

## 245. G. Linck und P. Möller: Über den roten Phosphor.

(Eingegangen am 4. April 1908.)

Die folgenden Zeilen stellen im wesentlichen einen Auszug dar aus der Inauguraldissertation P. Möllers<sup>1)</sup> über den roten Phosphor und die eutropische Reihe Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut.

Die Veranlassung zu den Untersuchungen gaben die Versuche Rydbergs<sup>2)</sup>, eine Kurve für die Härte der verschiedenen Elemente zu konstruieren, und der Vergleich von Härte und Schmelzpunkt bei demselben Forscher. Jene Versuche konnten nicht zu einem befriedigenden Resultat führen, weil Modifikationen der Elemente mit einander verglichen wurden, welche gar nicht vergleichbar sind; wie z. B. der Vergleich des weißen (gelben) Phosphor mit dem metallischen Arsen, Antimon und Wismut. Bevor nun ein neuer Versuch in Bezug auf die Härte unternommen wurde, mußte erst festgestellt werden, ob der rote Phosphor, wie Linck annimmt, wirklich eutropisch sei mit dem Arsenspiegel oder ob, wie vor ihm angenommen wurde, der rote Phosphor (Hittorfsche Modifikation) dem metallischen, hexagonal-rhomboedrischen Arsen entspreche. Auch war bei dieser Gelegenheit event. noch eine Entscheidung darüber zu treffen, ob es neben dem krystallisierten, roten Phosphor noch eine amorphe, rote Modifikation gäbe, wie verschiedene Forscher annehmen.

Schon früher war im Mineralogischen Institut der Hittorfsche Versuch wiederholt worden, und davon waren noch einige Stücke vorhanden. Nach Auflösen der Bleistücke in verdünnter Salpetersäure ergab sich ein verhältnismäßig großer Rückstand von winzig kleinen, schwarzen, metallisch glänzenden, meist nadelförmigen Krystallen, die anfangs für krystallisierten Phosphor gehalten wurden; die Kryställchen entsprechen der nebenstehenden Fig. 1 und sehen dem rhombischen Antimonglanz ähnlich. Daran wurden folgende Winkel gemessen:

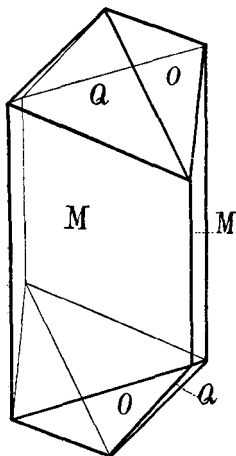


Fig. 1.

$$M : M = (110) : (\bar{1}10) = \dagger \text{ } 64^{\circ} 53'.$$

$$M : O = (110) : (11\bar{1}) = \text{ } 33^{\circ} 29'.$$

$$M : Q = (110) : (011) = \dagger \text{ } 39^{\circ} 15'.$$

$$Q : O = (011) : (\bar{1}11) = \text{ } 29^{\circ} 12'.$$

$$M : a = (110) : (100) = \text{ } 37^{\circ} 29'.$$

Zur Berechnung wurde noch der ebene Winkel zwischen Prisma und Klinodoma und der zwischen

<sup>1)</sup> P. Möller, Über den roten Phosphor etc. Inaug. Diss., Jena 1907.

<sup>2)</sup> Rydberg, Ztschr. für phys. Chem. 1900, 33, 353.

<sup>3)</sup> Hittorf, Pogg. Ann. 1865, 126, 193.

Prisma und Pyramide benutzt, die sich als Mittel aus zahlreichen Werten im ersteren Falle zu  $\dagger 62^{\circ} 40'$ , im letzteren zu  $* 74^{\circ} 53'$  ergab.

