

Der Erfolg nur kann zeigen, welche der beiden Reactionen, die Knallgaskatalyse oder die Zersetzung des Antimonwasserstoffes, geeigneter ist für das Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten bei derartigen heterogenen Gasreactionen. Für den Antimonwasserstoff scheinen einige Umstände zu sprechen: es handelt sich hier um ein einziges Gas, welches an den Katalysator heranzudiffundiren hat, während es beim Knallgas zwei sind, und dann fällt in Folge des langsamen Ganges und des thermischen Charakters der Reaction jede Störung durch locale Erwärmung fort, welche beim Knallgas wahrscheinlich eine ziemliche Rolle spielt und nach der Temperaturerhöhung des Kühlwassers wohl nur unvollkommen beurtheilt werden kann.

Sehr werthvoll für die Erkenntnis des Einflusses, welchen der Wasserdampf-, bezw. Wasserstoff-»Wind« auf den Reactionsverlauf ausübt, scheint uns der Vergleich zweier Reactionen von so verschiedener Geschwindigkeit, wie sie in der Knallgaskatalyse und dem Zerfall des Antimonwasserstoffes vorliegen.

Wie wir schon bemerkten, ist die Vorbedingung für die Untersuchung der Antimonwasserstoffzersetzung Klarheit über die Aenderungen in der Antimonoberfläche während der Reaction. Ob es gelingt, diese Klarheit zu schaffen, sollen uns unsere weiteren Versuche lehren.

Wir möchten auch diese Stelle benutzen, um Hrn. Prof. van't Hoff unseren besten Dank für das Interesse auszusprechen, welches er unseren Untersuchungen entgegengebracht hat.

141. Rudolf Schenck und E. Buck: Ueber das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffes.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 26. Februar 1904.)

Der feste Phosphorwasserstoff, welcher sich bildet, wenn man das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch concentrirte Salzsäure zersetzt, hat die empirische Zusammensetzung $(P_2H)_n$. Man theilt ihm gewöhnlich die Formel P_4H_2 . Veranlassung zur Aufstellung gerade dieser Formel gab die Thatsache von der Existenz einer Verbindung $P_4H.C_6H_5$, welche von Michaelis¹⁾ dargestellt und als ein Derivat des festen Phosphorwasserstoffes betrachtet wurde. Eine directe Bestimmung des Molekulargewichtes war bisher nicht ausführ-

¹⁾ Diese Berichte 11, 885 [1878].

bar, da keines der für Molekulargewichtsbestimmungen gebräuchlichen Lösungsmittel etwas von der Substanz aufnimmt. Nur flüssiger¹⁾ Phosphorwasserstoff, P_2H_4 , ist im Stande, sie mit gelber Farbe aufzulösen.

Die Unlöslichkeit des festen Phosphorwasserstoffes in fast allen Medien deutet schon darauf hin, dass er einen complicirteren Bau, ein höheres Molekulargewicht besitzt, als man bisher angenommen hat.

Wir waren nun so glücklich, durch einen Zufall ein Lösungsmittel zu finden, welches eine leichte Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung durch Beobachtung der Gefrierpunktsdepression gestattet. Wir beobachteten, dass der flüssige, weisse Phosphor ein zwar nicht grosses, aber doch völlig hinreichendes Lösungsvermögen für unseren Stoff besitzt. Diese Lösung des festen Phosphorwasserstoffes ist ebenso wie die in dem flüssigen Phosphorwasserstoff von Gattermann beobachtete intensiv gelb gefärbt.

Der weisse Phosphor ist bereits früher einmal von Hell²⁾ bei seinen Untersuchungen über die Sulfide des Phosphors als Lösungsmittel für mikroskopische Zwecke verwendet worden. Wegen seiner grossen Depressionsconstante für den Gefrierpunkt, eine Folge der aussergewöhnlich kleinen Schmelzwärme, ist er als Mittel für derartige Untersuchungen besonders prädestinirt. Hell hat die Depressionsconstante aus dem absoluten Schmelzpunkt und der bekannten Schmelzwärme nach der van't Hoff'schen Formel berechnet. Er findet so als Werth der molekularen Gefrierpunktserniedrigung die Zahl 384. Da nun aber kleine Verunreinigungen des käuflichen Phosphors, die sich garnicht vermeiden lassen, den Gefrierpunkt und mit ihm bei der Kleinheit der Schmelzwärme die Constante erheblich herunterdrücken können, so haben wir es vorgezogen, für unser Präparat die Constante der molekularen Depression durch directe Beobachtung zu ermitteln und zwar durch bekannte Zusätze von Naphthalin.

Käuflicher, weisser, unter Wasser und unter Lichtabschluss aufbewahrter Phosphor wurde mehrere Stunden in Alkohol gelegt und dann in einer Kohlensäureatmosphäre über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Die so getrockneten Stücke wurden dann in einen Beckmann'schen Apparat übergeführt und geschmolzen. Alle Operationen wurden in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt, und auch während der Versuche wurde die Luft durch einen Kohlensäurestrom ferngehalten.

¹⁾ Gattermann und Haussknecht, diese Berichte 23, 1174 [1890].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 196 [1893].

Das Lösungsmittel lässt sich bekanntlich sehr stark unterkühlen, aber trotzdem ist es nicht schwer, im gewünschten Augenblick die Krystallisation anzuregen. Eine vorsichtige Bewegung mit dem Rührer genügt, um sie auszulösen.

Die Constanz des Gefrierpunktes des Lösungsmittels bei Wiederholung des Schmelzens und Gefrierenlassens war eine gute.

Der Zusatz von Naphtalin, welches in dem Phosphor in kleinen Mengen löslich ist, gab folgende Resultate:

Naphtalin (C ₁₀ H ₈ , Mol.-Gew. 128)	45.36 g Phosphor.	
	Eraiedrigung des Gefrierpunktes	Molekulare Gefrierpunktserniedrigung
0.0075 g	0.042°	325
0.0849 »	0.494°	338

Grössere Zusätze lösten sich nicht mehr auf. Als Mittel ergibt sich eine Depressionsconstante von 332. Sie ist kleiner als der theoretische Werth.

Nach der Bestimmung der Constanten wurde der Apparat mit frischem Lösungsmittel beschickt; dann löste man gewogene Mengen von reinem, festem Phosphorwasserstoff darin auf. Diese Versuchsreihe ergab Folgendes:

Lösungsmittel	(P ₄ H ₂) _n	Depression	Mol.-Gew.
46,34 g P ₄	0,0201 g	0,040°	360
	0,0531 »	0,103°	369
	0,1010 »	0,193°	375

Hieraus folgt, dass in der That das Molekulargewicht wesentlich grösser ist als der Formel P₄H₂ (Mol.-Gew. 126) entspricht. Und zwar ergibt sich das Dreifache dieses Werthes. Die Verbindung (P₄H₂)₃ hat das Mol.-Gew. 379, welches mit unseren Beobachtungen gut übereinstimmen würde. Wir haben demnach die Formel des festen Phosphorwasserstoffes P₁₂H₆ zu schreiben.