

## 162. E. Zintl und G. Rienäcker: Über die Existenz eines flüchtigen Bromoxyds.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 28. März 1930.)

Nach älteren Angaben der Literatur<sup>1)</sup> gelingt es nicht, aus Quecksilberoxyd und Brom ein dem Chlormonoxyd analoges Bromoxyd darzustellen. Es erschien nicht aussichtslos, die Frage nach der Existenz von Bromoxyden durch eine Untersuchung mit verbesserten Hilfsmitteln erneut zu prüfen. Aus den später geschilderten Versuchen scheint in der Tat hervorzugehen, daß bei Einwirkung von Brom auf trocknes Quecksilberoxyd sich ein flüchtiges Bromoxyd in geringer Menge bildet, während bei der Zersetzung von Kaliumbromat mit konz. Schwefelsäure, bei der Entwässerung der unterbromigen Säure mit Phosphorpentoxyd, beim Ausschütteln von unterbromiger Säure mit Tetrachlorkohlenstoff und bei der Reaktion von Bromdampf mit trockenem Silberoxyd keine Anzeichen dafür gefunden werden konnten.

B. Lewis und H. J. Schumacher<sup>2)</sup> erhielten neuerdings durch Einwirkung von Ozon auf Brom ein festes, weißes Oxyd  $\text{Br}_3\text{O}_8$ , das sich nur unter Zersetzung verflüchtigt.

### I. Nachweis von Bromoxyd in Brom.

In allen unseren Versuchen handelte es sich um den Nachweis geringer Mengen Bromoxyd neben großen Mengen von Bromdampf. Das Gemisch wurde zu diesem Zweck in halogen-freier Lauge absorbiert. In einer Probe wurde der Oxydationswert dieser Lösung, in einer zweiten, gleich großen der gesamte Bromgehalt titrimetrisch ermittelt. Der Verbrauch an Maßlösung sollte für beide Proben bei Abwesenheit von Bromoxyd gleich groß sein; die Anwesenheit von Bromoxyd würde sich in einem höheren Oxydationswert zu erkennen geben, die Differenz beider Resultate also dem Gehalt des Bromdampfes an Bromoxyd entsprechen. Wir bedienten uns in beiden Fällen der potentiometrischen Titration, die sich mit einem Maximalfehler von 0.03 ccm 0.1-n. Lösung ausführen ließ.

Bestimmung des Oxydationswertes: Titration einer gemessenen Probe der alkalischen Bromlösung mit 0.1-n. Natriumarsenit liefert den Gehalt an Hypobromit. Bromat wird dabei nicht erfaßt, da es von arseniger Säure nur in saurer Lösung reduziert wird. Man setzt deshalb schließlich einen gemessenen (kleinen) Überschuß von Arsenit und soviel Salzsäure zu, daß die Lösung ungefähr 5 % HCl enthält, und titriert das noch vorhandene Arsenit mit 0.1-n. Kaliumbromat zurück; der Bromatgehalt der Bromlauge folgt als Differenz des Arsenit-Überschusses und des Verbrauchs an Kaliumbromat bei der Rücktitration. Der gesamte Oxydationswert der Probe (Hypobromit + Bromat) ließe sich natürlich einfacher durch Rücktitration überschüssigen Arsenits in saurer Lösung messen, jedoch gibt das Mengenverhältnis beider Oxydationsstufen Anhaltspunkte für die Zusammensetzung etwa vorhandenen Bromoxyds.

Bestimmung des Gesamtbroms: Die zweite Probe der Bromlauge wird mit einem geringen Überschuß halogen-freier Natriumsulfit-Lösung versetzt und hierauf mit Salpetersäure schwach angesäuert. Das gesamte Brom liegt dann als Bromid vor und wird mit 0.1-n. Silbernitrat potentiometrisch bestimmt. Die zur Reduktion nötige Sulfitmenge läßt sich aus dem Oxydationswert der Bromlauge berechnen.

