

**195. Rudolf Schenck: Untersuchungen über den Phosphor.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 9. März 1903.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> konnte ich den experimentellen Nachweis erbringen, dass der rothe Phosphor als ein Polymerisationsproduct des weissen Phosphors zu betrachten ist. Die Untersuchung der Umwandlungsgeschwindigkeit ergab eine bimolekulare Reaction. Die Umwandlung des weissen Phosphors wurde in Lösung vollzogen, und als Lösungsmittel diente Phosphortribromid.

In der citirten Abhandlung ist bereits darauf hingewiesen worden, dass der durch Umwandlung innerhalb eines Lösungsmittels erhaltene rothe Phosphor in mannigfacher Beziehung erhebliche Unterschiede gegenüber dem rothen Handelsphosphor, welcher durch Umwandlung des weissen Phosphors bei hohen Temperaturen gewonnen wird, zeigt. Während der gewöhnliche amorphe Phosphor dunkel, fast violett gefärbt ist, zeigen die mit Hülfe von Lösungsmitteln dargestellten Präparate ein leuchtendes Roth. Auf die leichtere Oxydirbarkeit ist bereits früher hingewiesen worden. Doch damit ist die Anzählung der Abweichungen keineswegs erschöpft. Die vorliegende Abhandlung soll sich mit den eigenartigen und höchst merkwürdigen, chemischen und physikalischen Eigenschaften des hellrothen Phosphors beschäftigen.

Die hellrothe Form des Phosphors lässt sich mit Leichtigkeit selbst in grösseren Mengen gewinnen. Erhitzt man z. B. eine Lösung von 100 g weissen Phosphors in 1 kg Phosphorbromür am Rückflusskühler auf einem Sandband 10 Stunden zum Sieden, so erhält man eine nahezu vollständige Ueberführung des weissen Phosphors in die hellrothe Form.

Durch Absaugen auf dem Saugfilter und mehrmaliges Auskochen des Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff lassen sich Lösungsmittel und kleine Reste von unverändertem, weissem Phosphor entfernen. Nach der Filtration bleibt auf dem Filter ein hochroth gefärbtes Präparat zurück von feinpulvriger Beschaffenheit.

Bei der Bestimmung der Ausbeute lernt man sofort eine Eigenthümlichkeit des Productes kennen. Das Gewicht des erhaltenen Stoffes übertrifft das des angewendeten weissen Phosphors bei weitem. Aus 100 g weissen Phosphors wurden durchschnittlich 130 g des rothen Productes erhalten.

Das Plus besteht aus Phosphorbromür, denn löst man eine kleine Probe in verdünnter Salpetersäure auf und fügt zu der Lösung etwas Silbernitrat, so erhält man eine starke Bromsilberfällung. Dieses

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 351 [1902].

Phosphorbromür ist durch Auskochen mit indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff nicht zu entfernen, auch rauchen die Präparate trotz ihres hohen Bromgehaltes nicht, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt sind. Das Bromür wird also ausserordentlich fest gehalten. Seine Entfernung gelingt erst durch Auskochen mit Wasser; die allerletzten Reste zu beseitigen, hält aber ätsserst schwer.

Dass es sich nicht etwa um die Bildung eines Subbromürs handelt, kann man daran erkennen, dass durch die Behandlung mit den letztgenannten Agentien weder die Farbe, noch die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Präparate eine nennenswerthe Aenderung erfahren. Unter den angewendeten Darstellungsbedingungen würde auch die Entstehung eines Subbromürs ganz unverständlich sein.

Zudem beschränkt sich die Fähigkeit des Phosphors, Substanzen aus dem Lösungsmittel mitzureissen, keineswegs auf das Phosphorbromür. Auch Phosphor-Sulfür und -Jodür, sowie andere, in dem Bromür gelöste Stoffe werden in genau der gleichen Weise mit ausgefällt.

Dieses Verhalten hat bereits Brodie<sup>1)</sup> beobachtet, als er weissen Phosphor und Jod in Schwefelkohlenstoff löste und die Lösung im geschlossenen Rohr erhitzte. Es scheidet sich ein rothes, stark jodhaltiges Product aus, dessen Zusammensetzung von dem Verhältniss abhängig ist, in welchem Jod und Phosphor in der Lösung enthalten sind. Er deutet das Product in richtiger Weise als Gemisch einer Jodverbindung des Phosphors mit allotropischem Phosphor.

Michaelis und v. Arend<sup>2)</sup> haben die Beobachtung gemacht, dass auch der durch Belichtung von Lösungen des weissen Phosphors erhaltene rothe Phosphor nie rein ist, sondern beträchtliche Mengen des Lösungsmittels, wie Schwefelkohlenstoff und Tetrakohlenstoff, zurückhält.

Alle diese Niederschläge sind als feste Lösungen der fremden Stoffe in rothem Phosphor anzusehen. Die grosse Fähigkeit des hellrothen Phosphors, derartige Lösungen zu bilden, zwingt uns zu dem Schluss, dass wir es mit einem amorphen und nicht mit einem krystallisirten Stoff zu thun haben. Denn im allgemeinen, wenn nicht gerade Isomorphie vorliegt, zeigen doch nur amorphe Stoffe eine derartig grosse Aufnahmefähigkeit für fremde Substanzen.

Diese Thatsache ist ferner von Wichtigkeit für die Frage nach der Existenz des Phosphorsuboxydes, welche von Hrn. Michaelis<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 58, 338 [1853].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 260, 275.

<sup>3)</sup> Michaelis und Pitsch, Ann. d. Chem. 310, 47; Michaelis und v. Arend, Ann. d. Chem. 314, 260.

in den letzten Jahren mehrfach discutirt worden ist und welche wir bei unseren Untersuchungen streifen mussten.

Bei der Einwirkung von Wasser lässt sich das Brom entfernen, dafür bleibt aber das Umwandlungsproduct, die phosphorige Säure, darinnen, und wir haben kein Mittel, diese Verunreinigung völlig zu beseitigen, sie wird mit ausserordentlicher Zähigkeit festgehalten. Aus diesem Grunde ergiebt die Analyse auch stets nur einen Phosphorgehalt von rund 90 pCt.

