

Alkohol als ein Brei von zarten weissen Nadeln gefällt. Die Bestimmung des Baryumgehaltes verschiedener Präparate sprach für deren Reinheit:

Theorie.	Versuch.	
	I.	II.
33,33 Ba	33,71 Ba	33,56 Ba

Ein Bleisalz konnte in reinem Zustande nicht gewonnen werden, da sich stets basische Salze von nicht erklärbarem Bleigehalt bildeten. (Beispielsweise gefunden 53,14—53,24 Blei, während einfach basisches Salz 57,34 Pb verlangt).

Auch das Kupfersalz: meergrüne, zarte Crystalschuppen, und das Zinksalz, beide von grosser Löslichkeit in Wasser, wurden dargestellt, jedoch nicht analysirt.

264. A. Oppenheim: Die Einwirkung des Phosphors auf alkalische Metalllösungen.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CXXIII.)

Im Folgenden soll kurz zusammengestellt werden, was ich der Gesellschaft bereits im Februar mündlich berichtet habe, das Versuchen eines neuen Weges betreffend, um Phosphormetalle zu gewinnen. Dass ein solcher erwünscht sein würde, ergibt sich nicht nur aus den organischen Phosphinen, die man aus Phosphormetallen zu erhalten hoffen kann, sondern auch durch einen Blick auf die Geschichte der metallischen Phosphine selbst. In früheren chemischen Systemen wurden dieselben als gleichberechtigte Classe den Oxyden und Sulphiden beigeordnet, so in Lavoisier's *Traité de Chimie*, so noch in dem Lehrbuch von Berzelius. Und doch sind in diesem Zeitraum, und auch weiter bis auf unsere Tage nur sehr wenige scharf definirte, und mit unseren Anschauungen von der Valenz übereinstimmende Metallphosphine, erhalten worden. Man hat sich dazu nur selten und mit zweifelhaftem Erfolge der Reduction phosphorsaurer Salze bedient. Die meisten Metallphosphine erhielt man durch Zusammenschmelzen der Elemente, oder durch Erhitzen der Metalle in Phosphordampf. Schrötter stellte auf diesem Wege eine Reihe von unvollkommen oder nicht krystallisirten Verbindungen dar, bei denen die Frage, ob hier chemische Individuen mit Sicherheit vorliegen, eine offene bleibt. Hooslef hat später auf demselben Wege und durch Reduction von Oxyden und Phosphorsäure durch Kohle ebenfalls nur theilweise krystallinische Körper erhalten, die unseren Anschauungen durch ihre Zusammensetzung fremd gegenüberstehen, so $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}$, Cu_2P , Cu_3P , $\text{Zn}^{\text{II}}\text{P}_2$ neben $\text{Zn}^{\text{III}}\text{P}_2$, wel-

ches mit der Dreiwerthigkeit des Phosphors allein in einfacher Weise übereinstimmt. Bei diesen Methoden liegt allerdings die Gefahr nahe, Gemenge verschiedener Verbindungen, oder so zu sagen, Legirungen zu erhalten. Der Weg, welcher am nächsten liegt, die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Metalllösungen, schlägt fehl, weil die Fällung entweder gar nicht, oder nur sehr langsam und unvollkommen von Statten geht. Die Salze der edlen Metalle werden wohl gefällt, aber wie H. Rose nachgewiesen, obgleich einige Lehrbücher noch heute das Gegentheil behaupten, als regulinische Metalle.

Es fragte sich nun, ob man nicht statt des Wasserstoffs im Phosphorwasserstoff, den Phosphor selbst als Reductionsmittel benutzen könne, mit andern Worten, ob nicht Metalllösungen durch Erhitzen mit Phosphor, Phosphormetalle liefern würden. Hierbei war aber die Gefahr zu vermeiden, den Phosphinen unlösliche Phosphate oder Phosphite und Hypophosphite beizumengen, die bei diesem Prozesse gleichzeitig entstehen können, und deshalb wurden die Metalle in alkalischer Lösung untersucht, weil sich erwarten liess, dass dann die entstehenden Säuren des Phosphors mit dem Alkali und nicht mit dem Metalloxyde in Verbindung treten würden.

