

**422. Alfred Stock, Willy Böttcher und Walter Lenger:
Über Darstellung und Eigenschaften des festen Phosphor-
wasserstoffes, $P_{12}H_6$.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1909; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli von
Hrn. A. Stock.)

Der feste gelbe Phosphorwasserstoff, als dessen Formel vor einigen Jahren von Schenck und Buck¹⁾ durch die kryoskopische Untersuchung seiner Lösung in Phosphor $P_{12}H_6$ ermittelt wurde, ist in seinem chemischen Verhalten bisher wenig untersucht worden. Als wir ihn zu den in den folgenden Mitteilungen beschriebenen Versuchen in größerer Menge herstellen mußten, zeigte es sich, daß die in der Literatur empfohlenen Methoden mangelhaft sind. Sie beruhen meist auf der zuerst 1827 von Rose beobachteten, 1845 von Thénard genauer studierten Erscheinung, daß selbstentzündlicher gasförmiger Phosphorwasserstoff durch die Einwirkung von Salzsäure gelben Phosphorwasserstoff ausscheidet. Dabei zerfällt der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 , dessen Anwesenheit die Selbstentzündlichkeit des Phosphins bedingt, in $P_{12}H_6$ und PH_3 (Thénard formulierte die Reaktion: $5PH_2 = 3PH_3 + P_2H_4$). Selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff ist durch Zersetzen des sogenannten Phosphorcalciums, d. i. des aus Kalk und Phosphor bei Rotglut zu gewinnenden Produktes, mit Wasser leicht zu erhalten. Das bis jetzt meistens, auch von Schenck (s. o.), angewendete Verfahren zur Darstellung des $P_{12}H_6$ besteht darin, daß man Phosphorcalcium mit Wasser reagieren läßt und das entweichende Gas in starke Salzsäure einleitet, wobei der feste Körper ausfällt. Läßt man Salzsäure direkt auf Phosphorcalcium einwirken, so erhält man ein, u. a. durch Phosphor, stark verunreinigtes Produkt.

Im vorigen Jahre teilte Jolibois²⁾ mit, daß man auch durch Zersetzen des Zinkphosphides ZnP_2 mit Salzsäure zu $P_{12}H_6$ gelangen könne.

Zwei von den besprochenen prinzipiell abweichende Methoden sind früher von Rüdorff³⁾ und Besson⁴⁾ angegeben worden. Ersterer hat $P_{12}H_6$ in geringer Ausbeute aus Phosphorjodür, P_2J_4 , und Wasser erhalten; dieser gab, allerdings ohne Analysen anzuführen, an, daß sich beim Durchleiten von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch Phosphortrichlorid und -bromid $P_{12}H_6$ bilde.

Die letztgenannte Methode schien in Anbetracht der leichten Gewinnung des PH_3 zur Darstellung großer Mengen $P_{12}H_6$ besonders

¹⁾ Diese Berichte **37**, 915 [1904].

²⁾ Compt. rend. **147**, 801 [1908].

³⁾ Pogg. Ann. **128**, 463 [1866].

⁴⁾ Compt. rend. **111**, 972 [1890].

geeignet. Leider bewies uns aber die Nachprüfung, daß dabei kein reiner Phosphorwasserstoff, sondern nur Gemenge mit viel elementarem Phosphor entstehen und daß auch die Ausbeuten verschwindend klein sind. Die mit Phosphortribromid abgeschiedenen Substanzen waren offenbar größtenteils hellroter Phosphor; sie glichen ihm in der Farbe und schwärzten sich wie dieser in Berührung mit flüssigem Ammoniak. Übrigens scheint es, als wenn sich bei der Einwirkung von PH_3 auf die Phosphorhalogenverbindungen auch noch selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff bildet; offenbar sind die sich hier abspielenden Vorgänge viel komplizierterer Natur, als es Bessons Abhandlung vermuten läßt.

Auch die Zersetzung des P_2J_4 durch Wasser ist für die praktische Darstellung des P_{12}H_6 nicht zu gebrauchen. Dieses bildet sich hier inmitten verwickelter Reaktionen augenscheinlich nur als Nebenprodukt. Es zeigte sich, daß Phosphorjodür von kaltem Wasser bei kräftigem Rühren völlig aufgelöst wird. Trägt man es dagegen in Wasser von Zimmertemperatur ein, so entsteht langsam und in kleiner Quantität eine gelbe Substanz vom Aussehen des festen Phosphorwasserstoffes. Augenblicklich bildet sie sich mit Wasser von 50° . Zusatz von Säuren begünstigt ihre Entstehung nicht.

