

270. Alfred Stock: Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor. Einige Beobachtungen zur Kenntnis der Phosphor-Modifikationen.

(Zum größten Teile mitbearbeitet von Otto Johannsen.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Mai 1908.)

Wir kennen heute vier Arten Phosphor, den farblosen, den von Schrötter charakterisierten roten, den aus geschmolzenem Blei kristallisiert zu erhaltenden sogenannten Hittorfschen und den hellroten (Schenckschen) Phosphor, welchen Schenck als erster systematisch untersuchte. In der umfangreichen Literatur über die Phosphormodifikationen¹⁾ ist häufig auch von einem weißen und einem schwarzen Phosphor die Rede. Von ersterem, der sich beim Lagern des farblosen Phosphors unter Wasser bildet, kann als sicher nachgewiesen gelten²⁾, daß er kein reiner Phosphor ist, sondern Wasser (nach einigen auch Sauerstoff) enthält. Die Angaben über den schwarzen Phosphor dagegen widersprechen sich derartig, daß daraus keine bündigen Schlüsse zu ziehen sind. Seit Bonz 1788 berichtete³⁾, daß manche Phosphorarten beim Erstarren schwarz werden, ist diese Beobachtung häufig auch noch von anderen gemacht, von wieder anderen bestritten, gelegentlich auch von denselben Autoren widerrufen worden. Vielfach wurden geringe Verunreinigungen des Phosphors, durch Eisen, Quecksilber, Arsen, als Grund der Schwärzung angesehen. Übereinstimmung bestand nur darüber, daß sich Phosphor bei Gegenwart von Ammoniak dunkel färbt. Das galt bis vor kurzem bloß für den farblosen Phosphor⁴⁾, denn weder der rote noch der Hittorfsche Phosphor werden durch Ammoniak beeinflusst. Der Schencksche Phosphor dagegen wird ebenso wie die mehrfach in der Literatur beschriebenen »Suboxyde« des Phosphors durch Ammoniak geschwärzt. Von diesen Erscheinungen sei hier abgesehen.

Man hat im Laufe der Zeiten Ammoniak als Gas, als wäßrige Lösung und als wasserfreie Flüssigkeit auf den farblosen Phosphor

¹⁾ Eine Übersicht gibt Johannsen in seiner Inauguraldissertation »Über die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor«, Berlin 1904.

²⁾ Vergl. z. B. Retgers, Ztschr. für anorgan. Chem. **5**, 211 [1894].

³⁾ Crells Ann. **1**, 392 [1788].

⁴⁾ »Farbloser« (und nicht gelber oder weißer) Phosphor ist die allein richtige Bezeichnung für das bei 44° schmelzende Produkt, welches bei Lichtausschluß durch Sublimation leicht in absolut ungefärbten, diamantglänzenden Krystallen zu erhalten ist.

einwirken lassen. Während C. W. Böckmann in seinen »Versuchen über das Verhalten des Phosphorus in verschiedenen Gasarten, Erlangen 1800« schreibt, daß der Phosphor im Ammoniakgase durch Belichtung in ein braunschwarzes Pulver zerfalle, stimmen die neueren Beobachter¹⁾ darin überein, daß er sich trockenem Ammoniakgase gegenüber völlig indifferent verhalte.

Eine wäßrige Ammoniaklösung reagiert nach Vogel²⁾ mit farblosem Phosphor unter Bildung einer schwarzen Substanz. Diese Beobachtung ist seither vielfach bestätigt worden. Schenck sprach neuerdings³⁾ auf Grund seiner Versuche mit dem festen Phosphorwasserstoff die Vermutung aus, daß dem schwarzen Körper die Formel $P_4H_2 \cdot NH_3$ ($P_{12}H_6 \cdot 3NH_3$) zukomme. Wird der Phosphor mit wäßrigem Ammoniak erwärmt, so entsteht, wie ich früher fand⁴⁾, quantitativ PH_3 und Ammoniumhypophosphit, die Einwirkung verläuft also wie bei Anwendung von fixem Alkali.

Die Reaktion zwischen wasserfreiem verflüssigtem Ammoniak und Phosphor wurde zuerst von Gore⁵⁾, dann von Franklin und Krauss⁶⁾ und zuletzt von Hugot⁷⁾ untersucht. Dieser bekam nach vier Wochen langem Stehen des Phosphors mit dem flüssigen Ammoniak eine dunkelrote Lösung, während der Phosphor selbst schwarz geworden war. Beim Verdampfen des Ammoniaks hinterblieb eine braune Masse, die sich an der Luft nach einigen Tagen gelb färbte. Der Charakter der Reaktion wurde nicht aufgeklärt.

Es sei hier eingefügt, daß farbloser Phosphor auch mit anderen basischen Stoffen in ähnlicher Weise wie mit Ammoniak reagiert. So verwandelt ihn Hydrazin in ein schwarzes Produkt. Lobry de Bruyn⁸⁾ und sein Schüler Dito⁹⁾ untersuchten den Vorgang genauer, ohne freilich zu eindeutigen Ergebnissen zu gelangen. Eine 90-prozentige wäßrige Hydrazinlösung gab nach 1—2 Monaten neben Phosphorwasserstoff und unterphosphorigsaurem Hydrazin eine schwarze, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Substanz, welche bei 100° rot wurde und mit Kalilauge Hydrazin entwickelte. Auch verdünnte Säuren röteten sie; Behandlung mit Alkali stellte dann die schwarze Farbe wieder her. Wasserfreies Hydrazin wandelte den Phosphor in ähn-

¹⁾ Vergl. z. B. Hugot, Ann. chim. phys. [7] **21**, 5 [1900].

²⁾ Gilb. Ann. **48**, 375 [1814].

