

## 91. Heinrich Biltz und Anna Groß: Darstellung von Phosphortrioxyd in der Vorlesung.

(Eingegangen am 24. Februar 1919.)

Es ist erwünscht, Phosphortrioxyd in der Vorlesung darzustellen und seine Eigenschaften zu zeigen. Die hierfür empfohlene Versuchsanordnung<sup>1)</sup> befriedigt nicht. Nach ihr wird ein sehr langsamer Luftstrom mit einem Aspirator über einige erbsengroße Stücke brennenden Phosphors gesaugt: im weiteren Teile des Rohres setzt sich ein feiner, weißer Beschlag ab, der Phosphortrioxyd sein soll, aber so gut wie ausschließlich aus Phosphorpentoxyd besteht.

In ähnlicher Weise erhält man einen Beschlag aus beiden Oxyden, der anscheinend an Phosphortrioxyd etwas reicher ist, nach der alten Berzelius-Vorschrift<sup>2)</sup>, nach der in einem wagerechten, kurzen Schenkel eines Glasrohres Phosphor brennt, während der aufwärts gebogene, lange Schenkel als Schornstein dient und Luft ansaugt, die durch das verjüngte Ende des kurzen Schenkels eintritt. Im langen Schenkel setzt sich der Beschlag ab.

So hergestellte Präparate sind stets amorph, schmelzen nicht, lassen sich aber bei wesentlich erhöhter Temperatur sublimieren. Ihre wäßrige Lösung enthält phosphorige Säure. Durch die ausgezeichnete Untersuchung von Thorpe und Tutton<sup>3)</sup> wissen wir, daß sich reines Phosphortrioxyd in Krystallen oder krystallinisch absetzt, bei 22.5° schmilzt, bei 173° siedet und schon bei niedrigerer Temperatur leicht flüchtig ist.

Der von Thorpe und Tutton zur präparativen Herstellung von Phosphortrioxyd beschriebene Apparat ist für Vorlesungszwecke zu umständlich und die Ausführung des Versuches zu langwierig: das Sublimat beginnt sich erst nach 1/2 Std. zu bilden. Wir wählten die im Folgenden beschriebene einfachere Anordnung, die schon nach 5—10 Minuten die Bildung von Phosphortrioxyd wahrzunehmen und in 15—30 Minuten eine für die Vorweisung der Eigenschaften ausreichende Menge herzustellen gestattet.

<sup>1)</sup> K. Heumann, Anleitung zum Experimentieren, 2. Aufl., 376 [1893], 3. Aufl. (mit O. Kühling), 460 [1904].

Ebenso in Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl., II, 406 [1881].

<sup>2)</sup> J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., I, 558 [1843].

<sup>3)</sup> T. E. Thorpe, A. E. Tutton, Soc. 57, 545 [1890].

Der Apparat besteht ausschließlich aus einigen Röhren. A ist das zum Verbrennen des Phosphors dienende »Verbrennungsrohr«. Es hat eine Länge von etwa 30 cm, einen inneren Durchmesser von 1.8–2 cm und eine Wandstärke von etwa 0.1 cm. Es braucht nicht aus Kaliglas zu bestehen. Am einen Ende ist es, wie die Figur 1 zeigt, auf 0.3–0.4 cm verjüngt und zu einem 4–5 cm langen

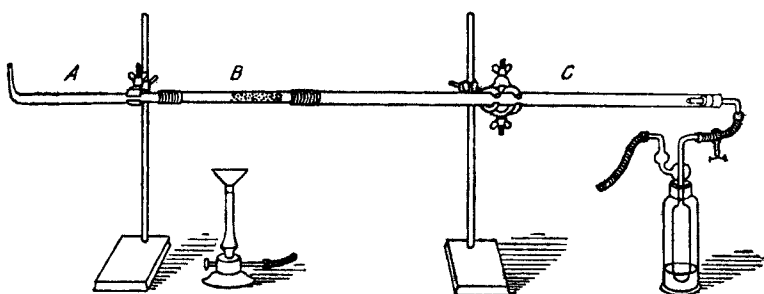


Fig. 1

Schnäbel nach oben ausgezogen. Nahe dem anderen Ende ist es mit einem Streifen Asbestpappe umwickelt und in einen Halter eingeklemmt, und zwar, wie die Figur zeigt, schwach geneigt, damit geschmolzener Phosphor nicht nach rechts fließe. Dies Verbrennungsrohr hält nur in Ausnahmefällen mehr als eine Benutzung aus.