Aus den mit einem Stern bezeichneten Winkeln ergab sich:

$$a = 1.651; c = 1.4665 \text{ u. } \beta = 72^{\circ} 15'.$$

Aus den mit einem Kreuz bezeichneten Winkeln wurde gefunden:

$$c = 1.456 \text{ u. } \beta = 106^{\circ} 55',$$

so daß für die monoklinen Krystalle ist:

$$a : b : c = 1.651 : 1 : 1.46 \text{ u. } \beta = 72^{\circ} 40'.$$

Der Winkel  $(011) : (\bar{1}11)$  wurde aus diesen Werten zurückberechnet und zu  $29^{\circ} 21'$  gefunden, während die Messung  $29^{\circ} 12'$  ergeben hatte. Außer den in der Fig. 1 abgebildeten Flächen waren an manchen Krystallen noch  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{001\}$  sehr klein zu beobachten. Das spezifische Gewicht war größer als 3.2; eine genauere Bestimmung konnte aus Mangel an Substanz und wegen Verunreinigung durch anhängendes Blei nicht ausgeführt werden.

Aus den gleichen Gründen konnte eine vollständige Analyse nicht ausgeführt werden; denn die Krystalle waren, wenn auch etwas schwieriger als Blei, in verdünnter Salpetersäure vollkommen löslich. So wurde die Analyse mit 3.3 mg angestellt, und es wurden gefunden:  $62\%$  Blei und  $23\%$  Phosphor. Der große Fehler ist offenbar auf Rechnung der geringen Substanzmenge zu setzen. Jedenfalls hat man es aber hier nicht mit krystallisiertem Phosphor, sondern wahrscheinlich mit einer Bleiphosphorverbindung zu tun.

Die neuen Versuche wurden teilweise genau nach den Angaben Hittorfs gemacht, teilweise wurde bei diesen Versuchen der weiße Phosphor durch den roten ersetzt und auch der Hittorfsche Versuch den roten Phosphor zu sublimieren, wurde wiederholt.

Bei den Versuchen nach der Hittorfschen Vorschrift zeigten sich auf der Oberfläche des Bleis häufig krystallinisch-blättrige, subradial angeordnete, an den Arsenolamprit erinnernde Aggregate, deren einzelne Blättchen zumeist der Fig. 2 entsprechen. Aus dem Blei konnte



Fig. 2.

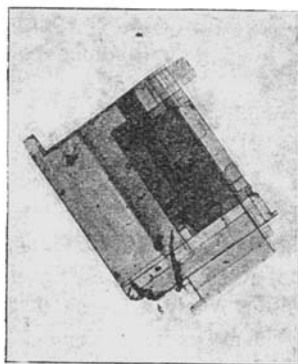


Fig. 3.

man mit verdünnter Salpetersäure die bekannten quadratischen Blättchen der Figg. 3, 4, 5 herauslösen. Alle diese Blättchen zeigen eine nahezu rechtwinklige Umgrenzung und dieser Umgrenzung parallel Spaltbarkeit.

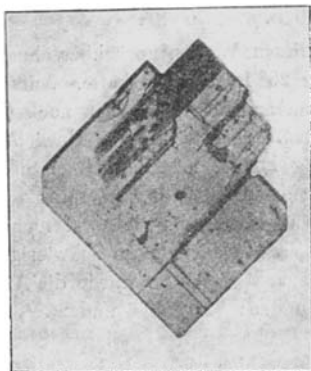


Fig. 4.



Fig. 5.

Sie sind es vermutlich, die von Hittorf als würfelförmliche Rhomboeder bezeichnet wurden. Unter dem Mikroskop sind sie mit rotbrauner Farbe durchsichtig, und zwischen gekreuztem Nikol bleiben sie bei einer vollen Horizontaldrehung gleichmäßig hell. Im konvergenten Licht erkennt man, daß auf der Tafelfläche nahezu senkrecht eine optische Achse eines zweiachsigen Krystals austritt. Die optische Achsenebene halbiert den spitzen Winkel der nahezu rechtwinkligen Blättchen. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Die übrige Ausbildung der Blättchen, die wegen ihrer blättrigen Beschaffenheit einer weiteren Messung nicht zugänglich waren, ist monosymmetrisch, und die Symmetrieebene fällt mit der optischen Achsenebene zusammen. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß die Blättchen monoklin sind. Auf einzelnen Blättchen (Fig. 5) wurden auch quadratisch aussehende, der Begrenzung parallel gehende Ätzgrübchen beobachtet. Die meisten Blättchen sind reich an Bleieinschlüssen von der Gestalt des Wirtes, und darum ist es auch nicht zu verwundern, daß bei ihrer Analyse bis zu 9 % Blei gefunden wurden.