<sup>1)</sup> vergl. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., I, 2, S. 258.

<sup>2)</sup> B. Lewis u. H. J. Schumacher, Ztschr. Elektrochem. **35**, 651 [1929]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **182**, 182 [1929]; Ztschr. physikal. Chem. (B) **6**, 423 [1930].

Kontrollversuche: Reiner Bromdampf wurde mit Luft in überschüssige, halogenfreie 0.5 n. Natronlauge geleitet.

25 ccm der Lösung verbrauchten in verschiedenen Versuchen:

Nr.	ccm 0.1-n. $\text{As}_2\text{O}_3$ für		ccm 0.1-n. $\text{AgNO}_3$ für Gesamtbrom
	Hypobromit	Hypobromit + Bromat	
1	20.71	20.83	20.82
2	13.45	13.55	13.58
3	25.62	25.59	25.58

Die Menge des Bromats ist also im Verhältnis zu der des Hypobromits unter den genannten Bedingungen immer klein. Der Oxydationswert entspricht innerhalb der Fehlergrenze dem Gesamtbrom und auch bei längerem Stehen der Bromlauge im Licht war kein Sauerstoff-Verlust zu bemerken: Eine frische Bromlauge verbrauchte 20.96 ccm 0.1-n.  $\text{As}_2\text{O}_3$  für Hypobromit + Bromat, nach 24 Std. 20.94 ccm.

## 2. Zersetzung von Kaliumbromat mit konz. Schwefelsäure.

Wir prüften zunächst, ob die gasförmigen Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Kaliumbromat Bromoxyd enthalten. Der in Fig. 1 abgebildete Kolben wurde zu  $\frac{1}{4}$  mit reiner konz. Schwefelsäure beschickt, die unmittelbar vorher aus einer asbest-verkleideten Retorte über Bichromat destilliert worden war. Das mit Schliff angesetzte Horn enthielt feingepulvertes, wiederholt aus Wasser krystallisiertes und bei  $130^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Kaliumbromat. Durch Klopfen wurde das Salz langsam in die eisgekühlte, mittels eines Luftstromes gerührte Säure eingetragen; die Luft passierte vorher alkalisches Permanganat, konz. Schwefelsäure und im Sauerstoffstrom sublimiertes Phosphorpentoxyd. Alle Teile waren bei diesen und allen folgenden Versuchen entweder miteinander verschmolzen oder durch Schliffe verbunden unter Verwendung von Metaphosphorsäure als Schmiermittel. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden unter Licht-Ausschluß in Lauge geleitet.

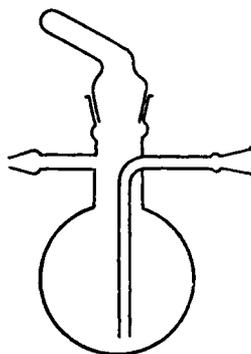


Fig. 1.

Wir geben nur das Resultat eines Versuches wieder: Hypobromit = 15.98 ccm, Hypobromit + Bromat = 16.13, Gesamtbrom = 16.10 ccm. Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Kaliumbromat liefert also keine nachweisbaren Mengen eines Bromoxyds.

## 3. Entwässerung von gasförmiger unterbromiger Säure mit Phosphorpentoxyd.

Ein Strom gereinigter Luft wurde in einer 0.2-n. Lösung von unterbromiger Säure (hergestellt durch Einleiten von Bromdampf in eine Suspension von Quecksilberoxyd) bei  $12^\circ$  mit HOBr-Dampf beladen und über Phosphorpentoxyd geleitet.

Die entweichenden Gase wurden wie oben untersucht: Hypobromit = 6.00 ccm, Hypobromit + Bromat = 6.03, Gesamtbrom = 6.03 ccm.

Der Versuch gibt keinen Anhaltspunkt für die Entstehung von Bromoxyd.

