

Abszissen aufgetragen. Der Skalenteil 5 entspricht ungefähr dem äußersten Rot, während das Violett sich etwa bis zum Skalenteil 24 erstreckt. Wie man sieht, verlaufen die Kurven des Phenol- und Hydrochinonphthaleins ziemlich nahe bei einander; die Kurve des Fluoresceins hat eine andere Lage, ihr Verlauf zeigt aber einen durchaus analogen Charakter.

Die großen Unterschiede im Verhalten des Fluoresceins gegenüber dem der beiden anderen Phthaleine, welche uns bisher davon zurückhielten, den Salzen der letzteren dieselbe chinoid Konstitution zuzuschreiben, wie denen des Fluoresceins, sind daher nicht prinzipieller, sondern gradueller Natur. Allerdings ist dieser Gradunterschied ein sehr bedeutender. Er wurde bisher vielfach entweder übersehen, oder wohl als solcher bezeichnet, aber nach unserer Meinung auf nicht genügender experimenteller Grundlage. Diese glauben wir durch unsere Feststellungen, in Übereinstimmung mit den jüngsten Forschungsergebnissen Ad. Baeyers¹⁾, nun gegeben zu haben.

Waldmühle bei Braunlage im Harz, August 1907.

513. P. Jannasch und W. Jilke: Über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Salzen in einem mit Tetrachlorkohlenstoff beladenen Chlorstrom.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 10. August 1907.)

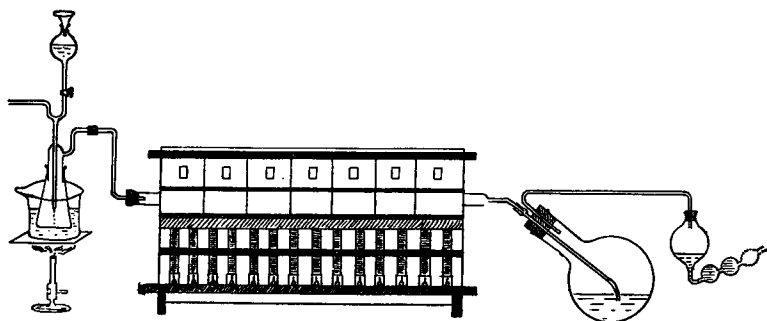
Im vorigen Jahre berichtete der eine von uns zusammen mit Dr. E. Heimann²⁾ über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus Phosphaten in einem Chlorstrom, nach deren inniger Mischung mit Kohlenstoff durch Erhitzung mit Zuckerlösung und konzentrierter Schwefelsäure in der sogen. Glasschliffente³⁾. Die in dieser Richtung neuerdings mit W. Jilke fortgesetzten Versuche erzielten die ersten Vereinfachungen der neuen Methode dadurch, daß wir die Verkohlung in einem großen Kaliglasschiffchen vornahmen und darin die Destillation der Phosphorsäure im Kaliglasrohr und auf dem Verbrennungsofen durch Chlor vornahmen. Schließlich wurde eine große Anzahl von Versuchen unternommen, die Verflüchtigung der Phosphorsäure ohne die gleichzeitige Mitwirkung von Kohlenstoff in einfacher und glatter Weise zu bewerkstelligen. Es gelang uns das erst auf Grund zahlreicher Beob-

¹⁾ Ann. d. Chem. **354**, 152.

²⁾ Diese Berichte **39**, 2625 [1906].