An das Verbrennungsrohr ist mit einem Stücke weiten Gummischlauches das »Filterrohr« B von etwa 25 cm Länge und gleichem Durchmesser angesetzt. Es hält Reste überdestillierten Phosphors, roter Produkte und Phosphorpentoxyd zurück. In seiner Mitte befindet sich ein lockerer Bausch Glaswolle und gleich dahinter eine etwa 6 cm lange Schicht aus einigen dichten Glaswoll-Bäuschchen. Schon der erste lockere Bausch hält fast alles Phosphorpentoxyd zurück und gestattet nur dem Phosphortrioxyd-Dampfe den Durchtritt. Die Filterschicht wird durch einen Bunsenbrenner mit Breitbrennaufsatz milde, d. h. auf etwa 50–60° erwärmt, was durch Annäherung der Hand beurteilt wird und leicht einzustellen ist, wenn der Brenner genügend tief steht. Ein Zeichen dafür, daß die Temperatur zu hoch steigt, ist, daß der Niederschlag auf der Glaswolle sich gelb bis orangerot zu färben beginnt, was sich durch Zersetzung von etwas Phosphortrioxyd in Phosphorpentoxyd und rote Produkte erklärt.

Das Filterrohr kann aus Glas oder Messing bestehen. Trotz der Durchsichtigkeit des ersteren ist ein Metallrohr vorzuziehen, weil es durch die gute Wärmeleitfähigkeit der Metalle gleichmäßiger erwärmt

wird und deshalb besser filtriert; mit Metallrohren erlitten wir nie eine Verstopfung.

Es schließt sich das dünnwandige »Verdichtungsrohr« C von 75 cm Länge und 2 cm Durchmesser an. Es folgt eine Sicherheitswaschflasche mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und der Schlauch zur Saugpumpe.

Es ist überflüssig, die am linken Ende des Verbrennungsrohres eingesaugte Luft zu trocknen, wie es z. B. im Heumann vorgeschrieben ist. Die Ausbeute wird dadurch nicht verbessert. Auch Thorpe und Tutton nehmen mit vollem Rechte von jeder Trocknung Abstand. Andererseits führte das Einsaugen angefeuchteter Luft zu keiner Verbesserung.

Vor der Vorlesung werden in das Verbrennungsrohr 5 cm vom Schnabel entfernt etwa 10 g weißer Phosphor gebracht, d. h. ein etwa 3 cm langes Stück einer fingerstarken Phosphorstange. Es ist darauf zu achten, daß über dem Phosphorstücke genügend Raum zum ungehinderten Durchtritte der Gase bleibt. Der Phosphor ist abgetrocknet und mit etwas Alkohol gespült. Nach seinem Einfüllen wird der Apparat mit Kohlendioxyd gefüllt, wobei der Rest Alkohol verdunstet.

Kurz vor Beginn des Versuches wird das Filterrohr durch den Brenner angewärmt. Man setzt den Versuch in der Weise in Gang, daß man das linke Ende des Verbrennungsrohres durch Umfächeln mit einer Bunsenbrennerflamme anwärmt und, sobald der Phosphor zu schmelzen beginnt, die Wasserstrahlpumpe andreht. Der Phosphor entzündet sich. Zunächst wird gelinde gesaugt, damit der Phosphor langsam in Brand kommt und das Glasrohr nicht springt. Das ist uns bei über fünfzig Versuchen nur einmal passiert; jedenfalls sei Sand zum Löschen und ein Ersatzrohr bereit. Nach etwa 2 Minuten wird die Saugwirkung verstärkt und bald auf etwa halbe Leistung der Saugpumpe gesteigert. Es ist wesentlich, einen sehr lebhaften Luftstrom zu verwenden. Auch Thorpe und Tutton weisen darauf hin. Einmal kommt man damit, und das ist für die Vorlesung wichtig, rasch zum Ziele; und dann erscheint es uns nötig, das gebildete Phosphortrioxyd schnell der heißen Stelle seiner Bildung zu entfernen, damit es sich nicht in Phosphorpentoxyd und rote Produkte umsetze, wozu es stark neigt. Bei Verwendung eines gläsernen Filterrohres erkennt man aus der Nähe leicht, daß sich auf der Glaswolle ein pulveriges Produkt absetzt. Nach 5 — 10 Minuten Gesamtdauer zeigen sich im linken Ende des Verdichtungsrohres eisblumenartige Gebilde, die sich zunächst meist am Boden festsetzen. Wenn man auf sie aufmerksam gemacht hat, ist es bei höherer Zim-

