

drücklich, dass das vorhandene Wasser einen Theil der Wärme absorbire.

Dass die im Zersetzungsofen frei werdende Wärme zur Deckung eines bedeutenden Antheiles des Verlustes durch Strahlung hinreicht (und Hr. Deacon hat niemals gesagt: „vollständig genügt“), beweisen folgende Zahlen.

Bei der Verbindung von	
2 Vol. H mit 1 Vol. O werden frei	68924 Cal.
Bei der Zersetzung von 4 Vol. HCl werden absorbirt	47566 „
Frei werdende Wärme	<u>21358 Cal.</u>

Die Reaction findet bei ungefähr 300° C. statt.

Zur Erwärmung von	
4 Vol. HCl auf 300° C. sind nöthig	4040 Cal.
1 „ O „ „ „ „ „	1047 „
Im Ganzen	<u>5087 Cal.</u>

Um die Umsetzungsproducte auf einer Temperatur von 300° C. zu erhalten sind erforderlich

für 2 Vol. Cl	2585 Cal.
„ 2 Vol. H ₂ O	13158 „
Im Ganzen	<u>15743 Cal.</u>

Dasjenige Wärmequantum, das man zur Erwärmung der Producte mehr bedarf als zur Erwärmung der Reagentien, wird von der durch die Reaction frei werdenden Wärme ersetzt, und der dann bleibende Ueberschuss wird zur weiteren Erwärmung der gesammten Mischung von Gasen verwendet. Dieser Ueberschuss ist:

$$21358 - (15743 - 5087) = 10702 \text{ Cal.}$$

Diese Wärmemenge ist hinreichend, das Gasgemenge auf 347° C. zu erwärmen, und Hr. Deacon nennt sie mit Recht einen wesentlichen Beistand zum Ersatz der durch Strahlung verloren gehenden Wärme.

Laboratorium von Gaskell Deacon & Co., Widnes (England).

63. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche

(Aus dem Berl. Universitätslaboratorium LXVIII; vorgef. vom Verfasser.)

Darstellung des reinen Phosphorwasserstoffs [24].*)

Quantitative Beziehungen lassen sich in Vorlesungen kaum auf anderem Wege als dem der volumetrischen Analyse zur Anschauung bringen. Ich habe mich deshalb schon seit längerer Zeit bemüht, die Zusammensetzung wenigstens der wichtigeren gasförmigen Verbindun-

*) Die früheren Versuche sind (1 — 17) im zweiten und (18 — 28) im dritten Jahrgang dieser Berichte mitgetheilt.

gen meinen Zuhörern durch einfache gasometrische Versuche zu illustriren. Ein Hinderniss, auf welches man bei diesen Bestrebungen nicht selten stösst, ist die Schwierigkeit, manche Gase im Zustande der Reinheit zu beschaffen. Diese Beobachtung hatte ich erst jüngst wieder Gelegenheit zu machen, als es sich darum handelte, für einige Versuche, welche ich ausführen wollte, vollkommen reines Phosphorwasserstoffgas darzustellen. Man weiss, dass das durch die Einwirkung des Kaliumhydrats auf den Phosphor gebildete Gas viel Wasserstoff enthält, und zwar ist der Gehalt ein sehr wechselnder. Dumas giebt an, dass das so bereitete Gas nicht ganz 40 Volumprocente Phosphorwasserstoff enthält, allein unter Umständen kann der Gehalt ein noch viel geringerer werden. Bei einer Darstellung nach diesem Verfahren wurden in gewissen Zeitintervallen Proben genommen und in einer graduirten Röhre mit Chlorkalklösung geschüttelt, welche den Phosphorwasserstoff leicht und vollständig absorhirt. Als Mittel von zehn Bestimmungen ergab es sich, dass das so gewonnene Gas nicht mehr als 15 p.C. Phosphorwasserstoff enthielt. In einigen Versuchen stieg der Gehalt bis zu 20 p.C., in anderen fiel er bis zu 10 p.C. In einem anderen Versuche, in welchem die Menge des Phosphors zu der Kalilauge gesteigert wurde, ergab sich eine bessere Ausbeute, insofern sich der Gehalt an Phosphorwasserstoff bis zu 30—35 Volumprocenten erhob. Noch bessere Resultate wurden erhalten, als man statt wässriger Kalilauge eine Lösung von Kaliumhydrat in Alkohol in Anwendung brachte, welche überdies den Vortheil bedingt, dass das entwickelte Gas nicht freiwillig entzündlich ist. Das auf diese Weise erhaltene Gas enthielt im Mittel 45 Volumprocente Phosphorwasserstoff. Ohne Zweifel wird man bei sorgfältig geleiteter Temperatur und namentlich beim Arbeiten mit grossen Mengen eine in der Mitte der Operation liegende Gasfraction erhalten können, welche noch ungleich reicher an Phosphorwasserstoff ist.