#### 4. Extraktion wäßriger unterbromiger Säure mit Tetrachlorkohlenstoff.

St. Goldschmidt<sup>3)</sup> zeigte, daß sich aus einer wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure Chlormonoxyd mit Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln läßt. Wir führten analoge Versuche mit unterbromiger Säure durch.

70 ccm 0.25-n. HOBr wurden 10-mal mit je 25 ccm frisch destilliertem Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt, die braun gefärbten Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen vereinigt, mit 30 ccm 0.5-n. NaOH behandelt und die wäßrige Lösung wie immer analysiert. Es zeigte sich, daß in den Tetrachlorkohlenstoff nur etwas reines Brom übergeht, eine Feststellung, die wir nicht weiter verfolgten.

#### 5. Einwirkung von Bromdampf auf Silberoxyd.

Ein trocknes Gemisch von Bromdampf und Luft wurde bei verschiedenen Temperaturen über Silberoxyd geleitet.

Anordnung: Die Luft passierte alkalisches Permanganat, frisch destillierte konz. Schwefelsäure und eine mit trockenem Brom beschickte Waschflasche. Das Gemisch von Luft und Bromdampf wurde über halogen-freies Calciumoxyd zur Entfernung etwa vorhandener Spuren Bromwasserstoff geleitet, mit im Sauerstoffstrom sublimiertem Phosphor-pentoxyd scharf getrocknet und trat dann in ein langes U-Rohr ein, in dem Silberoxyd (im Hochvakuum bei 50° getrocknet) auf Glasperlen verteilt war. Alle Verbindungen waren durch Schläufe mit Metaphosphorsäure als Schmiermittel hergestellt.

Bei 0° und 50° trat keine sichtbare Reaktion ein, bei 100° begann das Oxyd in etwa 3 Stdn. gelb zu werden. Die Analyse ergab folgendes: Hypobromit = 28.49 ccm, Hypobromit + Bromat = 28.56 ccm, Gesamtbrom = 28.59 ccm. Es bildete sich also keine nennenswerte Menge Bromoxyd.

#### 6. Einwirkung von Bromdampf auf Quecksilberoxyd.

Die Reaktion von Bromdampf mit Quecksilberoxyd wurde mit Hilfe der gleichen Anordnung wie im Falle des Silberoxyds untersucht.

Um eine Täuschung durch Chlormonoxyd auszuschließen, mußte das Brom sorgfältig gereinigt werden. Brom „Kahlbaum“ wurde aus gesättigter Kaliumbromid-Lösung langsam destilliert, mit halogen-freier Bichromat-Schwefelsäure geschüttelt zur Oxydation von Bromwasserstoff und mit halogen-freiem Calciumoxyd vorgetrocknet.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche zeigen, daß sich aus Bromdampf und Quecksilberoxyd Bromoxyd bildet in geringer Ausbeute, die stark von der Darstellungsweise des Quecksilberoxyds abhängt. Quecksilberoxyd, durch Fällung von heißer Quecksilberchlorid-Lösung mit überschüssiger Natronlauge und Trocknen bei 135° dargestellt, reagierte bei Zimmer-Temperatur nicht sichtbar mit Brom. Wir stellten deshalb ein reaktionsfähigeres Produkt durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur und 2-tägiges Trocknen im Hochvakuum bei 55° her. Damit wurden folgende Versuche ausgeführt.

Wir möchten ausdrücklich hervorheben, daß wir uns nach einigen Versuchen mit Quecksilberoxyd stets wieder durch Blindversuche davon überzeugten, daß der analytische Fehler 1 Tropfen 0.1-n. Lösung nicht überstieg.

<sup>3)</sup> St. Goldschmidt, B. 52, 753 [1919].

