

Schiffchen verbliebene Phosphorsäure lieferte 0.0008 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0005 g = 0.16 %.

2. Analyse. — 0.3140 g Magnesiumphosphat lieferten 0.1940 g $Mg_2P_2O_7$ = 39.39 % (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 g = 0.1954 g $Mg_2P_2O_7$ = 39.37 %.

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 Kohlensäurestrome quantitativ verflüchtigt. Diese überdestillierte Phosphorsäure ist aber nicht quantitativ bestimmbar, weil sie das Glasrohr zerstört und sich förmlich in dasselbe hineinfrisht. Bei unserer neuen Methode dagegen erfolgt eine tadellose, glatte Überdestillation der Phosphorsäure in die Vorlagen ohne jedwede Abscheidung von Koblenstoff 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].

Mengen von Basen. Dagegen waren im Autoklaven, bzw. im geschlossenen Rohre bei 140—160° reichliche Mengen von Basen gebildet worden. Unter diesen Basen ließ sich neben Anilin auch das feste *p*-Chlor-anilin in guter Ausbeute nachweisen. In Versuch V entstand es zu 47, in Versuch X zu 75 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols. Es war also Chlor in den Kern eingetreten.

Zur Erklärung dieser auffallenden Reaktion habe ich zunächst Anilin mit Phosphor und Salzsäure von 1.19 spez. Gewicht im offenen Gefäß auf 100°, dann im Bombenrohr auf 140°, 170° und zuletzt auf 190—220° je zehn Stunden erhitzt, aber niemals das *p*-Chloranilin erhalten¹⁾. Dann führte ich den gleichen Versuch mit dem *p*-Chlor-nitrobenzol aus. Der Erfolg blieb ein negativer. Dagegen entsteht *p*-Chlor-anilin durch Einwirkung von Salzsäure auf Phenylhydroxylamin und auf Nitrosobenzol, wie Hr. Bamberger angibt²⁾. Da die beiden genannten Stoffe bei Einwirkung von Phosphor und Salzsäure auf Nitrobenzol sich sehr wohl als Zwischenprodukte der Reaktion bilden können, wird die Entstehung des *p*-Chloranilins ohne Zwang auf diese Zwischenprodukte bezogen werden können.

Experimentelles.

Versuche über die Einwirkung von rotem Phosphor und Salzsäure von 1.19 spez. Gewicht auf Nitrobenzol³⁾.

Versuch I: 50 Nitrobenzol, 25 Phosphor, 25 HCl. Offener Kolben im Ölbad von 135—140°, 22 Stunden. Resultat: 3.5 g Anilin und 41 g unverändertes Nitrobenzol. Versuch II: 10 Nitrobenzol, 10 Phosphor, 25 HCl, 10 Stunden in verschlossener Selterwasserflasche bei 100° im Wasserbad. Nur Spuren Anilin gebildet. Versuch III: 25 Nitrobenzol, 50 Phosphor, 25 HCl, 12 Stunden im Autoklaven bei 130°. Resultat: 8 g Basen, 15 g unverändertes Nitrobenzol 80 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols in Anilin verwand-

¹⁾ Es wurden erhitzt a) im Ölbad bei 140° unter Rückfluß 5 Stunden: 10 g salzaures Anilin, 10 g Phosphor, 50 g HCl von 1.19 spez. Gewicht. — b) im Bombenrohr: je 10 g salzaures Anilin, 5 g Phosphor, 10 g HCl von 1.19 spez. Gewicht auf 140°, 170°, 190—200° je 10 Stunden lang. Beim Öffnen der Röhren geringer Druck, aber reichlich PH₃. In dem auf 220° erhitzten Rohr war der PH₃ selbstentzündlich.

²⁾ Bamberger, diese Berichte **32**, 217 [1899]. — Viertelj. d. Naturforsch. Ges. zu Zürich, 41. Bd., 2. Teil, S. 176, 182. — Büsdorf, Über Nitrosobenzol. Inaug.-Dissert. Basel 1897. S. 69 ff.

