

je nach Umständen oft zu unvollständigen oder zu umkehrbaren Reactionen führen muss, wie man solche, und dies wohl aus analogen Gründen, für die Halogene bei ihren gegenseitigen Verdrängungen ja schon seit längerer Zeit beobachtet hat.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

86. F. Krafft und R. Neumann: Ueber Verdrängungen in der Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe.

(Eingegangen am 13. Februar 1901.)

Wir haben die durch den Einen von uns und O. Steiner in der Schwefelgruppe beobachteten Reactionsverhältnisse auch in der Gruppe des Phosphors, Arsens und Antimons etwas näher untersucht: zunächst an den Verbindungen dieser relativ positiven Elemente mit negativem Sauerstoff, Schwefel oder Chlor. Es zeigte sich, dass unter geeigneten Bedingungen das positivere Arsen den Phosphor, und das noch positivere Antimon das Arsen aus den Oxyden, Sulfiden und Chloriden verdrängt. Das umgekehrte Verhalten lässt sich beobachten, wenn man die Einwirkung des Phosphors und seiner Homologen auf die Phenylverbindungen des einen oder anderen dieser Elemente studirt; Phosphor, Arsen und Antimon bilden hier das relativ negative Radical gegenüber dem positiven Phenyl, und dementsprechend wird aus dem Triphenylstibin das Antimon leicht durch Arsen verdrängt, während das Triphenylarsin sich beim Erhitzen mit Phosphor in Triphenylphosphin umwandelt, dagegen andererseits Antimon noch bei 300° ohne Einwirkung auf Triphenylarsin ist. Es zeigt sich also die vollkommenste Uebereinstimmung in den Umsetzungsverhältnissen der Phosphorgruppe mit denen der Schwefelgruppe, wie der Halogene.

Ohne allzu grosses Gewicht auf eine einseitige Formulirung der Beziehungen auf diesem Gebiete zu legen, kann man vorläufig doch sagen: Von einer Anzahl möglicher Verbindungen ist stets diejenige die beständigere, welche aus dem elektropositivsten Radical der elektronegativeren Gruppe mit dem elektronegativsten der negativeren Gruppe gebildet wird.

Das Erhitzen der Substanzen, deren Wechselwirkung geprüft wurde, geschah in Einschmelzröhren von 2 cm Durchmesser und 18—20 cm Länge, aus denen die Luft durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt worden war. Diese Einschmelzröhren wurden in ein starkwandiges, verschraubbares Eisenrohr von 4 cm Durchmesser und 25 cm Länge eingelegt, ganz im ausgeglühten Quarzsand eingebettet. Das Eisenrohr seinerseits war eingelagert in ein nach unten offenes,

kastenförmiges (21:10:10 cm) Luftbad (mit Asbestplatten belegt) und wurde direct durch einen Bunsenbrenner erwärmt. Die Temperatur, auf welche erhitzt werden sollte, wurde mittels eines direct in den Sand, durch eine nach oben gehende Durchbohrung des Eisenrohres und Luftbades, eingeführten Thermometers gemessen und regulirt. Freilich wird so durch das Zerspringen der Einschmelzröhre das Thermometer zerstört: allein diese Eventualität kann man durch vorsichtiges Arbeiten leicht vermeiden, und im Uebrigen gestattet der kleine Apparat, rasch und sicher hohe Temperaturen zu erreichen und inne zu halten.

Die Versuche complicieren sich in der Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe theils durch die nach der Mitte des periodischen Systems immer geringer werdende Reactionsfähigkeit der Elemente bei tieferen Temperaturen, theils durch den Umstand, dass diese Substanzen oft unter gewöhnlichem Druck nicht schmelzbar sind, wie der rothe Phosphor und das Arsen, oder dadurch, dass diese Elemente ziemlich stabile Verbindungen resp. Legirungen untereinander bilden, wodurch Ueberschüsse des verdrängenden Elements erfordert werden. Die meisten Versuche sind wiederholt ausgeführt und das Resultat zunächst einmal qualitativ untersucht worden. Kleine Schwankungen der Ergebnisse sind leicht möglich.

Phosphortrioxyd und Arsen setzen sich vollständig zu Arsentrioxyd und Phosphor um, wenn man das Arsen im Ueberschuss verwendet. Das Trioxyd war aus phosphoriger Säure und Phosphortrichlorid in einem hierzu construirten evauirbaren Apparate dargestellt und in demselben durch Sublimation gereinigt worden. Es wurde dann unverzüglich in die zur Reaction dienenden Einschmelzröhren eingefüllt, aus denen die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war. In einem Falle wurden 2.71 g Phosphortrioxyd mit 9.50 g Arsen während 6 Stunden auf 290° erhitzt. Die Reactionsmasse enthielt 4.71 g Arsentrioxyd, 0.1 g Phosphortrioxyd, 1.47 g Phosphor und 5.94 g Arsen, die beiden Letzteren als eine Art Legirung. Die Reaction nach der Gleichung $P_4O_6 + As_4 = As_4O_6 + P_4$ war also für 97 pCt. des angewandten Phosphortrioxys verlaufen.

