

zwischen Aceton und Bisulfit verläuft bei weitem träger als bei den Aldehyden, und es konnte trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die Einwirkung dauer nicht gekürzt werden. Die Anwendung von schwefligsauren Salzen ist infolge der leichten Oxydirbarkeit ausgeschlossen. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind recht genau.

Beispiel: 2.3674 g reines Aceton wurden auf 1 L verdünnt. Je 25 ccm dieser Lösung wurden in einer Stöpselflasche mit 25 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Bisulfitlösung versetzt und nach 30-stündigem Stehen mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zurücktitriert. Gleichzeitig wurde die Bisulfitlösung für sich ebenso lange stehen gelassen und titriert.

Umgerechnet auf $\frac{1}{10}$ -n. Lösung ergab sich, dass das Aceton verbraucht hatte:

1. 20.32 ccm, 2. 20.36 ccm, 3. 20.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bisulfit.

Daraus ergibt sich:

1. 0.0590 g, 2. 0.0591 g, 3. 0.0592 g Aceton.

$$\text{Angewendet } \frac{2.3674}{40} = 0.0592.$$

193. Th. Weyl: Ueber Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phosphor.

(Eingegangen am 2. April 1906.)

Nach Schönbein's bekannter Entdeckung wird durch Einwirkung von Luft auf gelben Phosphor Ozon gebildet. Ich habe mir nun die Frage vorgelegt, ob der gleiche Körper auch durch eine Reaction zwischen Phosphor und Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Diese Frage schien berechtigt, weil ein Atom des im Superoxyd enthaltenen Sauerstoffes ozonartige Eigenschaften zeigt. Bei diesen Untersuchungen, über welche ich später zu berichten gedenke, bin ich auf einige That-sachen gestossen, denen die nachfolgende Mittheilung gilt.

Gelber Phosphor entwickelt bereits beim Erwärmen mit Wasser Phosphorwasserstoff, wie durch Bräunung eines mit Silbernitrat getränkten Papierstreifens festgestellt wurde. Zum weiteren Nachweis wurden die bei der Erwärmung entstehenden Dämpfe in Silbernitratlösung geleitet. Es trat zunächst eine Bräunung der Lösung ein. Allmählich entstand ein schwarzer Niederschlag, in welchem nach Oxydation mittels Salpetersäure und Ausfällung des Silbers Phosphorsäure durch Molybdänlösung oder Magnesiamischung nachgewiesen wurde. Wasserstoffsuperoxyd von 6 pCt. wirkt erst bei etwa 60° auf gelben Phosphor ein. Auch 30-proc. Wasserstoff-

superoxyd greift den gelben Phosphor erst beim Erwärmen auf 60° merkbar an. Die entstehenden Producte sind neben Phosphorwasserstoff, der nicht selbstentzündlich ist, phosphorige Säure und Phosphorsäure. Der bei Einwirkung von 6- oder von 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd nicht in Reaction getretene Phosphor wird in eine gelbe, zunächst honigartige, dann hornartige Masse verwandelt, die an der Luft kaum raucht, aber in der Flamme wie gewöhnlicher Phosphor verbrennt.

Viel energischer wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf amorphem und auf Schenck'schen Phosphor ein. Erst bei Anwendung von etwa 8-proc. Wasserstoffsuperoxyd ist die Einwirkung gefahrlos, bei höher procentigem Superoxyd aber äusserst stürmisch und von starker Wärmeentwicklung begleitet. Die Producte der Einwirkung sind: Phosphorwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphorsäure. Etwa 0.2 g amorphem oder Schenck'schen Phosphors lösen sich in etwa 100 ccm 6-proc. Wasserstoffsuperoxydes beim Erwärmen auf 60° unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zu einer völlig klaren, farblosen Lösung auf, in der einige weisse Flittern — anscheinend Kieselsäure — umherschwimmen. Da die bei der Reaction entweichenden Dämpfe weder mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung noch mit Bleilösung reagiren, wird Schwefelwasserstoff nicht gebildet.

Schon bei Einwirkung von kochendem Wasser auf amorphem Phosphor entsteht Phosphorwasserstoff. Wenn man 10 g amorphem Phosphor mit 150 ccm Wasser im Rundkolben auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt, kann man die Entwicklung dieses Gases stundenlang durch den Geruch und durch Silberlösung nachweisen. Bei diesem Versuche habe ich einige Male die Entstehung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff beobachtet und seitdem den Kolben stets mit Kohlensäure oder Wasserstoff gefüllt erhalten.