Zur Oxydation des Phosphors für die Analyse wurden stets Brom und Wasser verwendet. Die Substanz wurde in ein Rohr eingewogen und mit Wasser überschichtet, darauf ein kleines Präparatenröhrchen mit Brom gefüllt, vorsichtig hineingeschoben und das Rohr zugeschmolzen. Durch Neigen des Rohres wurde das Brom mit dem Phosphor in Reaction gebracht und schliesslich noch 2—3 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Auf diese Weise wird eine vollständige Oxydation bewirkt, die Ausführung ist viel sicherer und einfacher als bei der Oxydation mit Salpetersäure. Die Wägung der Phosphorsäure erfolgte stets in der Form des Magnesiumpyrophosphates.

Was nun die Eigenschaften des hellrothen Productes anbetrifft, so fällt zunächst sein Verhalten beim Erhitzen auf. Beim Erwärmen im Kohlensäurestrom wird die Substanz dunkler roth, nach länger anhaltender Einwirkung einer Temperatur von ungefähr 300° (siedendes Diphenylamin) nähert sich die Färbung stark der des amorphen Handelsphosphors. Hand in Hand mit dieser Dunklerfärbung geht eine Abnahme der Reactionsfähigkeit.

Bei stärkerem Erhitzen beobachtet man eine Schwarzfärbung des Präparates, die aber beim Abkühlen wieder rückgängig wird. Man hat es hier mit einer ähnlichen reversiblen Farbenänderung zu thun, wie man sie beim Zinkoxyd beobachten kann.

Dass der hellrothe Phosphor etwas in Phosphorbromür löslich ist, wurde bereits in meiner früheren Publication gezeigt; es sei hier nur erwähnt, dass die Lösungsgeschwindigkeit durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur wesentlich herabgemindert wird. Sie ist aber stets grösser als die des Handelsphosphors. Wie nicht anders zu erwarten, spielt bei dem Letzteren die Feinheit des Pulvers eine erhebliche Rolle. Mit der genauen Untersuchung dieses Verhältnisses ist Hr. cand. Buck beschäftigt und wird s. Z. darüber Bericht erstatten.

Der hellrothe Phosphor ist völlig ungiftig. Hr. Prof. Hans Meyer in Marburg hatte die grosse Liebenswürdigkeit, Versuche über die physiologische Wirkung der Präparate anzustellen; es zeigte

sich nach der Verfütterung derselben bei den Versuchsthiere keine der typischen Erscheinungen einer Phosphorvergiftung.

Dies ist um so auffälliger, als die hellrothen Producte chemisch ausserordentlich reactionsfähig sind.

Sie schlagen aus Kupfersulfatlösungen metallisches Kupfer nieder und entfärben beim Kochen Indigolösung vollständig.

Sie lösen sich in Alkalien unter stürmischer Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas und Bildung von Hypophosphiten auf. Die Einwirkung ist viel heftiger als beim weissen Phosphor, offenbar weil die wirksame Oberfläche des feinen Pulvers sehr viel grösser ist als die des geschmolzenen, weissen Phosphors. Trotzdem die freie Energie des Letzteren die der rothen Modification übertrifft, überwiegen für die Reactionsgeschwindigkeit die Oberflächeneinflüsse. — (Es scheint das bei dem feinvertheilten rothen Phosphor stets der Fall zu sein, z. B. bei Oxydationsvorgängen; bekanntermaassen lässt sich ja weisser Phosphor, welcher im Licht geröthet ist, durch Behandeln mit Chromsäurelösung vollständig entfärben. Also auch hier erleidet der feinvertheilte, rothe Phosphor in erster Linie eine Oxydation).

Bei der Einwirkung von Alkalien ist noch eine zweite Erscheinung zu bemerken, eine Dunkelfärbung des rothen Phosphors. Wegen der schnell erfolgenden Zersetzung ist eine Untersuchung der Eigenschaften dieses dunklen Reactionsproductes nicht angängig.

Günstigere Resultate giebt die Einwirkung von wässrigem Ammoniak. Uebergiesst man in einem Kölbchen etwas hellrothen Phosphor mit einer starken Ammoniaklösung, so erfolgt unter deutlich wahrnehmbarer Erwärmung intensive Schwarzfärbung der ursprünglich hochrothen Masse.

Das so erhaltene Product ist seiner Entstehungsweise nach offenbar identisch mit dem schwarzen, von Flückiger<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Ammoniak auf weissen Phosphor im Licht erhaltenen Stoffe. Flückiger sieht den schwarzen Körper als Arsen an, welches in dem weissen Phosphor ursprünglich gelöst war und schliesslich bei der Behandlung mit Ammoniak, bei welcher Phosphorwasserstoff und Säuren des Phosphors gebildet werden, ungelöst als schwarzer Rückstand bleibt.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurden die Versuche mit vollständig arsenfreiem Material wiederholt. Durch mehrmalige Destillation in Wasserdampf nach dem Verfahren von Noeltling und Feuerstein<sup>2)</sup> von Arsen befreiter weisser Phosphor wurde in arsenfreiem Phosphorbromür (durch Einwirkung von Brom auf arsen-

<sup>1)</sup> Ann. d. Pharm. 230, 159 [1892].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2684 [1900].

freien Phosphor erhalten) gelöst und in der oben beschriebenen Weise in die hellrothe Form übergeführt. Die Intensität der Schwarzfärbung mit Ammoniak ist aber ebenso gross wie bei dem aus arsenhaltigem weissen Phosphor dargestellten Materiale.

Ausserdem wurde, um alle Einflüsse des Lösungsmittels auszuschliessen, arsenfreier weisser Phosphor in einem mit Wasserstoff gefüllten, zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf  $310^{\circ}$  erhitzt. Dabei findet eine partielle Umwandlung des weissen Phosphors in rothen statt. Nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff hinterbleibt ein hellrothes Pulver, welches im Aeusseren völlig dem aus Lösungsmitteln erhaltenen Stoffe gleicht und durch Ammoniak ebenfalls dunkel gefärbt wird.

Nach diesen Versuchen kann unmöglich ein Arsengehalt für das Auftreten der Schwarzfärbung verantwortlich gemacht werden, es handelt sich vielmehr um eine specifische Reaction des feinvertheilten rothen Phosphors; Ammoniak ist also direct zum Nachweis dieses Stoffes zu benutzen. Der amorphe Handelsphosphor zeigt in Folge seiner relativen chemischen Trägheit und Dichtigkeit die Reaction nicht.