³⁾ Diese Berichte **36**, 4202 [1903]. ⁴⁾ Diese Berichte **36**, 1123 [1903].

⁵⁾ Proceed. Royal Soc. **20**, 441 [1872]; **21**, 141 [1873].

⁶⁾ Amer. Chem. Journ. **20**, 820 [1898].

⁷⁾ Ann. chim. phys. [7] **21**, 5 [1900].

⁸⁾ Rec. trav. chim. **14**, 87 [1895]; **15**, 183 [1896]; **18**, 297 [1899].

⁹⁾ Amsterd. Akad. **1903**, 779.

licher Weise um. Aus den großen Fehlbeiträgen der Analysen ging hervor, daß die dargestellten Stoffe nicht einheitlich waren.

Bei den Versuchen, welche wir selbst über die Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf farblosen Phosphor anstellten, legten wir besonderen Wert auf die Reinheit der Materialien, weil eine spätere Reinigung der Reaktionsprodukte nicht möglich war. Der Phosphor, welcher ohnehin nur Spuren Arsen enthielt, wurde zu deren völliger Entfernung nach Noeltig und Feuerstein¹⁾ im Wasserdampfstrom destilliert. Um die Kondensation des Wasserdampfes im Destillierkolben zu vermeiden, erhitzen wir diesen durch eine 105° warme Chlorcalciumlösung. Bei Anwendung eines kräftigen Dampfstromes gingen in 8 Stunden etwa 200 g Phosphor in die mit Wasser von 50° gefüllte, mit einer Überlaufvorrichtung versehene Vorlage über. In 1 g des so dargestellten und in Stangenform gebrachten Phosphors ließ sich nach der Oxydation mit Salpetersäure kein Arsen mehr nachweisen. Eine quantitative Analyse ergab folgendes Resultat:

0.0728 g Sbst.: 0.2614 g $Mg_2P_2O_7$ = 99.97% P.

Große Aufmerksamkeit verdient bei so phosphorreichen Substanzen die quantitative Phosphorbestimmung. Ich habe verschiedene Methoden der Fällung mittels Magnesiagemisch anwenden und sie an reinem roten Phosphor prüfen lassen. Neuerdings arbeiten wir mit gutem Erfolge nach der von Treadwell empfohlenen Vorschrift. Die Oxydation der phosphorhaltigen Substanzen wurde stets durch Erhitzen im Einschlußrohr mit Salpetersäure und Brom bewirkt. Die Magnesiumphosphatniederschläge wurden im Platinfiltriertiegel gesammelt und durch Glühen im elektrisch geheizten Heräusschen Tiegelöfchen in Pyrophosphat übergeführt.

Das Ammoniak entnahmen wir anfangs einer Bombe und trockneten es durch Überleiten über Natriumdraht.

Ließen wir Phosphor im Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erfolgte eine sehr langsame Reaktion, wie sie von Hugot (s. o.) beschrieben worden ist. Nach einigen Stunden rötete sich das Ammoniak, wurde in 3—4 Tagen dunkelrot und endlich undurchsichtig. Dabei setzte sich an der Rohrwand eine schwarze Masse ab, während sich zugleich der Phosphor selbst tief schwarz färbte. Als wir eine so veränderte, mehrere Millimeter starke Phosphorstange zerschnitten, erschien sie höchst auffallenderweise in ihrer ganzen Masse geschwärzt. Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff hinterblieb aber nur eine Spur schwarzer, bald braun werdender Flocken. Wie hier, so werden wohl auch in anderen Fällen äußerst geringe Beimengungen genügen, um den Phos-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2684 [1900].

phor zu schwärzen, so daß sich dadurch manche der oben erwähnten Widersprüche der Literatur erklären lassen.

In der Wärme erfolgte die Bildung der roten Lösung und des schwarzen Körpers viel rascher. Oberhalb 85° entfärbte sich die Flüssigkeit und blieb dauernd farblos, während die Umwandlung des Phosphors in die schwarze Substanz fortschritt. Bei einer Temperatur von 90 — 100° verwandelte sich der natürlich geschmolzene, zunächst bewegliche Phosphor allmählich in eine zähe, schwarze Masse, auf die das Ammoniak nicht weiter einwirkte, obwohl sie noch größtenteils aus unverändertem Phosphor bestand. Die Ausbeuten wurden etwas verbessert, als wir die Rohre bei 100° mehrere Tage lang schüttelten. Nach dem Erkalten war das ganze Glasrohr mit einer fest haftenden schwarzen Schicht überzogen. Nur ein oder zweimal unter einer sehr großen Anzahl ganz gleich behandelter Versuche fand sich im Rohr, dessen Wandungen hier klar geblieben waren, ein gleichmäßiges, schwarzes Pulver vor. In diesem Falle war auch fast kein unveränderter, farbloser Phosphor mehr vorhanden; leider konnten wir aber diesen zufälligen Verlauf nicht nach Belieben hervorrufen. Meist war die Umwandlung ganz unvollständig. Um sie durch fortgesetzte Zerteilung der zähen Phosphormasse weiter zu treiben, gaben wir in die Rohre eine Anzahl 3 mm dicker Schrotkugeln. Die so beschickten Rohre wurden mehrere Tage hindurch in einem Schüttelschießofen von besonders großem Schwingungswinkel bei 100° bewegt. Noch nicht die Hälfte hielt dem Drucke des Ammoniaks und dem fortwährenden Rollen der Bleikugeln stand.