Erfolglos blieben auch unsere Versuche, P_{12}H_6 mittels des Zinkphosphides ZnP_2 darzustellen. Wir verfahren genau nach der Vorschrift des Hrn. Jolibois, der uns die wenig ausführlichen experimentellen Angaben seiner Veröffentlichung in den Comptes rendus brieflich ergänzte, bekamen aber bloß schlechte Ausbeuten an unreinen Produkten. So kehrten wir denn zu der ältesten Methode der Gewinnung des P_{12}H_6 , der Zersetzung des im selbstentzündlichen Phosphin enthaltenen flüssigen Phosphorwasserstoffes, zurück, indem wir zunächst, wie es Schenck¹⁾ getan hatte, den durch Auftropfen von Wasser auf Phosphorcalcium entwickelten Phosphorwasserstoff in konzentrierte Salzsäure leiteten. Die Ausbeuten an P_{12}H_6 sind dabei recht klein; Hr. Schenck hatte aus 1 kg Phosphorcalcium etwa 3 g P_{12}H_6 erhalten²⁾. Von ähnlicher Größenordnung waren die Mengen, welche wir bekamen. Es ergab sich, daß sie stark von der Beschaffenheit des benutzten Phosphorcalciums abhängen. Wahrscheinlich bilden sich bei der Reduktion des Kalkes mit Phosphor verschiedene Phosphide in wechselnder Menge, von denen nur eines oder einzelne mit Wasser gerade den Phosphorwasserstoff P_2H_4 liefern.

Wir untersuchten Phosphorcalciumproben, die wir selbst nach Gattermann und Haußknecht³⁾ herstellten oder von verschiedenen

¹⁾ Diese Berichte **36**, 990 [1903]. ²⁾ Diese Berichte **36**, 4203 [1903].

³⁾ Diese Berichte **23**, 1174 [1890].

Firmen kauften. Die besten Ausbeuten (bis zu 8 g $P_{12}H_6$ pro kg Phosphorcalcium) gaben unsere eigenen Präparate, falls ihr Phosphorgehalt genügend hoch war (1 kg gebrannter Kalk mußte mehr als 300 g P aufgenommen haben) und ein von der Firma Königswarter und Ebell in Linden vor Hannover bezogenes Fabrikat. Da uns dieses gleich in Stücken von 1 cm Dicke, wie wir sie brauchten, zu angemessenem Preise¹⁾ geliefert werden konnte, haben wir uns seiner fernerhin stets bedient. Es sei erwähnt, daß reine Calciumphosphide, welche wir aus metallischem Calcium und Phosphor²⁾ gewannen, für unsere Zwecke unbrauchbar waren.

Da wir beobachteten, daß die beim Auftropfen von Wasser auf überschüssiges Phosphorcalcium erfolgende starke Erhitzung die Ausbeuten an $P_{12}H_6$ verringerte, ließen wir, wie es Gattermann und Haußknecht (l. c. S. 1178) für die Darstellung des P_2H_4 empfohlen hatten, die Phosphorcalciumstücke in erwärmtes Wasser fallen.

Der feste Phosphorwasserstoff, der sich beim Zusammentreffen der selbstentzündlichen Gase mit der Salzsäure abschied, war von sehr wechselnder Reinheit. Nur in den seltensten Fällen besaß er, obwohl das Tageslicht dem Entwicklungsapparat ferngehalten wurde, die hellgelbe Farbe, welche für reines $P_{12}H_6$ charakteristisch ist. Meist war er rötlichgelb, orange, stellenweise auch intensiv rot gefärbt. Daß er mit Phosphor oder vielleicht mit anderen, ihn im Phosphorgehalt übertreffenden Phosphorwasserstoffen (vergl. die folgende Mitteilung) gemengt war, bewies auch die Analyse³⁾ (Der Wasserstoffgehalt ging bis auf 1.34% herunter; berechnet sind 1.60% H). Trotz vielen Herumprobierens — u. a. ließen wir auch gasförmigen Chlorwasserstoff auf den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff einwirken — war an diesem Resultate nichts zu ändern.