Bei einem anderen Versuch gleicher Art bildete sich auf der Oberfläche des Bleis ein schokoladefarbiges, feinkristallinisches Pulver, in dem sich einzelne größere Blättchen von der Ausbildung der

Fig. 6 finden. Im auffallenden Lichte von lebhaftem Metallglanz, im durchfallenden Licht gelblich braun, zeigen sie im polarisierten Licht einen lebhaften Dichroismus, indem die parallel der Längsrichtung schwingenden Strahlen fast ganz absorbiert werden, während die senkrecht dazu schwingenden gelblich kaffeebraun sind. Licht- und Doppelbrechung sind stark; die Auslöschung ist gerade und parallel der langen Kante. Im konvergenten Licht hat man ein allerdings undeutliches Achsenbild senkrecht zu einer Mittellinie. Die optische Achsenebene fällt mit der langen Kante zusammen.

Der Versuch, bei dem der rote Phosphor als Ausgangsmaterial gedient hatte, ergab sowohl Blättchen der ersten als der zweiten Art neben krystallinischen Massen.

Bevor der käufliche rote Phosphor zu diesem und den folgenden Versuchen benutzt wurde, haben wir ihn zuerst mit einem Wasserstrom behandelt, um ihn von den feineren, hellroten Partikelchen und von anhängender Phosphorsäure zu befreien; sodann wurde er getrocknet. Das spez. Gew. dieses schokoladefarbenen Pulvers war 2.18 bis 2.20 bei 16—19° (nach der Schwebemethode bestimmt).

Auf die gleiche Weise wurde das spez. Gew. von dichten, hellroten Massen bestimmt, die sich bei den Krystallisationsversuchen offenbar durch Sublimation gebildet hatten, krystallinen Bruch und auf angeschliffener Fläche schwarzen Metallglanz zeigten. Das spez. Gew. ergab sich zu 2.285—2.316 bei 16—17° und stieg in einzelnen Körnchen auf 2.331. Es dürfte diese Masse demnach identisch sein mit den kleinen Krystallblättchen, deren spez. Gew. gefunden wurde zu 2.300—2.380 (20°), 2.310—2.375 (20°), 2.353—2.423 (16°).

Wegen der Bleieinschlüsse dürften die kleinsten Werte als die richtigsten anzusehen sein.

Die Sublimation des gereinigten und getrockneten roten Phosphors geschah im ausgepumpte Glasrohr, etwa bei der Schmelztemperatur des Bleis. Es bildete sich dabei eine dichte, schwarze, sehr spröde Masse, die auf dem muscheligen Bruch unvollkommenen Metallglanz, aber keine Spur von Krystallisation erkennen ließ. In dünnen Splittern ist sie rot durchscheinend und zeigt zwischen gekreuzten Nikols stellenweise sphärolithische Struktur. Nach der Analyse enthält sie 99.4 % P, und nach drei Bestimmungen schwankt das spez. Gew. zwischen 2.145 und 2.192 bei 18—20°, stimmt also fast überein mit dem des käuflichen roten Phosphors. Daß beide Formen identisch sind, dafür spricht auch der Umstand, daß man

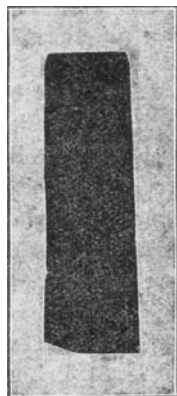


Fig. 6.

beide durch längeres Erhitzen im geschlossenen Rohr in die dichtere (krystalline) Form überführen kann, wobei das Pulver eine hellere rote Farbe annimmt.

Das Pulver des Sublimationsproduktes zeigte nach achtstündigem Erhitzen auf etwa 450° ein spez. Gew. von 2.280—2.304 bei 19°, während das spez. Gewicht des käuflichen roten Phosphors beim entsprechenden Versuch auf 2.280—2.304 bei 14—16° stieg.

