

Krystallnadeln, die bei 127° schmolzen (Ekstrand giebt $123-124^{\circ}$ an) und (auf Grund der Titration mit Natron in alkoholischer Lösung) fast genau die berechnete Menge Pikrinsäure enthielten. 1 g des Kohlenwasserstoffs, nach Bamberger und Hooker in Eisessig mit Chromsäure oxydirt, gab eine reichliche Menge an Retenchinon als schön orangerothe, fast metallglänzende Blätter und platte Prismen¹⁾, die nach einigen Krystallisation aus Chloroform und Alkohol constant bei 198° schmolzen und beim Erhitzen mit Alkohol und Natronlauge genau die von Bamberger und Hooker angegebene Orthodiketonreaction gaben.

Man dürfte also berechtigt sein, in der Abiëtinsäure wenigstens eine der Muttersubstanzen des Retens zu erblicken und zwar sowohl des natürlichen Retens, als des im Nadelholztheer vorkommenden.

Da nun das Reten dank den schönen Untersuchungen von Bamberger und Hooker ein Körper von genau bekannter Constitution ist, darf man sicher erwarten, dass durch die Umwandlung von Abiëtinsäure in Reten einiges Licht geworfen werden wird auf die Constitutionsfragen der Coniferenharzsäuren, sowie der unzweifelhaft mit diesen zusammenhängenden Diterpene.

Ich beabsichtige, die Untersuchung bei Gelegenheit fortzusetzen und dabei auch das Verhalten von anderen Harzsubstanzen und von Diterpenen zu Schwefel zu studiren.

Ultuna bei Upsala, im November 1903.

706. Rudolf Schenck: Untersuchungen über den Phosphor. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Im März dieses Jahres berichtete ich²⁾ über eine fein vertheilte, hellrothe Modification des Phosphors und über ihre merkwürdigen Eigenschaften. Die Eigenthümlichkeit, sich mit Ammoniak und anderen Basen schwarz zu färben und bei der Behandlung mit Säuren die Farbe zu regeneriren, ist eine besonders charakteristische. Es war

¹⁾ Bamberger und Hooker beschreiben (Ann. d. Chem. 229, 117) das Retenchinon als Nadeln oder platte Prismen und erhielten die Substanz nur unter besonderen Umständen als Blätter, während meine Substanz aus Alkohol und Chloroform fast immer in Blätter krystallisirte. Eine Erklärung dieser Abweichung kann ich zur Zeit nicht finden.

²⁾ Diese Berichte 36, 979 [1903].

mir gelungen, den ziemlich sicheren Nachweis zu führen, dass die schwarzen Verbindungen Salze eines im freien Zustande gelb gefärbten, mit schwach sauren Eigenschaften ausgestatteten Polyphosphorwasserstoffes sind, und dass die dunkelrothe Färbung, mit der sich Phosphor in alkoholischen oder acetonischen Alkalilaugen, sowie in mässig verdünntem Piperidin auflöst, durch die Bildung von solchen Polyphosphiden bedingt ist.

Mittlerweile ist es Hrn. Stock¹⁾ gelungen, auch weissen Phosphor in schwarze Producte überzuführen, welche mit meinen aus hellrothem bezw. festem Phosphorwasserstoff P_4H_2 gewonnenen die allergrösste Aehnlichkeit besitzen. Die Mittheilung Hrn. Stock's hat mich veranlasst, meine Untersuchungen über die schwarzen Producte fortzusetzen, um einige unsicher gebliebene Punkte aufzuklären.

Von besonderer Wichtigkeit schien mir die Reaction zwischen reinem Piperidin und dem festen Phosphorwasserstoff P_4H_2 zu sein; sie bot die beste Aussicht, Aufschlüsse über die den schwarzen Salzen zu Grunde liegenden sauren Phosphorwasserstoffe zu gewinnen.

