

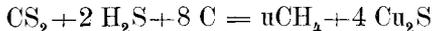
Über die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff.

Von Dr. **Hans Jahn.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. December 1879.)

Berthelot (Liebig's Annalen, Bd. 100, pag. 122) hat vor einer Reihe von Jahren den Nachweis geführt, dass, wenn man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über dunkelroth glühendes Kupfer leitet, neben kleinen Mengen von Äthylen und Naphtalin Grubengas nach der Gleichung:



entsteht, d. h., dass man unter geeigneten Bedingungen das Grubengasmolekül aus seinen Elementen aufzubauen vermag. Es schien nun angesichts der grossen Reactionsfähigkeit des durch Zersetzung von Phosphoniumjodid zu erhaltenden Wasserstoffes von Interesse, die Einwirkung desselben auf einfachere Kohlenstoffverbindungen zu studiren, und ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Prof. E. Ludwig die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff näher untersucht.

Digerirt man trockenes Phosphoniumjodid mit dem dreibis vierfachen Volumen Schwefelkohlenstoff, den man durch Kochen mit Alkali, Waschen mit Wasser und Destilliren über geschmolzenem Chlorecalcium gereinigt hat, im zugeschmolzenen Rohre bei 120—140° C., so entsteht eine tiefroth gefärbte Lösung, und an den Wänden der Röhren setzt sich eine rothe, krystallinische Schicht ab. Die Röhren öffnen sich unter ungeheuer starkem Druck, es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, die sich mit grosser Leichtigkeit schon durch ihren Geruch erkennen liessen.

Es handelte sich zunächst darum, über die Zusammensetzung der bei dieser Reaction entstehenden Gase zur klaren Einsicht zu kommen, namentlich zu untersuchen, ob die Gase kohlenstoffhaltig sind, oder nicht; und es hat sich auch in der That durch Versuche, die alsbald näher besprochen werden sollen, das unzweifelhafte Resultat feststellen lassen, dass ein oder mehrere kohlenstoffhaltige Gase bei dieser Reaction entstehen. Bei allen Versuchen, die die Gewinnung der Gase zur qualitativen Untersuchung auf Kohlenstoff zum Zweck hatten, wurde in folgender Weise vorgegangen. In dickwandige, leicht schmelzbare Röhren von nicht zu weitem Lumen, wurde trockenes Phosphoniumjodid und reiner Schwefelkohlenstoff in dem oben erwähnten Mengenverhältniss eingetragen, die Luft aus dem Rohre durch trockene Kohlensäure verdrängt, das Rohr durch einen mit einem Capillarrohr versehenen Pfropfen verschlossen und alsbald vor der Lampe zugeschmolzen. Nachdem die Röhren erhitzt waren, wurde über die Spitze ein knapp schliessender, mit capillarem Gasableitungsröhr versehener Kautschukschlauch gestülpt, die Spitze unter dem Schlauche abgebrochen und die entweichenden Gase in einem kleinen Quecksilbergasometer über verdünnter Kalilauge aufgefangen.

Mit diesem Gase wurde nun zunächst behufs Nachweis des Kohlenstoffes folgender Versuch ausgeführt. Das Gas wurde, nachdem es ein mit nicht vulcanisirten Kautschukschnitzeln gefülltes U-Rohr passirt hatte, durch Barytwasser und dann über Bleichromat geleitet, welches in einem kleinen Verbrennungsröhre zum Glühen erhitzt wurde. Beim Austritt aus dem Verbrennungsröhre musste das Gas noch eine mit Barytwasser gefüllte Waschflasche passiren. Das mit Kautschuk gefüllte Rohr hatte den Zweck, den Schwefelkohlenstoffdampf, der dem Gase möglicherweise beigemischt war, zurückzuhalten. (Vergl. C. Than, Über Kohlenoxysulfid, *Liebig's Annalen*, Supplement V, pag. 236.) Während das Barytwasser durch das Gas vor dem Contact mit dem glühenden Bleichromat nicht getrübt wurde, erschien nach einiger Zeit in der zweiten mit Barytwasser beschickten Waschflasche ein nicht unbedeutender Niederschlag von Bariumcarbonat.