³⁾ Es kam nur der dunkelrote, nicht der hellrote Phosphor zur Anwendung.

delt. Versuch IV wie Nr. III. Ausbeute: 8.3 g Basen, 14 g unverändertes Nitrobenzol. 75 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols in Basen verwandelt. Versuch V: 50 Nitrobenzol, 80 Phosphor, 50 HCl, 100 Wasser. Resultat: 24 g Basen, darunter 14.2 g *p*-Chloranilin = 47 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols. Ferner 20 g unverändertes Nitrobenzol. Versuch VI: 40 Nitrobenzol, 10 Phosphor, 20 HCl, 20 Wasser auf 2 Einschmelzröhre verteilt. 8 Stunden bei 150°. Resultat: 5 g Basen, darunter 0.8 g *p*-Chloranilin. Versuch VII wie Nr. VI, aber 15 Stunden Bombenrohr bei 160—180°. Resultat: 14.2 g Basen, darunter 2 g *p*-Chloranilin. Versuch VIII wie Nr. VI und VII, aber 16 Stunden Bombenrohr bei 200°. Resultat: 13.4 g Basen. Versuch IX: 80 Nitrobenzol, 20 Phosphor, 40 HCl auf 4 Röhren verteilt. 15 Stunden im Bombenrohr bei 160—170°. Resultat: 12 g Basen, darunter 5 g *p*-Chloranilin. Ferner 67 g unverändertes Nitrobenzol. 92 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols sind in Basen, davon 38 % in *p*-Chloranilin verwandelt. Versuch X: 40 Nitrobenzol, 20 Phosphor, 40 HCl auf 4 Röhren verteilt, 20 Stunden im Bombenrohr bei 150°. Resultat: 12 g Basen, nur *p*-Chloranilin, ferner 24 g unverändertes Nitrobenzol. 75 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols sind in *p*-Chloranilin verwandelt¹⁾.

Isolierung der Basen. Das saure Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und hierdurch unverändertes Nitrobenzol abgeschieden, welches gewogen wurde. Das nach dem Alkalisieren mittels Wasserdampf erhaltene Destillat enthielt die Basen. Sie wurden in Äther aufgenommen, getrocknet und gewogen. In den Versuchen V und X schied sich eine feste Base zum großen Teil bereits im Kühler aus, der Rest wurde durch starke Abkühlung des vom Äther befreiten Basengemisches gewonnen. Bisweilen blieb aber die feste Base im Basengemisch gelöst. Ihre Abscheidung gelang jedoch stets bei der Fraktionierung des Basengemisches im Vakuum (S. 3612).

Die rohe, feste Base wurde mit Ligroin abgespült, in heißem, 50-prozentigem Alkohol gelöst und daraus bei starker Abkühlung in rhombischen Prismen gewonnen. Bisweilen tritt die Krystallisation zügernd ein, sie lässt sich dann aber leicht durch Impfung hervorrufen. Schmp. 68—69°. Die destillierte Base²⁾ schmilzt bei 71°. Sdp.

¹⁾ Die Anwendung des Autoklaven führte in zwei Fällen zu unliebsamen Störungen, da trotz vorsichtiger Heizung Phosphor aus dem Sicherheitsventil herausgeschleudert wurde und in Brand geriet. Die Reaktion war also zu stürmisch verlaufen. Vielleicht lassen sich derartige Zwischenfälle bei Anwendung von Apparaten vermeiden, die mit Rührvorrichtung versehen sind. Mir standen solche Einrichtungen leider nicht zur Verfügung.

²⁾ Nach Mills (Ann. d. Chem. **176**, 355 [1875]) liegt der Schmelzpunkt der aus Acetanilid durch Chlorierung dargestellten und durch Fraktionierung gereinigten Substanz bei 69.69%. Beilstein und Kurbatow (Ann. d. Chem. **176**, 29 [1875]) finden den Schmelzpunkt bei 69—70°, nach dem Sublimieren bei 70—71°.

223.5° bei 766 mm, 105° bei 18 mm¹⁾. Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat zeigte die gleichen Schmelz- und Siedepunkte. Die in Aceton gelöste Base gab mit Chlorkalklösung eine schmutzige Braunfärbung, keine Violettfärbung²⁾. Aus Äther krystallisiert das *p*-Chloranilin in sechsseitigen Tafeln. Für die Analyse wurde die Base im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2178 g Sbst.: 0.4528 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.1685 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 763 mm). — 0.2045 g Sbst.: 0.2273 g AgCl (Carius).

C₆H₆ClN. Ber. C 56.47, H 4.7, N 10.9, Cl 27.8.