Es ergibt sich hieraus, daß in der Tat eine Phosphormodifikation besteht, die in Bezug auf die dichteste bekannte Form labil ist, und die möglicherweise die dem roten krystallisierten Phosphor entsprechende isotrope, amorphe Phase darstellt.

Ältere Bestimmungen ergaben für das spezifische Gewicht dieser Form folgende Werte:

Schrötter<sup>1)</sup>: 1.964 (10°), 2.089 (17°), 2.106;

Hittorf<sup>2)</sup>: 2.19;

Troost und Hautefeuille<sup>3)</sup>: 2.148—2.293.

Die Schwankungen in diesen Werten dürften in einer teilweisen Entglasung der Masse ihre Erklärung finden, wofür auch die erwähnte sphärolithische Struktur spricht.

Über die Frage, ob wir im Arsenspiegel die dem roten Phosphor entsprechende Arsenmodifikation zu sehen haben, dürften folgende Untersuchungen geeignet sein, einigen Aufschluß zu geben. Es zeigte sich nämlich, daß leicht Mischungen von Phosphor und Arsen zu erhalten sind, wenn man beide Elemente zusammen sublimiert. Die Sublimation wurde ausgeführt mit rotem Phosphor und metallischem Arsen und zwar ebenso, wie die von rotem Phosphor allein. Das Sublimationsprodukt zeigte ebenfalls muscheligen Bruch, unvollkommenen schwarzen Metallglanz und war in dünnsten Splintern braun durchscheinend. Das spezifische Gewicht schwankte entsprechend der verschiedenen prozentischen Zusammensetzung innerhalb ziemlich weiter Grenzen und wurde einmal nach der Schwebemethode bestimmt, und dann auch aus der Zusammensetzung berechnet. Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

prozentische Zusammensetzung	I	II	III	IV
72% P + 28% As	2.74—2.98	3.00	3.27	2.61
86.49% P + 12.84% As	2.48—2.53	2.62	2.75	2.37
95.2% P + 4.8% As	2.37—2.42	2.45	2.50	2.26

<sup>1)</sup> Schrötter, Pogg. Ann. 1850, 81, 276 und 299.    <sup>2)</sup> Hittorf, l. c.

<sup>3)</sup> Troost und Hautefeuille, Ann. chim. phys. 1874 [5], 2; Compt. rend. 1874, 78, 748.

Unter I sind die nach der Schwebemethode bestimmten spezifischen Gewichte angeführt. Berechnet man das spezifische Gewicht der Mischungen mit  $P = 2.34$  (spez. Gewicht des roten Phosphors) und  $As = 4.7$  (spez. Gewicht des Arsenspiegels), so findet man die Werte unter II, während mit  $As = 5.7$  (spez. Gewicht des metallischen As) die Zahlen unter III resultieren, Werte, die bedeutend zu hoch sind.

Führt man endlich die Berechnungen mit den Werten für die isotropen Phasen durch, also mit  $P = 2.19$  und  $As = 3.71$ , so erhält man die Werte in der vierten Reihe. Die berechneten Werte II und IV kommen den experimentell bestimmten spezifischen Gewichten am nächsten. Es möchte deshalb der Schluß berechtigt sein, in den untersuchten Mischungen die beiden Elemente Phosphor und Arsen in den entsprechenden Formen  $P_{II}$  und  $As_{II}$ , entweder in der kristallisierten oder in der isotropen Form, anzunehmen.

Erst nach dem Abschluß unserer Arbeit und nachdem die Möllersche Dissertation bereits dem Druck übergeben war<sup>1)</sup>, erlangten wir durch eine Mitteilung A. Stocks<sup>2)</sup> und eine briefliche Zuschrift von Wolffs Kenntnis davon, daß Johannsen und Stock unter Beihilfe von Wolffs schon früher die Zweiachsigkeit und das wahrscheinlich monokline Krystallsystem des roten Phosphors festgestellt hatten.