³⁾ P. Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl.

achtungen und Zeit kostender, mühevoller Experimente, worüber später Hr. Jilke Näheres mitteilen wird. Zur Ausführung unserer neuen Methode benutzen wir den in untenstehender Figur skizzierten Apparat: Der zur Chlorentwicklung dienende, abbildlich nicht wiedergegebene Teil des Apparates besteht aus einem 2 oder 3 l fassenden Rundkolben, einer davon linksseitig angebrachten, dreifach tubulierten Flasche, deren Füllung mit Natronlauge zur Absorption des Chlors bestimmt ist, wenn man den Versuch zu unterbrechen wünscht, und einem vor dem Tröpfelkölbchen stehenden Waschzylinder mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Chlor wird entwickelt aus 200 g Kaliumpermanganat und konzentrierter roher Salzsäure, die man tropfenweise auf das trockne Salz fließen läßt. Mit dieser Menge Kaliumpermanganat kann man eine über 6 Stunden dauernde reguläre Chlorentwicklung erzielen. Während der ersten 3 Stunden geht die Reaktion in der Kälte vor sich, die 3 folgenden Stunden erwärmt man den Kolben gelinde mit Hilfe eines Mikrobrenners.



Das auf die Schwefelsäure-Waschflasche folgende Erlenmeyer-Kölbchen dient zur Verdampfung des Tetrachlorkohlenstoffs. Es wird im Wasserbade (Becherglas) auf einem über einem Fletcher-Brenner liegenden Asbestteller 85—95° hoch erwärmt. Den Tetrachlorkohlenstoff, welcher sich in einem tropftrichterförmigen Aufsätze befindet, lasse man ganz langsam in das Kölbchen tropfen, so daß der Verbrauch während einer 4-stündigen Destillation etwa 200 g beträgt. Man achte bei der Konstruktion des Tropftrichter-Aufsatzes darauf, daß die Flüssigkeitssäule des Tetrachlorkohlenstoffs einen genügenden Druck über den der Vorlageflüssigkeit hat.

Der benutzte Verbrennungsofen hat eine Länge von $\frac{1}{2}$ m, der nicht verjüngte Teil des Verbrennungsrohres 60 cm. Das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Platinschiffchen war ca. 5 cm lang. Es befindet sich während der Destillation ungefähr in der Mitte des Ofens. Diesen erhitzte man für den Versuch so hoch, als es die Kali-

glasröhre, ohne sich aufzublähen, gestattet. Indessen geht die Reaktion auch schon bei niedrigerer, dunkler Rotglut quantitativ von statten, beansprucht aber alsdann eine etwas längere Zeitdauer.

Der verjüngte und stumpfwinklig umgebogene Teil des Verbrennungsrohres steht durch einen Schliff mit dem in die erste Vorlagenflüssigkeit (200 ccm Wasser und 50 ccm verdünnte Salpetersäure) mündenden Glasröhre in Verbindung. Die zweite Vorlage besteht aus einer in der Zeichnung gekürzten 10-Kugeltreppe, die, mit 50 ccm Wasser gefüllt, eine solche Neigung zur Horizontale besitzt, daß die Verjüngung hinter der 8. Kugel beim Durchstreichen des Gasstromes noch durch Wasser gesperrt wird.

Die Dauer der Destillation für die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus Ammonium- und Magnesiumphosphat betrug $4\frac{1}{2}$ Stunden. Bei Anwendung von Ammoniumphosphat treibt man das sich anfänglich bildende Sublimat von Ammoniumchlorid mit der Fächelflamme gleich nach seiner Entstehung bis hinter den Schliff. Nach Beendigung der Destillation erhitzt man die ausmündenden Teile des Verbrennungsrohres und den Schliff mit der Fächelflamme, nachdem man mit dem Zutropfenlassen von Tetrachlorkohlenstoff aufgehört hat, einige Zeit nur im Chlor- bzw. in einem Kohlensäurestrom, ohne dabei auf eine Weitertreibung der geringen in der Röhre angesammelten Chlorplatinmengen bedacht zu sein.

Die Vorlagenflüssigkeiten werden nunmehr quantitativ in einer Porzellanschale gesammelt, zunächst bis zur Verflüchtigung des Tetrachlorkohlenstoffs gelinde erhitzt und am Ende eingedampft, bis die sirupartige Lösung keine Volumabnahme mehr zeigt. Diesen Rückstand verdünnt man schließlich, filtriert und bestimmt die vorhandene Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Analysen.

