

	I.	II.
Kieselsäure . . . .	47.53	47.75
Thonerde . . . .	24.95	24.87
Eisenoxyd . . . .	4.90	4.83
Eisenoxydul . . . .	3.60	—
Magnesia . . . .	3.33	3.70
Kalk . . . .	12.85	12.94
Kali und Natron . . .	1.41	—
Phosphorsäure . . .	0.90	—
	<u>99.47</u>	

Ausser den angeführten Bestandtheilen finden sich noch in unbestimmbarer Menge Schwefel und Schwefelsäure vor.

Die Zusammensetzung der von uns analysirten Asche stimmt annähernd mit der Asche, welche Hr. Rammelsberg untersucht hat, überein. Nur in zwei Punkten zeigt sich eine Differenz. Während die Asche, welche Hr. Rammelsberg analysirte, 9.63 pCt. Alkalien enthält, fanden wir in der unsern nur 1.41 pCt. Sodann enthält unsre Asche 0.9 pCt. Phosphorsäure, welche in der Rammelsberg'schen Analyse nicht aufgeführt worden ist.

Stimmt nun die Zusammensetzung der von uns analysirten Asche auch weniger gut als die von Rammelsberg untersuchte mit derjenigen der meisten Vesuvlaven überein (dieselben enthalten etwa 9 pCt. Alkali), so beweist gerade dieser geringe Alkaligehalt um so schlagender, dass der Leucit keinen Hauptbestandtheil der Vesuvaschen bildet.

#### 94. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung des Jodphosphoniums.

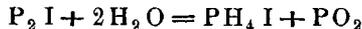
(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXIX; vorgetr. vom Verfasser.)

Die ursprünglich von Houton Labilladière beobachtete und später von Gay-Lussac studirte Verbindung des Phosphorwasserstoffs mit dem Jodwasserstoffe gehörte noch vor wenig Jahren zu den im Laboratorium nur selten und meist zufällig und in kleiner Menge gesehenen Präparaten. Die Bildungsweise durch Ueberleiten von Phosphorwasserstoff über Jod, welche ich vor einiger Zeit beobachtet habe, verdient als Vorlesungsversuch Beachtung, liefert aber keine Ausbeute. Dasselbe gilt hinsichtlich der früheren Vorschriften von Serullas, welcher ein Gemenge von Jod und Phosphor mit Wasser befeuchtet und von H. Rose, welcher dem Wasser Jodwasserstoffsäure substituirt. Letztgenannte Darstellungsweise ist überdies von dem Uebelstand behaftet, dass das Arbeiten in grösserem Maassstabe nicht selten zu unliebsamen Explosionen Veranlassung giebt.

In letzter Zeit sind die Verhältnisse der Serullas'schen Methode von Hrn. Baeyer <sup>1)</sup> in glücklichster Weise modificirt worden und der leicht auszuführenden Vorschrift, welche er für die Darstellung des Jodphosphoniums giebt, ist es zunächst zu danken, dass man diesen Körper in umfassender Weise für die Zwecke der Forschung verwerthen kann.

Nach Hrn. Baeyer's Vorschrift werden 100 Grm. Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 175 Grm. Jod gemischt und nach der Entfernung des Schwefelkohlenstoffs 50 Grm. Wasser in kleinen Portionen mit dem rückständigen Jodphosphor in Berührung gebracht, wobei sich jedesmal eine kleine Menge Jodwasserstoffsäure entbindet, welche man durch Wasser absorbiren lässt. Durch gelindes Erwärmen, welches bis zu schwacher Rothgluth gesteigert wird, lässt sich das gebildete Jodphosphonium in eine vorgelegte lange Röhre übertreiben, in welcher sich 120 Grm. der reinen Verbindung ansammeln.