Gef. » 56.70, » 5.0, » 10.9, » 27.5.

p-Chlor-acetanilid. 1.5 g *p*-Chloranilin wurden mit 6 g Essigsäure-anhydrid und einigen Körnchen geschmolzenen, essigsauren Kaliums am Rückflußkühler 4 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird das unverbrauchte Anhydrid vom krystallinischen Rückstand abgegossen und dieser auf Ton gestrichen. Die weiße Masse wird in heißer, 25-prozentiger Essigsäure gelöst und scheidet sich aus dieser beim Erkalten in langen, weißen Nadeln ab. Diese werden in wenig 95-prozentigem Alkohol kalt gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in langen, weißen Nadeln gewonnen. Sie sind leicht in kaltem Chloroform löslich. Schmp.³⁾ 179—180°. Die Krystalle sublimieren zwischen 115° und 120° und werden für die Analyse bei 100° getrocknet.

¹⁾ Siedepunkt nach Beilstein und Kurbatow (Ann. d. Chem. **176**, 29 [1875]) bei 230—231°.

²⁾ Über das Verhalten des Anilins und der 3 Chloraniline zu Chlorkalk, und zwar a) der Lösung der Basen in Wasser, b) der Lösung in Aceton, berichtet nachfolgende Tabelle:

	Base in Wasser	Base in Aceton
<i>o</i> -Chloranilin	nichts	schwach gelblich, Reaktion
<i>m</i> -»	nichts	tritt langsam ein
<i>p</i> -»	rotbraun	gelb bis gelbbraun
<i>p</i> -» aus Nitrobenzol + Phosphor + HCl	rotbraun	rotbraun
Anilin	purpurviolett	gelb

Das *p*-Chloranilin wird in heißem Wasser gelöst und dann unter starkem Schütteln schnell abgekühlt. Man erhält so eine zur Vornahme der Reaktion geeignete Emulsion.

³⁾ Der Schmelzpunkt des *p*-Chlor-acetanilids erhöht sich durch weiteres Umkrystallisieren aus heißer, 25-prozentiger Essigsäure auf 182°. Vergl. S. 3612 unter Fraktion III. Nach Beilstein und Kurbatow (Ann. d. Chem. **182**, 98 [1876]) liegt der Schmelzpunkt bei 172.5°.

0.1655 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 762 mm).



Ber. N 8.2. Gef. N 8.4.

Bei gemeinsamer Fraktionierung der flüssigen Basen von Versuch IV, V, VIII und IX wurden folgende Resultate erhalten. Summe der Basen 28.9 g. Fraktion I bei 83—85° und 15 mm 13.7 g. Fraktion II bei 85—90° und 15 mm 2.9 g. Fraktion III bei 91—100° und 15 mm 5.1 g. Fraktion IV bei 105—110° und 15 mm 5.0 g., wird fest beim Erkalten. Summe = 26.7 + Kolbeninhalt (fest) 2.0 = 28.7 g.

Fraktion I bestand aus Anilin (Sdp. 181—182°, Überführung in Acetanilid vom Schmp. 112°, mit Chlorkalk blauviolett).

Fraktion II. Das chlorhaltige Acetylprodukt zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 25-prozentiger Essigsäure den konstanten Schmp. 177°. Für eine Analyse reichte der Vorrat leider nicht aus.

Fraktion III schied bei längerem Verweilen im Eiskochsalzgemisch eine feste Base aus, die durch Absaugen auf Ton von etwas beigemengtem Öl befreit und dann acetyliert wurde. Das erhaltene Rohprodukt wurde dreimal aus heißer, 50-prozentiger Essigsäure umkristallisiert. Die weißen Nadeln lösten sich leicht in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Sie zeigten den konstanten Schmp. 182° und bestanden aus *p*-Chlor-acetanilid¹⁾. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1638 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.1750 g Sbst.: 13 ccm N (22°, 765 mm).



Ber. C 56.6, H 4.6, N 8.2.

Gef. » 57.1, » 4.8, » 8.4.

Fraktion IV und der beim Erkalten fest gewordene Inhalt des Fraktionierkolbens bestanden gleichfalls aus *p*-Chloranilin. Dieses wurde durch Vergleich mit dem *p*-Chloranilin festgestellt, dessen Eigenschaften S. 3611 mitgeteilt sind.

515. Kurt Arndt: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Hr. Richard Lorenz erhebt gegen meine Annahme, daß die geschmolzenen einwertigen Salze vollständig in Ionen zerfallen seien, einige Einwände. Ich will im folgenden diese Einwände widerlegen.

Zuerst behauptet Lorenz, man könne aus der Beobachtung, daß der Dissoziationsgrad des Metaphosphats unabhängig von der Verdünnung ist, mit demselben Rechte folgern: der Elektrolyt ist zu 50 % oder zu 0.1 % dissoziiert. Nun ist aber der Zerfall von NaPO₃

¹⁾ Vergl. die Anmerkung 3 auf S. 3611.