Der feste Phosphorwasserstoff, welcher wieder durch Zersetzung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff — erhalten durch Zerlegung von Calciumphosphid²⁾ durch Wasser — mittelst concentrirter Salzsäure gewonnen wurde, musste zunächst nochmals auf seinen Wasserstoffgehalt untersucht werden. Das früher von mir analysirte Präparat zeigte einen zu niedrigen Wasserstoffgehalt, 1.30 pCt. anstatt 1.58 pCt. Dieses Minus rührt wohl von einer partiellen Zersetzung her, welche beim Trocknen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuumrohr bei 100° eingetreten ist. Dasselbe Präparat, bei Zimmertemperatur getrocknet, ergab ein Resultat, welches so gut mit dem für P_4H_2 berechneten Werthe übereinstimmt, als man nur verlangen kann.

Die Analyse wurde wieder in der gleichen Weise ausgeführt wie früher. Der Phosphorwasserstoff wurde, mit feinem Kupferpulver gemischt, im Kohlensäurestrom erhitzt und das entwickelte Wasserstoffgas über Kalilauge im Nitrometer aufgefangen. Die Methode bietet den Vortheil, dass das Volumen des Wasserstoffes direct und mit grosser Genauigkeit gemessen werden kann. Das Ergebniss war:

0.1333 g Sbst.: 24.6 ccm N (11.9°, 739.0 mm).

P_4H_2 . Ber. H 1.58. Gef. H 1.53.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1120 [1903].

²⁾ Wahrscheinlich verdankt das dunkelbraunroth gefärbte Phosphorcalcium seine Farbe ebenfalls einem Calciumpolyphosphid. Die aus Phosphorcalcium zu gewinnende Menge von festem Phosphorwasserstoff ist klein und schwankend. Durchschnittlich liefert 1 kg Phosphid 2.8 g P_4H_2 .

Das Ausgangsmaterial hat also die richtige Zusammensetzung.

Wenn man diesen Phosphorwasserstoff mit reinem Piperidin, welches durch geschmolzenes Kaliumhydroxyd entwässert worden ist, im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man eine spröde, schwarze Masse von muscheligem Bruch. Sie ist bereits in der ersten Abhandlung beschrieben und ihre Analyse mitgetheilt worden. Der Phosphorgehalt betrug 75.45 pCt., ihr Wasserstoffgehalt 1.04 pCt. (Präparat 1). Diese Daten habe ich seiner Zeit benutzt, um eine provisorische Formel aufzustellen, nämlich $P_{10}H_4(C_5H_{11}N)$.

Dass man aus diesen Daten diesen Schluss noch nicht ziehen darf, zeigten weitere Versuche, die mit reichlicherem Phosphorwasserstoffmaterial und anderen Piperidinpräparaten angestellt wurden. Namentlich hat die Trockenheit des Piperidins einen eminenten Einfluss auf die Zusammensetzung des schwarzen Productes. Mit zunehmender Trockenheit nimmt nämlich der Phosphorgehalt erheblich ab. Zunächst wurde Baryumoxyd als Trockenmittel für die Base verwendet.

Das schwarze Salz, welches damit bereitet wurde, ergab 72.04 pCt. Phosphor und 1.02 pCt. Wasserstoff (Präparat 2). Doppelt mit Baryumoxyd getrocknetes Piperidin lieferte ein Product von nur 68.66 pCt. Phosphor (Präparat 3).

Um eine weitere Aufklärung über die Frage zu bekommen, werde der Piperidingehalt ermittelt und zwar, indem durch starke Kalilauge das Product zersetzt, das überdestillirte Piperidin in Salzsäure von bekanntem Gehalt aufgefangen und der Säureüberschuss acidimetrisch festgestellt wurde. Präparat 2 ergab so einen Gehalt von 20.38 pCt. Piperidin. Die Summe der ermittelten Bestandtheile giebt nur 93.44 pCt. des Ganzen. Ein kleiner Theil des Fehlers dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die im Handel erhältlichen Piperidinpräparate — auch die Marke Kahlbaum — kleine Mengen von höheren Pyridinbasen enthalten. Die mit Salzsäure versetzten Destillate waren nämlich sämmtlich etwas getrübt und zeigten einen charakteristischen Pyridingeruch. Ich habe aus diesem Grunde bei den späteren Versuchen die alkalimetrische Bestimmungsmethode verlassen und habe an ihrer Stelle die Methode der Stickstoffbestimmung verwendet, wie sie bei stickstoffhaltigen, organischen Substanzen benutzt wird.