Nr.	Temp.	Hypobromit ccm	Hypobromit + Bromat ccm	Gesamt- brom ccm	Diff. %	Bemerkungen
1	0°	16.66	16.69	16.66	+0.2	Keine Weißfärbung des Oxyds.
2	50°	11.79	11.81	11.69	+1.0	Langsame Weißfärbung von der Eintrittsstelle des Broms her
3	50°	30.48	30.65	30.36	+1.0	
—	—	25.62	25.59	25.58	0	Blindversuch
4	75°	14.21	14.34	14.20	+1.0	Weißfärbung von der Eintrittsstelle des Broms her
5	100°	10.64	10.69	10.60	+0.9	
6	100°	18.42	18.52	18.28	+1.3	
7	200°	24.32	24.35	24.39	-0.2	Rasche Weißfärbung des Oxyds und Verflüchtigung des Bromids

Bei 0° war also kein Effekt festzustellen, zwischen 50° und 100° deutet der das Gesamtbrom um etwa 1% übersteigende Oxydationswert auf die Entstehung von Bromoxyd, bei 200° entsteht nur Sauerstoff.

Zunächst lag der Verdacht nahe, daß das Quecksilberoxyd noch Chlorid, etwa als Oxychlorid, enthielt und der Effekt vielleicht durch Chlormonoxyd vorgetäuscht werde. Die Lösung des Oxyds in Salpetersäure gab zwar mit Silbernitrat nicht die geringste Opaleszenz; um aber diese Möglichkeit weiter auszuschließen, wurde das Quecksilberoxyd aus reinstem Quecksilberbromid mit halogen-freier Lauge dargestellt und wie früher im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

Nr.	Temp.	Hypobromit ccm	Hypobromit + Bromat ccm	Gesamtbrom ccm	Diff. %
8	60°	12.88	12.96	12.69	+2.1
9	60°	15.04	15.17	14.72	+3.0

Chlor im Quecksilberoxyd kann also kein Bromoxyd vorgetäuscht haben; die Ausbeute war bei dem neuen Oxyd sogar noch größer.

Wir prüften weiterhin die Möglichkeit, ob nicht etwa geringe Mengen Feuchtigkeit im Quecksilberoxyd zu einer Täuschung Anlaß geben könnten, und zwar insofern, als das Brom mit Wasser und Quecksilberoxyd unterbromige Säure bildet, die als Dampf vom Gasstrom mitgeführt wird. Quecksilberoxyd (wie zu den Versuchen 8 und 9) wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch kurzes Überleiten eines wasserdampf-gesättigten Luftstromes schwach befeuchtet. Es trat dann aber mit Bromdampf bei 60° nicht nur keine Erhöhung der Ausbeute an Bromoxyd ein, sondern der Effekt verschwand sogar vollständig.

Das Quecksilberoxyd muß also möglichst trocken sein, und wir verfahren deshalb von nun an immer so, daß wir das im Hochvakuum getrocknete Präparat in dem zur Umsetzung dienenden U-Rohr nochmals längere Zeit an der Pumpe auf 60° erwärmten. Wir prüften weiterhin nochmals die Möglichkeit, ob der Effekt nicht doch durch Chlor bewirkt sein könnte, und zwar

so, daß wir die vom Quecksilberoxyd abziehenden Gase wie gewöhnlich durch Lauge leiteten und die Lösung („Bromoxyd-Lauge“) auf Chlor prüften:

25 ccm der „Bromoxyd-Lauge“ verbrauchten 24.90 ccm 0.1-n.  $\text{As}_2\text{O}_3$  für Hypobromit + Bromat, 24.35 ccm 0.1-n.  $\text{AgNO}_3$  für Gesamtbrom; Ausbeute demnach 2.3%. Es wurden 4 Parallelversuche durchgeführt mit 1. 50 ccm dieser „Bromoxyd-Lauge“, 2. 50 ccm einer nahezu gleichkonzentrierten Bromlauge, hergestellt durch Einleiten von Bromdampf in Natronlauge an der gleichen Apparatur, jedoch unter Ausschaltung des Quecksilberoxyd-Rohres, 3. 50 ccm derselben Bromlauge, versetzt mit 1.10 ccm 0.1-n.  $\text{HCl}$ . Diese Chloridmenge in Form von  $\text{Cl}_2\text{O}$  müßte in 50 ccm der „Bromoxyd-Lauge“ vorhanden sein, um den beobachteten Effekt von 2.3% hervorzurufen, 4. 50 ccm reinem Wasser (zur Prüfung der Reagenzien).