Wir versuchten infolgedessen, die Zersetzung des P_2H_4 durch andere Mittel, als Salzsäure, zu bewirken, und kamen zum Ziele, indem wir uns der Beobachtung Thénards erinnerten, daß poröse Substanzen die Zersetzung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes veranlassen. In der Tat überzogen sich derartige Stoffe, wie Kohle, Bimstein, Watte, mit $P_{12}H_6$, sobald sie in eine Atmosphäre von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff gebracht wurden. Jedoch war bei den genannten Materialien eine Trennung des gelben Produktes von seiner Unterlage nicht möglich. Die Beseitigung dieser

¹⁾ Das Kilogramm kostete 4.75 Mark.

²⁾ Im zugeschmolzenen oder nach Ohmann (Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht 19, 83) im offenen Rohr.

³⁾ Nach der weiter unten beschriebenen Methode. Nach dem alten Verfahren waren die meist kleinen Differenzen nicht sicher festzustellen.

Schwierigkeit gelang uns, als wir unter vielen von uns geprüften Stoffen im entwässerten, gekörnten Calciumchlorid eine ebenfalls stark wirksame, durch Lösen leicht zu entfernende Substanz fanden. Wir empfehlen für die Darstellung von reinem $P_{12}H_6$ folgende Vorschrift:

Der erforderliche Apparat ist in der Zeichnung (Fig. 1) wiedergegeben. Er besteht aus einer schiefgestellten Saugflasche von 3 l Inhalt, die zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt und in einem Wasserbade von 60° erwärmt wird. In ihren Hals ist in einem durchbohrten Gummistopfen ein 30 cm langes, zirka

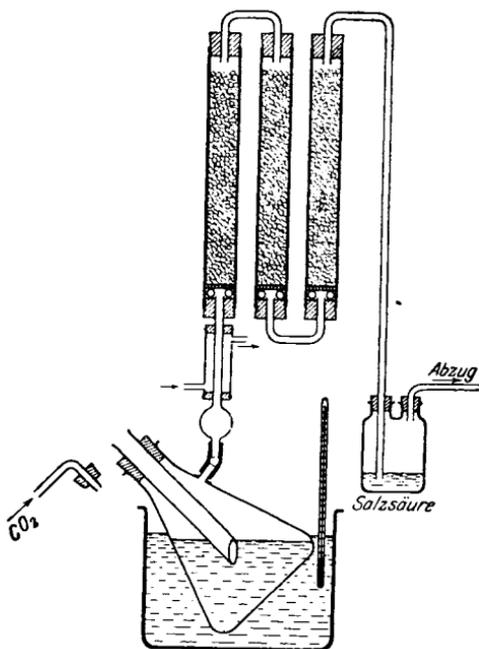


Fig. 1.

18 mm weites Glasrohr so eingesetzt, daß sein unteres, schräg abgeschliffenes Ende in das Wasser taucht. Durch dieses Rohr wird das Phosphorcalcium zugegeben. Der entweichende Phosphorwasserstoff kommt aus dem Ansatzrohr der Saugflasche zunächst in ein mittels eines 10 cm langen Kühlers kalt gehaltenes Glasrohr, wo er die Hauptmenge seiner Feuchtigkeit abgibt, und passiert dann drei mit gekörntem (in etwa Erbsegröße) und gesiebttem Calciumchlorid gefüllte Rohre von je 45 cm Länge und 25 mm Weite. An diese schließt sich noch eine Waschflasche an, die soviel konzentrierte Salzsäure enthält, daß das Gasleitungsrohr gerade darin eintaucht; das Ableitungsrohr steht mit dem Abzug in Verbindung. Das Calciumchlorid, von welchem man für einen

Versuch 200—250 g braucht, prüft man zunächst, indem man 50 g in verdünnter Salzsäure auflöst. Hinterläßt es dabei einen Rückstand, so muß es erst gereinigt werden. Man löst es dazu in schwach salzsaurem Wasser, dampft die filtrierte Lösung in einer Quarzschale ein und calciniert den Rückstand in derselben Schale mit Hilfe eines Dreibrenners. Durch gleichzeitiges Umrühren mit einem Porzellanspatel kann man dem Produkt mit Leichtigkeit die gewünschte Korngröße geben. Bevor man die drei großen Rohre mit Calciumchlorid füllt, legt man auf die Gummistopfen, welche sie an den unteren Enden verschließen, Glasringe und darauf Porzellan-siebplatten. Die Calciumchloridrohre werden zur Fernhaltung hellen Tageslichtes mit Schutzhüllen aus Papier umgeben, die man zweckmäßig aus zwei Teilen an-

fertigt, damit man sich durch Verschieben der oberen oder unteren Hälfte jederzeit vom Fortschreiten der Reaktion überzeugen kann.