Da das Wasser bei Einwirkung auf amorphem Phosphor aus diesem phosphorige Säure und Phosphorsäure extrahirt und hierbei stark saure Reaction annimmt, kann die Entwicklung von Phosphorwasserstoff beim Kochen von Wasser mit Phosphor nicht auf die Alkaliwirkung des Glases zurückgeführt werden.

Viel reichlicher wird Phosphorwasserstoff durch Einwirkung von 200 ccm Natronlauge von 5 pCt. auf 20 g amorphem Phosphor (Kahlbaum) erhalten. Als das Gemisch 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Sandbade gekocht wurde, wog das in der vorgelegten Silbernitratlösung abgeschiedene Phosphorsilber 1.759 g. Aus diesem wurden nach Oxydation mittels Salpetersäure 0.126 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.035 g Phosphor, abgeschieden¹⁾. Als der Versuch abge-

¹⁾ Vergl. über die Methodik im experimentellen Theil.

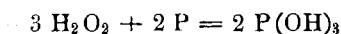
brochen wurde, war die Entwicklung von Phosphorwasserstoff noch nicht beendet.

Es lag nun der Einwand nahe, dass die Entwicklung von Phosphorwasserstoff aus amorphem und aus Schenck'schem Phosphor durch kochendes Wasser, Natronlauge oder Wasserstoffsuperoxyd auf die Anwesenheit von gelbem Phosphor in den genannten Präparaten zurückzuführen sei.

Diese Annahme hat sich als irrig erwiesen. Denn auch in dem von gelbem Phosphor befreiten amorphen und Schenck'schen Phosphor trat die Entwicklung von Phosphorwasserstoff durch Wasser, Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd in unverminderter Menge ein.

Ueber den Mechanismus der Reaction lassen sich zur Zeit wohl nur Vermuthungen aufstellen.

Vielleicht bildet sich aus Phosphor und Wasserstoffsuperoxyd nach der Formel



zunächst phosphorige Säure. Diese würde dann secundär nach der Formel



in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerfallen, während ein Theil der phosphorigen Säure bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd sich zu Phosphorsäure oxydirt.

Dass diese Annahme nicht vollkommen des experimentellen Unterbaues entbehrt, ergibt sich aus der bekannten Erfahrung, dass phosphorige Säure bei Erhitzung über ihren Schmelzpunkt nach der oben angegebenen Formel sich in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure spaltet.

In dem nachfolgenden experimentellen Theile sind die Beweise für die vorstehend aufgestellten Salze zusammengefasst.

Experimenteller Theil.

Ein Rundkolben von 200 ccm Inhalt nahm den zu zersetzenden Phosphor auf. Der Kolben war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung ging ein Hahntrichter, dessen Rohr bis auf den Boden des Kolbens reichte, während die zweite Bohrung ein dicht unter dem Stopfen endendes Glasrohr enthielt. Der Hahntrichter wurde mit dem Kohlensäure- bzw. Wasserstoff-Apparate verbunden. An das unter dem Stopfen endende Rohr schloss sich ein Glasrohr, das in eine mit 5-procentiger Silbernitratlösung beschickte Vorlage tauchte. Zwischen den Gasentwicklungsapparat und den eben beschriebenen Kolben waren zwei Waschflaschen, die eine mit Wasser, die andere mit Höllesteinlösung ge-

füllt, eingeschaltet. Nachdem die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure bezw. Wasserstoff ausgetrieben war, wurde der Hahntrichter mit Wasserstoffsuperoxyd bis zum Rande gefüllt und die Verbindung des Kolbens mit dem Gasentwickeler wieder hergestellt. Bei geöffnetem Hahntrichter floss das Superoxyd auf den im Kolben befindlichen Phosphor. War die in Reaction tretende Phosphormenge gering, so erfolgte keine Selbsterwärmung des Superoxyds. Dann wurde der Kolben während der Versuchsdauer im Wasserbade bei 60° gehalten. Trat dagegen eine Selbsterwärmung der Flüssigkeit auf, wie das bei Anwendung grösserer Phosphormengen der Fall war, so wurde der Kolben erst dann im Wasserbade bei 60° gehalten, nachdem die Selbsterwärmung abgeklungen war.

Die Verarbeitung der Vorlage und des Kolbeninhaltes geschah in folgender Weise.

A. Vorlage. Der schwarze Niederschlag von Phosphorsilber wurde auf aschefreiem Filter gesammelt, mit kaltem¹⁾ Wasser einige Male gewaschen und dann über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet und gewogen.