mertemperatur zu empfehlen, das Verdichtungsrohr C mit einem Handtuche, das in Eiswasser gelegen hat, zu umwickeln und dadurch zu kühlen. Auch ist es zweckmäßig, das Rohr nach einiger Zeit um seine Längsachse etwas zu drehen, damit sich das Phosphortrioxyd an seiner Wandung möglichst allseitig festsetze.

Nachdem die Hauptmenge des Phosphors verbrannt ist, schreitet der Verbrennungsvorgang im Rohre A nach rechts vor. Der Versuch ist dann abzubereiten; jedenfalls darf man nicht warten, bis aller Phosphor verbrannt ist, weil sonst unweigerlich sauerstoffhaltige Luft ins Filter- und Verdichtungsrohr kommen und das gebildete Phosphortrioxyd oxydieren würde. Natürlich kann man schon vorher aufhören, wenn sich genügend Phosphortrioxyd angesammelt hat. Man beendet den Versuch in der Weise, daß man zunächst den Gummischlauch zwischen dem Verdichtungsrohre und der Waschflasche abklemmt, die Waschflasche abnimmt und die Saugpumpe abstellt. Man verschließt den Schnabel des Verbrennungsrohres mit einem zugespitzten kleinen Kork, löst das Verdichtungsrohr vom Filterrohre und verschließt beide sofort mit Korken, damit nicht Selbstentzündung erfolge.

Um den niedrigen Schmelzpunkt des Phosphortrioxyds zu zeigen, umfaßt man das Verdichtungsrohr an einer Stelle fest mit der Hand und macht nach  $\frac{1}{2}$ —1 Minute darauf aufmerksam, daß es an dieser Stelle durchsichtig geworden ist. Zum näheren Betrachten kann man ein gleiches Rohr von einem Vorversuche, das verschlossen und kalt aufbewahrt war, herumgeben; oder man projiziert ein Diapositiv davon, das die eisblumenartigen Gebilde (Figur 2) oder die Krystalle zeigt, von denen Thorpe und Tutton ein Bild veröffentlicht haben.



Fig. 2.

Die leichte Oxydierbarkeit des Stoffes weist man vor, indem man das Rohr im völlig verdunkelten Raume öffnet. Man sieht am Ende deutlich ein Leuchten, das beim Schräghalten zunimmt. Erwärmt man eine Stelle des Rohres mit dem

Bunsen-Brenner stärker, so setzt eine richtige Verbrennungserscheinung ein, und Phosphorpentoxyd schlägt sich als undurchsichtige, weiße Schicht nieder. Man erkennt diese Schicht im erleuchteten Raume sehr deutlich. Das Phosphorpentoxyd kann durch Erwärmen nicht zum Schmelzen gebracht werden.