Nach dem Erkalten waren die Rohre mit einer schwarzen, an sehr dünnen Stellen rötlich durchscheinenden Kruste überzogen, welche sich meist durch kräftiges Schütteln mit der Hand von der Wandung entfernen ließ. Das Ammoniak wurde in flüssiger Luft zum Erstarren gebracht und die Rohre geöffnet. Überdruck war darin nicht vorhanden. Nachdem das stark nach Phosphorwasserstoff riechende Ammoniak verdampft war, wurde der Rückstand zur Entfernung unveränderten Phosphors mit Schwefelkohlenstoff behandelt und abfiltriert. Seine Menge betrug gewöhnlich 25—75% des angewandten farblosen Phosphors. Es war ein feines, schwarzes Pulver von geringer Beständigkeit, das sich oft schon beim Abfiltrieren, immer aber im Exsiccator über Schwefelsäure oder beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100° bräunte. Es enthielt stets nur ganz geringfügige Mengen Blei, die aus dem Schrot stammten. Zahlreiche Analysen nach Dumas und Kjeldahl erwiesen einen Stickstoffgehalt von 2—3%. Die Verbrennung mit Bleichromat ergab etwa 1% Wasserstoff. Der Phosphorgehalt schwankte zwischen 74 und 81%. Wie die große Differenz

der Summe der Bestandteile gegen 100% zu deuten war, ließ sich zunächst nicht ermitteln; sie konnte auf die Veränderlichkeit der Substanz an der Luft, aber auch auf unvollkommene Trocknung der Ausgangsmaterialien zurückgeführt werden. Wir gaben die nähere Untersuchung des schwarzen Produktes fürs erste auf, weil wir beobachteten, daß es durch wäßrige Säuren in einen intensiv roten Körper von annähernd konstantem Phosphorgehalt übergang, dessen Studium eher Aufklärung versprach.

Dieser rote Stoff ließ sich aus dem gut verriebenen schwarzen am besten durch Kochen mit Salzsäure oder durch Behandeln mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte gewinnen. Der gesamte Stickstoffgehalt der Substanz ging dabei in die Säure in Form von Ammoniak über, das mit Alkali abdestilliert und titriert werden konnte. Der hellrote Körper — seine Farbe wechselte zwischen orange und ziegelrot — wurde abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Natronlauge und Ammoniak wurde er schwarz gefärbt; Säuren stellten die ursprüngliche Farbe wieder her. Heiße Natronlauge löste ihn unter Phosphorwasserstoffentwicklung. Nach acht Analysen lag der Phosphorgehalt der Proben zwischen 86.8 und 89.2%. Die Zahlen nähern sich der Zusammensetzung des sog. Phosphorsuboxydes P_4O^4) (ber. 88.6%), dem der von uns dargestellte Stoff auch in seinen erwähnten Eigenschaften glich. Wir machten eine große Zahl analytischer Versuche in der Absicht, über die Identität beider Substanzen Klarheit zu schaffen. Sie sollen hier nicht weiter besprochen werden, weil wir sie schließlich aufgaben, ohne das Ziel erreicht zu haben. Wir kamen nämlich dabei zu demselben Schlusse wie Chapman, Lidbury²⁾, Burgess³⁾ und Browning⁴⁾, daß das sog. Phosphorsuboxyd wahrscheinlich kein einheitlicher Körper ist und der Formel P_4O nicht entspricht. Obwohl wir es genau nach Michaelis und v. Arend (loc. cit.) darstellten, enthielt es immer bis zu 1% Wasserstoff. Der Wasserstoffgehalt des »Suboxydes« läßt sich mit einer Verunreinigung durch festen Phosphorwasserstoff kaum erklären, da dieser überhaupt nur 1.58% Wasserstoff enthält.

Der im Handel zu habende Schencksche Phosphor wird ebenfalls wie unsere Substanz und das »Suboxyd« durch flüssiges Ammoniak

¹⁾ Michaelis und Pitsch, diese Berichte. **32**, 337 [1899] und Ann. d. Chem. **310**, 45 [1900]; sowie Michaelis und v. Arend, Ann. d. Chem. **314**, 259 [1901]; **325**, 361 [1902].

²⁾ Chem. Soc. **75**, 973 [1899]. ³⁾ Chem. Soc. **79**, 1235 [1901].

⁴⁾ Proc. Chem. Soc. **17**, 243 [1901].

schwarz gefärbt. Auch er ist ja aber so wenig einheitlich¹⁾, daß wir uns nicht weiter mit ihm befaßt haben. Schenck führt die Unreinheit des hellroten Phosphors auf seine amorphe Natur zurück, wodurch fremde Stoffe mit äußerster Hartnäckigkeit in fester Lösung zurückgehalten werden sollen. Es ist bemerkenswert, daß die nämliche, die Untersuchung außerordentlich erschwerende Eigenschaft dem »Phosphorsuboxyd« und dem von uns erhaltenen roten Produkt zukommt, die dem Schenckschen Phosphor auch sonst gleichen, während sie dem doch sicherlich gleichfalls amorphen, festen Phosphorwasserstoff so vollständig fehlt, daß er leicht ganz rein darzustellen ist.

Wir zogen es nach allem vor, auf das Studium des unmittelbar aus Ammoniak und Phosphor entstehenden schwarzen Stoffes zurückzugreifen, und wiederholten die Versuche zu seiner Darstellung unter möglichster Vermeidung aller Fehlerquellen.

Um die Oxydationswirkung der in den Schießrohren eingeschlossenen Luft zu verhüten, evakuierten wir die Rohre vor dem Zuschmelzen.

Statt der Bleikugeln benutzten wir Stahlkugeln, wie sie für die Kugellager der Fahrrad- und Automobilachsen im Handel zu haben sind. Sie gaben unter den Versuchsbedingungen kein Metall ab.

