

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 Br_2O , 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 PH_3 aus den Elementen, findet man in der Literatur widerspruchsvolle Angaben. So wird von einigen Forschern²⁾ behauptet, daß sich beim Erhitzen von Phosphor mit Wasserstoff Phosphin bilde, während andere³⁾ die Schlußfolgerung ziehen, daß sich unter diesen Bedingungen kein Phosphin bildet. Zu gleicher Zeit finden sich in der Literatur die Angaben von Drummond⁴⁾, 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 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 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

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

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

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

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

⁴⁾ Drummond, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1901 [1927].

oder für das mit dem beim Zerfall entstandenen P_4 -Dampf im Gleichgewicht befindliche PH_3 - und H_2 -Gemisch die Zusammensetzung ca. 31% PH_3 und ca. 69% H_2 bedeutet. Wie unsere vorläufigen Versuche gezeigt haben, ist der Wert $\lg K_p = 0.316$ zu groß.

In unseren vorläufigen Versuchen wollten wir die Beziehungen zwischen dem durch Gleichung (II) bestimmten $\lg K_p$ und der Geschwindigkeit der Gas-Durchleitung durch das erhitzte Rohr finden. Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: Das bei der Einwirkung von rotem Phosphor auf Wasser nach Ipatiew⁵⁾ erhaltene Gemisch von ungefähr 80% PH_3 und 20% H_2 wurde über $CaCl_2$, dann über P_2O_5 getrocknet und durch ein auf 340° erhitztes, mit Quarzpulver gefülltes Quarzrohr (der erhitzte Rohrabschnitt war 30 cm lang und hatte einen Durchmesser von 2 cm) mit wechselnden Geschwindigkeiten geleitet. Das aus dem Rohr austretende Gas wurde in einem mit Glaswatte gefüllten Schlangenrohr gekühlt der sich kondensierende Phosphor gewogen, die Menge des PH_3 durch Absorption in $AgNO_3$ -Lösung volumetrisch und im nicht-absorbierten Gasrest H_2 durch Verbrennen über CuO nach Jäger bestimmt.

Nach den Mengen des P_4 , des PH_3 und des H_2 und ihrem Gesamtdruck wurden ihre Partialspannungen und dann auch $\lg K_p$ berechnet. Das Ergebnis zeigt die Tabelle I.

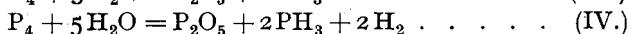
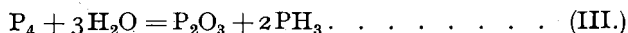
Tabelle I.

Geschwindigkeit des Durchleitens durch ein Rohr von 30 cm Länge und 2 cm Durchmesser (in ccm/Min.)	$\lg K_p$
10	+ 0.7
1	+ 0.22
0.5	— 0.12
0.2	— 0.32

Aus der Tabelle I ist ersichtlich, daß mit abnehmender Durchleitungs-Geschwindigkeit $\lg K_p$ ständig abnimmt und bei minimalen Geschwindigkeiten viel kleinere Werte aufweist, als der von Drummond bestimmte (0.316) beträgt.

Infolge technischer Schwierigkeiten konnte die Durchleitungs-Geschwindigkeit nicht noch mehr herabgesetzt werden, und wir entschlossen uns, das Gleichgewicht von der entgegengesetzten Seite zu erreichen, indem wir PH_3 aus den Elementen synthetisierten.

Zu diesem Zwecke wurden Wasserstoff und Phosphor-Dampf⁶⁾ in äquivalenten Mengen durch das obenbeschriebene Quarzrohr geleitet. Der Phosphor wurde in einem Schlangenrohr kondensiert und das PH_3 in einer $AgNO_3$ -Lösung absorbiert, in der es mittels HNO_3 und Brom oxydiert und dann als $Mg_2P_2O_7$ gravimetrisch bestimmt wurde. Der Wasserstoff wurde volumetrisch ermittelt. Bei diesen Versuchen wurden alle Maßnahmen getroffen, um das H_2O aus dem Reaktionsbereich auszuschließen, da es mit dem Phosphor-Dampf nach den Gleichungen (III) und (IV) reagiert:



⁵⁾ Ipatiew, Nikolajew, B. 59, 595 [1926].

⁶⁾ Die Sättigung des Phosphors mit Wasserstoff erfolgte nach dem von Britzke und Pestow in den „Arbeiten d. Wissenschaftl. Instituts für Düngemittel“ (russ.) (59, 45 [1929]) veröffentlichten Verfahren.