Der Niederschlag wurde dann vom Filter getrennt, mit wenig Wasser angerührt und in der Porzellanschale auf dem Sandbade mit Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. so lange erwärmt, bis die schwarze Masse völlig in Lösung übergegangen war. Die Lösung wurde dann mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt, bis fast zur Trockne verdampft und, falls sich noch braun gefärbte Massen ausschieden, nochmals mit Salpetersäure oxydirt. Die nochmals auf 200 ccm verdünnte Flüssigkeit wurde wiederum bis auf etwa 5 ccm eingedampft, dann mit Wasser verdünnt und mit so viel Salzsäure versetzt, bis alles Silber ausgefällt war. In der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung wurde nach dem Eindampfen die Phosphorsäure durch Magnesiamischung gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Das Filtrat vom Phosphorsilber wird mit Salzsäure zur Ausfällung des Silbers versetzt und nach Beseitigung des Niederschlages durch Filtration eingedampft. In der eingedampften Lösung wird durch Fällung mit Magnesiamischung die durch Oxydation des eingeleiteten Phosphorwasserstoffes gebildete Phosphorsäure erhalten.

B. Kolbeninhalt. Dieser wurde auf 200 ccm gebracht und zur Bestimmung der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure benutzt. Die Bestimmung der phosphorigen Säure geschah durch Fällen mittels Quecksilberchlorids bei 60° nach Fresenius und Luck²⁾ in einem gemessenen Theil des Kolbeninhaltes. Die Phosphorsäure wurde in der Weise ermittelt, dass ein gemessener Theil des Kolbeninhaltes bis auf wenige Cubikcentimeter eingedampft und dann mit Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. oxydirt wurde. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und abgedampft und zwar unter mehrfacher Wiederholung von Verdünnung und Verdampfung. Die zuletzt erhal-

¹⁾ In warmem Wasser ist er etwas löslich.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, 64.

tene Flüssigkeit enthielt sowohl die ursprünglich als solche vorhandene Phosphorsäure, wie diejenige Phosphorsäure, welche durch Oxydation aus der vorhandenen phosphorigen Säure entstanden war. Durch Subtraction der als Phosphorsäure berechneten phosphorigen Säure von der durch die Analyse ermittelten »Gesamt-Phosphorsäure« wurde die präformirte Phosphorsäure erhalten. Zur Bestimmung der »Gesamt-Phosphorsäure« diente die Molybdäufällung, an welche sich die Magnesiamethode anschloss. Dieser Umweg erwies sich als nothwendig, weil Ammoniak in der Phosphorsäurelösung einen Niederschlag hervorbrachte.

A. Versuche mit käuflichem amorphem und Schenck'schem Phosphor¹⁾.

Versuch 60. 10 g Schenck'scher Phosphor + 200 ccm H_2O_2 von 6 pCt. im Wasserstoffstrom gekocht. Versuchsdauer $2\frac{1}{4}$ Stdn.

a) 3.355 g Phosphorsilber, getrocknet über Schwefelsäure, ergaben 0.221 g $Mg_2P_2O_7$.

b) Im Filtrat von a) 0.0445 g $Mg_2P_2O_7$.

Phosphor aus PH_3 . a) 0.0618 g }
b) 0.0126 g } 0.0744 g = 0.07 g PH_3 .

Versuch 61. 10 g Schenck'scher Phosphor + 150 ccm Wasser im Wasserstoffstrom, ohne Erwärmung. Dauer 2 Stdn.

a) 0.1261 g Phosphorsilber, getrocknet über Schwefelsäure, ergaben 0.0175 g $Mg_2P_2O_7$.

b) Im Filtrate von a) 0.013 g $Mg_2P_2O_7$.

Phosphorsäure aus PH_3 a) 0.005 g }
b) 0.0036 g } 0.0086 g = 0.008 g PH_3 .

Versuch 57. 20 g amorpher Phosphor + 200 ccm Natronlauge von 5 pCt. am Rückflusskühler 3 Stunden auf dem Sandbade gekocht.

Gefunden: 1.759 g Phosphorsilber, getrocknet über Schwefelsäure = 0.126 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.035 g P = 0.0386 g PH_3 .

Versuch 62 und 64. 10 g Schenck'scher Phosphor wurden mit Wasser so lange extrahirt, bis dieses neutral reagirte. Verbraucht 250 ccm Wasser. Der abgepresste und auf Thon getrocknete Phosphor wird dann mit 150 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 6 pCt. im Kohlensäurestrom zunächst eine Stunde in der Kälte, dann eine Stunde bei 60° behandelt. Es wurden erhalten:

a) 1.052 g Phosphorsilber, getrocknet über Schwefelsäure = 0.0665 g $Mg_2P_2O_7$.

b) Im Filtrate von a) 0.0479 g $Mg_2P_2O_7$.