Das Ammoniak stellten wir nun selbst aus Salmiak und Kalk dar, kondensierten es in einem Kältebad von technischem flüssigen Ammoniak, dessen Temperatur durch einen schwachen Wasserstoffstrom erniedrigt wurde, und befreiten es von Feuchtigkeit, indem wir etwas Natrium darin auflösten. Es wurde dann noch einmal destilliert.

Um das Springen der Glasrohre zu vermeiden, erhitzen wir sie in verschraubbaren Eisen-, sog. Ullmannrohren, in die ebenfalls flüssiges Ammoniak gefüllt wurde. Wir konnten die Temperatur jetzt sogar auf 120°, bis nahe an die kritische Temperatur des Ammoniaks, steigern.

Da der Phosphor durch einmaliges Erwärmen nicht vollständig umgewandelt wurde, so ließen wir die Rohre, deren jedes etwa 1—2 g Phosphor und 10 ccm Ammoniak enthielt, nach mehrtägigem Bewegen in der Wärme abkühlen und entfernten den entstandenen schwarzen Überzug durch starkes Schütteln und Klopfen mit der Hand möglichst von der Glaswandung. Es war eine langwierige und mühsame Operation, die aber in den meisten Fällen zum Ziele führte. Die Rohre, welche jetzt neben dem flüssigen Ammoniak mehr oder minder große Stücke des schwarzen Körpers enthielten, wurden nun von neuem in den Schüttelschießofen gebracht und 24—48 Stunden darin erhitzt.

¹⁾ Die Analyse ergab 88% P, 2% Br, 0.6% H, Zahlen, welche den von Schenck an seinen eigenen Präparaten gefundenen entsprechen.

Manchmal war danach die Substanz zu einem gleichmäßigen, schwarzen Pulver zerfallen; in der Regel aber mußte das Loslösen der Krusten und das Erhitzen wiederholt werden.

Weil wir beobachteten, daß das Ammoniak eine, wenn auch kleine Menge Substanz in Lösung hielt, filtrierten wir nun die schwarzen Produkte von der Mutterlauge ab und wuschen sie mit reinem Ammoniak aus. Zu dem Zwecke wurde, nachdem das Ammoniak durch Kühlen in flüssiger Luft zum Erstarren gebracht war, das Schießrohr geöffnet und ein Glasstab von der halben Rohrlänge, über dessen eines kugelig verdicktes Ende ein getrockneter Wattebausch gebunden war, mit diesem voran in das Schießrohr geschoben und letzteres wieder zugeschmolzen. Drehte man jetzt das Rohr um, so floß bei gelindem Kühlen des nunmehr unteren Rohrendes das auftauende Ammoniak durch die Watte hindurch, während die Substanz darauf liegen blieb. Dann wurde so oft Ammoniak in die obere Rohrhälfte destilliert und wieder herabgesaugt, bis die anfangs auftretende Rötung der abfließenden Flüssigkeit ausblieb. Die Rötung zeigte, daß noch etwas unveränderter Phosphor in Lösung ging. Die schwarze Substanz enthielt häufig noch ziemlich viel Phosphor, obwohl sie ganz zu Pulver zerfallen war. Größere Mengen Phosphor waren durch das Auswaschen mit Ammoniak nicht zu entfernen; die Produkte entzündeten sich dann, sobald sie an die Luft kamen. War aber der Rohrinhalt vollständiger umgewandelt, so konnten wir das schwarze Pulver unbedenklich ausschütten und im Vakuum über Schwefelsäure vom adsorbierten Ammoniak befreien. Übrigens ließ sich ein geringer Phosphorgehalt auch noch nachträglich durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff beseitigen. Das konnte jetzt geschehen, ohne daß sich das Produkt an der Luft gebräunt hätte. Dieser Unterschied gegenüber dem Verhalten des früher beschriebenen sehr feinen Pulvers war wohl nur auf den verschiedenen Grad der Verteilung zurückzuführen, denn die vollständig umgewandelte schwarze Substanz bestand aus erheblich größeren Stücken. An Aussehen glich sie der Kohle; ein Teil glänzte wie etwa Anthrazit. Auch im Achatmörser verrieben blieb sie schwarz. Unter dem Mikroskop erwies sie sich als aus unregelmäßig begrenzten, undurchsichtigen Stücken bestehend, nur an wenigen offenbar sehr dünnen Partikelchen war sie durchsichtig rötlichgelb. Ihre Beständigkeit war so groß, daß sie sich an der Luft augenscheinlich überhaupt nicht veränderte, durch Salzsäure erst nach längerem Erhitzen gerötet wurde. Ihre Dichte war 1.99—2.03 bei 22°. Die Analyse führte jetzt zu ganz anderen Zahlen als früher. Der Phosphorgehalt vieler verschiedenen Proben schwankte zwischen 94.4 und 96.6%. Die Kjeldahl-Bestimmung ergab bei frisch herge-

stellten Produkten im Mittel gegen 4 % N. Durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure sank der Stickstoffgehalt, offenbar wurde dabei Ammoniak abgegeben.

Mehr Aufschluß über die Natur des Körpers, als die einfache Gewichtsanalyse versprach, war von der quantitativen Untersuchung seines Verhaltens beim Erhitzen zu erwarten. Darauf soll alsbald zurückgekommen werden.