Hierzu wurde der H_2 nach Entfernung von O_2 -Spuren durch Verbrennen über Pd zum Trocknen über P_2O_5 geleitet; der Phosphor wurde destilliert und durch Kochen im N_2 -Strome getrocknet (der Stickstoff war seinerseits vom Sauerstoff befreit und über P_2O_5 getrocknet).

Als Ergebnis unserer Versuche erhielten wir bei 340° und minimaler Durchleitungs-Geschwindigkeit ein 0.03% PH_3 enthaltendes Gemisch, was dem Werte lgK_p , ca. -13 entspricht.

Aus diesen Angaben kann über die Größe von lgK_p keine Schlußfolgerung gezogen werden; auf Grund unserer Resultate läßt sich nur sagen, daß die Reaktion (I) bei 340° und bei noch niedrigeren Temperaturen erst recht, dermaßen langsam verläuft, daß man bei Anwendung des obenbeschriebenen Verfahrens und einer Durchleitungs-Geschwindigkeit von etwa 0.2 ccm/Min., sogar bei starker Vergrößerung der Rohrlänge kein Gleichgewicht erreichen kann. Eine weitere Verringerung der Durchleitungs-Geschwindigkeit zu erreichen, ist sehr schwierig.

Zwecks genauerer Bestimmung der Konstante der Reaktion (I) benutzten wir nach einer Reihe von Vorversuchen die Methode des Dauererhitzens des Gasgemisches in einem geschlossenen Gefäß unter Druck. Nachdem sich erwiesen hatte, daß die Gleichgewichts-Konzentrationen von PH_3 sehr gering sind, wurde die Genauigkeit der Analyse durch Anwendung von Druck begünstigt, da dieser die Gleichgewichts-Konzentration von PH_3 erhöhte.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: In einen Hochdruck-Apparat (Fig. 1), dessen Wandungen zum Schutz vor Ätzung mit einer dicken Silberschicht überzogen waren, wurde „violetter Phosphor“ vom spez. Gew. 2.32 eingetragen. Zur Darstellung des violetten wurde roter Phosphor auf 580° und dann, um vom weißen Phosphor befreit zu werden, im Vakuum auf 550° erhitzt⁷⁾. Der violette Phosphor diente dazu, die Spannung des Phosphor-Dampfes konstant zu halten. Obgleich diese gering ist, zogen wir den violetten Phosphor dem weißen vor, weil letzterer bei hoher Temperatur sich in den violetten umwandelt, wobei die Dampfspannung sich ändert.

Wie unsere Versuche gezeigt haben, war der Stahl des Apparates durch das Silber vor Ätzungen völlig geschützt, das Silber reagierte weder mit dem Phosphor, noch mit Phosphorwasserstoff, wenn im Apparat kein Wasser zugegen war.

In den Apparat wurde Wasserstoff oder ein Gemisch desselben mit Phosphin gepumpt; dann wurde der Apparat in einen Thermostaten eingesetzt, der ein geschmolzenes Gemisch von Zinn und Blei enthielt (vergl. Fig. 1). Die Temperatur wurde auf $\pm 2^\circ$ konstant gehalten; sie wurde mit Hilfe eines Thermopaars und von Quecksilber-Thermometern (bis 570° unter N_2 -Druck) gemessen.

Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis die Konstanz der Gas-Zusammensetzung erreicht war, d. h. 24 Std. unverändert blieb.

Der Druck wurde mittels eines Feder-Manometers auf 0.5% der zu messenden Größe bestimmt und das am Apparat befindliche Manometer bei jedem Versuch mit einem Normal-manometer verglichen.

Der Wasserstoff und die Wasserstoff-Phosphin-Gemische wurden nach einem im Institut für Hochdrucke ausgearbeiteten Verfahren⁸⁾ durch Einwirkung von rotem Phosphor auf Wasser unter Druck bereitet. Das Wasser wurde durch Trocknen über $CaCl_2$ entfernt (geringe Mengen Wasser, weniger

⁷⁾ vergl. Smits, Bokhorst, Ztschr. physikal. Chem. **91**, 249 [1916].

