurde die Mischung in dichter Schicht auf einer Strecke von 8 cm ausgebreitet; das Phosgen strömte, wie immer, langsam durch, und trotzdem waren die Resultate gar nicht befriedigend. Die geringe Ausbeute (12,5 %) von Calciumphosphat zeigt, daß es nicht zulässig ist, die Geschwindigkeit der Gase stark zu vermindern. Es ist allerdings die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch bei niedriger Temperatur bei geeigneter Wahl von Katalysator und Vermischungsbedingungen die Reaktion mit genügender Geschwindigkeit durchgeführt werden könnte. Die Bedingungen, bei denen das möglich sein würde, konnten wir bisher nicht feststellen. Wir glauben, daß die Reaktion bequemer bei höherer Temperatur (etwa 1000°) durchgeführt werden könnte. In dieser Hinsicht wurden aber bisher entscheidende Versuche noch nicht angestellt.

#### Die Anwendung einiger anderer Phosphate.

Wir versuchten, anstatt Calciumorthophosphat freie Phosphorsäure anzuwenden, die bei höheren Temperaturen sich im flüssigen Zustande befindet. Dabei stellte es sich heraus, daß, wenn aus der Phosphorsäure das Wasser entfernt wird, man eine so klebrige Masse erhält, daß das Gas kaum hindurchströmen kann. Daher entfernten wir das Wasser durch Hindurchleiten von Phosgen bei 250°. Wir konstatierten bei 250–400° in Anwesenheit von Kohle, daß die Reaktion zwar stattfindet, aber ebenso langsam wie mit Orthophosphat verläuft. Der Zusatz von Aluminiumchlorid nützte nichts.

Bei Einwirkung von Phosgen auf Silberorthophosphat verwandelt sich die ganze Substanz sehr leicht in  $2\text{AgCl} + \text{AgPO}_3$ ;

die Abspaltung des Phosphors geht aber langsam vor sich: bei 250° während einer Stunde wurden ungefähr 5,5 % Phosphoroxchlorid erhalten. Bei Abwesenheit von Kohle erhält man keine Spur von Phosphorsäure in der Vorlage.

Analoge Resultate gab Aluminiumphosphat.

### Zusammenfassung.

1. Die Anwendung der Näherungsgleichung von Nernst bei Reaktion zwischen Calciumphosphat und Phosgen zeigt, daß diese Reaktion praktisch nicht umkehrbar in Richtung der Bildung von Phosphoroxchlorid auf dem ganzen thermischen Gebiete der Existenz des Phosgens vor sich geht.

2. Die Reaktion ist bei der Einwirkung eines äquimolekularen Chlor- und Kohlenoxydgemenges ebenso nicht umkehrbar; bei höheren Temperaturen muß sich anstatt Phosphoroxchlorid Phosphortrichlorid bilden.

3. In Abwesenheit von Katalysatoren wirkt das Gemenge von Chlor und Kohlenoxyd auf Calciumphosphat nicht, wohl aber wirkt Phosgen ein.

4. Die anormale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Phosgen und den Phosphaten von der Temperatur kann durch Bildung inaktiver Formen von Metaphosphat erklärt werden.

5. Bei Erhöhung der Temperatur bis zu 600° und höher tritt wieder eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein.

6. Der langsame Gang der Reaktion auf dem Gebiete niedrigerer Temperaturen kann ein Hindernis für die technische Verwirklichung dieser Reaktion sein.

7. Es wurde die Wirkung von Phosgen auf  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  und  $\text{AlPO}_4$  untersucht. In keinem Falle wurde ein schneller Verlauf der Reaktion konstatiert.

[A. 177.]

## Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung mittels Dampfdruckthermometer.

Von F. A. HENGLEIN, Danzig.

(Eingeg. 16./10. 1924.)

Nachstehend wird die Frage geprüft, ob die von A. Stock<sup>1)</sup> beschriebenen Dampfdruckthermometer sich auch zur Messung von geringen Temperaturdifferenzen eignen. In den allermeisten Fällen handelt es sich um Temperaturdifferenzen etwas unterhalb der Zimmertemperatur wie bei den Molekulargewichtsbestimmungen mit Benzol und Eisessig als Lösungsmittel.

Theoretischer Teil: Für die Bestimmung des Molekulargewichts durch Gefrierpunktserniedrigung gilt die Formel:  $M = \frac{g \cdot 1000 \cdot E}{b(t_1 - t_2)}$ , worin bedeuten: g = Gramm gelöster Stoff; E = molekulare Gefrierpunktserniedrigung, bezogen auf 1 Mol pro 1000 g Lösungsmittel; b = Gramm Lösungsmittel;  $t_1$  = Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels,  $t_2$  = Gefrierpunkt der Lösung.