Aber vollkommen dürfte dadurch der Fehler nicht zu erklären sein, es kann sich doch hier immer nur um kleine Verunreinigungen handeln. Es schien mir vielmehr, dass die Trocknungsmethode für das Piperidin nicht genügt hatte, dass kleine zurückgebliebene Feuchtigkeitsmengen zur Entstehung sauerstoffhaltiger Umsetzungsproducte, wie unterphosphorige Säure etc., die sich dem schwarzen Salze beimengen und zur partiellen Hydrolyse Veranlassung gegeben hatten.

Dem konnte nur durch energischste Trocknung der Base mit metallischem Natrium abgeholfen werden. Reines Piperidin — Marke Kahlbaum — wurde mit metallischem Natrium bis zum völligen Aufhören der Wasserstoffentwicklung behandelt und in ein scharf getrocknetes Rohr destillirt. Dieses Rohr wurde nach Einführung eines Gläschens mit festem Phosphorwasserstoff und nach Füllung mit einer Wasserstoffatmosphäre zugeschmolzen. Die beiden Stoffe vereinigten sich unter Wärmeentwicklung zu einem schwarzen Salz genau so wie die feuchten Präparate. Die Vollendung der Reaction wurde durch einstündiges Erwärmen im Wasserbade bewirkt. Nach Oeffnung des Rohres wurde die schwarze Masse schnell auf einen Neubauer'schen Platinfiltrirtiegel gebracht, mit wasserfreiem Aether von anhängendem Piperidin befreit, sofort in einem Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und nach einigen Stunden analysirt. Die Analyse ergab ein überraschendes Resultat:

0.2119 g Sbst.: 0.4580 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.2972 g Sbst.: 30.5 ccm N (11.49, 733.0 mm). — 0.2953 g Sbst.: 15.30 ccm N (11.00, 734.7 mm).

$P_5H_2(C_5H_{11}N)$. Ber. P 64.00, H 0.83, N 5.80, Pip. 35.16.

$P_4H_2(C_5H_{11}N)$. » » 58.72, » 0.95, » 6.65, » 40.32.

Gef. » 60.18, » 0.84, » 6.02, » 36.51.

Die Zusammensetzung liegt also zwischen $P_4H_2(C_5H_{11}N)$ und $P_5H_2(C_5H_{11}N)$ und zwar näher an dem Ersteren. Wasserstoff und Stickstoff stehen, wie die Analysen, bei denen zufällig nahezu gleiche Substanzmengen zur Verwendung gelangten, zeigen, genau im Volumenverhältniss 2:1, nämlich 30.5:15.3 ccm. Also kommen auf ein Piperidinmolekül zwei Atome Wasserstoff, dagegen ungefähr 4.5 Atome Phosphor.

Die schwarze Substanz lässt sich demnach als Salz des Phosphorwasserstoffs P_4H_2 auffassen, dem noch Phosphor beigemischt ist. Dieser Phosphorüberschuss rührt her, wie man sich überzeugen kann, von festem Phosphorwasserstoff, welcher eine partielle Zersetzung in Phosphor, Phosphin und Wasserstoff erlitten hat. Das Rohr in dem die Reaction zwischen Phosphorwasserstoff und Piperidin stattfindet, enthält die Gase unter erhöhtem Druck, die Gegenwart des gasförmigen Phosphorwasserstoffs macht sich durch den intensiven Geruch sofort bemerkbar.