Um nun den Kohlenstoff auch auf eudiometrischem Wege qualitativ nachweisen zu können, und das Gas eventuell einer

quantitativen Analyse zu unterziehen, handelte es sich vor allen Dingen darum, dasselbe möglichst zu reinigen und vor allen Dingen den Schwefelkohlenstoffdampf vollständig zu entfernen, da derselbe alle Resultate hätte illusorisch machen können. Dieser Zweck wurde in befriedigender Weise durch die Anwendung von Chromsäure erreicht. Prof. E. Ludwig (Liebig's Annalen, Bd. 162, pag. 47), der dieses Oxydationsmittel zuerst für gasanalytische Zwecke nutzbar gemacht hat, gibt an, dass Wasserstoff vollständig oxydirt wird, dass aber Grubengas, an das man ja bei der vorliegenden Reaction zunächst denken musste, nicht angegriffen wird. Obgleich es nun im hohen Grade wahrscheinlich war, dass Schwefelkohlenstoffdampf und Phosphorwasserstoff, die beiden Hauptverunreinigungen des zu untersuchenden Gases, sich vollständig durch Chromsäure würden entfernen lassen, so schien es doch geboten, sich durch einige Vorversuche davon zu überzeugen. Zu dem Ende sperrte man Wasserstoff in einem gewöhnlichen Absorptionsrohr über Quecksilber ab, liess alsdann mittelst einer Pipette ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff aufsteigen, und führte, nachdem es vollständig verdampft war, eine mit nicht zu concentrirter Chromsäurelösung getränkte Gypsperle ein. Schon an der Volumverminderung liess sich das Eintreten einer Oxydation ziemlich deutlich erkennen, ferner konnte man mit Sicherheit in dem oxydirten Gase Kohlensäure nachweisen, und auch das vollständige Verschwinden des Schwefelkohlenstoffgeruches, liess keinen Zweifel darüber obwalten, dass die Chromsäure den Schwefelkohlenstoff vollständig zerstört hatte. Ganz analoge Versuche mit demselben Resultate wurden mit Wasserstoff und Phosphorwasserstoff — aus Phosphoniumjodid durch Einwirkung von verdünntem Alkali erhalten — angestellt.

Nachdem also diese Versuche erwiesen hatten, dass das Gas auf dem besagten Wege gereinigt werden konnte, wurde dasselbe, wie man es aus den Digestionsröhren gewonnen hatte, in ein mit Quecksilber gefülltes, weites Absorptionsrohr übergefüllt und der Einwirkung von Chromsäure unterworfen, bis das Constantbleiben des Volumens, sowie das Aussehen der Gypsperle darauf schliessen liessen, dass die Oxydation ihr Ende erreicht hatte. Man führte alsdann eine Kaliperle ein und füllte, nachdem sich

das Volumen nicht mehr änderte, das Gas zur grösseren Sicherheit in ein graduirtes und calibriertes Absorptionsrohr über. Nachdem man dann eine frische Kaliperle eingeführt hatte, wurde das Volumen mit Hilfe des Kathetometers, unter gleichzeitiger Ablesung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen. Von den drei Versuchen dieser Art, die angestellt wurden, will ich nur den folgenden anführen.

Gas im Absorptionsrohr.

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
Erste Ablesung	158·38
Zweite „	155·56
Dritte „ (16 Stunden später)	155·56.

Nachdem also auf diese Weise die vollständige Entfernung der Kohlensäure erwiesen war, wurde das Gas in ein Eudiometer übergefüllt, mit Sauerstoff und Luft verpufft, und dann von Neuem eine Kaliperle eingeführt. Alle Versuche dieser Art haben übereinstimmend erwiesen, dass durch die Verpuffung Kohlensäure gebildet wird. So fand ich:

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
1. Versuch.	
Nach der Explosion mit Sauerstoff und Luft . .	207·61
Nach Absorption der Kohlensäure	178·00
Differenz	<u>29·61</u>
2. Versuch.	
Nach der Explosion mit Sauerstoff und Luft . .	212·50
Nach Absorption der Kohlensäure	167·81
Differenz	<u>44·69.</u>

Das für den quantitativen Versuch bestimmte Gas wurde in einer etwas modificirten Weise dargestellt. Es erschien wünschenswerth, bei der Reaction die Luft thunlichst auszuschliessen. Zu diesem Zwecke wurde der Schwefelkohlenstoff und das Phosphoniumjodid in je ein dünnwandiges Röhrchen eingeschmolzen, wobei durch Erwärmen der Röhrchen vor dem Zuschmelzen dafür Sorge getragen wurde, dass die Luft durch den Dampf der betreffenden Substanz möglichst vollständig verdrängt wurde.