Der schwarze Stoff riecht nach dem Trocknen nach Phosphorwasserstoff und verliert beim Liegen an der Luft namentlich im Licht allmählich seine Dunkelfärbung, auch bei längerem Aufbewahren der Präparate in verschlossenen Gläsern kehrt die Rothfärbung zurück. Sehr schnell lässt sich die Schwarzfärbung aufheben, wenn man das Product mit Säure oder Wasser erwärmt. Der Rückstand zeigt, abgesehen von einer etwas gelberen Färbungsnuance, alle Eigenschaften des Ausgangsmateriales, auch die, sich mit Ammoniak wieder schwarz zu färben.

Die Fähigkeit zur Erzeugung der schwarzen Färbung ist keineswegs auf das Ammoniak beschränkt, auch andere Basen wie Methylamin, Dimethylamin, Piperidin, vermögen sie hervorzurufen. Eine Dunkelrothfärbung ergaben Trimethylamin, Triäthylamin, sowie Natriumcarbonat. Es handelt sich demnach um eine Hydroxylionenreaction; die Färbung ist um so intensiver, je grösser deren Concentration, je stärker die Base ist.

Neben der Bildung der schwarzen Stoffe erfolgt bei allen Basen eine zweite Reaction der Hydroxylionen, die Ueberführung der schwarzen Stoffe in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure.

Aus diesem Grunde eignet sich die Einwirkung starker Alkalien, die eine sehr schnelle Zersetzung bewirken, nicht, um die Bildung der schwarzen Stoffe und ihre Natur zu studiren. Andererseits ist die Einwirkung von Ammoniak trotz der Intensität der Schwarzfärbung, welche die Producte zeigen, eine recht unvollständige und langsam er-

folgende, der geringen Stärke der Base entsprechend. Einen besseren Einblick in die Reaction versprach die Verwendung einer mittelstarken Base; besonders geeignet erschien das Piperidin, und mit seiner Hilfe ist es in der That gelungen, die Frage nach der Natur der schwarzen Stoffe aufzu klären.

Wenn man den hellrothen Phosphor eine halbe Stunde mit einer 10–20-procentigen wässrigen Piperidinlösung am Rückflusskühler kocht, so erhält man einen intensiv schwarz gefärbten Stoff, nebenbei wird eine kleine Menge von Wasserstoff- und Phosphorwasserstoff-Gas gebildet; die Lösung enthält unterphosphorige Säure, welche man leicht mit Kupfersulfat nachweisen kann.

Das auf diesem Wege gewonnene schwarze Product ist viel beständiger als das mit Ammoniak erhaltene; es lässt sich im trocknen Zustande lange Zeit aufbewahren, ohne seine Farbe zu ändern. Beim Anreiben der Substanz mit Calciumhydroxyd und wenig Wasser bemerkt man den charakteristischen Geruch des Piperidins, es liegt also eine Verbindung dieser Base vor. In Uebereinstimmung damit steht auch das Ergebniss der Analyse. Während das Ausgangsmaterial gegen 90 pCt. Phosphor enthält, sinkt dessen Menge in der Verbindung auf ca. 70 pCt. herab. (Die Analysen ergaben 69.84 und 70.17 pCt.) Der Piperidingehalt scheint also ziemlich beträchtlich zu sein.

Zur quantitativen Untersuchung aber ist das Material wenig geeignet, weil es die uncontrolirbaren Verunreinigungen des rothen Phosphors, phosphorige Säure etc., enthält.

Durch Säuren wird die Verbindung zerlegt, und es entsteht bei ihrer Einwirkung ein gelblich-rother Stoff (entschieden gelber als der rothe Phosphor), der bei der Behandlung mit Piperidin wieder schwarz gefärbt wird. Danach hat es den Anschein, als hätte man es mit dem schwarzen Salze einer gelb- oder orange-gefärbten Säure zu thun.

Bei der Zersetzung mit Säuren wurde stets Geruch nach Phosphorwasserstoff wahrgenommen, und es war nicht ausgeschlossen, dass die Entwicklung dieses Gases für die Erzeugung des schwarzen Salzes wesentlich war. Es wurde deshalb eine quantitative Bestimmung des entsprechenden Gases ausgeführt. In einem Kölbchen wurde die Substanz mit verdünnter, vorher ausgekochter Schwefelsäure übergossen, mit Hülfe von Kohlensäure die Luft aus dem Apparat verdrängt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, die Gase über Kalilauge aufgefangen und ihr Volumen gemessen. 0.2847 g Substanz lieferten dabei nur das geringe Quantum von 1.5 ccm, sodass wir annehmen dürfen, dass die Gasentwicklung für die Spaltungsreaction selbst ohne Bedeutung ist, dass sie mithin von einer Nebenreaction herrührt.

Es ist nun noch eine weitere Reaction des Piperidins mit dem hellrothen Phosphor zu behandeln, welche zu Tage tritt, wenn man stärkere Concentrationen der Base in der Kälte verwendet. Verreibt man nämlich den rothen Phosphor mit einem Gemisch von Wasser und Piperidin im gleichen Volumenverhältniss, so erhält man eine intensiv dunkelroth gefärbte Lösung, während der noch übrig bleibende feste Körper Dunkelfärbung zeigt. Es scheinen also zwischen diesen rothen Lösungen und den schwarzen Stoffen sehr nahe Beziehungen zu bestehen.

Die rothen Lösungen werden beim Verdünnen mit Piperidinlösung gelb und zeigen ein Absorptionsspectrum, dessen grüner und blauer Theil total verdunkelt ist. Es werden also von ihnen nur gelbe und rothe Strahlen hindurchgelassen.

Sie riechen deutlich nach Phosphorwasserstoff, ohne dass jedoch eine Gasentwicklung zu beobachten wäre, und sind mehrere Tage (im verschlossenen Gefäss aufbewahrt) haltbar.