Ein reineres Gas erhält man bei Anwendung von Phosphorcalcium; gleichwohl erwähnt H. Buff, dass das mit Wasser aus demselben entwickelte Gas 13—14 Volumprocente Wasserstoff enthalte, welcher Gehalt nach Dumas, bei Anwendung von Salzsäure, bis auf etwa 7 Volumprocente herabgedrückt wird. Durch Behandlung mit rauchender Salzsäure soll nach Paul Thenard ganz reines Gas erhalten werden. Alles kommt hier offenbar auf die Natur des Phosphorcalciums an, über welche man jedoch, da es sich nicht um eine scharf bestimmte chemische Verbindung handelt, stets im Zweifel ist. Ich habe zum Oefteren Phosphorwasserstoffgas aus Phosphorcalcium dargestellt und stets mehr oder weniger Wasserstoffgas beobachtet, ohne dass ich indessen zweifelte, dass man unter geeigneten Bedingungen nach diesem Verfahren wirklich reinen Phosphorwasserstoff erhalten kann.

Als die beste Methode, das reine Gas zu erhalten, wird die Zer-

legung der krystallisirten phosphorigen Säure durch die Wärme empfohlen. Allein H. Rose hat gezeigt, dass auch in diesem, ursprünglich von Sir Humphry Davy vorgeschlagenen Verfahren, zumal gegen Ende der Operation, immer Wasserstoff auftritt. Meine Versuche bestätigen diese Angaben. Die geringste Menge Wasserstoff, welche ich in einem sorgfältig geleiteten Versuche beobachtete, betrug 6,3 Volumprocente. Dieselben Mängel behaften nach Dumas die Darstellung des Gases aus wasserhaltiger unterphosphoriger Säure; ich habe über diese Methode keine Erfahrungen eingesammelt.

Unter diesen Umständen schien es von Interesse eine andere längst bekannte Reaction für die Darstellung des reinen Phosphorwasserstoffs zu verwerthen.

Die merkwürdige von Gay-Lussac zuerst beobachtete und später von Scrullas und H. Rose genauer untersuchte Verbindung von Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, welche man gewöhnlich mit dem Namen Jodphosphonium bezeichnet, zerlegt sich durch Wasser und besser noch durch die Alkalien in ihre Bestandtheile. Das Jodphosphonium, welches man früher nur mühsam in grösserer Menge erhielt, gewinnt man nach einer trefflichen, von Hrn. Baeyer gegebenen Vorschrift*) mit grosser Leichtigkeit in jeder beliebigen Quantität. In dieser Verbindung, welche überhaupt noch mancherlei Anwendungen finden dürfte, schien sich ein geeignetes Material für die Darstellung reinen Phosphorwasserstoffs zu bieten.

In diesem Sinne angestellte Versuche haben zu einem vollkommen befriedigenden Ergebnisse geführt. Das Jodphosphonium wird in erbsengrossen Stücken, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, in ein kleines Staudgefäss gebracht, dessen doppelt durchbohrter Kautschukpfropf ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn, und eine Entbindungsröhre trägt. Lässt man aus der Kugelhöhre tropfenweise Kalilösung — die gewöhnliche Verbrennungslauge eignet sich trefflich — auf das Jodphosphonium fliessen, so erhält man, ohne alle Erwärmung, einen ganz regelmässigen Strom von Phosphorwasserstoffgas, den man vollkommen in der Hand hat. Man kann die Entwicklung jeden Augenblick unterbrechen und nach Stunden durch Einfliessenlassen von Kalilauge wiederum in Gang bringen. Der so entwickelte Phosphorwasserstoff ist vollkommen rein, wie man alsbald erkennt, wenn man ihn mit Chlorkalklösung in Berührung bringt, von welcher er, wenn luftfrei, gänzlich absorhirt wird. Die Gasentwicklung, welche man aus einer gegebenen Menge Jodphosphonium erhält, ist eine sehr reichliche; 7,3 Grm. sollten der Theorie nach 1 Normalliter Phosphorwasserstoff entbinden, und es wird in der That nahezu die theoretische Ausbeute erhalten. In mehreren Versuchen stieg die Menge des entwickel-

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CLV. 269.

ten Gases bis zu 95 und 96 p. C. Der kleine Verlust rührte offenbar davon her, dass das angewendete Jodphosphonium nicht ganz rein war; in Folge mit übergerissenen Jodphosphors zeigte es eine wesentlich röthliche Farbe.