Nicht minder wichtig für die Aufklärung der Reaktion zwischen flüssigem Ammoniak und Phosphor erschien uns die Feststellung, ob sich neben dem schwarzen Körper noch andere Produkte bildeten. Wie früher erwähnt wurde, hielt das abfiltrierte Ammoniak eine gewisse Substanzmenge in Lösung. Beim Eindampfen hinterließ es einen roten bis schwarzen Rückstand, dessen Gewicht schwankte, aber höchstens einige Prozente des angewandten Phosphors betrug. Er bestand ersichtlich im wesentlichen aus der roten Substanz, die man zunächst in der Kälte aus Ammoniak und farblosem Phosphor erhält. Weiter war oben schon darauf hingewiesen worden, daß das verdampfende Ammoniak nach Phosphorwasserstoff roch. Zur quantitativen Bestimmung des letzteren wurde das Gas in Silberlösung absorbiert und das ausgefällte Phosphorsilber in Salpetersäure gelöst. Nach längerem Erwärmen fällten wir das Silber mit Salzsäure und bestimmten im Filtrat die Phosphorsäure. Wir fanden so, daß in zwei mit je 1.3 g Phosphor beschickten Röhren 0.6 und 1.6 mg, d. h. 0.05 und 0.12 % des angewandten Phosphors als PH_3 enthalten waren. Höber war der Phosphorwasserstoffgehalt, wenn zur Füllung der Röhre statt des mit Natriumammonium getrockneten käuflichen, nur über Natriumdraht geleitetes Ammoniak verwendet worden war. In einem solchen Rohre mit 1.5 g Phosphor wurden 0.0236 g als PH_3 vorhandener Phosphor, d. h. 1.6 % gefunden. Hieraus läßt sich mit Sicherheit entnehmen, daß die Bildung des gasförmigen Phosphorwasserstoffes von der Hauptreaktion unabhängig und wahrscheinlich auf Rechnung geringer Mengen Wasser zu setzen ist, die schwer ganz auszuschließen sind.

Von diesem kleinen Gehalt an Phosphorwasserstoff abgesehen, war das Ammoniak rein; es wurde von der Silberlösung vollständig absorbiert. Freier Stickstoff und Wasserstoff bildeten sich bei der Reaktion nicht, denn in den mit flüssiger Luft gekühlten Röhren herrschte stets Unterdruck. Die Bildung irgend erheblicher Mengen von Nebenprodukten war also nicht nachzuweisen.

Diese Erkenntnis mußte die Beurteilung der schwarzen Substanz sehr erleichtern, deren Prüfung wir nun fortsetzen, indem wir ihr Verhalten in der Hitze studierten. Sie wurde in ein einseitig ge-

schlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gefüllt, welches an seinem offenen Ende mit einer das Auffangen der fortgepumpten Gase gestattenden Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand. Das Rohr befand sich in einem Aluminiumblock, der geheizt werden konnte. Es wurde erst vollständig evakuiert und dann langsam erwärmt. Bei 150° begann eine schwache Gasentwicklung, welche bis 300° anhielt. Das fortgehende Gas bestand aus viel Ammoniak, wenig Wasserstoff und Phosphorwasserstoff. So lieferten bei einem solchen Versuche 0.426 g schwarze Substanz 12.3 ccm Gas; davon waren 11.2 ccm Ammoniak. Die Substanz selbst zeigte bei 300° keine Veränderung. Ließ man sie aber jetzt, nachdem das Gas ausgetrieben war, Zimmertemperatur annehmen, so wurde sie rot und glich rotem Phosphor, der ja bei höherer Temperatur auch schwarz aussieht. Die Farbe des von uns erhaltenen Körpers war etwas lebhafter als die des roten Handelsphosphors.

Wurde die rote Substanz über 300° erhitzt, so erschien bei 370° im kälteren Teile des Rohres ein geringer Beschlag von farblosem Phosphor; bei 470° begann eine stärkere Destillation. Die Hauptmenge kondensierte sich nun als farbloser und roter Phosphor. Dabei entwich eine geringfügige Quantität Gas, Wasserstoff mit wenig Phosphorwasserstoff, im Mittel etwa 3 ccm auf 1 g Substanz. Es hinterblieb schließlich ein äußerst lockerer, grauweißer, glühbeständiger Rückstand, der das Volumen der angewandten Substanz bewahrt hatte. Auf diese berechnet, schwankte seine Menge zwischen 0.5 und 2%. Er enthielt neben wenig aus dem Glase der Einschlußröhren stammenden Stoffen viel Phosphor und entwickelte, mit Ätzkali erhitzt, Ammoniak. Durch Königswasser wurde er fast nicht angegriffen; Metalle ließen sich in ihm nicht nachweisen. Offenbar bestand er aus Phosphorstickstoff¹⁾. Eine quantitative Stickstoffbestimmung ergab 39.5% Stickstoff, an Stelle der für P_3N_5 berechneten 42.9%, eine sehr befriedigende Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß die Analyse mit wenigen Zentigramm Material ausgeführt wurde, und daß in dem Produkt alle Verunreinigungen der benutzten Stoffe sich angesammelt haben mußten. Eine Phosphorbestimmung ließ sich aus Mangel an Material nicht mehr ausführen²⁾.

¹⁾ Stock und Hoffmann, diese Berichte 36, 314 [1903].

²⁾ Es sei bemerkt, daß das bei der demnächst zu beschreibenden Reaktion zwischen festem Phosphorwasserstoff und Ammoniak entstehende Produkt in der Hitze einen entsprechenden Rückstand gibt, welcher durch eine vollständige Analyse als P_3N_5 nachgewiesen werden konnte. Der oben beschriebene Körper war unzweifelhaft ebenfalls Phosphorstickstoff.

Der rote Körper, welcher aus dem schwarzen beim Erwärmen auf 300° gebildet wurde, schien also, von dem wenigen, beim Erhitzen fortgehenden, vorher offenbar als fester Phosphorwasserstoff vorliegenden Wasserstoff und dem Phosphorstickstoff abgesehen, aus elementarem Phosphor zu bestehen. Dieser Schluß wurde durch die quantitative Bestimmung seines Gesamtphosphorgehaltes bestätigt. Wir fanden in verschiedenen Proben 98.4—99.9 % Phosphor.