Hierauf wurden die so vorbereiteten Röhren in ein Digestionsrohr eingeführt, letzteres an seinem oberen Ende ausgezogen und, nachdem man durch eine Capillare 15—20 CC. trockenen Schwefelkohlenstoff hatte einfließen lassen, mittelst einer gut ziehenden Wasserluftpumpe ausgepumpt. Nachdem der Druck im Rohr bis auf 20—30 Mm. gesunken und der Schwefelkohlenstoff fast vollständig verdampft war, wurde das Rohr zugeschmolzen, die in demselben befindlichen Röhren durch Schütteln zertrümmert und das Ganze im Luftbade auf 120—140° C. erhitzt. Die Gase wurden dann in der schon oben beschriebenen Weise gesammelt und mittelst Chromsäure und nachheriger Absorption der gebildeten Kohlensäure durch Alkali gereinigt. Das Gas war vollkommen kohlenstofffrei; ich fand:

Gas im Absorptionsrohr.

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
Ursprüngliches Volumen	197·455
Nach 24stündigem Verweilen einer Kali- perle in dem Gase	197·167.

Mit dem so gereinigten Gase wurden zunächst drei qualitative Versuche ausgeführt, die zu demselben Resultate wie die frühere Untersuchung führten. Ich fand:

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
1. Versuch.	
Nach der Explosion mit Luft	83·745
Nach Absorption der Kohlensäure	72·518
Differenz	<hr/> 11·227.
2. Versuch.	
Nach der Explosion mit Luft	246·85
Nach Absorption der Kohlensäure	229·90
Differenz	<hr/> 16·95.
3. Versuch.	
Nach der Explosion mit Luft	228·16
Nach Absorption der Kohlensäure	209·76
Differenz	<hr/> 18·40.

Nachdem also über die Gegenwart von Kohlenstoff auch in diesem Gase kein Zweifel mehr obwalten konnte, wurde zu der quantitativen Analyse des Gases geschritten. Dieselbe ergab:

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum.	50·19
Nach Zusatz von Sauerstoff. . . .	107·06
Nach Zusatz von Luft	228·17
Nach der Explosion.	176·32
Nach Absorption der Kohlensäure .	145·48
Nach Zusatz von Wasserstoff . . .	227·10
Nach der Explosion	134·27 ¹

Aus der nach der letzten Explosion eingetretenen Contraction folgt, dass $\frac{92\cdot83}{3} = 30\cdot94$ Vol. Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, dass mithin: $145\cdot48 - 30\cdot94 = 114\cdot54$ Vol. Stickstoff vorhanden waren. Zieht man davon die $95\cdot73$ Vol. Stickstoff ab, die den $121\cdot11$ Vol. zugesetzter Luft zukommen, so erhält man $18\cdot81$ Vol. Stickstoff, und dem entsprechend $23\cdot80$ Vol. Luft als dem Gase beigemischt. Das Volum des brennbaren Gases berechnet sich hieraus zu $26\cdot39$ Vol. und demzufolge ergibt sich, wenn man mit *A* das Volumen des brennbaren Gases, mit *B* das Volumen der gebildeten Kohlensäure und mit *C* die nach der Explosion eingetretene Contraction bezeichnet:

$$A : B : C = 1 : 1\cdot1686 : 1\cdot9647.$$

Für Grubengas wäre:

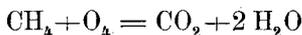
$$A : B : C = 1 : 1 : 2,$$

also Zahlen, denen die durch die Analyse gefundenen ziemlich nahe kommen. Eine weitere Bestätigung, dass das Gas seiner überwiegenden Menge nach aus Grubengas besteht, liefert die Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffes. Es waren an Sauerstoff vorhanden:

¹ Der drei letzten Volumna wurden trocken gemessen.

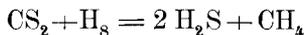
Reiner zugesetzter Sauerstoff	56·87 Vol.
In der zugesetzten Luft enthaltener	
Sauerstoff	25·38 „
In der das Gas verunreinigenden Luft ent-	
haltener Sauerstoff	4·99 „
	<hr/>
	87·24 Vol.

Zieht man davon die 30·94 Vol. unverbrauchten Sauerstoffes ab, so bleiben . 56·30 Vol. für den verbrauchten Sauerstoff, mithin hat ein Volumen brennbaren Gases 2·1333 Vol. Sauerstoff zu seiner Verbrennung verbraucht, während reines Grubengas laut der Gleichung:



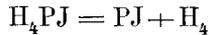
das Doppelte seines eigenen Volumens gebraucht hätten.