Er ist also nicht der complicirte Polyphosphorwasserstoff $P_{10}H_4$, welcher den dunkelgefärbten Verbindungen zu Grunde liegt, sondern der bekannte Phosphorwasserstoff P_4H_2 . Dieser ist eine schwache einbasische Säure, deren Salze schon durch Wasser eine Zersetzung erfahren. Der hydrolytischen Spaltung superponirt sich dabei eine zweite Reaction, die Einwirkung von Hydroxylionen auf den Phosphor

des Phosphorwasserstoffs. Diese Nebenreaction liefert Wasserstoff, Phosphin und unterphosphorigsaures Salz. Das Hypophosphit mischt sich dem Polyphosphid bei. Daher zeigen mit feuchtem Piperidin hergestellte Präparate stets einen Sauerstoffgehalt, und, wie wir gesehen haben, genügen für das Auftreten desselben bereits sehr kleine Feuchtigkeitsmengen.

Ich habe früher die schwarze Verbindung, welche man durch Einwirkung von Ammoniak auf meinen hellrothen Phosphor erhält, als Ammoniaksalz eines Polyphosphorwasserstoffs angesprochen. Wir würden demnach dieses jetzt als $P_4H.NH_4$ oder $P_4H_2.NH_3$ aufzufassen haben.

Es ergibt sich hier eine kleine Schwierigkeit, man bemerkt nämlich, wie ich bereits früher angegeben habe, keinerlei Schwarzfärbung, wenn man den festen Phosphorwasserstoff mit starkem Ammoniak übergiesst, während der rothe Phosphor mit der Base sofort reagirt. Es scheint sich hier nur um ein Geschwindigkeitsphänomen zu handeln. Wenn man nämlich eine Mischung von P_4H_2 und starkem 25-procentigem Ammoniak ein paar Minuten in lauwarmes Wasser stellt, so tritt auch hier Dunkelfärbung ein, durch die erhöhte Temperatur ist die Reactions geschwindigkeit vergrößert worden; bei dem so ausserordentlich fein vertheilten hellrothen Phosphor ist das nicht nöthig, bei ihm ist die Reactions geschwindigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur genügend gross.

In dem schwarzen Producte, dessen interessante Entstehungsweise aus weissem Phosphor und flüssigem Ammoniak Hr. Stock beschreibt, haben wir offenbar das Salz $P_4H(NH_4)$ vor uns. Wenn wir uns ein Bild von dem Verlauf der Umsetzung machen wollen, so müssen wir festhalten, dass die Aufnahme von Wasserstoff durch den Phosphor auf Kosten des Ammoniaks erfolgt. Es müssen also bei der Reaction Nebenproducte entstehen. Wir kennen sie noch nicht, ich bin aber geneigt zu vermuthen, dass es Verbindungen von Phosphor mit Amido- und Imido-Gruppen sind, etwa $NH_2.P:NH$ oder ähnliche, sodass die Umsetzung von Phosphor mit wasserfreiem Ammoniak durch eine Gleichung wie



zum Ausdruck zu bringen wäre. Natürlich können als Producte weiteren Zerfallens noch Wasserstoff und Phosphin auftreten.

Die schwarzen Stoffe dürften also aus einer Mischung der angegebenen Producte bestehen; ich halte aus dem Grunde den festen Phosphorwasserstoff für ein zweckmässigeres Ausgangsmaterial bei der Untersuchung über die Natur der schwarzen Stoffe.

Ich habe in meiner vorigen Arbeit die Vermuthung ausgesprochen, dass die schwarzen Stoffe, welche Flückiger durch Einwirkung

von wässrigem Ammoniak auf weissen Phosphor erhielt, nicht Arsen, sondern schwarzes Ammoniumpolyphosphid gewesen sei. Hr. Stock hat nun gefunden, dass reiner Phosphor von wässrigem Ammoniak bei höherer Temperatur glatt gelöst wird unter Bildung von Phosphin und Ammoniumhypophosphid, dass also die Bildung eines schwarzen Productes nicht zu beobachten wäre. Ich habe nun die Versuchsbedingungen gefunden, unter denen die Ueberführung von weissem Phosphor in die schwarze Verbindung sehr schnell gelingt. Es darf die Temperatur nicht zu hoch sein, sonst tritt der von Hrn. Stock beobachtete Vorgang ein, und es muss die Möglichkeit zur Bildung von feinvertheiltem, hellrothem Phosphor gegeben sein. Dieselbe wird ermöglicht durch Belichtung.