Die rote Substanz reagierte in der Kälte mit flüssigem Ammoniak, indem sie sich schwarz färbte. Das so erhaltene Produkt glich dem ursprünglichen schwarzen ganz und gar. Doch war sein Ammoniakgehalt erheblich geringer; auf 300° erhitzt, wobei es wieder in den roten Körper überging, gab es nur 0.5 % Ammoniak ab. Diese 0.5 % Ammoniak hatten also genügt, um die rote Substanz schwarz zu färben.

Unter Berücksichtigung unserer gesamten Versuche ist jetzt ein Überblick über die Reaktion zwischen Phosphor und Ammoniak möglich, wenigstens soweit er ihre Endprodukte betrifft. Ihr Verlauf bedarf freilich noch in vielen Punkten der Aufklärung: Der Hauptvorgang besteht offenbar darin, daß sich der farblose Phosphor in roten verwandelt. Nebenher vollzieht sich in geringem, von Versuch zu Versuch schwankenden Umfange eine »Ammonolyse«, indem ein Teil des Phosphors in einen festen Phosphorwasserstoff (vielleicht entsteht auch ein wenig PH_3), ein entsprechender anderer in ein Phosphoramid (oder -imid) übergeht. Der Phosphorwasserstoff hat sauren Charakter und bindet Ammoniak zu einem schwarzen Salze, welches das gesamte Produkt schwarz erscheinen läßt; durch Behandeln mit Säuren oder Erhitzen wird das Ammoniak (übrigens auch aus dem Amid) entfernt und der wahrscheinlich gelb oder rot gefärbte Phosphorwasserstoff freigemacht, der dann durch Ammoniak wieder in das dunkle Salz zurückverwandelt werden kann. Das Phosphoramid geht beim Erwärmen in Phosphorstickstoff über. Eine derartige »Ammonolyse« ist ja eine nicht seltene, von vornherein wahrscheinliche Reaktion¹⁾. Ganz ähnliche Vorgänge spielen sich z. B. bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefel²⁾ ab, wo Schwefelstickstoffverbindungen neben Schwefelwasserstoff entstehen. Hier bleibt die Reaktion allerdings bei absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit aus³⁾; ob dasselbe für den Phosphor gilt, müssen spätere Versuche zeigen. Eine Antwort auf die Frage, welche Phosphor-

¹⁾ Vergl. meine vorläufige Mitteilung, diese Berichte **36**, 1121 [1903] und Schenck, diese Berichte **36**, 4206 [1903].

²⁾ Ruff und Geisel, diese Berichte **38**, 2659 [1905].

³⁾ Lebeau und Damoiseau, Compt. rend. **144**, 1422 [1907].

wasserstoff- und welche Phosphoramid-Verbindungen in unserem Falle vorliegen, ist bisher kaum möglich und wird, wenn überhaupt, nur mit vieler Mühe zu finden sein. Daß das Amid sich von fünf-wertigem Phosphor ableitet, ist einigermaßen wahrscheinlich, weil es in P_3N_3 übergeht. Der Phosphorwasserstoff dürfte jedenfalls mit dem altbekannten gelben $P_4H_2(P_{12}H_6)$ nicht identisch sein; dafür sprechen Versuche, die ich über dessen Verhalten gegenüber Ammoniak ange-stellt habe und in nächster Zeit veröffentlichen werde.

Die Bildung des roten Phosphors aus der schwarzen Substanz, deren Hauptbestandteil er ja bereits ausmacht, ist interessant, weil hier vielleicht eine (von den geringen Mengen festen Phosphorwasser-stoffes und Phosphorstickstoffes abgesehen) einheitliche Phosphor-art vorliegt. Bekanntlich sprechen viele Beobachtungen dafür, daß der rote Handelsphosphor ziemlich komplexer Natur ist; der Schenck-sche Phosphor ist, wie schon oben erwähnt wurde, recht unrein. Wir haben darum vergleichende Versuche über einige Eigenschaften der verschiedenen Phosphorarten, und zwar unseres roten, des gewöhn-lichen roten, des Schenckschen und Hittorfschen Phosphors, ange-stellt, über die noch kurz berichtet werden möge. Den roten Han-delsphosphor reinigten wir durch Auskochen mit Natronlauge (die Analyse ergab danach 99.7% P), den Schenckschen Phosphor be-nutzten wir, wie er zu kaufen ist, den Hittorfschen Phosphor schließ-lich stellten wir nach seines Entdeckers Vorschrift¹⁾ durch Krystalli-sation aus Blei dar. Auch nach sorgfältigstem Auskochen mit Salz-säure hält er stets einige Prozent Blei zurück, ein Umstand, der seine Eigenschaften sehr merklich beeinflussen kann, von manchen Autoren aber zu wenig beachtet worden ist²⁾.

Wir untersuchten die vier Phosphorsorten auf ihre Dichte, ihre optischen Eigenschaften und ihr Verhalten beim Erhitzen im zuge-schmolzenen Rohr und im Vakuum.

Die Dichtebestimmungen machten wir nach der Schwebemethode in einem Gemisch von Bromoform und Xylol bei 22° und fanden fol-gende Werte:

Hittorfscher Phosphor	2.35—2.37,
Gewöhnlicher roter Phosphor	2.17,
Von uns dargestellter roter Phosphor	2.02—2.05,
Schenckscher Phosphor	2.02.

¹⁾ Pogg. Ann. **126**, 193 [1865].

²⁾ Z. B. von Giran, Ann. chim. phys. [7] **30**, 203 [1903], bei dem Ver-gleich der Bildungswärmen der Phosphorarten.