Nun kann man den Rest Phosphortrioxyd nach Verstopfen des einen Rohrendes mit etwas Schwefelkohlenstoff herauslösen, die nicht zu konzentrierte Lösung auf ein Blatt Filtrierpapier gießen und das Papier an der Wandtafel befestigen. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs setzt, zunächst am Rande, lebhaftes Aufleuchten ein. Die Leuchterscheinung gehört zu den intensivsten, die wir kennen gelernt haben. Am stärksten ist sie bei ruhiger Luft: leuchtende, wolkige Gebilde erscheinen auf der Papieroberfläche, bewegen sich, ziehen dahin und erlöschen allmählich. Auffällig ist, daß die Erscheinung, trotzdem es sich um einen Oxydationsvorgang handelt, durch Blasen oder Zuwedeln von frischer Luft nicht verstärkt, sondern im Gegenteil ganz oder teilweise zum Erlöschen gebracht werden kann. In ruhiger Luft tritt das alte Leuchten sofort wieder ein. Ist die Schwefelkohlenstofflösung zu konzentriert gewesen, so kann Selbstentzündung und Verbrennung mit Flamme erfolgen.

Phosphortrioxyd leuchtet nur dann, wenn seine Temperatur durch Oxydation eine Steigerung erfahren hat. Damit hängt die eben erwähnte Schwächung des Leuchtens zusammen, die beim Hinzublasen von Luft erfolgt. Man kann sich davon, daß hier eine Temperaturherabsetzung wirksam ist, überzeugen, wenn man den Rest Schwefelkohlenstoff-Lösung während der eben beschriebenen Versuche durch den Assistenten in einem Erlenmeyer-Kölbchen eindunsten läßt, einfach durch Eintauchen in ein Becherglas mit Wasser von 50 bis 60°. Wenn der Schwefelkohlenstoff entfernt ist, zeigt sich im Glase eine starke Lichterscheinung. Sie hört auf, wenn das Kölbchen in Eiswasser getaucht wird, und tritt beim Anwärmen mit dem warmen Wasser wieder auf. Der Vorgang kann mehrfach wiederholt werden. Das Leuchten ist auch in einer größeren Hörsaale zu erkennen, wenn keine Flammen, auch keine Sparflammen, auf dem Tische brennen, die auf der Glaswandung störende Reflexe geben würden. Die Beobachtungen führen zu der Anschauung, daß die Leuchterscheinung an den Gaszustand gebunden ist und auf der Oxydation verdunsteten Phosphortrioxyds beruht. Die Leuchterscheinungen des Phosphors sind aufs innigste mit der Bildung von Phosphortrioxyd und seiner weiteren Oxydation verbunden.

Man vermeide, Phosphortrioxyddampf einzuatmen, da er die Atmungswerkzeuge stark angreift.

Der Apparat wird erst nach völligem Erkalten auseinander genommen. Sonst erfolgt leicht Selbstentzündung. Man verschließt die einzelnen Teile sofort mit Korken und öffnet unterhalb kalten Wassers. Nach einiger Zeit kann dann alles gereinigt werden.

Man hat es bei der Herstellung von Phosphortrioxyd meist für nötig gehalten, einen sehr langsamen Strom Luft über den brennenden Phosphor streichen zu lassen; man ging dabei von der Anschauung aus, daß die Bildung des niederen Oxyds durch starken Überschuß an Phosphor begünstigt werde. Auch Thorpe und Tutton sind dieser Meinung, indem sie auf S. 549 ausdrücklich darauf hinweisen, daß die Verbrennung des Phosphors auch bei der von ihnen empfohlenen Verwendung eines lebhaften Luftstromes als außerordentlich gemäßigt gegenüber einer Verbrennung in freier Luft aufzufassen sei. Im Gegensatze dazu führen uns unsere Beobachtungen zu der Anschauung, daß es für die Bildung des Phosphortrioxys gleichgültig ist, welches Mischungsverhältnis von Phosphor und Sauerstoff an der Bildungsstelle besteht; vorausgesetzt, daß ein Überschuß von Sauerstoff, der das gebildete Trioxyd weiter zu Phosphorpentoxyd verbrennen würde, fehlt. Die Verbrennung des Phosphors erfolgt stufenweis. Stets entsteht zuerst das Phosphortrioxyd. Zu seiner Erhaltung sind zwei Bedingungen erforderlich: hinter der Verbrennungszone darf kein freier Sauerstoff vorhanden sein, was durch lebhafte Verbrennung erreicht wird; und dann muß es schnell, worauf bisher noch nicht hingewiesen wurde, auf niedrigere Temperatur abgekühlt werden, weil es sich sonst leicht zu Phosphorpentoxyd und roten Produkten umsetzt. Beiden Bedingungen wird die Versuchsanordnung von Thorpe und Tutton und von uns gerecht. Die lebhafte Verbrennung bedingt, daß die Abgase frei von Sauerstoff sind; und der lebhafte Gasstrom nimmt das gebildete Produkt schnell zu kälteren Teilen des Apparates mit sich fort. Trotzdem ist die Ausbeute an Phosphortrioxyd mäßig. Versuche, sie durch Zufuhr indifferenten Gase, wie Kohlendioxyd oder Stickstoff, vor oder hinter die Verbrennungsstelle zu verbessern, hatten nur geringen Erfolg, der die Komplikation nicht rechtfertigte.