Ehe man mit dem Zersetzen des Phosphorcalciums beginnt, füllt man den Apparat vom offenen Rohr im Halse der Saugflasche aus mit Kohlendioxyd. Alsdann wirft man die etwa 1 cm dicken Phosphorcalciumstücke einzeln durch dieses Rohr in das Wasser hinein, so daß die Phosphorwasserstoffentwicklung, deren Stärke in der Salzsäurewaschflasche zu erkennen ist, schnell und gleichmäßig vonstatten geht. 1 kg Phosphorcalcium läßt sich in ungefähr 6 Stunden verarbeiten. Man halte einen Glasstab bereit, um den Phosphorcalciumstücken, welche nicht sofort aus dem Einfüllrohr in die Saugflasche gleiten, nachzuhelfen. Das ist besonders gegen den Schluß der Operation hin erforderlich, wenn die Flüssigkeit durch Schlamm bildung ihre Beweglichkeit verloren hat. Danu ist es auch nicht zu vermeiden, daß am oberen Ende des Rohres gelegentlich eine Phosphorwasserstoffflamme erscheint. Man erstickt sie, indem man das Rohr schnell verschließt und einen langsamen Kohlendioxydstrom hindurchleitet.

Der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff scheidet bei der Berührung mit dem Calciumchlorid sofort rein gelbes $P_{12}H_6$ ab. Des letzteren Bildung bleibt zunächst auf das erste Calciumchloridrohr beschränkt, erfolgt dann allmählich auch in den beiden folgenden Röhren und in der Salzsäurewaschflasche. Wenn in dieser größere Mengen $P_{12}H_6$ entstehen, so ist es ein Zeichen, daß die Wirksamkeit des Calciumchlorids nachläßt und der Versuch zu unterbrechen ist. Die Massen Phosphin, welche den Apparat verlassen, leitet man am besten mittels eines langen Glasrohres direkt in den Abzugskanal in die unmittelbare Nähe der Heizflamme, damit sie durch Verbrennung unschädlich gemacht werden.

Wenn alles Phosphorcalcium zersetzt ist, füllt man den Apparat wieder mit Kohlendioxyd und nimmt ihn aus einander. Während man das letzte Calciumchloridrohr aufhebt, um es bei der nächsten Darstellung als erstes zu verwenden (es enthält meist so wenig $P_{12}H_6$, daß sich die sofortige Verarbeitung seiner Füllung nicht lohnt), schüttet man den Inhalt der beiden anderen in kleinen Portionen in etwa 500 ccm verdünnte Salzsäure hinein, die auf 0° abgekühlt und andauernd kräftig gerührt wird. Erwärmung muß durchaus vermieden werden; ferner ist hierbei und bei den folgenden Operationen direktes Sonnenlicht auszuschließen. Nachdem alles Calciumchlorid in Lösung gegangen ist, hebt man — der Phosphorwasserstoff schwimmt größtenteils auf der Flüssigkeit — die Lösung möglichst ab und wäscht das $P_{12}H_6$ wiederholt mit eiskaltem Wasser aus, indem man es jedesmal zunächst etwa 5 Minuten lang darin aufrührt. Schließlich wäscht man es noch je einmal mit (bei hoher Außentemperatur ebenfalls gekühltem) Alkohol und mit über Natrium frisch destilliertem Äther aus; dabei entstehen weißlich-gelbe kolloidale Lösungen, deren Gehalt an $P_{12}H_6$ aber nur gering ist. Die Benutzung einer schnell laufenden Zentrifuge ist bei dieser Reinigung von großem Vorteil; hat man sie nicht zur Verfügung, so filtriert man den Phosphorwasserstoff in einer Nutsche ab.

