

Das Chloroplatinat fällt in fleischrothen Kryställchen aus, die in Wasser und Alkohol kaum löslich sind.

0.1428 g Sbst.: 0.0337 g Pt.

$(C_{13}H_{13}N_3)_2 \cdot 2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.4. Gef. Pt 23.6.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten in dunkelorange-farbenen Blättchen aus, die bei 200° schmelzen und in siedendem Alkohol ziemlich löslich sind.

0.1678 g Sbst.: 28.1 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{13}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 19.1. Gef. N 19.3.

Das Bichromat fällt in dunkelorange-rothen, verfilzten Nadeln aus.

0.1086 g Sbst.: 0.0264 g Cr_2O_3 .

$(C_{13}H_{13}N_3)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 23.8. Gef. Cr_2O_3 24.3.

217. Alfred Stock: Ueber die Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Phosphor.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem I. Chem. Institut der Univers. Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1903.)

Die in dem vorgestern erschienenen Heft 5 der »Berichte«¹⁾ abgedruckte Abhandlung von R. Schenck »Untersuchungen über den Phosphor« veranlasst mich, im Folgenden kurze Mittheilung zu machen über von mir angestellte Versuche, deren Resultate, obschon auf anderem Wege erzielt, sich mit den von Hrn. Schenck erhaltenen theilweise decken.

Gegenstand meiner Versuche ist die, schon von Anderen mehrfach, aber ohne positive Erfolge studirte Einwirkung wasserfreien Ammoniaks auf die verschiedenen Phosphormodificationen. Die interessantesten Ergebnisse liefert dabei der farblose Phosphor.

Wenn man ihn nämlich mit einem Ueberschuss verflüssigten Ammoniaks bei einer seinen Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur behandelt, erfährt er unter gewissen Bedingungen eine quantitative Veränderung. Er verwandelt sich in ein feines, tiefschwarzes Pulver, welches sich in dem überstehenden farblosen Ammoniak rasch zu Boden setzt und hinterbleibt, sobald man das Rohr öffnet und die Flüssigkeit verdunsten lässt. Das entweichende Gas besteht, neben Ammoniak, aus Phosphorwasserstoffgas.

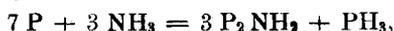
Der schwarze Körper, welcher ausser Phosphor noch Stickstoff und Wasserstoff enthält, färbt sich an feuchter Luft, unter Wasser und

¹⁾ Diese Berichte 36, 979 [28. März 1903].

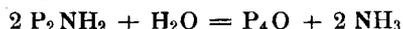
am schnellsten durch Zusatz von Säuren lebhaft orangeroth. Durch Ammoniak und andere alkalische Reagentien wird die schwarze Farbe wiederhergestellt; dieser Farbenumschlag lässt sich beliebig oft wiederholen. Es sind also genau dieselben Erscheinungen, welche die von Hrn. Schenck auf andere Weise erhaltenen Körper zeigen.

Auch im Uebrigen weisen die von mir dargestellten Verbindungen viele der von Hrn. Schenck beschriebenen Eigenschaften auf. Insbesondere lösen sich die rothen Körper, ähnlich dem Michaelis'schen Phosphorsuboxyd, langsam in alkoholisch wässriger Natronlauge.

Was nun die Zusammensetzung der Verbindungen anbelangt, so kann ich darüber heute noch nichts Bestimmtes äussern, da ich die analytische Verfolgung der interessanten Reactionen aus Mangel an Zeit noch nicht weit genug habe fördern können¹⁾. Nach den bisherigen Befunden möchte ich — unter allem Vorbehalt — die Vermuthung aussprechen, dass die Bildung des ersten schwarzen Körpers nach der Gleichung



und die Umwandlung des schwarzen Productes in das rothe nach



vor sich geht. Ich vermuthe also, dass die durch Säuren erhaltenen rothen Körper identisch sind mit dem Phosphorsuboxyd von Michaelis. Hr. Schenck glaubt in ihnen hauptsächlich stark verunreinigten, elementaren rothen Phosphor zu sehen. Das halte ich bei den von mir dargestellten rothen Producten für ausgeschlossen, denn sie gleichen dem rothen Phosphor keineswegs. Sie erweisen sich unter dem Mikroskop als augenscheinlich krystallisirte, dünne, bernsteingelb durchsichtige, nicht doppeltbrechende Blättchen, an deren Reinheit und Einheitlichkeit kaum Zweifel möglich sind²⁾. Mit Ammoniak übergossen, färben sie sich stets sofort schwarz, obwohl sie an feiner Vertheilung weit hinter dem käuflichen rothen Phosphor zurückstehen, der die Reaction mit Ammoniak bekanntlich nicht giebt. Hr. Schenck will diese Verschiedenheit im Verhalten des rothen Phosphors gerade durch die feinere Vertheilung des orangerothen Productes erklären. Die Analyse des rothen Körpers ergab immer nahe an 88 $\frac{1}{2}$ pCt. P, der für P₄O berechneten Zahl.

¹⁾ Die eingehende Untersuchung habe ich gemeinsam mit Hrn. cand. Johannsen begonnen und werde später darüber berichten.

²⁾ Hr. Schenck sagt von dem mittels Phosphortribromid erhaltenen rothen Phosphor beim Vergleichen mit dem rothen Phosphor des Handels (diese Berichte 35, 357 [1902]): »Die Untersuchung unter dem Mikroskop hat, ausser der geringeren Grösse der Körnchen, einen bemerkenswerthen Unterschied nicht ergeben.«

Bei dem von Hrn. Schenck durch Erhitzen von farblosem Phosphor mit Phosphortribromid erhaltenen rothen Körper ist es ja seiner Entstehung nach ausgeschlossen, dass er als Phosphorsuboxyd aufzufassen sei. Immerhin ist es auffällig, dass das aus ihm durch Behandeln mit Wasser dargestellte Product gleichfalls »rund 90 pCt. P« enthielt.