Es war noch die Frage zu entscheiden, ob nicht das Gas Äthylen enthält. Wenngleich nach Ludwig's Beobachtungen (l. c.) Äthylen durch Chromsäure oxydirt wird, so hätte es sich bei der niederen Temperatur, die während der betreffenden Versuche herrschte, doch vielleicht der Oxydation entziehen können. Ein Absorptionsversuch mit rauchender Schwefelsäure und Alkali bewies die vollständige Abwesenheit des Äthylens. Man kann mithin den bei der Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff entstehenden Kohlenwasserstoff als Grubengas ansprechen, dessen Entstehung durch die Gleichung:



versinnlicht wird. Neben dem Grubengas scheint ein höher constituirter Kohlenwasserstoff zu entstehen, worauf die etwas zu hoch gefundene Kohlensäuremenge, sowie der Mehrverbrauch von Sauerstoff hinweisen. Allein die Abweichungen sind nicht so bedeutend, dass man namhafte Mengen des höheren Kohlenwasserstoffes in dem vorliegenden Gase anzunehmen gezwungen wäre. Es scheint mir diese Synthese des Grubengases um so interessanter zu sein, weil sie durch einen so klaren, durchsichtigen Process und bei verhältnissmässig so niederer Temperatur bewerkstelligt worden ist. Die beschriebene Reaction ist aber des Weiteren noch dazu geeignet, einiges Licht über die Entstehungsweise des Wasserstoffes aus dem Phosphoniumjodide, wenigstens für die Temperaturen, bei denen ich gearbeitet habe, zu verbreiten.

A. Baeyer (Liebig's Annalen, Bd. 155, pag. 266) hat bei Gelegenheit seiner denkwürdigen Versuche über die Reduction der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Phosphoniumjodid die Beobachtung gemacht, dass ein in langen rothen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, der sich mit Wasser in Jodwasserstoff und amorphen Phosphor verwandelt, und dem er in Folge davon die Zusammensetzung PJ zuschreibt, indem er annimmt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung:



glatt zersetzt. Bei meinen Versuchen, welche bei 120—140° C. ausgeführt wurden, geht nun die Zersetzung des Phosphoniumjodides in einer etwas anderen Weise vor sich, wie aus dem Folgenden erhellt.

Lässt man die rothe Lösung, die sich in den Röhren bildet, möglichst schnell und unter thunlichst vollständigem Ausschluss der feuchten Luft verdunsten, so schiessen aus derselben prachtvolle, rothe, zu Rosetten vereinigte Nadeln an. Die Krystalle wurden möglichst schnell aus der Mutterlauge entfernt, mit etwas gut entwässertem Chloroform gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst, und, da sie sich an der Luft sehr schnell zersetzen, in dünnwandigen, zugeschmolzenen Röhrechen für die Analyse abgewogen. Die Analyse wurde nach der Methode von Carius — Zerkochen der Substanz mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr — ausgeführt. Das Jodsilber wurde mit Wasser mehrere Male ausgekocht, und aus dem Filtrat, nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausgefällt. Für die beiden Schwefelbestimmungen wurden getrennte Portionen der rothen Krystalle verwendet. Es wurde auf diesem Wege gefunden:

- I. 0.3316 Grm. Substanz lieferten 0.1278 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 0.5279 Grm. AgJ.
- II. 0.7366 Grm. Substanz lieferten 0.2791 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 1.1766 Grm. AgJ.
- III. 0.3482 Grm. Substanz lieferten 0.0366 Grm. $BaSO_4$.
- IV. 0.3088 Grm. Substanz lieferten 0.0362 Grm. $BaSO_4$.

Aus diesen Daten ergibt sich:

	I	II
J.....	85·83%	86·31%
P.....	10·68 „	10·58 „
	III	IV
S.....	1·44%	1·63%

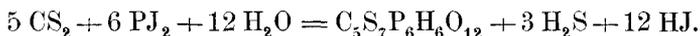
Zunächst ist aus diesen Analysen ersichtlich, dass das Atomverhältniss sich sehr genau so stellt, dass:

$$P : J = 1 : 2$$

ist, dass also jedenfalls eine Verbindung PJ_2 vorlag. Ich meinte zunächst, es mit Phosphorbijodid zu thun zu haben, indem ich den Schwefelgehalt der Krystalle einer Verunreinigung durch Schwefelkohlenstoff zuschrieb. Allein schon der für einen immerhin schwierig zu handhabenden Körper ziemlich constante Schwefelgehalt, den die beiden Bestimmungen ergeben hatten, sowie vor allen Dingen das Verhalten der Krystalle gegen Wasser liess es unzweifelhaft erscheinen, dass der Schwefelgehalt denselben eigenthümlich ist, und dass man es wahrscheinlich mit einer complexen Molekularverbindung von Phosphorbijodid mit Schwefelkohlenstoff zu thun hatte.