Hr. Baeyer hat sich begnügt, durch Versuche die für eine reichliche Ausbeute geeigneten Gewichtsverhältnisse der auf einander wirkenden Substanzen festzustellen, ohne den eigentlichen Verlauf der Reaction einer eingehenderen Prüfung zu unterwerfen. Er bemerkt nur, dass die von ihm gegebenen Verhältnisse nicht genau aber ungefähr der Gleichung



entsprechen.

Dass diese Gleichung in der That nur annähernd den Erscheinungen Rechnung trägt, ergiebt sich alsbald aus der Wahrnehmung, dass sie der stets reichlich entwickelten Jodwasserstoffsäure gar nicht gedenkt; auch sollte nach obiger Gleichung nicht weniger als 127 pCt. des angewendeten Jods an Jodphosphonium erhalten werden, während der Versuch Hrn. Baeyer nur etwas mehr als die Hälfte, nämlich 68.7 pCt. geliefert hat.

Im Laufe der letzten beiden Jahre ist das Jodphosphonium in meinem Laboratorium zum Oefteren und in sehr erheblichen Mengen dargestellt worden; ich allein habe zu meinen Versuchen über die Phosphine nicht weniger als 6 bis 8 Kilogramm dieses merkwürdigen Körpers verbraucht. Unter diesen Umständen lag der Gedanke nahe, den Process der Bildung des Jodphosphoniums durch Versuche genauer zu verfolgen, um womöglich einen klaren Einblick in den Vorgang zu gewinnen.

Bei diesen Versuchen, bei denen mich Hr. Dr. Mylius mit gewohnter Umsicht unterstützt hat, ergab es sich nun zunächst, dass von dem angewendeten Phosphor eigentlich kaum mehr als die Hälfte in der Reaction zur Wirkung gelangt, während der Rest als

<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CLV, 269.

jodhaltiger amorpher Phosphor im Rückstande bleibt. Der in Reaction tretende Phosphor erscheint theilweise im Jodphosphonium, theilweise als phosphorige, und theilweise als Phosphorsäure wieder, welche beiden Säuren der Reactionsrückstand an Wasser abgiebt. Der Phosphor war also in vier verschiedenen Formen wieder zu erhalten.

Was das Jod anlangt, so findet es sich, abgesehen von der kleinen Menge, welche der amorphe Phosphor zurückhält, vorzugsweise im Jodphosphonium wieder, in kleinerer Menge aber auch als Jodwasserstoffsäure, welche sich theilweise schon bei dem Zusammenbringen des Jods und Phosphors in dem stets eine Spur Feuchtigkeit enthaltenden Schwefelkohlenstoff erzeugt, zum Theil während der Sublimation des Jodphosphoniums entwickelt wird, theilweise endlich dem Retortenrückstande anhaftet. Das Jod musste also ebenfalls an vier verschiedenen Stellen aufgesucht werden.

Um nun schliesslich auch noch dem Wasser in seinen verschiedenen Umwandlungen zu folgen, so ist ein Theil des Wasserstoffgehalts an der Bildung des Jodphosphoniums und Jodwasserstoffs betheiligt, während ein anderer Theil dieses Elementes sowie der ganze Sauerstoffgehalt bei der Bildung der im Rückstande bleibenden phosphorigen Säure und Phosphorsäure zur Verwerthung kommt. Es mussten also auch die Fragmente des Wassers an vier verschiedenen Stellen zusammengesucht werden.

Der Versuch wurde nun in der Weise ausgeführt, dass man 10 Grm. Phosphor in Schwefelkohlenstoff löste, 17.5 Grm. Jod zusetzte und den nach der Entfernung des Schwefelkohlenstoffs bleibenden Rückstand langsam und in kleinen Portionen mit 5 Grm. Wasser behandelte.