Dieser Methode sind die folgenden Körper unterworfen worden: Kupferoxyd gelöst in Ammoniak, Nickeloxydul in Ammoniak, Bleioxyd in Kali, Silberoxyd in Ammoniak, Cadmiumoxyd in Kali, Zinnoxidul in Kali und Zinkoxyd in Ammoniak. Bis auf die letztere, welche auch bei stärkerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren nicht angegriffen wird, wurden diese Lösungen in offenen Gefässen mit überschüssigem Phosphor und etwas Benzol erhitzt, welches dem Phosphor als Lösungsmittel diente. Die Dämpfe flossen aus einem aufrecht stehenden Kühler zurück und durch häufiges Schütteln ward für Berührung der Phosphorlösung mit der Metalllösung Sorge getragen. Den ammoniakalischen Lösungen ward von Zeit zu Zeit frisches Ammoniak zugefügt.

Die Zinnlösung schied auf diese Weise eine weisse schleimige Masse aus, wie sie die Säuren des Phosphors mit den Oxyden des Zinns liefern, die deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Die Lösungen des Kupfers, Nickels, Bleis, Silbers und Cadmiums gaben dunkle Niederschläge; dieselben wurden mit Wasser, Alkohol und dann mit Schwefelkohlenstoff (zur Entfernung überschüssigen Phosphors) gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet.

Der dunkelbraune Niederschlag der Kupferlösung war mit metallischen Kupferfimmern gemengt, und gab bei der Analyse nur geringe Mengen Phosphor; er bestand vorwaltend aus Kupfer und Kupferoxyd.

Die Nickellösung gab einen schwarzen Niederschlag, dessen Zu-

sammensetzung bei verschiedenen Darstellungen variierte. So wurde gefunden:

	1.	2.
P	12.20	12.8
Ni	67.07	66.8.

Der Körper bestand offenbar aus einem Gemenge von Phosphor-
metall und dem Salz einer Säure des Phosphors, ähnlich demjenigen,
welches Hr. Rammelsberg beim Glühen von unterphosphorigsaurem
Nickel erhalten und kürzlich beschrieben hat (diese Ber. V. 495).

Die Bleilösung gab einen schwarzen Niederschlag, der 98—99 pCt.
metallisches Blei und etwa 0.4—0 pCt. Phosphor enthält: offenbar
reines nur mechanisch verunreinigtes Blei, welches beim Erhitzen im
Wasserstoffstrom zusammenschmolz, ohne Phosphorwasserstoffgas zu
entwickeln.

Auch das Silber ward metallisch abgeschieden, grau, nach dem
Erhitzen im Wasserstoff weiss, ähnlich wie Rose es beim Fällen mit
Phosphorwasserstoff erhalten hat. Die Analysen ergaben 99 pCt. Silber
und darüber, nur in einen Fall war die gefundene Menge 97.39 pCt.

Ganz verschieden endlich verhält sich die Lösung des Cadmiums.
Dieselbe lässt in reichlicher Menge ein hellbraunes Pulver fallen. In
der oben beschriebenen Weise gereinigt, wird dasselbe von Salzsäure
unter lebhafter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt, mit
Salpetersäure explodirt es unter Entzündung des freiwerdenden Gases,
Diese Versuche lassen keinen Zweifel übrig, dass hier ein Phosphor-
cadmium vorliegt. Dasselbe ist jedoch nichts weniger als rein, sondern
mit einer sauerstoffhaltigen Substanz gemengt, und giebt bei verschie-
denen Darstellungen der Analyse sehr wechselnde Resultate. Z. B.

P	17.7	15.03
Cd	76.4	67.00.

Beim Glühen im Wasserstoffstrom entweicht Wasser, Phosphordampf
und Phosphorwasserstoff und es bleibt eine graue metallglänzende
krystallinische Substanz zurück, deren Zusammensetzung genau der
Formel $Cd_3 P_2$ entspricht.

	Berechnet.	Gefunden.
Cd	84.43	83.98
P	15.57	15.70.

Für doppelte Umsetzung mit organischen Substanzen (Jodäthyl,
Schwefeläthyl) hat sich das Phosphorcadmium ungeeignet erwiesen.
Bei einem Theil dieser Untersuchung bin ich durch die Mitarbeit von
Herrn E. Schatz freundlichst unterstützt worden.