⁸⁾ Das Verfahren wird in einer Sonderarbeit zur Veröffentlichung gelangen.

als 0.05%, üben, wie die Vorversuche lehrten, bei lange dauernden Versuchen keinen Einfluß auf das Endresultat aus, da das Wasser mit P_4 unter

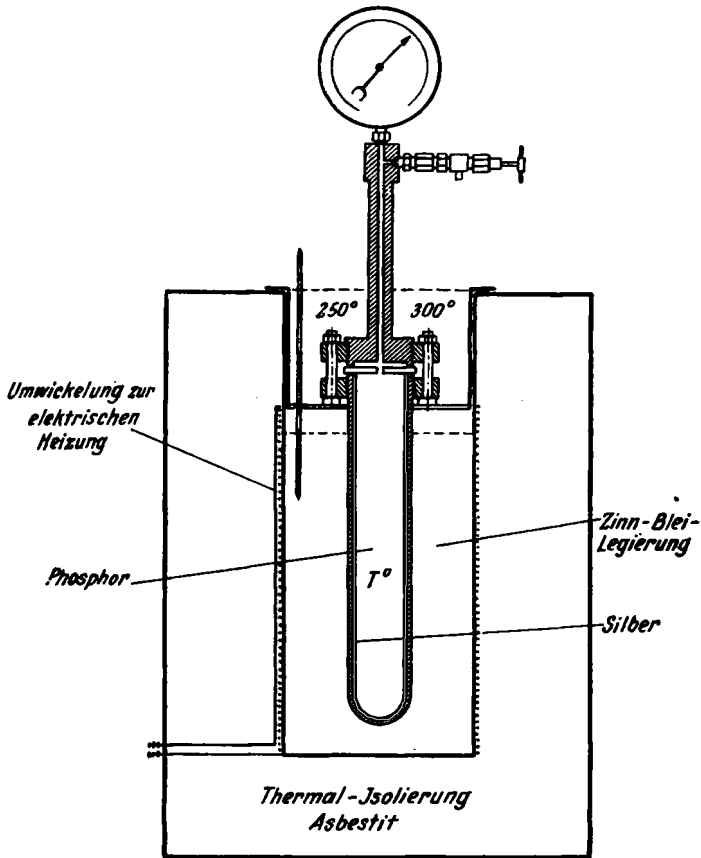


Fig. 1.

Bildung von P_2O_3 und PH_3 reagiert; das P_2O_3 sublimiert alsbald in das Manometer hinein und entfernt sich dadurch aus dem Reaktionsbereich).

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Apparat durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt; die Abkühlung des Apparates auf Zimmer-Temperatur währte 1–2 Min., und bezweckte, die Zusammensetzung des Gasgemisches im Reaktionsraum zu fixieren.

Der PH_3 wurde in den Gasen volumetrisch und gravimetrisch durch Absorption in $AgNO_3$ -Lösung, wie oben beschrieben, bestimmt. Der übrig gebliebene Wasserstoff wurde auf seinen Gehalt an beigemengten anderen Gasen geprüft, der bei keinem der Versuche die Gesamtsumme von 0.2% überstieg. Daß bei der Reaktion tatsächlich Phosphin, und nicht irgendeine andere Verbindung, entstand, bestätigten wir durch Synthese von PH_4J . Für alle untersuchten Temperaturen erreichten wir bei unseren Versuchen

das Gleichgewicht von zwei Seiten, sowohl von der des Wasserstoffs, als auch von der des Gases, das mehr PH_3 enthält als das Gleichgewichts-Gemisch.

Zur Berechnung von $\lg K_p = \lg \left(\frac{P_{\text{PH}_3}^4}{P_{\text{P}_4} \cdot P_{\text{H}_2}^6} \right)$ ermittelten wir durch graphische Interpolation die Dampfspannung des violetten Phosphors nach den Angaben von Smits und Bokhorst (l. c.); ferner konnten aus dem Gehalt an PH_3 und H_2 im Gasmisch, ausgehend vom Gesamtdruck, nach dem Gesetz der idealen Gase $p v = \frac{R}{m} T$ die Partialspannungen der PH_3 - und P_{PH_3} -Dämpfe ermittelt werden (s. Tabelle II).

Tabelle II.