Das Produkt, ein lockeres, rein gelbes Pulver, trocknet man im Vakuumexsiccator je 12 Stunden lang über Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd

und füllt es dann sogleich in ein fest zu verschließendes Gefäß aus braunem Glas, das man im gewöhnlichen Exsiccator über Phosphorpenoxyd aufhebt. Die Ausbeute beträgt für 1 kg Phosphorcalcium etwa 8 g $P_{12}H_6$. Das Trocknen der Substanz wird am besten im Eisschrank vorgenommen; bei Zimmertemperatur erfährt sie leicht eine plötzliche teilweise Zersetzung, indem sich einzelne Parteien unter Entwicklung von PH_3 rot färben und zusammensintern. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine spontane Umwandlung in den orange gefärbten festen Phosphorwasserstoff (vergl. die folgende Mitteilung). Ist das Material einmal trocken, so tritt nach unseren Erfahrungen die Erscheinung nicht mehr ein. Wesentlich länger als 24 Stunden lasse man den Phosphorwasserstoff nicht im Vakuum, denn er spaltet allmählich PH_3 ab.

Über die Reinheit des Phosphorwasserstoffes, von dem keinerlei charakteristische physikalische Konstanten zu bestimmen sind, kann allein die Analyse, und zwar in erster Linie die Ermittlung seines Wasserstoffgehaltes, Anschluß geben, da die quantitative Phosphorbestimmung bekanntlich wenig genau ist, was natürlich bei fast ganz aus Phosphor bestehenden Substanzen ($P_{12}H_6$: 98.40% P und 1.60% H) besonders ins Gewicht fällt. Die Wasserstoffbestimmung erfolgt am besten durch Messung des Wasserstoffes in Gasform. Dies Verfahren ist denn auch seit Thénard ausschließlich für die Analyse des festen Phosphorwasserstoffes benutzt worden. Thénard erhitzte die Substanz mit Kupferpulver gemischt, wobei sich Kupferphosphid und Wasserstoff bildet. Schenck nahm die gleiche Operation in einem Kohlendioxydstrom vor und fing den entwickelten Wasserstoff im Nitrometer über Kalilauge auf. Nach dieser Methode führten auch wir unsere ersten Analysen aus, überzeugten uns aber bald, daß sie verbesserungsbedürftig war. Reduziertes Kupfer occludiert mit größter Hartnäckigkeit Gasreste, vorwiegend Wasserstoff, welche es, für sich erhitzt, erst bei langem Glühen im Vakuum, dagegen schnell abgibt, wenn es chemisch verändert, z. B. in Phosphid übergeführt wird. Dies Gas vergrößert daher das Volum des aus dem Phosphorwasserstoff stammenden Wasserstoffes. Außerdem aber gelang es uns, obwohl wir viel mehr Vorsichtsmaßregeln anwendeten, als sie sonst üblich sind, nicht, ein Kohlendioxyd herzustellen, welches nach dem Überleiten über erhitztes Kupfer durch Kalilauge restlos absorbiert worden wäre¹⁾.

Wir verfahren daher so, daß wir die Substanz im luftleeren Raum²⁾ bis zur Verflüchtigung erhitzen, den dabei fortgehenden

¹⁾ Wurde es in der gewöhnlichen Weise mit Hilfe von Salzsäure entwickelt, so hielt es unter allen Umständen Spuren von Chlorwasserstoff zurück, die mit dem heißen Kupfer Wasserstoff lieferten.

²⁾ Diesen hat auch schon Amat (Ann. chim. phys. [6] 24, 361 [1891]) bei der $P_{12}H_6$ -Analyse benutzt.

phosphorwasserstoffhaltigen Gasen durch erwärmtes, zuvor längere Zeit im Vakuum ausgeglühtes Kupfer den Phosphor entzogen und den übrigbleibenden Wasserstoff mit der Quecksilberluftpumpe in ein Meßrohr über Quecksilber überführten.

Die zu analysierende Substanz brachten wir in ein Porzellanschiffchen (*A*, Fig. 2) in ein 1½ cm weites und 70 cm langes Jena-Rohr dicht an dessen geschlossenes Ende. Bis auf etwa 20 cm an das Schiffchen heran führten wir dann eine kurze und eine längere, frisch reduzierte Kupferdrahtnetzspirale

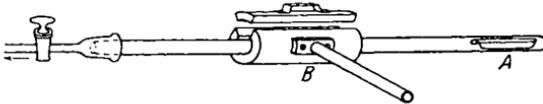


Fig. 2.