Zur Herstellung eines größeren Präparates für die Sammlung benutzten wir die Anordnung von Thorpe und Tutton. Versuche, davon abzuweichen, waren im wesentlichen erfolglos. Wir nahmen für die Verbrennung von 30 g Phosphor ein dünnwandiges Glasrohr von 45 cm Länge und  $2\frac{1}{2}$  cm Durchmesser, das einerseits zum Schnabel ausgezogen, anderseits auf 2 cm verjüngt war. Als Filter diente ein Messingrohr von 70 cm Länge und 2 cm Durchmesser, das

mit einem weiten Kupfermantel umgeben war und durch Wasser von 50 bis 60° erwärmt wurde. Es enthielt die Glaswollschicht. Das Präparat wurde in einem U-Rohre von 1½ cm Durchmesser und 35 cm Schenkellänge verdichtet; vom unteren Bogen führte ein Röhrchen zu einem Präparatengläschen, dessen Hals durch Ausziehen verjüngt war. U-Rohr und Präparatenglas befanden sich in einem Zylinder mit Eis-Kochsalz-Mischung. Die Verbrennung der 30 g Phosphor dauerte etwa 2 Stunden. Das Phosphortrioxyd, das sich dabei meist in schön ausgebildeten, glänzenden Krystallen absetzte, wurde durch Übergießen mit lauwarmem Wasser niedergeschmolzen. Dann wurden U-Rohr und Präparatenglas unter mehrfachem Leersaugen mit Kohlendioxyd gefüllt, die Verjüngungsstelle des Präparatenglases vorsichtig erwärmt, so daß das an ihr haftende Phosphortrioxyd wegdampfte, und schließlich schnell abgeschmolzen. So wurden wasserklare Präparate erhalten, die manchmal auch an der Verschmelzungsstelle keine Spur eines gelben Ringes auf dem Glase zeigten. Die Ausbeute betrug rund 3 g. Die Präparate sind im Dunkeln aufzubewahren.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

## 92. Heinrich Biltz und Myron Heyn: 3-Methyl-harnsäure.

(Eingegangen am 24. Februar 1919.)

In einer vor zwei Jahren erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> konnten wir unsere Kenntnisse von der 3-Methyl-harnsäure wesentlich bereichern. Es gelang uns der Nachweis, daß die bis dahin als isomere 3-Methyl-harnsäuren angesehenen drei Stoffe »α-Methyl-harnsäure«, »δ-Methyl-harnsäure« und »ζ-Methyl-harnsäure« nicht isomer sind, sondern daß die von W. v. Loeben nach dem Behrendsen Verfahren hergestellte »δ-Methyl-harnsäure« in der Tat die wahre 3-Methyl-harnsäure ist, während »α-Methyl-harnsäure« ein Gemisch von ihr mit etwa 25 % 9-Methyl-harnsäure, und »ζ-Methyl-harnsäure« ein Gemisch von ihr mit etwa 10 % 9-Methyl-harnsäure darstellen. Im Folgenden ist eine Fortsetzung der Untersuchung gegeben.

### W. Traubes 3-Methyl-harnsäure.

W. Traube<sup>2)</sup> hat auf synthetischem Wege eine 3-Methyl-harnsäure hergestellt, die in ihren Eigenschaften von »α-Methyl-harnsäure«

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, A. 413, 98 [1916]; vergl. auch die folgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> W. Traube, B. 33, 3051 [1900].