Für die Intensität der Färbung, welche man beim Durchreiben des Phosphors mit wässriger Piperidinlösung erhält, ist deren Concentration maassgebend. Um ein Bild über die Concentration zu bekommen, bei welcher die Färbung eintritt, und von der Weise, in welcher sie von der Zusammensetzung der basischen Flüssigkeit abhängig ist, wurden kleine Mengen hellrothen Phosphors mit verschiedenen Piperidinlösungen verrieben. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Piperidinlösung Volumverhältniss Wasser: Piperidin	Farbe der Lösung	Bodenkörper
20:1	farblos	allmähliche Dunkelfärbung
20:2	»	vergrösserte »
20:3	»	»
20:4	schwache Gelbfärbung	Dunkelfärbung
20:5	deutliche »	•
20:6	röthliche »	»
20:7	»	»
20:20	intensive Rothfärbung	»
20:40	noch stärker	»
reines Piperidin	farblos	—

Aus diesem Verhalten geht mit Deutlichkeit hervor, dass die Existenz des rothen Stoffes in der Lösung stark durch die Hydrolyse beeinflusst wird, dass man es also mit Salzen einer sehr schwachen Säure zu thun hat.

Welches ist nun die den Salzen zu Grunde liegende Säure? Die Hydrolyse der rothen Lösungen musste hierüber Aufschluss geben.

Um den Eingriff möglichst schonend zu gestalten und secundäre Zersetzungen zu vermeiden, wurde die Concentration des Piperidins in der Lösung zunächst durch Ausäthern dieser Base vermindert. Unter diesen Umständen scheidet sich aus der wässrigen Flüssigkeit ein sehr fein vertheilter, dunkelviolett gefärbter Stoff aus, der bei mässigem Erwärmen auf dem Wasserbade sich zusammenballt und filtrirbar wird. Beim kurzen Stehen auf dem Filter, besonders beim Waschen mit Wasser verliert sich die dunkle Färbung und macht einer gelben Platz; ausserdem zeigt der Niederschlag grosse Neigung zu colloidalen Auflösung. Die Färbung der colloidalen Lösung ist röthlich, bei grösserer Verdünnung gelb. Beim Erwärmen der Flüssigkeit wird der colloidal gelöste Stoff wieder ausgefällt.

Im Grossen und Ganzen sind die Eigenschaften dieses Productes denen gleich, welche die durch Einwirkung von Säuren auf die rothen Lösungen erhaltenen Präparate zeigen.

Wenn man eine Auflösung des rothen Phosphors in Piperidin in verdünnte Schwefelsäure hineinfiltrirt, so fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus, welcher beim Stehen allmählich gelb wird. Er ist flockig und hält grosse Massen Wassers zurück. Um diese zu entfernen und den Trockenprocess zu erleichtern, wurde der Niederschlag mit Alkohol in ein Kölbchen gespült und in diesem ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltriren des Alkohols wurde der Rückstand auf poröse Thonscherben gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet, das trockne Product fein zerrieben und dann zur Entfernung der letzten Wasser Spuren im Vacuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtskonstanz auf  $100^{\circ}$  erhitzt.

Das so erhaltene Product hat orangegelbe Farbe und löst sich in Piperidin wieder unter Bildung einer tiefrothen Lösung. Durch die Ammoniakprobe kann man in dem gelben Pulver die Anwesenheit von hellrothem Phosphor feststellen; beim schwachen Erwärmen mit einer Ammoniaklösung färbt sich die Substanz dunkelbraun, aber nicht schwarz, wie der reine hellrothe Phosphor. Daraus kann man schliessen, dass es sich nicht um reinen Phosphor, sondern um eine Mischung desselben mit einem anderen Stoff handelt.

Das äussere Aussehen der Präparate erinnert an das des festen Phosphorwasserstoffes  $P_4H_2$ ; die Anwesenheit von Wasserstoff lässt sich nachweisen, wenn man die Substanz, mit Kupferpulver gemischt, im Kohlensäurestrom erhitzt und die Gase über Kalilauge auffängt. Das Kupfer geht dabei in Kupferphosphid über.

Von diesem Verhalten haben wir auch Gebrauch gemacht, um die Menge des Wasserstoffs quantitativ zu bestimmen. Das verwendete



Verfahren ist eine Modification der Methode, welche seiner Zeit Thénard benutzt hat, um die Zusammensetzung des festen Phosphorwasserstoffes zu ermitteln.

Die Ausführung der Analyse ist die folgende:

Die Substanz wird in ein Schiffchen eingewogen und vollständig mit frisch reducirtem Kupferpulver — erhalten durch Erhitzen von Kupferoxydpulver im Wasserstoffstrom — bedeckt. Ein Stück Verbrennungsrohr dient zur Aufnahme dieses Schiffchens und einer vorgelegten, frisch reducirten Spirale aus Kupferdrahtnetz. Nachdem die Luft aus dem Rohre durch Kohlensäure verdrängt und ein Nitrometer mit 25-procentiger Kalilauge, wie es zur Bestimmung des Stickstoffes in der organischen Elementaranalyse dient, an das Rohr angeschlossen ist, erhitzt man erst die Spirale und dann das Schiffchen vorsichtig in einem langsamen Kohlensäurestrom. Auf diese Weise kann man den Wasserstoff in dem Nitrometerrohr ansammeln und sein Volumen messen.

Das Verfahren ist sehr einfach und rasch auszuführen. Die volumetrische Methode verdient bei diesen Substanzen, welche nur wenig Wasserstoff enthalten, den entschiedenen Vorzug vor jeder Methode, bei welcher der Wasserstoff verbrannt und in Form von Wasser zur Wägung gebracht wird. Abgesehen davon, dass die Letztere nie ganz eindeutige Resultate giebt (da auch kleine Mengen anhaftender oder angezogener Feuchtigkeit, welche mit der Zusammensetzung der Substanz an sich nichts zu thun haben, mit zur Wägung gelangen), so üben auch die unvermeidlichen Versuchsfehler bei den kleinen Wassermengen, welche nur nach Milligrammen zählen, einen ungeheuren Einfluss auf das Resultat aus. Das Volumen des entwickelten Wasserstoffes dagegen ist so gross, dass man es genau messen kann.

Die Analyse des oben beschriebenen gelben Pulvers gab folgende Resultate:

0.1035 g Sbst.: 0.3432 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.1622 g Sbst.: 11.2 ccm H (11.30, 759.0 mm). Das sind 92.32 pCt. P und 0.59 pCt. H.