Alle 4 Lösungen wurden zunächst mit 30 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  versetzt zwecks vollständiger Reduktion zu Halogenid und dann nach dem Verfahren von R. K. Mc Alpine<sup>4)</sup> auf Chlorid geprüft (Oxydation des Bromids in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat zu freiem Brom, das mit Aceton gebunden wird, Zusatz von Silbernitrat). Resultate: 1. Schwache Trübung, 2. Schwache Trübung, annähernd wie bei 1, 3. Starke Trübung, nach einiger Zeit Niederschlags-Bildung, 4. Sehr schwache Trübung.

Der Effekt ist also nicht durch  $\text{Cl}_2\text{O}$  vorgetäuscht, da sonst die Reaktion in 1 und 3 gleich stark hätte auftreten müssen. Die schwache Trübung in den Lösungen 1 und 2 ist nicht beweisend für die Anwesenheit von Chlor; Mc Alpine gibt bereits an, daß nach seinem Verfahren auch bei reinsten Bromidlösungen eine schwach positive Reaktion erhalten werde, die sich aus der Hydrolyse des Brom-acetons erklärt.

Noch eindeutiger verlief die Prüfung auf Chlor nach einem von C. Friedheim und R. J. Meyer angegebenen Verfahren<sup>5)</sup> (Reduktion mit Wasserstoffperoxyd zu Halogenid, Austreibung des Broms in siedender, verdünnt-schwefelsaurer Lösung mit Bichromat, Reduktion des überschüssigen Bichromats mit Wasserstoffperoxyd, Zusatz von Silbernitrat), mit folgender „Bromoxyd-Lauge“: Hypobromit + Bromat = 31.79 ccm, Gesamtbrom = = 30.76 ccm, Ausbeute also 3.3%.

Dieselben 4 Parallelversuche wie oben ergaben: 1. Keine Trübung, 2. Keine Trübung, 3. Niederschlag, 4. Keine Trübung.

Demnach ist eine Täuschung durch Chlormonoxyd auszuschließen.

#### Versuche zur Steigerung der Ausbeute.

Das bisher verwendete Quecksilberoxyd reagierte erst bei etwa 50° merklich mit Brom. Ein reaktionsfähigeres Präparat, durch Zugabe von Quecksilberchlorid-Lösung zu Lauge in großer Verdünnung bei Zimmer-Temperatur und Trocknen im Vakuum erhalten, setzte sich schon bei 0° mit Bromdampf rasch um. Durch eine 20 cm lange Schicht wurde das Brom vollständig absorbiert; Bromoxyd bildete sich nicht. Merkwürdigerweise ließ sich die große Reaktionsfähigkeit auch durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° nicht wesentlich vermindern. Das Präparat war etwas heller gefärbt als das sonst verwendete (in nicht zu verdünnter Lösung gefällt, Lauge zur Sublimat-Lösung unter Rühren zugegeben); unter dem Mikroskop war kein Unterschied beider Sorten zu erkennen.

<sup>4)</sup> R. K. Mc Alpine, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1065 [1929].

<sup>5)</sup> C. Friedheim u. R. J. Meyer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 1, 407 [1892]; s. a. A. Classen, „Ausgewählte Methoden d. analyt. Chemie“, 1903, Bd. II, S. 407. Das Verfahren dient zur Bestimmung des Chlorgehaltes von Rohbrom.