(2 und 10 cm lang) in das Rohr ein. Nachdem letzteres durch einen aufgeschliffenen Stopfen mit Hahnrohr mit der Quecksilberluftpumpe verbunden war, wurde es vollständig evakuiert. Darauf erhitzen wir die Kupferspiralen in einem einfachen Öfen 1 Stunde auf dunkle Rotglut, bis sie allen Wasserstoff, der andauernd fortgepumpt wurde, abgegeben hatten. Der Ofen bestand aus einem mit einem Eisengriff versehenen, oben der Länge nach aufgeschnittenen, dickwandigen Eisenrohr (*B*, Fig. 2) und wurde durch 2 Bunsen-Brenner erwärmt. Das herausgeschnittene Eisenstück trug eine Handhabe und diente als Deckel. Ein solcher Eisenrohröfen nimmt durch und durch gleiche Temperatur an und verhütet jede lokale Überhitzung des Glasrohrs; er ersetzt, da er mit 2 Bunsen-Brennern auf helle Rotglut zu bringen ist, in vielen Fällen einen Verbrennungsofen vollständig. Sobald das Kupfer kein Gas mehr entwickelte, schlossen wir den zur Pumpe führenden Hahn und erhitzen nun auch den Phosphorwasserstoff mittels eines zweiten Eisenrohr-Öfchens ganz allmählich auf dunkle Rotglut. Der hierbei destillierende Phosphor wurde bereits von der ersten kurzen Spirale quantitativ gebunden, und auch das entwickelte Gas hatte Zeit, sich vollständig am Kupfer zu zersetzen. Der Wasserstoff wurde nach Öffnen des Hahnes abgepumpt, wenn alles $P_{12}H_6$ bis auf einen kleinen, nie fehlenden Rückstand verschwunden war. Dieser Rückstand betrug bei 13 Analysen 0.54% bis 1.52%, im Mittel 1.03% der angewendeten Substanzmenge und bestand hauptsächlich aus Phosphorsäure, die durch (aus dem Waschalkohol und Äther herkommende) Spuren Kohle dunkel gefärbt war. Der zur Messung gelangende Wasserstoff besaß einen eigentümlichen aromatischen Geruch¹⁾, enthielt aber keine analytisch nachweisbaren Beimengungen; bei der Verbrennung verbrauchte er die theoretische Menge Sauerstoff; Kupfersulfatlösung ließ er ganz unverändert, ein Beweis, daß er frei von PH_3 war.

Wir stellten übrigens ausdrücklich fest, daß das Evakuieren des Rohres bei der Analyse während des Ausglühens der Kupferspiralen die Zusammen-

¹⁾ Derselbe Geruch tritt stets auf, wo Phosphin durch Glühen zerstört wird.

setzung des gelben Phosphorwasserstoffes im Schiffchen nicht merklich änderte; das Gewicht des letzteren verkleinerte sich dabei absolut nicht.

Die geschilderte Analysenmethode kann als sehr genau gelten. Eine geringfügige Fehlerquelle lag nur darin, daß das Kupfer bei der Umwandlung in Phosphid doch noch Spuren von Gas abgab, wovon wir uns durch eine mit reinstem roten Phosphor vorgenommene Kontrollanalyse überzeugten. Dadurch müssen also für den Wasserstoffgehalt ein wenig zu hohe Werte gefunden werden: der Fehler dürfte aber höchstens einige hundertstel Prozent betragen.

Es zeigte sich nun, daß die Zusammensetzung so mancher Proben $P_{12}H_6$, deren Analyse nach den alten Methoden scheinbar stimmende Zahlen geliefert hatte, in Wirklichkeit von der Theorie merklich abwich. Der Körper verliert bei der Darstellung so leicht etwas PH_3 , daß sein Wasserstoffgehalt in der Regel hinter dem berechneten zurückbleibt. Bei 14 Analysen verschiedener Präparate fanden wir 1.44 % bis 1.66 %, im Mittel 1.544 % H¹⁾ (berechnet für $P_{12}H_6$ 1.60 % H); die gemessenen Gasvolumina betragen 20–43 ccm.