Der Rest kann kaum etwas anderes sein als Sauerstoff, welcher aus sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen stammt, welche bei der Einwirkung von rothem Phosphor auf Piperidin entstehen und bei der Fällung durch die amorphe Substanz aus der Lösung mitgerissen werden.

Das Atomverhältniss, in welchem Phosphor und Wasserstoff zu einander stehen, ist nach der Analyse ziemlich genau  $P_5:H$ . Wenn wir annehmen, dass der Wasserstoff in der Substanz in Form von festem Phosphorwasserstoff enthalten ist, so hätten wir das Verhältniss  $P_6:P_4H_2$ .

Das Verhalten des rothen Phosphors gegen Piperidin stimmt in auffälliger Weise mit dem des sogenannten Phosphorsuboxydes<sup>1)</sup> und des weissen Phosphors gegen alkoholisches Kali überein. Das Spectrum der durch Einwirkung dieser Stoffe auf alkoholisches Kali erhaltenen rothen Lösung ist mit dem der Piperidinlösung völlig identisch.

Der hellrothe Phosphor, der nach den oben beschriebenen Darstellungsverfahren erhalten ist, löst sich genau so wie der weisse Phosphor und die nach Pedler's<sup>2)</sup> Verfahren im Sonnenlicht aus Schwefelkohlenstofflösungen erhaltene rothe Form mit tiefrother Farbe in alkoholischen Alkalilösungen auf

Noch besser als alkoholische Alkalilösungen eignen sich zur Auflösung Mischungen von verdünnter Natronlauge (5-procentig) mit Aceton. Die Lösung erfolgt sehr rasch, und man kann in kurzer Zeit sehr grosse Mengen der tiefrothen Lösungen erhalten.

Der Alkohol ist also für den Lösungsvorgang unwesentlich, und man kann mit Sicherheit behaupten, dass die Michaelis'sche Vermuthung, die alkoholische Lösung verdanke ihre Färbung der Anwesenheit einer Verbindung<sup>3)</sup>  $\text{NaO.P}_4\text{O}_6\text{H}_5$ , nicht zu Recht besteht. Die Rolle, welche der Alkohol, das Aceton, sowie der Ueberschuss des Piperidins bei der Bildung der rothen Lösungen spielen, ist vielmehr so zu verstehen, dass sie das Wasser verdünnen und so seine Fähigkeit, Hydrolyse zu bewirken, abschwächen. Auf diese Weise kann man die hydrolytisch leicht spaltbaren Salze unserer schwachen Säure in der Lösung halten.

Ist diese Auffassung richtig, so müssen sich auch mit Hilfe sehr concentrirter Alkalilaugen ohne Zusatz von Alkohol oder Aceton mit Hilfe von Phosphor gefärbte Lösungen herstellen lassen. Das ist nun in der That der Fall. Schüttelt man in einem Kölbchen, unter äusserer Kühlung mit Eiswasser, hellrothen Phosphor mit einer 25-procentigen Kalilauge, so erhält man eine deutlich gelbgefärbte Lösung, welche in der Kälte einige Zeit beständig ist, aber beim Erwärmen in lauwarmem Wasser unter Entbindung von Phosphorwasserstoff bald ihre Farbe verliert. Noch intensiver ist die Färbung bei Verwendung einer ca. 60-procentigen Lauge.

Säuren gegenüber zeigen die mit Hilfe von alkoholischen oder acetonischen Alkalilaugen erhaltenen Lösungen das gleiche Verhalten wie die mit Hilfe von Piperidin hergestellten. Die Fällungsproducte, welche in ganz der gleichen Weise behandelt und getrocknet wurden wie die aus Piperidinlösungen gewonnenen, stimmen mit diesen auch

<sup>1)</sup> Michaelis und Pitsch, Ann. d. Chem. 310, 47.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. trans. 57, 599.      <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 310, 61.

in allen chemischen Eigenschaften überein, nur sind sie intensiv roth gefärbt und geben mit Ammoniak eine intensivere Dunkelfärbung. Man darf daraus den Schluss ziehen, dass mehr rother Phosphor in ihnen enthalten ist, als in den Piperidinproducten. Die Analyse bestätigt diese Vermuthung: ein durch Auflösung von rothem Phosphor in einer Mischung 25-procentiger Kalilauge mit dem gleichen Volumen Alkohol erhaltenes Präparat ergab folgendes Resultat:

0.1072 g Subst.: 0.3698 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.1590 g Subst.: 7.5 ccm H (10.6°, 758.9 mm). Diese Zahlen entsprechen 96.04 pCt. P und 0.40 pCt. Wasserstoff

Das ergibt das Atomverhältniss  $P_{7.75}:H$  oder  $P_{11.5}:P_4H_2$ .

Das analysirte Product stimmt seiner Bildungsweise und seinem Verhalten nach mit dem Phosphorsuboxyd von Michaelis und Pitsch überein, der hohe Phosphorgehalt und der Wasserstoffgehalt, — der übrigens von den beiden Forschern<sup>1)</sup> constatirt, wegen seiner Kleinheit, 0.18 und 0.25 pCt., aber von ihnen vernachlässigt wurde — beweisen nun mit Sicherheit, dass dasselbe unmöglich als Phosphorsuboxyd angesprochen werden kann. Die Analysen sind übrigens mehrfach und zwar stets mit dem gleichen Resultat wiederholt worden.

Der Vergleich zwischen der letzten Analyse und der des aus Piperidinlösungen erhaltenen Productes zeigt die weitere wichtige Thatsache, dass die Zusammensetzung des Niederschlages von der Natur des alkalischen Lösungsmittels abhängig ist, dass der stärkeren Base, der alkoholischen Kalilauge, der grössere Phosphorgehalt entspricht. Man muss also die grösste Vorsicht beobachten, wenn man Angaben über die Zusammensetzung der Säure, welche in den rothen Salzlösungen enthalten ist, machen will. Die Verhältnisse sind, wie es scheint, etwas complicirter Natur.

Aber zu einem Schlusse zwingen die Analysen, dass die Säure nichts anderes sein kann als ein schwach saurer Polyphosphorwasserstoff, und dass die rothen Lösungen aufzufassen sind als Lösungen von Polyphosphiden.