Wir haben ein Rohr mit ein paar Stengelchen arsenfreien Phosphors und 25-procentigem Ammoniak beschickt und dieses auf dem Dach des Instituts der Julisonne ausgesetzt. Es tritt an den der Sonne ausgesetzten Stellen alsbald Schwärzung ein, während die beschatteten hell bleiben. Die schwarzen Krusten blättern allmählich ab und fallen auf den Boden des Gefässes, und so können immer neue Mengen von Phosphor an der Reaction theilnehmen. Damit dürfte die Zugehörigkeit der Flückiger'schen Stoffe zu unserer schwarzen Salzreihe bewiesen sein.

Ich habe früher die Geschwindigkeit der Umwandlung des weissen Phosphors in Bromphosphorlösung messend verfolgt und war auf Grund der Messungsergebnisse zu dem Schluss gelangt, dass die Reaction bimolekular verläuft. Namentlich eine Versuchsreihe, in der gleichzeitig Phosphorjodür als Katalysator zugesetzt war, liess den Schluss gerechtfertigt erscheinen. Mittlerweile sind mir gewisse Bedenken gekommen, ob meine damaligen Betrachtungen zulässig sind. Die Untersuchungen sind zu einer Zeit ausgeführt, als ich mit den merkwürdigen Eigenschaften des hellrothen Phosphors, namentlich mit seiner Fähigkeit, fremde Stoffe aus der Lösung unter Bildung fester Lösungen niederzureissen, noch nicht vertraut war. Es war die Möglichkeit gegeben, dass bei dem oben citirten Versuch die Bimolekularität der Reaction nur eine scheinbare war. Eine monomolekular verlaufende Reaction kann bimolekular erscheinen, wenn eine allmähliche Verarmung der Lösung an der vorhandenen katalytischen Substanz eintritt. Die Umwandlung geht dann am Anfang verhältnissmässig schneller vor sich als in den späteren Stadien. Diese Möglichkeit lag hier vor; das Phosphorjodür, welches die Reaction beschleunigt, wird der Lösung durch den ausfallenden rothen Phosphor entzogen.

Da die Zahl der Versuche, welche ohne Zusatz von Jodür ange stellt waren, klein und die Differenz der Resultate für Mono- und

Bimolekularität gering war, schien mir eine Wiederholung der Messungen dringend geboten. Sie sind mit allen Cautelen, unter Rücksichtnahme auf den Bromgehalt der analysirten Präparate — der Bromgehalt giebt an, wie viel Phosphor in der Form des Bromides, welches für die Reaction nicht in Betracht kommt, vorhanden ist — und unter Benutzung unserer neueren Erfahrungen über die Löslichkeit des hellrothen Phosphors in Bromür ausgeführt und berechnet worden. Dem reichen Material, welches Hr. Cand. E. Buck über diesen Punkt gesammelt hat und ausführlich in seiner Dissertation veröffentlicht wird, entnehme ich die folgenden Tabellen:

Temperatur	Zeit Minuten	ausgeschiedener rother P	c - a	k		Anfangs- und Gleichgewichts- Concentration des weissen P
				mono- molekular	bimole- kular	
184°	0	0.155	0.524	—	—	Anfangsconcentration
	21.5	0.237	0.442	0.00791	0.00165	0.925 g P in 18 ccm
	42	0.302	0.377	0.00784	0.00177	Endconcentration a
	73	0.383	0.296	0.00782	0.00201	0.246 g P in 18 ccm
	108	0.459	0.220	0.00804	0.00244	
172°	0	0.342	0.446	—	—	Anfangsconcentration
	82	0.505	0.283	0.00555	0.00158	0.987 g P in 19 ccm
	162	0.603	0.185	0.00543	0.00195	Endconcentration a
	250	0.659	0.129	0.00496	0.00220	0.199 g P in 19 ccm
	360	0.710	0.078	0.00485	0.00294	
	480	0.730	0.058	0.00425	0.00313	
	600	0.753	0.035	0.00424	0.00439	
	4200	0.788	0.0	—	—	

Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass die Reaction der Umwandlung des weissen Phosphors in rothen monomolekular verläuft. Daraus könnte man den Schluss ziehen, dass die Molekulargewichte des weissen und rothen Phosphors identisch sind. Das ganze chemische Verhalten des rothen Phosphors macht das sehr unwahrscheinlich; wir können es unmöglich mit polymorphen Substanzen zu thun haben, weil der rothe Phosphor, wie wir ihn erhalten haben, sicher amorph ist. Damit allein ist seine grosse Neigung zur Bildung fester Lösungen in Einklang zu bringen. Da nun ein amorpher Stoff als Flüssigkeit von grosser Zähigkeit aufzufassen ist, so wurden dem krystallisirten weissen und dem krystallisirten rothen Phosphor zwei Schmelzflüsse zuzuordnen sein. Bei Identität der chemischen Moleküle ist das aber ausgeschlossen, nur bei Verschiedenheit der Moleküle der beiden Phosphorformen ist solch' ein Verhalten denkbar. Wir können den rothen Phosphor nach wie vor als Polymerisationsproduct des weissen auffassen.

Es folgt dann aber weiter, dass man nicht, wie ich es früher gethan habe, bei Reactionen, welche mit der Abscheidung eines festen Stoffes verbunden sind, aus der Reactionsordnung auf die Reactionsgleichung schliessen darf. Wir haben in neuerer Zeit in unserem Institut noch mehrere Reactionen, bei denen ein fester Stoff gebildet wird, studirt, sowohl im gasförmigen Zustande wie in Lösung. Das Kohlenmonoxyd zerfällt in Dioxyd und Kohle¹⁾, das in indifferenten Lösungsmitteln erhitzte Dijodacetylen C_2J_2 spaltet sich in Tetrajodäthylen C_2J_4 und Kohle²⁾. Beide Vorgänge verlaufen nach der ersten Ordnung.

Durch van t'Hoff und seine Schüler sind schon früher verschiedene gleichartige Beobachtungen bekannt geworden, z. B. die Spaltung des Phosphor- und des Arsen-Wasserstoffes.

Es scheint demnach die Abscheidung einer festen Substanz stets monomolekular, ohne Rücksicht auf den speciellen Charakter der Reaction, zu verlaufen.

Bei der Ausführung der Untersuchung bin ich durch die HHrn. E. Buck und Dr. Bruncke in dankenswerther Weise unterstützt worden, ebenso durch die Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart und Schulz in Bettenhausen bei Cassel, welche mir grössere Mengen von Calciumphosphid freundlichst überliess.

707. Emil Baur: Ueber die Destillation der Kieselflussssäure.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Gelegentlich von Untersuchungen über das gegenseitige Verhalten von Kieselsäure und Flussssäure ergab sich die Nöthigung, Einsicht in die Zusammensetzung des Dampfes zu nehmen, den wässrige Kieselflussssäure verschiedener Concentration entsendet. Es scheint darüber keine Untersuchung vorzuliegen, obwohl das Verhalten der wässrigen Kieselflussssäure beim Verdampfen nicht ganz ohne praktische Bedeutung ist, da dasselbe, wie sich zeigen wird, die ätzende Wirkung der Kieselflussssäure auf Glas bestimmt. Man weiss nur, dass die Kiesel-

¹⁾ R. Schenk und F. Zimmermann, diese Berichte 36, 1231 [1903]. Vergl. ferner hierzu Luiti und Wolff: Koninkliche Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1902, 417; 1903, 66. Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 199 [1903].

²⁾ Die Untersuchung über diesen Gegenstand ist von Hrn. Cand. J. Litzendorff ausgeführt worden, sie wird demnächst als Dissertation erscheinen.