Sechs Phosphorbestimmungen, zu welchen wir die Substanz im Schießrohr mit Salpetersäure und Brom aufschlossen, gaben Zahlen zwischen 98.2 % und 98.5 % P (berechnet 98.40 % P).

Frisch dargestellt ist der gelbe Phosphorwasserstoff ein kanariengelbes, geruchloses, auf Lackmuspapier neutral reagierendes, amorphes Pulver. Schon nach kurzem Aufbewahren in Luft nimmt er saure Reaktion an und riecht nach Phosphin.

Während er sich über Schwefelsäure oder über Phosphorpentoxyd im Dunkeln fast unverändert hält, zersetzt er sich im Lichte schnell. Als wir ihn in zugeschmolzenen Röhren den Sonnenstrahlen aussetzten, färbte er sich in einigen Tagen rot und entwickelte große Mengen Gas, welche sich beim Öffnen des Glases entzündeten. Über sein Verhalten beim langsamen Erhitzen und über seine Reaktion mit Ammoniak geben die folgenden Mitteilungen Auskunft. Bringt man ihn auf eine 200° warme Unterlage, so entzündet er sich. Erhitzt man ihn schnell im absoluten Vakuum, so verflüchtigen sich kleine Mengen unverändert.

Außer dem flüssigen Phosphorwasserstoff und geschmolzenem Phosphor, den schon bekannten Lösungsmitteln, konnten wir keine Flüssigkeiten ermitteln, welche ihn in merklicher Menge aufnehmen. Auch verflüssigtes Phosphin löst ihn nicht.

¹⁾ Das Gewicht des geringen, bei der Analyse hinterbleibenden Rückstandes (s. o.) ist für die Berechnung vom Substanzgewicht abgezogen; durch diese Korrektion wird der berechnete Wasserstoffgehalt übrigens um höchstens $\frac{1}{100}$ % verändert.

Die Dichte des $P_{12}H_6$ fanden wir nach der Schwebemethode in Gemischen von Chloroform und Bromoform bei 19° zu 1.83; bei der Bestimmung im Wasserpykuometer erhielten wir etwas schwankende Zahlen, was sicherlich auf die poröse Beschaffenheit des Pulvers zurückgeführt werden muß.

Physiologische Wirkungen übt der gelbe Phosphorwasserstoff nur dadurch aus, daß er allmählich Phosphin abspaltet. Eine Maus, die wir mit Brot fütterten, welchem kleine Quantitäten (bis zu 1 %) $P_{12}H_6$ beigemischt waren, ging erst am siebenten Tage ein. Die von Hrn. Professor Abderhalden liebenswürdiger Weise vorgenommene Öffnung ergab im Magen und Darm große Mengen unzersetzten gelben Phosphorwasserstoffes. Die Leber, die bei Phosphorvergiftungen verändert ist, erwies sich als normal; dagegen hatten Lungenblutungen stattgefunden. Offenbar war der Tod durch PH_3 -Vergiftung erfolgt. Eine zweite Maus, die fast $\frac{1}{2}$ g $P_{12}H_6$ gefressen hatte, wurde bald krank und verendete am zweiten Tage.

423. Alfred Stock, Willy Böttcher und Walter Lenger: Ein neuer, fester Phosphorwasserstoff, P_3H_2 .

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1909; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli von Hrn. A. Stock.)

Das Verhalten des gelben Phosphorwasserstoffes, $P_{12}H_6$, in der Hitze ist vor längerer Zeit von Amat¹⁾ untersucht worden. Er erwärmte die Verbindung im Vakuum auf allmählich steigende Temperaturen und fand, daß bei etwa 135° Gasentwicklung eintrat, welche später nachließ und erst bei höherem Erhitzen, oberhalb 200° , wieder stärker wurde. Die Substanz, deren Volum sich nicht merklich änderte, färbte sich dabei orange. Ein Sublimat war nicht zu beobachten; das Gas erwies sich als reines Phosphin. Bei der Angabe der mit einander ganz unvereinbaren Zahlen eines quantitativ durchgeführten Versuches²⁾ hat sich Amat augenscheinlich versehen.

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 24, 361 [1891].

²⁾ »Un poids égal à 0.4965 g de Ph_2H avait donné 0.063 g de PhH_3 et un résidu solide de 0.3045 g; il y a eu une perte de 0.009 g (2 pour 100), due probablement à la volatilisation d'un peu de phosphore.«