Wir fanden schließlich, daß die besten Ausbeuten an Bromoxyd mit folgendem Quecksilberoxyd-Präparat erhalten werden: 100 g  $\text{HgCl}_2$  in 1.5 l  $\text{H}_2\text{O}$  werden mit 100 g  $\text{NaOH}$  in 300 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $50^\circ$  unter Rühren gefällt (nicht umgekehrt!), sorgfältig ausgewaschen und bei  $150^\circ$  im Trockenschrank getrocknet. Peinlicher Ausschluß reduzierender Verunreinigungen (Filterfasern, Öldampf aus der Pumpe usw.) ist Bedingung.

Verlängerung der Schicht auf 2 m steigerte die Ausbeute nicht über 2% hinaus. Als optimale Temperatur fanden wir  $50-60^\circ$ .

Die besten Ausbeuten wurden in einem U-Rohr von 25 cm Schenkellänge bei  $50-60^\circ$  erhalten, in dem das Quecksilberoxyd auf Glasperlen verteilt war und zwar so, daß die Hauptmenge des Oxyds sich in der Nähe des Auslaßrohres befand. Wir erzielten auf diese Weise Ausbeuten bis zu 4.3% (Hypobromit + Bromat = 32.02 ccm, Gesamtbrom = 30.70 ccm).

#### Eigenschaften.

Das Bromoxyd scheint schwerer flüchtig zu sein als das Brom: Das Gemisch aus Brom und Bromoxyd wurde nach dem U-Rohr durch Kühlung auf  $-40^\circ$  kondensiert, dann in einem Luftstrom bei  $0^\circ$  verflüchtigt und in 4 Portionen Lauge nacheinander aufgefangen; die Fraktionen 1-3 enthielten kein Bromoxyd, in der letzten waren 1.3%. Ein anschließender Versuch unter normalen Bedingungen lieferte 2.3%, und es war daraus zu entnehmen, daß das Bromoxyd während der langdauernden Fraktionierung zum Teil zerfallen sein mußte. Es wurde deshalb ein bei  $-40^\circ$  kondensiertes Gemisch wie oben aus Eis fraktioniert und die letzte Portion erst nach 7-stdg. Aufbewahren bei  $0^\circ$  im abgeschlossenen Gefäß analysiert; sie enthielt kein Bromoxyd mehr. Bromoxyd zerfällt also rasch schon bei  $0^\circ$ . Eine Anreicherung durch Fraktionierung erscheint daher wenig erfolgversprechend.

Da wir anfänglich vermuteten, das Bromoxyd sei licht-empfindlich, so führten wir alle Versuche im Dunkeln aus. Es zeigte sich aber, daß eine Bestrahlung des Gasgemisches vor dem Einleiten in Lauge mit einer 500-Watt-Lampe die Ausbeute nicht wesentlich vermindert.

Die Aussichten für die Darstellung hochprozentigen Bromoxyds aus Quecksilberoxyd und Brom müssen wir als gering ansehen. Das gebildete Bromoxyd zerfällt offenbar auf seinem Weg durch die Quecksilberoxyd-Schicht wieder zum großen Teil, denn eine Verlängerung der Schicht steigert die Ausbeute nicht, obwohl freies Brom im austretenden Gas in erheblicher Menge enthalten ist. Dieser Zerfall kann homogen verlaufen und auch durch das Quecksilberoxyd katalysiert sein. Nach allen unseren Versuchen, insbesondere den Versuchen bei  $0^\circ$  mit dem sehr reaktionsfähigen Quecksilberoxyd, ist es aber wahrscheinlich, daß der Zerfall wesentlich am Quecksilberoxyd stattfindet. Gegen Brom reaktionsfähiges Quecksilberoxyd katalysiert offenbar auch den Zerfall gut, und die Darstellung von Bromoxyd erfordert deshalb ein Quecksilberoxyd-Präparat, das wenig reaktionsfähig ist, also gerade noch mit Brom sich umsetzt und den Zerfall des Bromoxyds nicht übermäßig beschleunigt. So wird es begreiflich, daß die genannte Reaktion bei optimalen Bedingungen niemals reines Bromoxyd liefert.