Ueber die Zusammensetzung desselben vermögen sie uns aber nichts auszusagen.

Die Annahme eines Phosphorwasserstoffes von sauren Eigenschaften wird zunächst etwas auffällig sein. Wir kennen den bekanntesten Phosphorwasserstoff, das Phosphin, als schwache Base, wegen seiner Fähigkeit zur Bildung von Phosphoniumsalzen, und von den beiden anderen Phosphorwasserstoffen  $P_2H_4$  und  $P_4H_2$  wissen wir sehr wenig. Dem Ersteren, der als ein Analogon des Hydrazins aufgefasst wird, darf man vielleicht auch basische Eigenschaften zuschreiben, bei der grossen Zersetzlichkeit dieses Stoffes hat man aber keine Gelegenheit, solche zu beobachten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 310, 74.

Wenn wir unter den Wasserstoffverbindungen der übrigen Nichtmetalle Umschau halten, so können wir, wenn bei einem Element mehrere Wasserstoffverbindungen existiren, die Regelmässigkeit beobachten, dass der Säurecharakter um so stärker in die Erscheinung tritt, je grösser die Anhäufung von Metalloïdatomen in der Wasserstoffverbindung ist. Der Polyschwefelwasserstoff  $H_2S_3$  ist eine stärkere Säure als der Schwefelwasserstoff, denn seine Salze sind weit weniger hydrolytisch in Lösungen gespalten als die Sulfide<sup>1)</sup>. Die complexe Jod-Jodwasserstoffsäure  $J_3H$  ist weitgehender elektrolytisch dissociirt als die Jodwasserstoffsäure,  $JH$ , und schliesslich dürfen wir auch die Wasserstoffverbindungen des Ammoniaks zur Betrachtung heranziehen, von denen  $NH_3$  und  $N_2H_4$  basenbildend sind, während die stickstoffreiche Stickstoffwasserstoffsäure,  $N_3H$ , ausgesprochenen Säurecharakter trägt.

Die Existenzmöglichkeit eines sauren phosphorreichen Phosphorwasserstoffes darf man also nicht a priori von der Hand weisen. Es liegen auch Andeutungen dafür vor, dass der feste Phosphorwasserstoff  $P_4H_2$  thatsächlich saure Eigenschaften besitzt. Bereits Thénard<sup>2)</sup> hat beobachtet, dass sich diese Verbindung in alkoholischem Kali mit rother Farbe auflöst.

Die Untersuchung der Eigenschaften des festen Phosphorwasserstoffes versprach nun einen weiteren Einblick in die Natur der oben behandelten Reactionen.

Das für die Versuche nöthige Material wurde durch Zersetzung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff mittels concentrirter Salzsäure gewonnen. Der Boden einer starkwandigen Saugflasche wurde mit Stücken von Phosphorcalcium bedeckt; der zum Verschluss des Halses benutzte Stopfen besass zwei Bohrungen für das Zuführungsrohr des zur Luftverdrängung nöthigen Kohlendioxydes und für das Rohr eines mit Wasser gefüllten Tropftrichters. Der Stutzen der Saugflasche stand in Verbindung mit zwei hintereinander geschalteten grossen Waschflaschen, welche mit concentrirter Salzsäure gefüllt waren. Nachdem die Luft durch einen Kohlensäurestrom aus dem Apparate vertrieben war, wurde Wasser zu dem Phosphorcalcium getropft und dessen Zersetzung bewirkt. Der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff  $P_2H_4$ , welcher dabei neben viel Phosphin entsteht, zersetzt sich mit concentrirter Salzsäure in Phosphin und festen Phosphorwasserstoff  $P_4H_2$ , der als gelber Niederschlag aus der Salzsäure niederfällt.

<sup>1)</sup> Koelichen, Zeitschr. für physikal. Chem. 33, 129 [1900].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 55, 27.

Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der gelbe Stoff abfiltrirt, gut mit Wasser ausgewaschen und nochmals mit Alkohol ausgekocht. Nach dieser Behandlung lässt er sich gut absaugen und ist schon ziemlich trocken. Zur völligen Entfernung noch anhaftender Flüssigkeit wurde er erst im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure und für analytische Zwecke nochmals über Phosphor-pentoxyd im Vacuum bei 100° getrocknet. Es stellt so ein hellgelbes, leichtes Pulver dar.

Um ganz sicher zu gehen, wurde eine Analyse des Stoffes nach den oben angegebenen Methoden ausgeführt. Das Ergebniss war:

0.1209 g Sbst.: 0.4260 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.1483 g Sbst.: 22.5 ccm H (10.3°, 757.1 mm).

$P_4H_2$ . Ber. P 98.41, H 1.58.

Gef. » 98.10, » 1.30.

Der feste Phosphorwasserstoff wird durch Ammoniak nicht gefärbt; erst bei mehrtägigem Stehen mit Ammoniak im Sonnenlicht tritt eine schwache Bräunung der Substanz ein, welche wahrscheinlich durch eine Zersetzung bedingt ist.

Sehr viel energischer ist die Einwirkung von warmer 10-procentiger Piperidinlösung. Beim Kochen des Phosphorwasserstoffs mit dieser Lösung erfolgt Bildung von Phosphingas und von unterphosphoriger Säure. Daneben aber entsteht aus dem festen Stoff eine intensiv schwarz gefärbte Substanz, welche im Aussehen und Verhalten mit der aus dem rothen Phosphor erhaltenen durchaus übereinstimmt, welche aber für die Untersuchung weit geeigneter ist als die aus dem schlecht definirten Ausgangsmaterial, dem unreinen rothen Phosphor erhaltene. Sie besitzt nur den Fehler, dass sie sehr empfindlich gegen kleine Feuchtigkeitsmengen ist, sie wird dadurch namentlich beim Trocknen theilweise zersetzt.

Die Phosphorbestimmung ergab:

0.0904 g Sbst.: 0.2635 g  $Mg_2P_2O_7$  = 81.15 pCt. P.