I. Verflüchtigung der Phosphorsäure im Ammoniumphosphat.

0.3351 g Ammoniumphosphat lieferten im Destillate 0.3016 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 57.38 % P_2O_5 (Theorie = 57.57 %). Im Platinschiffchen, das wir mit Salpetersäure ausgekocht hatten, war nicht eine Spur von Phosphorsäure zurückgeblieben.

Von dem besonders analysierten Ammoniumphosphat gaben 0.3277 g = 0.2959 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 57.57 % P_2O_5 .

II. Verflüchtigung der Phosphorsäure im Magnesiumphosphat.

1. Analyse. — 0.3306 g Magnesiumphosphat gaben 0.2068 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 39.88 % (Theorie = 39.37 %). Die bei diesem ersten Versuche noch im

Schiffchen verbliebene Phosphorsäure lieferte $0.0008 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0005 \text{ g} = 0.16 \text{ ‰}$.

2. Analyse. — 0.3140 g Magnesiumphosphat lieferten $0.1940 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 39.39 \text{ ‰}$ (Theorie = 39.37 ‰). Der Rückstand im Platinschiffchen, in kochender Salpetersäure gelöst, zeigte mit Molybdänlösung keine Spur von Phosphorsäure mehr.

Die Sonderanalyse des zur Abdestillation der Phosphorsäure angewandten Salzes gab für $0.3164 \text{ g} = 0.1954 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 39.37 \text{ ‰}$.

Wir bemerken am Schluß noch, daß freie Phosphorsäure bzw. die Ammoniumphosphate keineswegs die Glühbeständigkeit zeigen, welche man ihnen gemäß den Literaturangaben zuzuschreiben gewöhnt ist. Ammoniumphosphat verdampft in der Höhlung des Platintiegeldeckels über der vollen Bunsen-Flamme mit Leichtigkeit. Wir haben in unserem Apparat Ammoniumphosphat nur im Kohlensäurestrom quantitativ verflüchtigt. Diese überdestillierte Phosphorsäure ist aber nicht quantitativ bestimmbar, weil sie das Glasrohr zersetzt und sich förmlich in dasselbe hineinfrißt. Bei unserer neuen Methode dagegen erfolgt eine tadellose, glatte Überdestillation der Phosphorsäure in die Vorlagen ohne jedwede Abscheidung von Kohlenstoff in dem Verbrennungsrohr.

Unsere Versuche werden zunächst mit Calciumphosphat und den Alkaliphosphaten fortgesetzt. Auch haben wir uns Schiffchen aus Quarz, von Heraeus in Hanau, und solche aus Gaskohle zu weiteren Versuchen verfertigen lassen.

Desgleichen beschäftigen wir uns mit der Herstellung der Phosphorsäureester behufs deren quantitativer Verflüchtigung.

Heidelberg, im August 1907.

514. Th. Weyl: Reduktionen mit amorphem Phosphor. III. Einwirkung von amorphem Phosphor und Salzsäure von 1.19 spez. Gewicht auf Nitrobenzol¹⁾.

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Die dieser Mitteilung zugrunde liegenden Versuche habe ich S. 3609 ff. zusammengestellt. Unter gewöhnlichem Druck ist die Einwirkung von Phosphor und Salzsäure auf Nitrobenzol bei 100° , ja selbst bei 140° eine sehr geringe, da Basen nur spärlich gebildet werden (Vers. I). Auch bei einer Atmosphäre Überdruck (Vers. II) entstanden nur kleine

¹⁾ Siehe diese Berichte **39**, 4340 [1906]; **40**, 970 [1907]. Über die Entwicklung von Phosphorwasserstoff aus amorphem Phosphor bei Gegenwart von Säure vergl. diese Berichte **39**, 4340 [1906].