Zu viel Vertrauen verdienen die Zahlen nicht; beim Hittorfschen Phosphor wegen seines Bleigehaltes¹⁾, beim Schenckschen wegen seiner anderen Verunreinigungen. Die Dichte unseres Phosphors schwankte ein wenig, was wohl auf die durch die Gasentwicklung bei seiner Darstellung entstehenden Poren zurückgeführt werden kann.

Die optische Untersuchung erwies, wie schon kürzlich mitgeteilt wurde²⁾, daß der Hittorfsche Phosphor wahrscheinlich monoklin kristallisiert. Der gewöhnliche rote Phosphor war zunächst unter dem Mikroskop zum größten Teile undurchsichtig. Mit Methylenjodid benetzt, wie es zuerst Retgers empfahl, schien er braunrot durch. Einwirkung auf das polarisierte Licht war deutlich, ein Achsenbild jedoch nicht zu erhalten. Der Schencksche Phosphor war unter Methylenjodid gelbrot durchsichtig und sah ganz anders aus als der gewöhnliche, rote Phosphor. Entsprechend seiner wahrscheinlich amorphen Beschaffenheit wirkte er auf das polarisierte Licht nicht ein und zeigte keine geradlinigen Begrenzungen. Dasselbe Bild bot der von uns dargestellte rote Phosphor. Auch er schien, mit Methylenjodid befeuchtet, orangegelb durch und war offenbar amorph, obgleich einzelne Stücke durch ihre fast geraden Bruchlinien den Eindruck krystallinischer Täfelchen vortäuschten.

Den Schmelzpunkt des roten Phosphors unter Druck untersuchte bereits Chapman³⁾. Er fand, daß roter Phosphor beim Schmelzpunkt des Kaliumjodides (ca. 630°) unter Übergang in den gewöhnlichen schmilzt. Wir benutzten als Heizbad Salpeter. Der Phosphor wurde in starkwandige Capillaren aus Jenaer Glas eingeschlossen.

Der gewöhnliche rote Phosphor schmolz bei 600—615° bis auf einen kleinen, dunkel gefärbten Rest zu einer gelben Flüssigkeit. Bei langsamem Abkühlen der Schmelze schieden sich erst bei 550° rote, vielleicht krystallisierte Teilchen ab. Ihre Menge vermehrte sich bei weiterem Sinken der Temperatur, bis schließlich alles fest war. Offenbar handelte es sich dabei um die Abscheidung eines Bestandteiles einer nicht einheitlichen Schmelze oder Lösung. Von neuem erhitzt, war der Phosphor wieder bei 600—605° geschmolzen.

Der von uns dargestellte rote Phosphor und die schwarze Substanz verhielten sich genau wie der rote Handelsphosphor.

Der Hittorfsche Phosphor wich nur insofern etwas ab, als sein erstes Schmelzen bei 620—625° erfolgte. Man konnte ihn daher in

¹⁾ Nach neuen Bestimmungen von Paul Müller, Inaug.-Diss., Jena 1908, scheint reiner, krystallisierter Phosphor etwa die Dichte 2.30 zu haben.

²⁾ Diese Berichte **41**, 250, 764 [1908].

³⁾ Proceed. Chem. Soc. **15**, 102 [1899].

einem Bade, in welchem die rote Modifikation schon geschmolzen war, noch fest erhalten. Beim Erstarren und Wiederschmelzen waren keine Verschiedenheiten gegenüber dem roten Phosphor zu bemerken.

Untersuchte man farblosen Phosphor in der geschilderten Weise, so ging er zunächst in den roten über und schmolz dann oberhalb 600° wie dieser.

Durch Erhitzen im geschlossenen Rohr gelangten wir also von sämtlichen Phosphorarten ¹⁾ zu derselben gelben Schmelze. Ihre Farbe entsprach etwa derjenigen einer kaltgesättigten Kaliumdichromatlösung, welche ja in dünnen Schichten gleichfalls gelb aussieht. Erhitzte man die Phosphorschmelze höher, so wurde sie dunkler gelb und dehnte sich stark aus.

Um ein weiteres Kriterium für die Gleichheit oder Verschiedenheit des Hittorfschen, des gewöhnlichen und unseres roten Phosphors zu haben, erhitzten wir sie in drei neben einander in demselben Aluminiumblock befindlichen, mit einer Quecksilberluftpumpe verbundenen Glasröhren im Vakuum. Merkwürdigerweise destillierte der Hittorfsche Phosphor zuerst. Nach 10-stündigem Erwärmen auf 350° war er bereits zum größten Teile übergegangen, während bei den zwei anderen Proben nur Anfänge einer Sublimation zu erkennen waren. Erst bei 420° erfolgte auch bei ihnen ganz gleichzeitig lebhaftere Destillation. Der letzte Teil des Hittorfschen Phosphors, der übrigens auch bei dieser hohen Temperatur seine violette Farbe bewahrte, während der »rote« Phosphor schwarz war, verflüchtigte sich erst gegen 500° unter Hinterlassung eines schwarzen, bleihaltigen Rückstandes. Eine Wiederholung des Versuches ergab genau dasselbe Resultat.

Es muß auffallen, daß die Verdampfung des Hittorfschen Phosphors vor derjenigen des gewöhnlichen roten erfolgte. Die beiden anderen Arten gehen offenbar bei der hohen Temperatur in einander über. Reiner Schenckscher Phosphor wird ihnen vermutlich ebenfalls gleich.

Welche Schlüsse sind aus den beschriebenen Beobachtungen auf den Charakter des von uns dargestellten roten Phosphors und der verschiedenen Phosphorarten überhaupt zu ziehen?