Die Substanz löst sich in concentrirter Piperidinlösung (1 Vol.  $H_2O$ : 1 Vol. Piperidin) mit dunkelrother Farbe auf. Die dunkle Färbung der Lösung und die tiefschwarze Farbe des festen Stoffes weisen darauf hin, dass zwischen ihm und dem färbenden Princip der Lösungen die allernächsten Beziehungen bestehen. Wahrscheinlich sind die rothen Lösungen nichts anderes als Lösungen der schwarzen Substanz, beide bilden sich ja unter den gleichen Bedingungen.

Auch der gelbe feste Phosphorwasserstoff löst sich in der concentrirten Piperidinlösung reichlich und vollständig auf. Wenn man den Lösungsvorgang genauer beobachtet, so fällt es sofort auf, dass die Lösung kurz nach der Auflösung des festen Stoffes viel heller gefärbt ist und einen anderen Farbton besitzt, als wenn sie einige Mi-

nuten gestanden hat. Sie besitzt zunächst Portweinfarbe, die allmählich in ein tiefes Roth übergeht. Man kann die Farbendifferenz sehr schön wahrnehmen, wenn man zwei Lösungen mit einander vergleicht, die unter gleichen Bedingungen in einem Zwischenraum von ungefähr 5 Minuten hergestellt sind.

Die Zersetzung mit Säuren liefert den gelben Phosphorwasserstoff nicht unverändert zurück; es bildet sich ein Product, dessen relativer Wasserstoffgehalt niedriger ist als der des Ausgangsmaterials.

0.1107 g Sbst.: 0.3786 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.1243 g Sbst.: 8.3 ccm H (11.50, 759 mm).

Gef. P 95.22, H 0.57.

Daraus berechnet sich das Atomverhältniss  $P_{5.5} : H$  oder  $P_7 : P_4H_2$ . Die Zusammensetzung des Fällungsproductes kommt also dem aus rothem Phosphor unter gleichen Bedingungen bereiteten ziemlich nahe.

Es geht aus dem Verhalten des festen Phosphorwasserstoffes hervor, dass er saure Eigenschaften besitzt, und zweitens, dass er in Lösung eine Oxydation erfährt und dass dieses Oxydationsproduct das färbende Princip der rothen Lösungen darstellt.

Wie kommt die Oxydation zu stande? Man kann sich vorstellen, dass der Sauerstoff der Luft daran die Schuld trägt. In einer Wasserstoffatmosphäre aber verläuft die Farbenveränderung der Lösung genau so wie an der Luft, wie wir uns überzeugt haben. Demnach muss in der Lösung Wasserstoff entbunden werden.

Der saure, gefärbte Salze bildende Phosphorwasserstoff ist also phosphorreicher als der gelbe Phosphorwasserstoff  $P_4H_2$ . Er ist sehr unbeständig und zerfällt bei der Behandlung mit Säuren in rothen Phosphor und festen Phosphorwasserstoff  $P_4H_2$  in ähnlicher Weise wie der Polyschwefelwasserstoff, der sich in Schwefel und Schwefelwasserstoff spaltet. Auch der Polyphosphorwasserstoff scheint für kurze Zeit beständig zu sein, denn die Fällungen, welche man erhält, wenn man die rothen Lösungen in Salzsäure fließen lässt, sind schwarzgrau und nehmen erst nach und nach in Folge der Spaltung die orange-gelbe Farbe an. Die dunkle Färbung dürfte von unzersetztem Polyphosphorwasserstoff herrühren.

Aus dem Verhältniss Phosphor : festem Phosphorwasserstoff darf man ebenso wenig eine Formel für den Polyphosphorwasserstoff ableiten wollen, wie etwa aus dem Verhältniss Schwefel : Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung einer Polysulfidlösung eine Formel für den Polyschwefelwasserstoff. Für die Polysulfidlösungen ist von F. W. Küster <sup>1)</sup> der Beweis dafür erbracht worden, dass es sich bei ihnen um complicirte Gleichgewichtszustände zwischen Sulfid,

<sup>1)</sup> Verh. der Vers. Deutscher Naturf. u. Aerzte 1901. 121—126.

Polysulfid und Schwefel handelt, die von der Stärke der Base und den Concentrationsverhältnissen abhängig sind. Die grossen Differenzen in der Zusammensetzung der aus alkoholischer Kalilauge und der aus Piperidinlösungen erhaltenen Producte zeigen, dass bei den Polyphosphidlösungen die Verhältnisse ähnlich liegen.

Einen Aufschluss über die Zusammensetzung des dunklen Polyphosphorwasserstoffes konnte nur die Analyse eines festen Salzes geben, und es bestand die Aussicht, durch Einwirkung von wasserfreiem Piperidin auf gelben Phosphorwasserstoff ein solches zu erhalten. Diese Hoffnung hat sich als berechtigt erwiesen.

Es wurde fester gelber Phosphorwasserstoff mit wasserfreiem Piperidin, um Wasseranziehung zu vermeiden, in einem zugeschmolzenen Rohre zusammengebracht. Es tritt keine Lösung ein wie bei dem wässrigen Piperidin; dort wo die Base mit dem festen Stoff zusammen trifft, entsteht zunächst eine dunkle zähe Masse, welche aber beim Erwärmen im Wasserbade nach und nach zu einem spröden, glänzend schwarzen Product erstarrt. Die Entwicklung von Gasblasen ist bei diesem Vorgang zu beobachten. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde der feste Stoff mit dem Glasstab zerkleinert, auf das Filter gebracht und das anhaftende Piperidin durch absoluten Alkohol entfernt.

Dieser schwarze Stoff kann nichts anderes enthalten als die Elemente des Phosphorwasserstoffes neben Piperidin. Wenn man eine kleine Menge des Präparates in einem Röhrchen vorsichtig erwärmt, so condensiren sich an den kälteren Stellen desselben reichlich Tröpfchen der freien Base. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1266 g Sbst.: 0.3431  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.1424 g Sbst.: 17.4 ccm H (12.20 758.5 mm).

$P_{10}H_4(C_5H_{11}N)$ . Ber. P 77.70. H 1.00.

Gef. » 75.45, » 1.04.

Die Analysendaten stimmen am besten auf die Formel  $P_{10}H_4(C_5H_{11}N)$ ; die schwarze Verbindung wäre demnach das Salz eines Polyphosphorwasserstoffes  $P_{10}H_4$ . Der Mindergehalt an Phosphor mag sich daraus erklären, dass die Masse, welche nicht krystallinisch sondern amorph ist, etwas Piperidin in fester Lösung aufgenommen hat.