Das so entwickelte Phosphorwasserstoffgas ist nicht freiwillig entzündlich, allein in Folge seiner Reinheit entzündet es sich weit leichter als das wasserstoffhaltige Gas, welches man durch Schwefel oder in anderer Weise der Selbstentzündlichkeit beraubt hat. Mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure in Berührung gebracht, entzündet es sich, ebenso schon bei der Berührung mit dem Dampfe des Chlor- und Bromwassers. Selbst bei den Absorptionsversuchen mit Chlorkalklösung habe ich es sich entzünden sehen. Dieselbe Wirkung bringt gelindes Erwärmen hervor. Mitunter ist die Reibung des Glasstöpsels in einer Glasflasche hinreichend um Entzündung zu veranlassen. Die Entzündungstemperatur liegt aber doch höher als 100° , denn man kann das Gas durch siedendes Wasser leiten, ohne dass eine Verbrennungserscheinung beobachtet würde.

Beim Durchleiten durch Salpetersäure, welche eine Spur salpetriger Säure enthält, wird der aus dem Jodphosphonium entwickelte Phosphorwasserstoff selbstentzündlich.

Man könnte gegen die hier beschriebene Gewinnung des Phosphorwasserstoffs einwenden, dass die Vorbereitungen, die Darstellung des Jodphosphors und des Jodphosphoniums kostbar und zeitraubend sind. Allein dieser Einwand ist nicht stichhaltig, wenn man bedenkt, dass von dem ersten Augenblicke der Reaction an mit Sicherheit ein absolut reines Gas erhalten wird, in den meisten Fällen also ein Paar Gramme Jodphosphonium ausreichen. Es versteht sich von selbst, dass man sich dieser Darstellungsmethode nur für solche Versuche bedienen wird, zu denen ein reines Gas wirklich erforderlich ist. In zahlreichen Fällen wird man es, nach wie vor, durch Kochen von Phosphor mit Natronlauge oder durch Behandlung von Phosphorcalcium mit Wasser oder Salzsäure bereiten. Handelt es sich aber um wirklich reines Gas, so glaube ich, dass die Darstellung aus Jodphosphonium nicht nur sicherer und gefahrloser ist als die aus phosphoriger Säure, sondern auch wesentlich billiger. Man bedarf nämlich, vorausgesetzt, dass die Reaction glatt verlief, für die Entwicklung eines gegebenen Volums Phosphorwasserstoff, gerade doppelt so viel phosphorige Säure als Jodphosphonium. Von dem aus ersterem Materiale bereiteten ist aber, wie bereits bemerkt, nur eine kleine Fraction nahezu reiner Phosphorwasserstoff. Ueberdies ist das bei der Darstellung aus Jodphosphonium entstehende Nebenproduct, das Jodkalium, ein werthvoller Körper, aus dem sich das Jod leicht wieder gewinnen lässt

Zerlegung des Phosphorwasserstoffs durch den Funkenstrom der Inductionsmaschine. [25]

Bei Versuchen über die Zersetzung gasförmiger Verbindungen durch elektrisches Glühen hatten wir, Professor Buff in Giessen und ich*), schon früher nachgewiesen, dass sich der Phosphorwasserstoff fast noch leichter wie das Ammoniak durch den Funkenstrom in seine elementaren Bestandtheile spaltet. Für die Zwecke eines Vorlesungsversuches aber liefs sich diese Beobachtung nicht wohl verwerthen. Denn da man nach den gewöhnlichen Methoden nur ganz schwierig reines Phosphorwasserstoffgas erhält, so konnte die einfache Beziehung des Raums des ausgeschiedenen Wasserstoffs zu dem der angewendeten Phosphorverbindung nicht leicht zur Anschauung gebracht werden. Nachdem ich mich von der Reinheit des durch Kalilauge aus dem Jodphosphonium entwickelten Phosphorwasserstoffs überzeugt hatte, habe ich die angeführten Versuche wieder aufgenommen. Die Spaltung erfolgt mit einer Leichtigkeit und Präcision, die nichts zu wünschen übrig lässt. Schon der erste Funke, welcher überspringt, bewirkt die Ausscheidung einer braunen Phosphorwolke, welche sich als dichter Ueberzug an den Wänden der Glasröhre anlegt. Nach Verlauf von 5 bis 6 Minuten sind 20 Cubikcentimeter Phosphorwasserstoff vollkommen zersetzt, an ihrer Stelle enthält das Eudiometer 30 Cubikcentimeter Wasserstoff, dessen Reinheit man alsbald durch die Verbrennung desselben constatirt.