Die folgenden Versuchszahlen bedürfen keines Commentars. Nur hinsichtlich der Bestimmung der phosphorigen und der Phosphorsäure im Auszuge des Rückstandes sei bemerkt, dass die durch Essigsäure angesäuerte und mit Silbernitrat versetzte Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Jodsilbers zum Sieden erhitzt wurde. Aus dem Gewicht des reducirten Silbers ergab sich die Menge der phosphorigen Säure. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde eine Quantität des Rückstandes mit Wasser ausgezogen, der zur Trockne verdampfte Auszug mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen, und die Totalmenge des Phosphors als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Durch Abzug des in der phosphorigen Säure enthaltenen Phosphors ergab sich die Menge des Phosphors der Phosphorsäure. Einzelne Bestimmungen sind mehrfach ausgeführt worden, aber nur wenn verschiedene Bestimmungen derselben Versuchsreihe angehören, hat man das arithmetische Mittel berechnet.

## Versuchszahlen.

	I.			II.
	A.	B.	Mittel.	
Totalrückstand der Operation . . .	12.59	—	—	11.18
Im Wasser unlöslicher Rückstand .	4.26	—	—	4.85
Phosphor als phosphorige Säure und als Phosphorsäure im Rückstand	2.82	—	—	2.789
Phosphor als phosphorige Säure im Rückstand . . . . .	0.129	0.132	0.131	—
Gebildetes Jodphosphonium . . . .	15.676	—	—	15.55
Jod im amorphen Phosphor . . . .	0.127	—	—	—
Jodwasserstoff bei der Einwirkung von Jod auf Phosphor im Schwefel- kohlenstoff gebildet . . . . .	0.243	—	—	0.256
Jodwasserstoff während der Subli- mation des Jodphosphoniums ge- bildet . . . . .	3.690	3.750	3.720	3.174
Jodwasserstoff, durch Wasser aus dem Rückstande ausgezogen . .	1.08	1.072	1.076	—

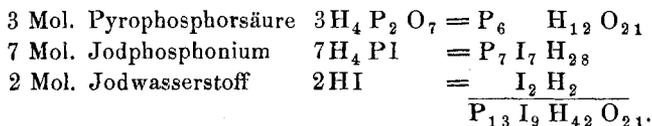
Aus den Ergebnissen der Versuchsreihe No. I erhält man durch Rechnung

Phosphor amorph . . . . .	4.133
- in phosphoriger Säure . . . . .	0.131
- in Phosphorsäure . . . . .	2.689
- im Jodphosphonium . . . . .	3.000
	<u>9.953</u>
Jod im amorphen Phosphor . . . . .	0.127
- im Jodphosphonium . . . . .	12.289
- im Jodwasserstoff . . . . .	4.999
	<u>17.415</u>
Wasser im Rückstand als phosphorige u. Phosphors.	1.728
- dem Wasserstoffe im Jodphosphonium . .	3.483
- dem Wasserstoffe im Jodwasserstoff ent- sprechend . . . . .	0.354
	<u>5.565.</u>

Es waren angewendet worden 10 Grm. Phosphor und 17.5 Grm. Jod und sind wiedergefunden worden 9.953 Grm. Phosphor und 17.415 Grm. Jod, eine Uebereinstimmung, die nicht vollkommener gewünscht werden kann. Statt der angewendeten 5 Grm. Wasser berechnen sich aus den gebildeten Producten allerdings 5.565 Grm.; allein dieser kleine Ueberschuss kann nicht befremden, wenn man bedenkt, mit welcher Begierde der Jodphosphor Wasser anzieht. Bemerkenswerth ist überdies die grosse Ausbeute an Jodphosphonium,

welche dieser Versuch im Kleinen lieferte; sie beträgt 89.5 pCt. des angewendeten Jods, während beim Arbeiten im Grossen mit denselben Gewichtsverhältnissen, nicht mehr als 68.7 pCt. erhalten wurden.