Nr.	t°	PH_3 -Gehalt i. Ausgangs- gemisch	Reak- tions- dauer	T°K	Gesamt- druck	% PH_3	P_{P_4} °)	PH_2	P_{PH_3}	$\lg K_p$
1	498°	1.0 %	50 Stdn.	771°	18.1	0.45	7.1	11.0	0.049	—12.34
2	498°	0.2 %	50 „	771°	18.1	0.46	7.1	10.9	0.051	—12.23
3	498°	0.0 %	65 „	771°	25.0	0.51	7.1	17.8	0.091	—12.52
4	458°	0.0 %	50 „	731°	60.0	1.06	2.87	56.5	0.61	—11.83
5	458°	2.0 %	50 „	731°	62.0	1.20	2.87	58.6	0.71	—11.66
6	404°	25 %	65 „	677°	89.5	1.43	0.70	87.5	1.27	—11.08
7	404°	25 %	92 „	677°	91.5	1.45	0.70	99.5	1.32	—11.25
8	404°	5 %	100 „	677°	94.7	1.46	0.70	92.6	1.37	—11.10
9	404°	0.0 %	85 „	677°	53.2	0.91	0.70	52.0	0.48	—11.42
10	404°	0.0 %	100 „	677°	148.0	1.63	0.70	144.9	2.40	—11.29
11	354°	16 %	140 „	627°	82.7	1.10	0.18	81.6	0.91	—10.89
12	354°	0.0 %	140 „	627°	90.7	1.00	0.18	89.6	0.91	—11.13
13	354°	0.0 %	140 „	627°	150.0	1.29	0.18	147.9	1.94	—11.12
14	354°	16.0 %	140 „	627°	85.0	1.12	0.18	83.9	0.95	—10.89
15	349°	0.0 %	160 „	622°	51.0	0.78	0.16	50.5	0.39	—11.06
16	354°	16 %	180 „	627°	53.7	0.83	0.18	53.1	0.45	—10.99
17	354°	5.0 %	145 „	627°	227	2.08	0.18	222	4.72	—10.64
18	403°	0.0 %	150 „	676°	137.5	1.50	0.67	135	2.06	—11.35

Die Versuche Nr. 11—17 zeigen, daß der Druck auf $\lg K_p$ in den Grenzen der Versuchsfehler ohne Einfluß bleibt.

°) Die Dampfspannung der festen und flüssigen Körper hängt, wie bekannt, vom Außendruck ab. Die Thermodynamik gibt für diese Abhängigkeit die Proportion $\left(\frac{dP_{\text{Dampf}}}{dP_{\text{gesamt}}} \right)_T = \frac{v}{\nu}$ (hier ist v = Volumen eines Gramm-Moleküls der kondensierten Phase und ν = Volumen eines Gramm Moleküls des Dampfes). Wenn v vom Gesamtdruck unabhängig und $\nu = \frac{RT}{P}$ ist, erhalten wir durch Integrieren $\lg P_p = \lg P_0$

+ $\frac{v}{4.572 T} (P - P_0)$; für Phosphor ist $\nu = \frac{M}{d} = \frac{124}{2.32}$, folglich $\lg P_p = \lg P_0 + 0.281 \frac{P - P_0}{T}$, wo P_p bzw. P_0 die Dampfspannung des Phosphors unter Druck bzw. unter normalen Bedingungen ist, während P den Gesamtdruck bedeutet. Die nach dieser Gleichung errechneten Korrekturen liegen in den Grenzen der Versuchsfehler und wurden nicht berücksichtigt.

Die Durchschnittswerte von $\lg K_p$ für die entsprechenden Temperaturen s. in Tabelle III.

Tabelle III.

t °C	T °K	$\lg K_p$		Δ
		gefunden (Durchschnitt)	berechnet	
498°	771°	-12.36	-12.25	-0.19
458°	731°	-11.74	-11.90	+0.16
404°	677°	-11.23	-11.36	+0.13
403°	676°	-11.35	-11.35	0.00
354°	627°	-10.95	-10.78	-0.17
				$\Sigma \Delta$ + 0.01

Die $\lg K_p$ werden in den Grenzen der Versuchsfehler durch die Gleichung:

$$\lg K_p = -\frac{A}{T} + B \quad \dots \quad (V)$$

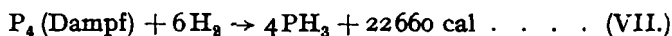
erfaßt, in welcher $A = -4956$ und $B = -18.68$ ist. Die nach dieser Gleichung (V) berechneten Werte finden sich in der 4. Kolumne der Tabelle III.

In Fig. 2 werden die experimentell gefundenen Werte (durch kleine Kreise bezeichnet) und diese berechneten Werte (durch die ausgezogene Kurve dargestellt) miteinander verglichen, wobei bequemiheitshalber als unabhängige Variable die reziproken Temperaturen (t/T) gewählt wurden.