Der Versuch kann in dem Vorlesungseudiometer ausgeführt werden, das ich vor einiger Zeit beschrieben habe,**) allein es empfiehlt sich zu dem Ende, einen besonderen Apparat in Anwendung zu bringen. Ein Theil des ausgeschiedenen Phosphors verbindet sich mit den weissglühenden Platinspitzen zu einer spröden, silberweissen leicht schmelzbaren Verbindung. Nicht selten erweitert sich durch das Abschmelzen die Entfernung zwischen den Spitzen dergestalt, dass der Funke nicht mehr überspringt, der Versuch also nicht zu Ende geführt werden kann; es müssen alsdann neue Drähte eingesetzt werden, um das Instrument überhaupt wieder brauchbar zu machen.

Um diesem Uebelstande vorzubeugen, wurde die Einrichtung getroffen, dass der Funke zwischen Kohlespitzen überspringt. Hrn. Dr. Bannow ist es mit Hülfe des Hrn. Geissler gelungen, U-Röhren zu construiren, deren Funkendrähte Gaskohlespitzen tragen, so dass der Funke von Kohle zu Kohle übergeht. Mit Hülfe dieses allerdings nicht ganz leicht zu beschaffenden Apparates, dessen Reinigung überdies einige Schwierigkeit bietet, gestaltet sich die Zerlegung des Phosphorwasserstoffs mittelst des Funkenstroms zu einem

*) Buff und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII. 129.

**) Hofmann, Diese Berichte II. 250.

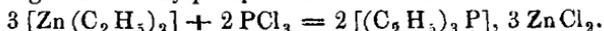
der reizendsten Vorlesungsversuche, den man, wenn man ihn einmal zu sehen Gelegenheit gehabt hat, nur ungern missen wird.

Wenn man sich nicht aus dem Jodphosphonium mit Leichtigkeit reines Phosphorwasserstoffgas verschaffen könnte, würde es gleichwohl Niemanden einfallen, diesen Versuch in einer Vorlesung anzustellen.

64. A. W. Hofmann: Directe Substitution der Alkoholradicale für den Wasserstoff im Phosphorwasserstoff.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXIX; vorgetragen vom Verf.)

Vor etwa siebzehn Jahren haben wir, Hr. Cahours und ich*) Untersuchungen über die den äthylirten Ammoniaken entsprechenden Phosphorbasen veröffentlicht. Das Verfahren, welches wir zu ihrer Darstellung einschlugen, gründet sich auf die Wechselwirkung zwischen Zinkäthyl und Phosphortrichlorid, welche die Bildung einer salzartigen Verbindung von Triäthylphosphin und Zinkchlorid veranlasst:



Aus dem Zinkdoppelsalz wird alsdann die Base durch ein Alkali in Freiheit gesetzt. Der Process zeichnet sich durch willkommene Glätte der Reaction aus; die Ausbeute ist bei sorgfältig geleiteter Operation nahezu die theoretische. Unter diesen Umständen könnte es ein wenig erspriessliches Unternehmen scheinen, nach neuen Darstellungsmethoden dieser Körper suchen zu wollen.

Bei näherer Erwägung erkennt man indessen, dass der Process doch noch manches zu wünschen übrig lässt. Zunächst bietet die Darstellung des Zinkäthyls immer noch einige Schwierigkeiten; und es bleibt zumal die wirkliche Ausbeute oft weit hinter der theoretischen zurück. Arbeitet man in der Methylreihe, so sind die Bedingungen noch viel ungünstiger, wie Jedermann weiss, der sich mit der Darstellung des Zinkmethyls beschäftigt hat. Ausser dem Zinkäthyl und Zinkmethyl kennt man von ähnlichen Verbindungen nur noch das Zinkamyl; seine Bereitung aber ist nichts weniger als einfach, und es ist deshalb ein Amylphosphin bis jetzt gar nicht dargestellt worden. Allein ganz abgesehen von diesen Schwierigkeiten in der Beschaffung des Rohmaterials, welche sich ja zuletzt überwinden lassen, liegt gerade in der Präcision, mit welcher sich in dieser Reaction ausschliesslich die tertiären Monophosphine bilden, ein Hinderniss für die allgemeine Verwerthung des Processes zur Darstellung der Phosphorbasen. Die primären und secundären Phosphine, welche noch immer schmerzlich vermisst werden, lassen sich nach dem beschriebenen Verfahren nicht gewinnen.

*) Cahours und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CIV. 1.