Phosphor aus a) 0.0187 g }
b) 0.0134 g } 0.0321 g P = 0.029 g PH_3 .

c) Phosphorige Säure = 2.196 g $HgCl$ = 0.383 g H_3PO_3 = 0.457 g H_3PO_4 .

d) Gesamt-Phosphorsäure = 0.5780 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.512 g H_3PO_4 .

¹⁾ Beide Präparate waren von Kahlbaum bezogen.

Die Differenz $d - c$ giebt, wenn c als Phosphorsäure berechnet wird, die im Versuche wirklich gebildete Phosphorsäure. Diese Differenz: $0.512 - 0.457 \text{ g} = 0.055 \text{ g H}_3\text{PO}_4$.

B. Versuche mit reinem, d. h. von gelbem Phosphor befreitem Phosphor.

Wie bereits bekannt, enthält der käufliche amorphe Phosphor neben phosphoriger Säure auch Phosphorsäure und gelben Phosphor¹⁾.

Ich fand in 3 g käuflichem Schenck'schem Phosphor, die mit 750 ccm Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction extrahirt worden waren, nach den oben beschriebenen Methoden 1.80 pCt. Phosphorsäure und 0.42 pCt. phosphorige Säure. Zur Bestimmung des gelben Phosphors wurden die mit Wasser extrahirten 10 g Schenck'schen Phosphors mit 150 ccm Alkohol von 95 pCt. am Rückflussskühler ausgekocht. Hierbei entwich Phosphorwasserstoff. Dann folgte unter den gleichen Umständen eine Extraction mittels 150 ccm absoluten Alkohols. Wieder entwich Phosphorwasserstoff, wie durch vorgelegtes Silbernitrat erkannt wurde. Der von Alkohol durch Absaugen und Thon befreite Phosphor wurde jetzt im Soxhlet mittels Schwefelkohlenstoff 10 Stunden extrahirt. Der alkoholisch ätherische Auszug verdampfte bei Zimmertemperatur ebenso wie das Schwefelkohlenstoff-Extract. Schliesslich wurden beide Extracte mit einander vereinigt. Der Rückstand leuchtete im Dunkeln deutlich. Er wurde mit Salpetersäure von 1.5 im bedeckten Becherglase unter Erwärmen vorsichtig oxydirt. Hierbei blieben einige braune Theilchen übrig, von denen die mit Wasser auf 200 ccm verdünnte Lösung durch Filtration befreit wurde. Die wässrige Lösung wurde abgedampft, auf 25 ccm aufgefüllt und zunächst mit Molybdänlösung, dann nach bekannter Vorschrift mit Magnesiamischung gefällt. Es wurden erhalten: $0.085 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, welche 0.024 g gelbem Phosphor, also 0.24 pCt. entsprechen.

Die so erhaltenen 10 g Schenck'schen Phosphors wurden zunächst mit 200 ccm Wasser, dann unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure im Dunkeln destillirt. Das nach Mitscherlich's Vorschrift abgekühlte Destillat leuchtete bei beiden Destillationen nicht. Der Phosphor war also frei von gelbem Phosphor²⁾.

Nach einem zweiten, wie es scheint, bisher nicht beschriebenen Verfahren gelingt es aber, den Schenck'schen Phosphor wie auch den braunen amorphen Phosphor viel leichter von gelbem Phosphor zu befreien.

¹⁾ Fresenius und Luck, Zeitschr. für analyt. Chem. 11, 63 ff.

²⁾ 10 g des gleichen, nicht gereinigten Phosphors leuchteten, im Dunkeln in gleicher Weise destillirt, auf das deutlichste.

Es besteht darin, dass man etwa 10 g des zu reinigenden Phosphors mit 200 ccm 10-procentiger Sodalösung am Rückflusskühler im Oelbade etwa 2 Stunden kocht. Das im Oelbade steckende Thermometer zeigte 130°. Ein derartig mit Soda gereinigter Phosphor zeigte bei der Destillation mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure im Dunkeln kein Leuchten. Die Destillation wurde eine halbe Stunde fortgeführt, während welcher ungefähr 100 ccm Flüssigkeit überdestillirten. Selbstverständlich war das Leuchten vor der Reinigung aufgetreten und zwar schon bei der Destillation mit Wasser ohne Zusatz verdünnter Schwefelsäure. Damit die Reinigung gelingt, ist es nöthig, den Phosphor unter Wasser fein zu zerreiben und alle Knollen zu zerstören, welche den gelben Phosphor zu enthalten scheinen.