Hr. Schenck betrachtet die mit Basen erhaltenen dunklen Körper als Salze eines schwach sauren Polyphosphorwasserstoffes, der sogar (vergl. S. 992) in saurer Lösung kurze Zeit mit schwarzgrauer Farbe beständig sei. Er hat, wie er angiebt, ein Piperidinsalz von der Formel $P_{10}H_4(C_5H_{11}N)$ bekommen, indem er festen Phosphorwasserstoff P_4H_2 mit Piperidin erwärmte. Diese Theorie erscheint sehr plausibel; auch nach meiner Ansicht haben die rothen Körper Säurecharakter und bilden mit Basen salzartige Verbindungen. Aber die Analyse des Piperidinsalzes, welche Hr. Schenck anführt, ist meines Erachtens für diese Auslegung recht wenig beweisend, sobald man die gefundenen Zahlen mit der Zusammensetzung des als Ausgangsmaterial verwendeten » P_4H_2 « vergleicht. Hr. Schenck findet für sein Piperidinsalz 75.45 pCt. P und 1.04 pCt. H, d. h. das Verhältniss von Phosphor zu Wasserstoff ist darin 72.5:1. Die als Beweis für die Reinheit des angewendeten festen Phosphorwasserstoffes P_4H_2 gegebene Analyse weist 98.10 pCt. P und 1.30 pCt. H¹⁾ auf, d. h. den Phosphor zum Wasserstoff im Verhältniss 75.5:1. Man sieht also, dass der benutzte »Phosphorwasserstoff« bereits reicher an Phosphor ist als der entstandene »Polyphosphorwasserstoff«. Leider giebt Hr. Schenck keine weiteren analytischen Daten, aus denen mit Sicherheit hervorgeht, dass die Reaction mit dem Piperidin thatsächlich so einfach verläuft, wie er voraussetzt.

Ich glaube, dass die von mir gefundene Reaction zwischen farblosem Phosphor und flüssigem Ammoniak zu reineren Producten führt und darum vielleicht geeigneter ist, Licht in diese neuen interessanten Reactionen des Phosphors zu bringen. Es scheint, als wenn auch die schwarzen Körper, welche ich aus den rothen mit Natronlauge erhielt, die Schenck'schen an Beständigkeit übertreffen, da sie sich in der Kälte nicht wie diese bei Berührung mit dem Alkali unter Phosphorwasserstoffentwicklung zersetzen.

Hr. Schenck spricht übrigens die Vermuthung aus, dass der von Flückiger²⁾ aus weissem Phosphor und wässrigem Ammoniak erhaltene schwarze Körper, den dieser selbst als Arsen bezeichnete,

¹⁾ Die Theorie verlangt 1.58 pCt. H; es hätten 27.4 ccm H anstatt 22.5 ccm gefunden werden müssen.

²⁾ Ann. d. Chem. 230, 159 [1892].

wohl auch zu der Klasse der neuen Verbindungen gehörte. Nach meiner Ansicht war das nicht der Fall, und die schwarzen Rückstände sind wirklich arsenhaltig gewesen; denn ich habe mich überzeugt, dass sich reiner, durch Destillation im Wasserdampfstrom von Arsen befreiter Phosphor in wässrigem Ammoniak bei höherer Temperatur glatt und vollständig unter Bildung von Phosphorwasserstoffgas und Ammoniumhypophosphit auflöst.

218. Hans Kreis und August Hafner: Ueber natürlich vorkommendes und synthetisches Palmitodistearin.

(Eingegangen am 30. März 1903.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ haben wir über Fettsäureglyceride berichtet, die durch häufiges Umkrystallisiren von Schweinefett, Rindsfett und Hammelfett aus Aether gewonnen worden waren, und welche die auffällige Eigenschaft des doppelten Schmelzens besaßen. Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle konnten wir uns damals nur mit Vorbehalt dahin äussern, dass es gemischte Glyceride sein möchten. Heute sind wir dagegen in der Lage, mit Sicherheit behaupten zu können, dass dieselben in der That aus einem gemischten Glycerid und zwar aus Palmitodistearin bestehen. Die analytische Untersuchung dieser Körper bereitet insofern grosse Schwierigkeiten, als die hochmolekularen, Palmitin- und Stearin-Säure enthaltenden Fettsäureglyceride sich in ihrem procentischen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nur wenig von einander unterscheiden. Auch die Verseifungszahlen bieten nur dann eine Garantie für die Reinheit der Körper, wenn die Bestimmungen mit allen erforderlichen Cautelen, und unter Verwendung möglichst grosser Substanzmengen ausgeführt werden. Wir erachteten es deshalb für unumgänglich nothwendig, zu versuchen, die für uns in Betracht kommenden gemischten Glyceride, nämlich Palmitodistearin und Stearodipalmitin, synthetisch darzustellen, um sie als Vergleichsmaterial zu benützen. Diese Absicht ist auch von dem Einen von uns bereits im April des vergangenen Jahres angekündigt worden²⁾. Inzwischen ist eine Arbeit von Ferdinand Guth »über synthetisch dargestellte, einfache und gemischte Glycerinester fetter Säuren«³⁾ erschienen, in welcher die

¹⁾ Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genuss-Mittel 1902, 1122.

²⁾ Chemikerzeitung 1902, 384.

³⁾ Zeitschr. für Biologie 44, N. F. 26, 1, 78 [1902].