Versucht man es, die Ergebnisse dieser Untersuchung zur Aufstellung einer Gleichung für die Bildung des Jodphosphoniums zu benutzen, so zeigt es sich, dass die in Wirksamkeit tretenden Quantitäten 5.866 Phosphor, 17.374 Jod und 5.0 Wasser, nahezu 13 At. Phosphor, 9 At. Jod und 19 Mol. Wasser entsprechen. Sieht man von der in überaus kleiner Menge gebildeten phosphorigen Säure ganz ab und erinnert man sich überdiess, dass offenbar eine etwas grössere Menge Wasser zur Geltung kam, so wird man von der Wahrheit nicht sehr weit entfernt sein, wenn man annimmt, dass sich in der fraglichen Reaction 13 At. Phosphor und 9 At. Jod mit 21 Mol. Wasser umsetzen zu 3 Mol. Pyrophosphorsäure, 7 Mol. Jodphosphonium und 2 Mol. Jodwasserstoffsäure



Dieser Gleichung entsprechen genau

5.86 Phosphor  
16.69 Jod und  
5.70 Wasser,

und es empfehlen sich daher, da ja stets Phosphor amorph wird, die folgenden Proportionen für die Darstellung des Jodphosphoniums

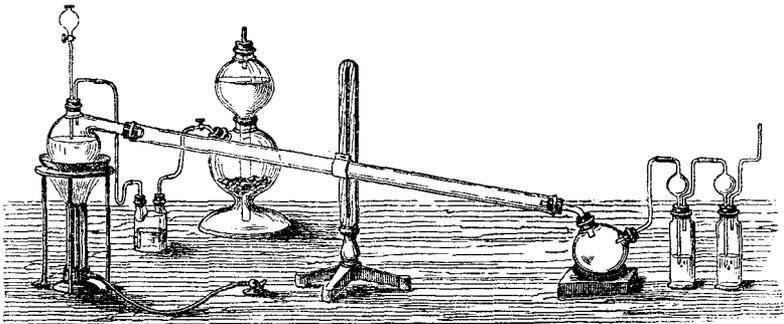
100 Th. Phosphor  
170 Th. Jod und  
60 Th. Wasser.

Die Vermehrung des Wassers hat den grossen Vortheil, dass sich die Reaction bei viel niedrigerer Temperatur vollzieht, als bei der geringeren Wasserzufuhr, so dass man einer wesentlich grösseren Ausbeute sicher ist. Nach der obigen Gleichung sollte nahezu eine dem Gewicht des angewendeten Jods gleiche Gewichtsmenge Jodphosphonium (99.2 pCt.) erhalten werden. In glücklichen Operationen, welche von Hrn. F. Hobrecker und Hrn. E. Mylius ausgeführt wurden, sind in der That bis 93 pCt. des angewendeten Jods — also wesentlich mehr als selbst in dem kleinen Versuche — an Jodphosphonium gewonnen worden, und Hr. Dr. Bannow, welcher behufs der Bereitung beträchtlicher Mengen von Phosphorbasen für die Wiener Weltausstellung gleichfalls Jodphosphonium im Grossen dargestellt hat, theilt mir mit, dass sich die Ausbeute in einzelnen Operationen, zumal wenn man in recht grossem Maassstabe arbeitet, nahezu bis zur theoretischen steigert. Da das nach den früheren Verhältnissen

erhaltene Jodphosphonium, beim Arbeiten mit grösseren Mengen, nur 68—69 pCt. des angewendeten Jods beträgt, so kann durch reichlichere Wasserzufuhr eine Mehrausbeute von 25 bis 30 pCt. gewonnen werden.

Schliesslich sei es mir noch gestattet, einige kurze Notizen über die Ausführung der Operation beizufügen, welche gleichzeitig als Antwort auf mehrfache briefliche Anfragen, welche mir zugegangen sind, gelten mögen.