Diese Gelegenheit möchte ich noch wahrnehmen, einen Fehler zu verbessern, der mir bei der Besprechung<sup>1)</sup> der Reppertschen Arbeit über gelbes, braunes und graues Arsen untergelaufen ist, und auf den mich mein Herr Kollege Winkelmann aufmerksam gemacht hat. Ich habe dort das spezifische Gewicht des gelben Arsens aus den beiden Reppertschen Werten bei  $-50^\circ$  und bei  $-63^\circ$  extrapoliert in der Annahme, daß das spezifische Gewicht bei diesen Temperaturen wie gewöhnlich nahezu eine lineare Funktion der Temperatur sei. Extrapoliert man aus den drei von Reppert angegebenen Werten, also auch noch aus dem bei  $-75^\circ$ , so erhält man für das spezifische Gewicht des gelben Arsens allerdings 2.25 bei  $0^\circ$  und die Ausdehnungskoeffizienten werden bei  $-50^\circ$  bis  $-63^\circ = 0.0033$  und bei  $-63^\circ$  bis  $-75^\circ = 0.00494$ , also wenig anders als von mir angegeben wurde. Dies ist aber für die Beurteilung der ganzen Sache ohne Bedeutung, denn die Extrapolation ist einerseits so stark, daß dem berechneten Wert keine Bedeutung zukommt, und andererseits ist kein einziger

<sup>1)</sup> Vergl. G. Linck, über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsengruppe: Ztschr. für anorgan. Chem. **56**, 393 [1907].

<sup>2)</sup> A. Stock, diese Berichte **41**, 250 [1908]; **41**, Heft 4, S. 764 [1908]; G. Linck, diese Berichte **41**, Heft 5, S. 822 [1908].

Krystall bekannt, bei dem ohne Zustandsänderung der Ausdehnungskoeffizient bei steigender Temperatur in der angegebenen Weise abnimmt.

Jena, Mineralogisches Institut, März 1908.

---

**246. Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer:  
Über Buttersäuregärung.**

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 16. April 1908.)

Unter den Gärungsvorgängen verdient die Buttersäuregärung vom Standpunkt des Chemikers aus besonderes Interesse, weil dabei sowohl die sechsgliedrige Kohlenstoffkette des Traubenzuckers, wie die dreigliedrigen des Glycerins und der Milchsäure im wesentlichen unter Bildung viergliedriger Kohlenstoffketten, nämlich von *n*-Buttersäure und *n*-Butylalkohol, zerfallen. Bei der Zersetzung des Glycerins und der Milchsäure handelt es sich somit um eine Synthese, während im allgemeinen die Gärungserscheinungen auf den Abbau längerer Kohlenstoffketten in kürzere hinauslaufen. Wir haben deshalb eine nähere Untersuchung des chemischen Verlaufes dieser Vorgänge begonnen, wobei unser Augenmerk besonders auf die gleichzeitige quantitative Bestimmung der sämtlichen Gärprodukte gerichtet war. Außerdem wurde versucht, das Verständnis des Mechanismus der Reaktion durch vergleichendes Studium des Glycerin- und des Glucosezerfalls zu fördern.

Es sind eine ganze Reihe von Bakterien bekannt geworden, welche Buttersäuregärung erregen. Zu unseren Untersuchungen diente der *Bacillus butylicus* von A. Fitz, welcher dem einen von uns von früher her<sup>1)</sup> in Form eines Sporenpräparates noch zur Verfügung stand. Dieser Spaltpilz gehört zu den fakultativ anaeroben Organismen, während die am genauesten untersuchten Buttersäuregärungs-Erreger nach den umfangreichen Arbeiten von A. Schattenfroh und R. Graßberger<sup>2)</sup> streng anaerob sind. Soweit die vorliegenden Angaben erkennen lassen, scheinen jedoch die mit den verschiedenen Bakterien

---

<sup>1)</sup> Buchner, Ztschr. für physiol. Chem. **9**, 395 [1885].

<sup>2)</sup> Archiv für Hygiene **37**, 54 [1900]; **42**, 219 [1902]; **48**, 1 [1903]; **60**, 40 [1907].