Was schließlich die Zusammensetzung des Bromoxyds anlangt, so ist aus Gründen der Analogie die Formel  $\text{Br}_2\text{O}$  wahrscheinlich; eine Stütze

für diese Vermutung ist weiter darin zu erblicken, daß bei sämtlichen Versuchen die alkalischen Lösungen mehr Hypobromit enthielten als dem gesamten Brom entsprach.

### Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung von Bromdampf auf geeignet dargestelltes Quecksilberoxyd bei 50—60° bildet sich in geringer Menge ein Bromoxyd von der vermutlichen Zusammensetzung  $\text{Br}_2\text{O}$ , das schwerer flüchtig ist als Brom und verhältnismäßig rasch schon bei 0° zerfällt.

## 163. W. N. Ipatiew und A. W. Frost: Über das chemische Gleichgewicht zwischen Phosphin, Phosphor und Wasserstoff.

[Aus d. anorgan. Labor. d. Staatl. Instituts für hohe Drucke.]

(Eingegangen am 20. Februar 1930.)

Bei hoher Temperatur zersetzt sich Phosphorwasserstoff (Phosphin) nach der Gleichung:



Bezüglich der Umkehrbarkeit dieser Reaktion, der Synthese von  $\text{PH}_3$  aus den Elementen, findet man in der Literatur widerspruchsvolle Angaben. So wird von einigen Forschern<sup>2)</sup> behauptet, daß sich beim Erhitzen von Phosphor mit Wasserstoff Phosphin bilde, während andere<sup>3)</sup> die Schlußfolgerung ziehen, daß sich unter diesen Bedingungen kein Phosphin bildet. Zu gleicher Zeit finden sich in der Literatur die Angaben von Drummond<sup>4)</sup>, der die Gleichgewichtskonstante bestimmt und die freie Energie der nach der Gleichung (I) verlaufenden Reaktion für einige Temperaturen zwischen 300° und 340° berechnet hat. Drummond leitete  $\text{PH}_3$  durch ein auf die benötigte Temperatur erhitztes Rohr (die Geschwindigkeit des Durchleitens ist in der Arbeit nicht angegeben) und untersuchte das entstehende Gasgemisch. Entsprechend den Analysen-Befunden berechnete Drummond:

$$\ln k = \ln \left( \frac{P_{\text{PH}_3}}{P_{\text{P}_4}^{1/4} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} \right).$$

Die Werte von Drummond wurden von ihm weder durch eine Synthese von  $\text{PH}_3$  aus den Elementen, noch zum mindesten durch Variierung der Durchleitungs-Geschwindigkeit bestätigt; sie müssen deswegen als Maximalwerte von  $\ln k$  aufgefaßt werden. Für 340° unter 0.812 Atm. fand Drummond  $\ln k = 0.182$ , was für  $\lg K$  dem Werte 0.079 entspricht und für

$$\lg K_p = 4 \lg k = \lg \frac{P_{\text{PH}_3}^4}{P_{\text{P}_4} \cdot P_{\text{H}_2}^6} = 0.316 \dots \dots \dots \text{(II)}$$

<sup>1)</sup> Kooij, Ztschr. physikal. Chem. **12**, 322 [1893]; Trautz, Bhandarkar, Ztschr. anorgan. Chem. **106**, 95 [1919]; Hinshelwood, Topley, Journ. chem. Soc. London **125**, 393 [1924].

<sup>2)</sup> Retgers, Ztschr. anorgan. Chem. **7**, 265 [1894]; Ipatiew, Nikolajew, B. **59**, 595 [1926].

<sup>3)</sup> Vandervelde, B. **28**, Ref. 905 [1895]; Fourcroy, Vauquelin [1795], zitiert nach Gmelin-Kraut's Handbuch d. anorgan. Chemie **13**, 58 [1911].

<sup>4)</sup> Drummond, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1901 [1927].