Man arbeitet am vortheilhaftesten im Grossen. 400 Grm. Phosphor, 680 Grm. trocknes Jod und 240 Grm. Wasser sind Gewichte, welche sich für Darstellungen im Laboratorium empfehlen. Zur Bearbeitung dieser Quantitäten muss man eine Retorte von 1 Liter Capacität anwenden. In dieser Retorte wird der Phosphor in seinem gleichen Gewichte trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst und in diese Lösung unter guter Abkühlung das Jod in kleinen Portionen eingetragen. Der Schwefelkohlenstoff wird alsdann sorgfältig im Wasserbade abdestillirt, eine Operation, die mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Bleibt Schwefelkohlenstoff zurück, so entstehen in dem nun folgenden Sublimationsproccesse flüchtige schwefelhaltige Producte, zumal Schwefelwasserstoff, welcher in der That niemals vollständig zu vermeiden ist. Was endlich die Disposition des Sublimations-Apparates anlangt, so bedarf es nur eines Blickes auf die eingeschaltete Skizze, welche, für einen anderen Zweck gezeichnet, hier eine Stelle finden mag.



Von Wichtigkeit ist es, im Anfang nur gelinde zu erwärmen und das Wasser aus dem Tropftrichter recht langsam einfliessen zu lassen, damit ein Verdampfen desselben möglichst vermieden werde. Während der ganzen Operation bewegt sich durch den Apparat ein langsamer Kohlensäurestrom, welcher einem Zurücksteigen der für die Absorption des Jodwasserstoffsäuregases vorgelegten Flüssigkeit vorbeugt. Zu demselben Ende hat man die Verbindungsröhren zu Kugeln von ziemlichem Umfange ausgeblasen, und die erste Absorptionsflasche mit

verdünnter Jodwasserstoffsäure statt mit reinem Wasser gefüllt. Auf diese Weise ist jede Gefahr des Eindringens von Luft in den Apparat, welche mit dem heissen Jodphosphoniumgase in Berührung kommend, leicht Explosionen veranlassen könnte, vollständig beseitigt. Das Jodphosphonium sammelt sich vorzugsweise in der 1.3 bis 1.5 Meter langen, 3 bis 4 Centimeter weiten Röhre aus starkem Glase, zum sehr geringen Theile auch in der zweihalsigen Kugelvorlage, welche daher, um ein Verstopfen zu vermeiden, durch ein möglichst weites Glasrohr mit der Sammelröhre verbunden werden muss. Eine gut geleitete Sublimation nimmt 8 — 9 Stunden in Anspruch. Gegen Ende der Operation wird die Temperatur etwas verstärkt. Ist der Process zu Ende, so wird die eine Mündung der langen Röhre mit einem Kork geschlossen und das in dicken Krusten an den Wänden sitzende Jodphosphonium mit einem starken oben umgebogenen und zugeschärften Eisendraht losgearbeitet, um in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt zu werden. Die als Nebenproduct auftretende Jodwasserstoffsäure ist ziemlich concentrirt, enthält aber gewöhnlich etwas Phosphorsäure.

Das Jodphosphonium ist ein Agens von mannichfaltigster Verwerthbarkeit, ganz abgesehen von seiner Anwendung als kräftigstes Reductionsmedium und zur Darstellung der Phosphine. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht <sup>1)</sup>, dass es kein geeigneteres Material für die Darstellung reinen Phosphorwasserstoffs giebt; in ähnlicher Weise dient es zur leichten und schnellen Darstellung einer Jodwasserstoffsäure von höchster Concentration. In vielen Reactionen kann man es geradezu statt Jodwasserstoffsäure in Anwendung bringen.

#### 95. A. W. Hofmann: Ueber die Phosphine der Propyl-, Butyl- und Amylreihe.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXXX; vorgelegt vom Verfasser.)

Vor etwa zwei Jahren hab' ich der Gellschaft eine Methode mitgetheilt, nach welcher sich die primären und secundären Alkohol-derivate des Phosphorwasserstoffs mit Leichtigkeit darstellen lassen <sup>2)</sup>. Bisher hatte ich diese Methode nur zur Erzeugung der methylirten und äthylirten und in der aromatischen Gruppe der benzylirten Phosphorverbindungen benutzt. Um diese Arbeit abzurunden, sind inzwischen auch noch die Phosphorbasen der Propyl-, Butyl- und Amyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV. 200.

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte IV, 430 u. 605.