Behandelt man reines Phosphorbijodid mit Wasser, so verwandelt es sich in eine klare Lösung von Jodwasserstoff und phosphoriger Säure, aus welcher sich nach einigem Stehen unbedeutende Mengen von amorphem Phosphor in gelben Flocken ausscheiden, eine Erscheinung, welche bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff kein wesentlich verschiedenes Bild bietet. Übergiesst man dagegen die beschriebenen Krystalle mit Wasser, so bildet sich, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ein flockiger voluminöser Niederschlag von schneeweisser Farbe, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor, Schwefel und Sauerstoff enthält, während sich in dem von dem betreffenden Niederschlage abfiltrirten Wasser neben Jodwasserstoff bedeutende Mengen von phosphoriger Säure nachweisen lassen. Man könnte sich demnach vorstellen, dass das Wasser zunächst die erwähnte Molekularverbindung sprengt, und die überwiegende Menge des Phosphorbijodides zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure

zersetzt, während die alsbald zu besprechenden Analysen darauf hindeuten, dass sich der Rest des Phosphorbijodides mit Wasser und Schwefelkohlenstoff umsetzt nach der Gleichung:



Was die Analysen dieses weissen Körpers anbelangt, so stellten sich denselben unerwartete Schwierigkeiten entgegen. Der Körper zersetzt sich schon bei gelinder Temperaturerhöhung, zerfliesst sehr schnell, sogar im luftverdünnten Raume, so dass ich, um ihn zu trocknen, nach vielen vergeblichen Versuchen bei folgendem Verfahren stehen geblieben bin. Der Körper wurde auf ein Filter geworfen, einige Male mit kaltem Wasser und dann mit absolutem Alkohol gewaschen, und schliesslich der Alkohol durch wasserfreien Äther verdrängt, der seinerseits durch Darüberleiten eines kräftigen Stromes trockener Kohlensäure verjagt wurde. Auf diesem Wege konnte man bei schnellem und vorsichtigem Arbeiten den Körper analysenrein erhalten. Da er sich sehr schnell zersetzt, so wurde für jede Analyse frische Substanz bereitet. Mit Bezug auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen will ich noch bemerken, dass dieselben mit Bleichromat undurchführbar waren, jedenfalls weil die entstehende Phosphorsäure Kohlenpartikelchen einschloss und deren Verbrennung verhinderte. Ich habe daher mit gutem Erfolge die Verbrennung in der Weise vorgenommen, dass ich die Substanz mit Kaliumbichromat mischte. Dasselbe schmilzt im Verbrennungsrohr und verhindert vollständig das Einhüllen von Kohle. Die Phosphor- und Schwefelbestimmung wurde nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt:

Ich fand:

- I. 0.1128 Grm. Substanz lieferten 0.0361 Grm. CO_2 .¹
- II. 0.1631 Grm. Substanz lieferten 0.0545 Grm. CO_2 und 0.0211 Grm. H_2O .
- III. 0.2093 Grm. Substanz lieferten 0.0650 Grm. CO_2 und 0.0191 Grm. H_2O .

¹ Bei dieser Verbrennung, die mehr als ein Vorversuch für die Beurtheilung der Brauchbarkeit der Methode angesehen wurde, gab man die Wasserstoffbestimmung absichtlich preis.

IV. 0·1373 Grm. Substanz wurden nach dem Zerkoehen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre, und Verjagen der Salpetersäure durch Abdampfen, gelöst in 61·1537 Grm. Wasser; 36·1618 Grm. dieser Lösung gaben 0·0811 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, und 24·9919 Grm. derselben Lösung gaben 0·1332 Grm. BaSO_4 .

V. 0·1577 Grm. Substanz lieferten 0·1620 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Auf Grund dieser Daten berechnet sich:

	Berechnet für die Formel		
	$\text{C}_5\text{S}_7\text{P}_6\text{H}_6\text{O}_{12}$		
C	8·72 ⁰ / ₀ ;	8·94 ⁰ / ₀ ;	8·98 ⁰ / ₀
H	1·30	1·03	0·898
P	27·90	28·54	27·84
S	33·63		33·63

Ich enthalte mich jeder Äusserung über die mögliche Constitution dieser neuen Verbindung, für die vorliegende Frage war es nur von Interesse, zu constatiren, dass sich auch in diesem Körper das Atomverhältniss



herausstellte. Die etwas zu hohen Zahlen für den Phosphorgehalt finden ihre Erklärung in den mehr oder weniger bedeutenden Mengen amorphen Phosphors, die als Product eines secundären Processes stets den weissen Körper verunreinigen.

Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf die rothen Krystalle entsteht derselbe Körper, wie bei der Einwirkung des Wassers. Um das dabei entstehende Äthyljodid wenigstens qualitativ nachweisen zu können, wurde der Inhalt zweier Digestionsröhren aus einem kleinen Kölbchen im trockenen Kohlensäurestrom abdestillirt und, nachdem die letzte Spur von Schwefelkohlenstoff vertrieben war, durch einen Tropftrichter absoluter Alkohol zugesetzt. Alsbald schieden sich wieder die weissen Flocken ab. Es wurde nun bei möglichst niederer Temperatur etwa die Hälfte des Alkohol im Kohlensäurestrom abdestillirt, und das Destillat mit viel Wasser versetzt. Es schieden sich einige Tröpfchen eines in Wasser untersinkenden Öles ab, in denen sich auf das Unzweideutigste Jod nachweisen liess. Der Kolbeninhalt

wurde filtrirt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, und, nachdem er auf die eben beschriebene Weise getrocknet war, zu einer Phosphorbestimmung benützt:

0.2350 Grm. Substanz lieferten 0.2384 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Dem entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
P	27.84%	28.33%

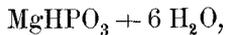
Zerkocht man den weissen Körper im zugeschmolzenen Rohre bei möglichst vollständiger Ausschliessung der Luft mit ausgekochtem Wasser, so scheidet sich amorpher Phosphor ab und es resultirt eine stark sauer reagirende Lösung. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck und in den entweichenden Gasen lassen sich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht und sicher nachweisen. Die von den Flocken amorphen Phosphors abfiltrirte saure Lösung erweist sich bei näherer Untersuchung als eine Lösung von phosphoriger Säure. Kocht man dieselbe mit Magnesiumcarbonat, filtrirt und lässt das Filtrat einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich alsbald Kryställchen ab; dieselben wurden abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.3571 Grm. Substanz gaben 0.1907 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Dem entsprechen:

$$\text{Mg} = 11.54\%$$

während nach der Formel:



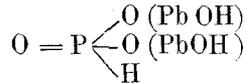
die nach Rammelsberg diesem Salze zukommt, sich

$$\text{Mg} = 11.32\%$$

berechnet.

Verjagt man aus der sauren Lösung den Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Wasserstoffstrom und versetzt dieselbe mit Bleiacetat, so fällt ein schwefelgelber Niederschlag heraus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser mehrere Male gewaschen und, da er bei höherer Temperatur missfarben wurde, gleichfalls

im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es wurde eine Phosphorbestimmung ausgeführt, die erwies, dass der Niederschlag Bleiphosphit von der Formel, die H. Rose für diese Verbindung aufstellt:



war.

0.5029 Grm. Substanz lieferten 0.0994 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Dem entsprechen:

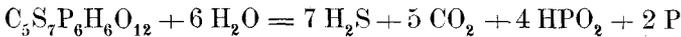
$$\text{P} = 5.48\%$$

während sich aus der obigen Formel

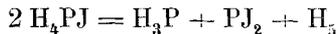
$$\text{P} = 5.87\%$$

berechnet.

Man kann sich mithin die Zersetzung des weissen Körpers durch die Gleichung:



versinnlichen, und es erhellt aus dieser ganzen Untersuchung, dass sich das Atomverhältniss zwischen Phosphor und Jod beziehlich Sauerstoff immer wie 1:2 herausstellt. Man wird daher, wohlverstanden für die niederen Temperaturen, die bei meinen Versuchen in Betracht kamen, zu der Annahme geführt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung:



zersetzt. Im Einklang damit stehen die bedeutenden Mengen von Phosphorwasserstoff, die man stets beim Öffnen der Röhren wahrnahm.

Zum Schluss möge noch die Bemerkung Platz finden, dass alle Versuche, die Kohlensäure in ähnlicher Weise zu reduciren, bisher zu keinem bestimmten Resultate geführt haben. Selbst bei 250°C . wurde die Kohlensäure durch das Phosphoniumjodid nicht angegriffen.