Ein ganz entsprechender Versuch unter ähnlichen Bedingungen wurde mit Phosphortrioxyd und Antimon ausgeführt. Aus 2.13 g Phosphortrioxyd und 15.1 g Antimon waren der Analyse zufolge 5.37 g Antimontrioxyd entstanden, und somit 96 pCt. des Phosphors aus dem Phosphortrioxyd verdrängt worden: $P_4O_6 + Sb_4 = Sb_4O_6 + P_4$.

In fein gepulvertem Arsentrioxyd wird das Arsen durch Antimon bei höherer Temperatur ziemlich vollständig deplacirt: es wurden 1.81 g Arsentrioxyd mit 5.5 g Antimon auf 360° erhitzt. Das Arsentrioxyd war dann bis auf 0.08 g verschwunden und 2.57 g

Antimontrioxyd durch die Analyse nachweisbar; somit wurden 96 pCt. (ein anderes Mal nur 92 pCt.) des Arsentrioxyds durch Antimon zerlegt: $\text{As}_4\text{O}_6 + \text{Sb}_4 = \text{Sb}_4\text{O}_6 + \text{As}_4$.

Den Oxyden ganz analog verhalten sich die Sulfide der fünften Gruppe des periodischen Systems. Phosphortrisulfid lässt sich im Vacuum leicht rectificiren. 2.01 g Phosphortrisulfid, das vollkommen trocken sein muss, wurde mit 4.8 g Arsen im Einschmelzrohr auf 240° erhitzt, und sodann, nachdem auf Druck in der Röhre geprüft worden war, die Temperatur noch auf 300° gesteigert. Die Analyse des Röhreninhalts wurde in üblicher Weise ausgeführt und ergab die Bildung von 3.09 g Arsentrisulfid und 0.77 g Phosphor, wonach 99 pCt. der Phosphorverbindung durch das Arsen zerlegt worden waren, im Sinne der einfachen Verdrängungsgleichung: $\text{P}_4\text{S}_6 + \text{As}_4 = \text{As}_4\text{S}_6 + \text{P}_4$.

Derselbe Versuch wurde mit Antimon ausgeführt und dabei 98 pCt. des Phosphortrisulfids durch das Antimon zerlegt. Erhitzt wurden 1.24 g Phosphortrisulfid mit 3.52 g Antimon, während neun Stunden auf 325°. In der Röhre befanden sich dann 2.58 g Antimonsulfid; hier verläuft also die Verdrängung nach der empirischen Gleichung: $\text{P}_4\text{S}_6 + \text{Sb}_4 = \text{Sb}_4\text{S}_6 + \text{P}_4$. Ein qualitativer Versuch zeigte, dass Wismuth im gleichen Sinne auf Phosphortrisulfid einwirkt.

Der Vollständigkeit halber wurden ferner 3 g reines und trocknes Arsentrisulfid mit 8 g Antimon in einer Kohlendioxydatmosphäre auf 260° erhitzt, und sodann, nach Prüfung auf etwaigen Druck in der Einschmelzröhre, die Temperatur auf 380° gesteigert. Es resultierten 3.8 g Antimontrisulfid, und nur 0.2 g Arsentrisulfid waren noch vorhanden, sodass der Verdrängungsprozess zu 93 pCt. (ein anderes Mal bei 360° zu etwas über 90 pCt.) verlaufen war; man hat hier die Endgleichung: $\text{As}_4\text{S}_6 + \text{Sb}_4 = \text{Sb}_4\text{S}_6 + \text{As}_4$.

Noch leichter und glatter als bei den Oxyden und Sulfiden der Phosphorgruppe, wo relativ hohe Temperaturen und Ueberschüsse des verdrängenden Elements erforderlich sind, verlaufen die Umsetzungen bei den Halogenverbindungen, speciell bei den Chloriden, in denen der Phosphor durch Arsen oder Antimon und das Arsen durch Antimon verdrängt wird.

Bei einem erstmaligen Erhitzen von Phosphortrichlorid und Arsen zeigte sich indessen selbst beim Erhitzen auf 320° keine nennenswerthe Reaction. Da die Ursache dieser für uns eigenthümlichen Erscheinung in der Unlöslichkeit des Arsens im Phosphortrichlorid vermutet wurde, wiederholten wir den Versuch unter Zusatz von Arsentrichlorid, das mit gelöstem Arsen den Prozess einleiten sollte. In der That verlief jetzt die Verdrängung des Phosphors durch Arsen nahezu quantitativ, nachdem 3.22 g Phosphortrichlorid mit 4.2 g

fein gepulvertem Arsen, und dazu 5 g AsCl_3 , in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzröhre 12 Stunden auf 200° erhitzt worden waren. Der Röhreninhalt ging nunmehr bis auf zwei Tropfen bei $133-134^\circ$, also beim Siedepunkte des Arsentrichlorids, über, und die Analyse zeigte, dass 4.25 g AsCl_3 und 0.73 g Phosphor entstanden waren. Mithin vollzog sich der Prozess fast quantitativ nach der Gleichung: $4 \text{PCl}_3 + \text{As}_4 = 4 \text{AsCl}_3 + \text{P}_4$.