Unsere Befunde können dazu dienen, die Wärme der Reaktion (I) nach der Isochoren-Formel zu berechnen:

$$Q_p = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} = 4.572 T^2 \frac{d \lg K_p}{dT} = 4.572 A = -22660 \text{ cal} \quad (VI)$$

Gleichung (I) erhält dann die Form:



Um die Wärme der Phosphin-Bildung aus festem weißem Phosphor und Wasserstoff zu berechnen, muß die Verdampfungswärme des flüssigen Phosphors und die Schmelzwärme des weißen Phosphors berücksichtigt werden. Die Verdampfungswärme des flüssigen Phosphors, nach den Angaben von Mac Rae und van Voorhis¹⁰⁾ aus der

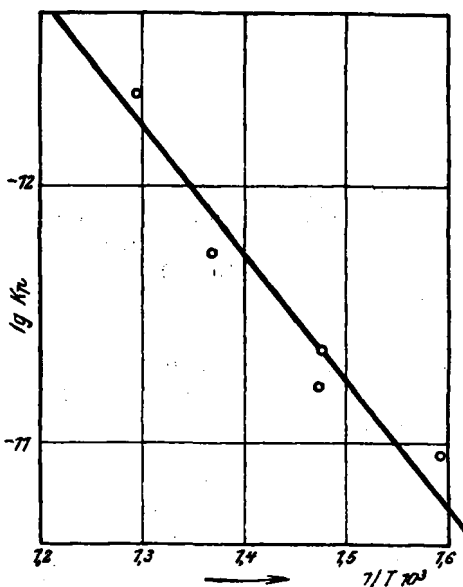
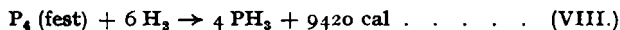


Fig. 2.

¹⁰⁾ Mac Rae, van Voorhis, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 547 [1921].

Dampfspannung berechnet, beträgt 12600 cal auf 1 Mol.; die Schmelzwärme ist $160 \times 4 = 640$ cal auf 1 Mol. (Mittel aus mehreren Messungen¹¹⁾).

Unter Berücksichtigung dieser Werte finden wir:



Die Bildungswärme von 1 Mol. Phosphin aus festem weißem Phosphor und Wasserstoff beträgt nach der Gleichung (VIII) $q_p = \frac{9420}{4} = 2355$ cal. Dieser Wert kann mit den calorimetrisch gefundenen verglichen werden:

- 1) + 4900 cal (Ogier¹²⁾,
- 2) — 5800 cal (Lemoult¹²⁾.

Der von uns errechnete Wert liegt zwischen den calorimetrisch gefundenen Werten.

Leningrad, 29. Dezember 1929.

164. W. Ipatiew und G. Rasuwajew: Die Verdrängung der Elemente der 5. Gruppe aus ihren Phenyl-Derivaten durch Wasserstoff.

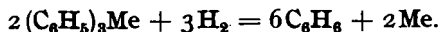
[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss., Leningrad.]

(Eingegangen am 20. Februar 1930.)

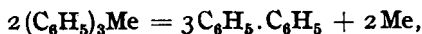
Werden Lösungen von metallorganischen Verbindungen mit Wasserstoff unter hohem Druck erhitzt, so wird das Metall unter Bildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs verdrängt. So ist Blei aus seinen Tetraphenyl-, Tetramethyl- und Tetraäthyl-Derivaten ausgeschieden worden¹⁾.

Durch Vergleich der relativen Mengen des unter gleichen Bedingungen verdrängten Metalls kann man mittels dieser Reaktion feststellen, mit welchen Radikalen der fetten und aromatischen Reihe irgendein Metall bzw. mit welchen Metallen irgendein Radikal eine beständigere Bindung eingeht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, mittels der Verdrängungs-Reaktion die Bindung der Elemente mit der Phenylgruppe vergleichend zu untersuchen.

Hierzu wurden äquimolekulare Lösungen von Triphenyl-phosphin und -arsin, sowie von Triphenylantimon und -wismut in Xylol unter einem konstanten, 60 Atm. betragenden Wasserstoff-Druck je 24 Stdn. erhitzt und die Mengen des bei verschiedenen Temperaturen sich ausscheidenden Elementes bestimmt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Es kann auch ein pyrogenetischer Zerfall unter Metall-Ausscheidung stattfinden:



was in höherem oder geringerem Maße bei jedem Element der Fall ist, ganz besonders aber für Triphenyl-arsin zutrifft²⁾, wo die Menge des ausgeschiedenen

¹¹⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen [1923] II, 1424, 1468, 1583.

¹²⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen [1923] II, 1491.

¹⁾ B. 63, 335 [1930].

²⁾ Amer. chem. Journ. 40, 119 [1908].