Unser roter Phosphor scheint mir mit dem Schenckschen identisch zu sein. Wesentliche Verschiedenheiten haben sich bei beiden nicht ergeben; für die Gleichheit spricht besonders die übereinstimmende

¹⁾ Von der Untersuchung des Schenckschen Phosphors sahen wir hier ab, da er außer Phosphor zu viel andere Bestandteile enthält.

Dichte und die Löslichkeit in warmer Natronlauge. Der gewöhnliche rote Phosphor wird, wie auch der Hittorfsche, durch kochende Natronlauge nicht angegriffen. Das ist doch wohl ein Beweis dafür, daß er etwas anderes als der Schencksche Phosphor ist und sich nicht nur durch den Grad der Verteilung von ihm unterscheidet, wie Schenck selbst es annimmt¹⁾. Von anderer Seite²⁾ ist die durch die optische Prüfung einigermaßen gestützte Vermutung geäußert worden, daß roter und Hittorfscher Phosphor ein und dasselbe seien. Auch dieser Ansicht möchte ich mich nicht anschließen. Die beiden Phosphorarten zeigen mehrere physikalische Unterschiede (u. a. Dichte, Farbe in der Wärme), sie verhalten sich aber auch in chemischer Beziehung nicht gleich³⁾. Ich hoffe, bald über eine Methode zu ihrer Trennung durch geschmolzenen Schwefel berichten zu können.

Einschließlich des farblosen Phosphors muß man meines Erachtens also vier auch chemisch verschiedene Formen des Phosphors unterscheiden. Vielleicht ist ihre Zahl damit noch bei weitem nicht erschöpft, wie die Mannigfaltigkeit der Formen mancher nichtmetallischen Elemente überhaupt groß zu sein scheint. Die Gründe für diese Tatsache sind (wenn vom Sauerstoff-Ozon abgesehen wird) noch wenig geklärt.

Vielfach handelt es sich dabei wohl um Polymorphismus, in anderen Fällen ist es wahrscheinlich, daß einzelne Formen als polymer aufzufassen sind⁴⁾. Meines Erachtens spricht manches dafür, daß gewisse Elemente auch als isomere Moleküle auftreten können⁵⁾. Theoretisch ließen sich ja, besonders unter Benutzung positiver und negativer Valenzen, Strukturformelbilder isomerer Moleküle eines und desselben Elementes mühelos konstruieren; bei derartigen isomeren Molekülen wären trotz ihrer gleichen Größe chemische Unterschiede zu erwarten. Natürlich kann es sich dabei nur um diejenigen Elemente handeln, deren Moleküle aus mehreren Atomen bestehen. Soviel ich weiß, sind aber auch nur bei solchen in chemischer Hinsicht verschiedene Formen bekannt (z. B. beim Phosphor, Arsen,

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 117 [1905].

²⁾ Z. B. Retgers, Ztschr. f. anorg. Chem. **4**, 403 [1893], und Chapman, Proceed. Chem. Soc. **15**, 102 [1900].

³⁾ Das spricht auch gegen die Annahme, daß der rote Phosphor eine feste Lösung des farblosen in Hittorfschem Phosphor ist (Cohen und Olie, Chemisch Weekblad **5**, 221 [1908]).

⁴⁾ Vergl. z. B. Abegg, Ztschr. f. anorg. Chem. **39**, 345 [1904].

⁵⁾ Nach Schencks Messungen (diese Berichte **36**, 4208 [1903]) ist es z. B. möglich, daß die Umwandlung des farblosen in den hellroten Phosphor ohne Änderung der Molekulargröße erfolgt.

Antimon, Schwefel). Bei den im mittleren Teile des periodischen Systemes stehenden Elementen erscheint die Existenz isomerer Moleküle (oder auch polymerer mit entsprechend veränderter Konstitution) plausibel, bei denen je nach der Struktur die positiven oder negativen Valenzen nach außen hin zu größerer Geltung gelangen. Die erste Form hat wahrscheinlich mehr metallischen, die zweite mehr nicht-metallischen Charakter (vergl. z. B. Kohlenstoff, Silicium, Arsen, Antimon, Selen).

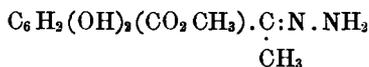
Die Frage nach der Anordnung der Atome ist mit derselben Berechtigung bei den Molekülen der Elemente, wie bei denen der Verbindungen zu stellen. Ihrer Beantwortung wird in jedem Falle außer der physikalischen eine umfassende chemische Untersuchung der verschiedenen Formen eines Elementes vorangehen müssen.

271. C. Liebermann und S. Lindenbaum: Zur Kenntnis der Xanthophansäure.

[4. Mitteilung.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Nachdem in der letzten Abhandlung¹⁾ mittels Abbau nachgewiesen war, daß das aus dem »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäuren mittels Bromphenylhydrazin dargestellte Hydrazon nicht das Phenylhydrazon des »Umwandlungsprodukts«, sondern das des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters ist, erschien es notwendig, das mit Hydrazin aus den »Umwandlungsprodukten« entstehende Hydrazon, welches in der letzten Abhandlung schon angedeutet, aber noch nicht näher erforscht war, daraufhin zu untersuchen, ob es sich von derselben Grundlage ableitet. Dies haben wir jetzt mit dem Erfolg durchgeführt, daß auch das so erhaltene Hydrazon nicht das des »Umwandlungsprodukts« selbst, sondern gleichfalls das des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters ist und die Formel



besitzt.

Dieses weiße Hydrazon verhält sich beim Erhitzen für sich, namentlich aber beim Erwärmen mit Eisessig oder selbst schon beim

¹⁾ Frühere Abhandlungen, diese Berichte **39**, 2071 [1906] und **40**, 3570 [1907].