Die Wechselwirkung zwischen Phosphortrichlorid und Antimon ist die einzige Reaction auf diesem Gebiete, über welche wir bisher in der Literatur eine beiläufige Angabe finden konnten. Baudrimont bemerkte in einer Arbeit über Phosphorpentachlorid, dass er bei der Einwirkung von Antimon auf Phosphortrichlorid die Ausscheidung von Antimontrichlorid beobachtet habe¹⁾. Verfolgt man den Verlauf dieser Reaction quantitativ, so sieht man, dass die Verdrängung des Phosphors durch Antimon leicht stattfindet. Nachdem 2.74 g Phosphortrichlorid und 6.4 g Antimon während vier Stunden auf 200° erhitzt worden waren, enthielt die Einschmelzröhre keine Flüssigkeit mehr, dagegen hatten sich an den Wänden schöne rhombische Krystalle von Antimontrichlorid ausgeschieden. Dasselbe wurde mit möglichster Vorsicht aus der Einschmelzröhre in eine tarirte Vorlage destillirt (Sdp. 223°) und direct gewogen: 4.53 g SbCl_3 . Der für sich analysirte Rückstand enthielt 0.62 g Phosphor. Die Reactionsgleichung ist mithin:



Ein Versuch mit Arsentrichlorid und Antimon ergab ein Resultat, das mit dem Vorangehenden völlig übereinstimmte. 2.83 g AsCl_3 wurden mit 4.8 g Antimon 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Das Resultat wurde wiederum durch Abdestilliren des fast constant siedenden Antimontrichlorids in eine gewogene Vorlage ermittelt und der rückständige Röhreninhalt für sich analysirt. Es waren 3.42 g SbCl_3 entstanden (97 pCt. der Theorie), nur 0.08 g AsCl_3 noch vorhanden und im Rückstand 3.01 g Antimon neben 1.14 g Arsen befindlich. Die Umsetzung verlief also nahezu glatt:



Wie eingangs bereits erwähnt wurde, ist die Verdrängungsrichtung bei den Phenylverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons eine umgekehrte, da hier diese Elemente die Rolle des negativen Radicals übernehmen.

Daher giebt Triphenylarsin mit Phosphor: Triphenylphosphin und Arsen, und aus Triphenylstibin und Arsen erhält man

¹⁾ Ann. chim. [4], 2, 5.

Triphenylarsin und Antimon. Aehnlich werden sich auch die Wasserstoffverbindungen verhalten, da ja Arsenwasserstoff mit Phosphor das Phosphen PH_3 liefert.

1.40 g Triphenylarsin vom Schmp. 58° wurde mit 0.3 g Phosphor im Einschmelzrohr während 4 Stunden auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt die Röhre nur noch arsenfreies Triphenylphosphin, dass durch Aufnehmen in Aether und Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt, zu Krystallen vom Schmp. 79° erstarnte, welche die Elementarzusammensetzung des Triphenylphosphins und dessen chemische Eigenschaften besasssen. Das Arsen wurde in diesem Falle quantitativ ausgeschieden; die Verdrängung erfolgt somit nach der Gleichung:



Reines Triphenylstibin vom Schmp. 48° , das aus Antimontrichlorid und Chlorbenzol mittels Natrium gewonnen worden war, wurde mit einem Ueberschuss fein gepulverten Arseus im Einschmelzrohr während acht Stunden auf 350° unter Vermeidung höherer Temperatur erhitzt. Wie zu erwarten war, hatte das Arsen aus dem Stibin das Antimon verdrängt; das entstandene Triphenylarsin wurde isolirt und durch seine Eigenschaften und die Analyse identificirt. Unzersetztes Triphenylstibin war in der Röhre nicht mehr nachzuweisen, und die Reaction somit augenscheinlich glatt verlaufen nach der Gleichung:



An die gemachten Beobachtungen knüpfen sich verschiedene Fragen an; zunächst diejenige nach der Formulirung des Reactionsmechanismus, der im Hinblick auf das am Schluss der vorstehenden Mittheilung Gesagte zu prüfen sein wird. Auch dürfte es sich lohnen, in das eingehendere Studium dieser Versuche die anderen Gruppen des Systems mit hineinzuziehen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.