Der mit Soda oder Schwefelkohlenstoff gereinigte amorphe und Schenck'sche Phosphor zeigte beim Kochen mit Wasser, Natronlauge, Sodalösung oder Wasserstoffsuperoxyd eine sehr starke Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

Versuch 69. 0.5 g reiner, Schenck'scher Phosphor wurden mit 200 ccm 6-procentigem Wasserstoffsuperoxyd im Kohlensäurestrom bei 60° behandelt. Es wurden gefunden:

a) als Phosphorwasserstoff, und zwar aus dem ausgeschiedenen Phosphorsilber + der im Silbernitrat gelösten Phosphorsäure¹⁾: $0.0255 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0073 \text{ g P} = 0.008 \text{ g PH}_3$;

b) als phosphorige Säure: $0.622 \text{ g HgCl} = 0.108 \text{ g phosphorige Säure} = 0.040 \text{ g P} = 0.129 \text{ g H}_3\text{PO}_4$;

c) als Gesamt-Phosphorsäure: $1.601 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 1.413 \text{ g H}_3\text{PO}_4 = 0.0447 \text{ g P}$.

Die Differenz c — b entspricht der präformirten Phosphorsäure: $1.413 - 0.129 = 1.284 \text{ g H}_3\text{PO}_4$.

Wiedergefundener Phosphor:

a) im Phosphorwasserstoff	0.0073 g	1.5 pCt.
b) in der phosphorigen Säure	0.040 »	8.0 »
c) in der präformirten Phosphorsäure (Differenz c — b)	0.4075 »	81.5 »
Summe	0.4548 g	91.0 pCt.
Asche und Verlust	0.0452 »	9.0 »
	0.5 g	100.0 pCt.

Versuch 70. 0.7 g reiner, Schenck'scher Phosphor wurden mit 200 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 6 pCt. im Kohlensäurestrom bei 60° behandelt. Es wurden gefunden:

a) als Phosphorwasserstoff, und zwar aus dem ausgeschiedenen Phosphorsilber + der im Silbernitrat gelösten Phosphorsäure: $0.0275 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0078 \text{ g P} = 0.0085 \text{ g PH}_3$ ¹⁾;

¹⁾ Im Silbernitrat fand sich sehr wenig H_3PO_4 gelöst.

b) als phosphorige Säure: $1.167 \text{ g HgCl} = 0.224 \text{ g phosphorige Säure} = 0.084 \text{ g P} = 0.266 \text{ g H}_3\text{PO}_4$;

c) als Gesamt-Phosphorsäure: $2.216 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 1.957 \text{ g H}_3\text{PO}_4 = 0.619 \text{ g P}$.

Die Differenz $c - b$ entspricht der präformirten Phosphorsäure: $1.957 - 0.244 = 1.733 \text{ g Phosphorsäure}$.

Wiedergefundener Phosphor:



a) im Phosphorwasserstoff	0.0078 g	1.1 pCt.
b) in der phosphorigen Säure	0.084 »	10.5 »
c) in der präformirten Phosphorsäure (Differenz $c - b$)	0.535 »	76.4 »
	Summe 0.6268 g	88.0 pCt.
Asche und Verlust	0.0732 »	12.0 »
	0.7 g	100.0 pCt.

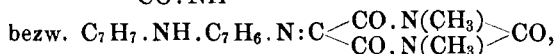
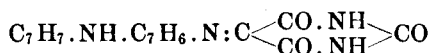
Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Charlottenburg.

194. O. Kühling und O. Kaselitz: Ueber Condensationsproducte N-substituirtter *o*-Diamine mit Alloxan und dessen Derivaten.

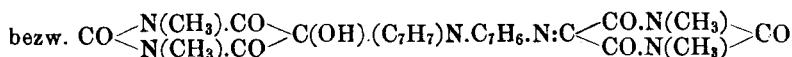
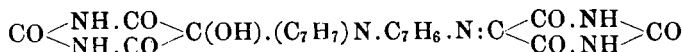
(Eingegangen am 24. März 1906)

Der Eine von uns hat vor längerer Zeit¹⁾ *o*-Amino-*m*-tolyl-*p*-Tolyl-

NH_2
Amin,  . NH .  . CH₃, mit Alloxan und Dimethylalloxan condensirt. Die Reactionsproducte bildeten sich aus je einer Molekel der Componenten, wenn die Letzteren ohne Zusätze in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirkten; dagegen vereinigten sich zwei Molekeln der Ureide mit einer Molekel der Base, wenn in alkoholisch-salzsaurer Lösung gekocht wurde. Den aus gleichen Molekeln entstandenen Verbindungen wurden die Formeln:



den aus salzsaurer Lösung erhaltenen die Formeln:



¹⁾ Diese Berichte 26, 540 [1893].