Im Dampfdruckthermometer entspricht der Temperatur  $t_1$  der Dampfdruck  $p_1$  und  $t_2$  der Dampfdruck  $p_2$ , wofür die Beziehung gilt<sup>2)</sup>:

$$\log p_1 - \log p_2 = \frac{\lambda}{4571} \times \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 \times T_2}, \quad T_1 = 273,2 + t_1, \quad T_2 = 273,2 + t_2$$

Die molekulare Verdampfungswärme  $\lambda$  kann für das in Betracht kommende kleine Temperaturgebiet als konstant angesehen werden; ebenso ist  $T_1 \times T_2$  praktisch konstant, so daß:  $T_1 - T_2 = k (\log p_1 - \log p_2)$ , d. h.  $t_1 - t_2$ ,

<sup>1)</sup> A. Stock: Z. Elektroch. 29, 354 (1923).

<sup>2)</sup> Abgeleitet aus der Clausius'schen Formel:

$$T \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{v_{\text{Gas}} - v_{\text{flüss.}}}$$

die Gefrierpunktserniedrigung ist direkt proportional der Differenz der Logarithmen der Drucke; daher:

$$M = \frac{g \cdot 1000 \cdot E}{b \cdot k (\log p_1 - \log p_2)}$$

In der Formel zur Berechnung des Molekulargewichtes treten somit keine Temperaturen, sondern nur die gemessenen Dampfdrucke auf.

Experimenteller Teil. (Nach Versuchen von G. Hähnel.) Für die Messung von Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur empfiehlt A. Stock das Schwefelkohlenstoffdampfdruckthermometer. Größere Empfindlichkeit besitzt jedoch ein Thermometer mit Ätherfüllung; bei +5° entsprechen einer Temperaturänderung von 1°: bei Schwefelkohlenstoff: 7 mm; bei Äthyläther: 10 mm. Nach der von A. Stock für einige Stoffe beschriebenen Methode<sup>3)</sup> ist die Einfüllung von sorgfältig<sup>4)</sup> gereinigtem Äther ganz einfach; es genügt hierzu eine Wasserstrahlpumpe. Zweckmäßig vermeidet man einen großen Verdampfungsraum im Thermometer, so daß bei Temperaturerniedrigung wenig Äther kondensiert wird. In dem einen Manometerschenkel schafft man über dem Quecksilber ein Vakuum, um unabhängig vom Barometerstand zu sein.

Wir bestimmten zunächst die Dampfdrucke des Äthers durch Ablesen mit Kathetometer bei den Temperaturen:

Temp.	p mm gem.
0°	red. auf 0° u. Schw.
5,280	186,10 ± 0,05
(schmelz. Benzol)	236,85 ± 0,05

In neuerer Zeit haben R. S. Taylor und B. Smith die Dampfdrucke von Äthyläther gemessen<sup>5)</sup>; unsere Messungen fügen sich gut in diese hinein.

Die Ablesegenauigkeit beträgt an der graduierten Röhre ohne Hilfe des Kathetometers ± 0,1 mm.

$\lambda$  berechnet sich aus unseren experimentellen Werten bei 0—5° zu 6880 cal,  $k = 50,52$ . Somit gilt bei Anwendung eines Ätherdampfdruckthermometers bei Temperaturen um 0°:

$$M = \frac{g \cdot 1000 \cdot E}{b \cdot 50,52 (\log p_1 - \log p_2)}$$

In der Zahlentafel werden einige mittels des Ätherdampfdruckthermometers ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen wiedergegeben.

Lösungsmittel	b	E	Gelöster Stoff	g	$p_1$ (red.) mm Hg	$p_2$ (red.) mm Hg	M gef.	M theor.
Benzol	16,80	5,12	Naphthalin	0,3831	236,8	226,9	125	128,1
"	16,80	5,12	"	0,1624	236,6	232,4	126	128,1
"	16,86	5,12	"	0,2434	236,6	230,1	121	128,1
"	16,86	5,12	"	0,3799	236,6	226,8	124	128,1
"	16,80	5,12	p-Toluidin	0,2178	236,8	230,1	105	107,1
"	16,86	5,12	"	0,2332	236,9	229,6	103	107,1
"	16,86	5,12	"	0,5050	236,9	222,4	111	107,1
Wasser	21,29	1,86	Harnstoff	0,5284	186,3	179,7	58,4	60,1

Die Abweichungen zwischen Mol.-Gew. gef. und dem theoretischen Wert betragen durchschnittlich 3,5 %. Bei größeren Mengen des gelösten Stoffes erhöht sich noch die Genauigkeit.

Ebenso wie für Temperaturen etwas unterhalb Zimmertemperatur lassen sich auch bei wesentlich tieferen

<sup>3)</sup> A. Stock, Henning u. Kuß, B. 54, 1124 [1921].

<sup>4)</sup> Käuf. Äther wird mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, sodann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, abdestilliert, über Na-Draht getrocknet und nochmals destilliert.

<sup>5)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 44, 2450 [1922].