Durch Säuren wird das schwarze Salz unter Bildung eines orange-gelben Pulvers zerlegt, das mit den Zersetzungsproducten der rothen Lösungen in seinem Verhalten, z. B. gegen Ammoniak, übereinstimmt.

Diese Thatsachen gestatten uns einen Analogieschluss auf die Natur des schwarzen Productes zu machen, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf feinvertheilten rothen Phosphor, wie er durch Belichtung oder durch Erhitzen des weissen Phosphors in Lösungsmitteln entsteht. Es handelt sich weder um Arsen, noch um einen schwarzen Phosphor, sondern um ein, übrigens leicht zerset-

liches, Ammoniumsalz des Phosphorwasserstoffes  $P_{10}H_4$ , das eine schwache einbasische Säure darstellt.

Seine Bildung erfolgt in ähnlicher Weise wie die Bildung von Ammoniumpolysulfid durch Einwirkung von Schwefel auf Ammoniak; daneben muss natürlich noch eine Sauerstoffsäure entstehen, wie jedesmal, wenn Nichtmetalle auf Alkalien einwirken, und zwar bildet sich unterphosphorige Säure als Nebenproduct.

Die Fällungen mit Säuren zeigen nun, dass die rothen Lösungen verhältnismässig mehr Phosphor enthalten als es den Salzen der Säure  $P_{10}H_4$  zukommen müsste. Wir müssen also annehmen, dass die Polyphosphide noch weiteren Phosphor aufzunehmen vermögen, vielleicht unter Bildung noch complexerer Polyphosphorwasserstoffe. Die Aufnahmefähigkeit ist für stärkere Basen, z. B. alkoholische Kalilauge, grösser als für mittelstarke, z. B. Piperidin. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass die Aufnahmefähigkeit für Phosphor von der Hydrolyse des Salzes abhängig ist, dass sie sich um so grösser erweist, je grösser die Concentration der Polyphosphid-Ionen ist.

Als Analoga können wir wieder die Polysulfidlösungen heranziehen. Das stärker hydrolysierte Ammoniumsulfid vermag weniger Schwefel aufzunehmen, als das weniger hydrolysierte, an Sulfid-Ionen reichere Kalium- oder Natrium-Sulfid von gleicher Concentration<sup>1)</sup>.

Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, dass auch rein physikalische Löslichkeit die Complexbildung secundär begleitet, bei den Polysulfiden ist das ja ebenfalls in geringem Maasse der Fall. Es wird sich aber kaum entscheiden lassen, welchen Antheil die einzelnen Prozesse an der Löslichkeit haben.

Mag nun dieser Anflösungsvorgang chemisch oder rein physikalisch zu deuten sein, jedenfalls giebt er uns die Möglichkeit, einen Einblick in das elektrochemische Verhalten des Phosphors zu gewinnen, und über die Grösse der freien Energie der beiden Phosphorformen auch bei tieferen Temperaturen etwas zu erfahren, denn die Löslichkeit des weissen Phosphors in den Polyphosphidlösungen muss ja viel grösser sein als die des rothen und die höhere Phosphorconcentration auf das Reductionspotential der Lösungen einen Einfluss ausüben.

Vorläufig habe ich nur orientirende Versuche über die elektromotorische Kraft einer Wasserstoff-Phosphor-Kette angestellt. Das Element wurde aus zwei Wägegläschen von ungefähr 20 ccm Inhalt, von denen das eine zur Aufnahme der Wasserstoff-, das andere zur Aufnahme der Phosphor-Elektrode diente zusammengesetzt. Als Wasserstoffelektrode wurde ein platinirtes Platinblech verwendet,

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu F. W. Küster. Verh. der Vers. Deutsch. Naturf. und Aerzte 1901. 121—126.



welches zur Hälfte in den Elektrolyten tauchte, zur Hälfte sich in einer Wasserstoffatmosphäre befand, die durch Hindurchleiten eines reinen, aus Aluminiumstückchen und verdünnter Kalilauge entwickelten Wasserstoffstromes stetig erneuert wurde. Der Elektrolyt bestand aus einem Volumen  $\frac{1}{10}$ -*n*-Salpeterlösung und zwei Volumtheilen reinen Piperidins. Die Phosphorelektrode bildete ein Platinblech, welches vollständig mit einem Brei von hellrothem Phosphor, der zuvor mit einer grösseren Menge der eben beschriebenen Flüssigkeit angerührt war, bedeckt wurde. Die leitende Verbindung zwischen den beiden Elektrodengefässen bewirkte ein mit Nitratgelatine gefüllter Heber.

Die Vergleichung mit einem Normalelement nach dem Du Bois Reymond-Poggendorf'schen Compensationsverfahren, lieferte für die elektromotorische Kraft der Phosphor-Wasserstoff-Kette bei 13.6° den Werth 0.168 Volt. Die Phosphorelektrode ist negativ gegen die Wasserstoffelektrode.

(Uebrigens ändert sich der Werth in Folge von Zersetzungen sehr stark mit der Zeit: nach 24 Stunden war er auf die Hälfte des ursprünglichen zurückgegangen).

Der rothe Phosphor muss also im Stande sein, Wasserstoffionen zu entladen: bei der Einwirkung von Phosphor auf Alkalien kann man thatsächlich stets Wasserstoffentwicklung beobachten.

Die Polyphosphidlösungen habe ich des weiteren der Elektrolyse unterworfen. Eine mit hellrothem Phosphor gesättigte Piperidinlösung wurde nach sorgfältiger Filtration zwischen Platinelektroden elektrolytirt. Die Leitfähigkeit der Flüssigkeit ist sehr schlecht. Die Stromstärke war so bemessen, dass die Entwicklung von Wasserstoffbläschen an der Kathode eben sichtbar wurde. An der Anode war kein Gas zu beobachten, dagegen hellte sich der Elektrolyt in ihrer Umgebung auf, und ein schwarzer Stoff fiel zu Boden. Es wird sich dort wahrscheinlich ein Gemenge von rothem Phosphor und festem Phosphorwasserstoff bilden, die durch den Ueberschuss der Base in das oben beschriebene schwarze Piperidinsalz übergeführt werden.