

Die Dichte des  $P_{12}H_6$  fanden wir nach der Schwebemethode in Gemischen von Chloroform und Bromoform bei  $19^\circ$  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 Amat<sup>1)</sup> untersucht worden. Er erwärmte die Verbindung im Vakuum auf allmählich steigende Temperaturen und fand, daß bei etwa  $135^\circ$  Gasentwicklung eintrat, welche später nachließ und erst bei höherem Erhitzen, oberhalb  $200^\circ$ , 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 Versuches<sup>2)</sup> hat sich Amat augenscheinlich versehen.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 24, 361 [1891].

<sup>2)</sup> »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.«

Er kam bei seiner Arbeit zu dem Schlusse, daß sich der feste Phosphorwasserstoff unter den geschilderten Bedingungen nach der Gleichung



in  $\text{PH}_3$  und roten Phosphor zersetzte.

Wir haben bei ähnlichen Versuchen etwas andere Resultate erhalten.

0.1120 g  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  wurden im Vakuum der Quecksilberluftpumpe auf langsam gesteigerte Temperaturen erhitzt. Bei  $60^\circ$  begann die Substanz Spuren von Gas abzugeben, die andauernd abgepumpt wurden. Von etwa  $90^\circ$  an vermehrte sich die Gasentwicklung. Gleichzeitig ging die gelbe Farbe des  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  erst in Orange, bei höherer Temperatur in Zinnoberrot und Dunkelrot über. Bei  $300^\circ$  entwich kaum noch Gas; von ungefähr  $360^\circ$  an destillierte Phosphor und schlug sich an den kälteren Teilen des Apparates nieder. Schließlich hinterblieb nur ein geringer, auch bei  $500^\circ$  nicht flüchtiger, flockiger Rückstand.

14.64 ccm (red.) Gas hatten sich entwickelt; davon erwiesen sich bei der Absorption mit Kupfersulfatlösung 12.12 ccm als  $\text{PH}_3$ ; die übrigen 2.52 ccm bestanden aus Wasserstoff. Das Gewicht des destillierten Phosphors betrug 0.0919 g, dasjenige des Rückstandes 0.0011 g. In Prozenten ausgedrückt<sup>1)</sup> ergibt das:

1.68 % H, 97.14 % P, 0.98 % Rückstand,

oder unter Abrechnung des Rückstandes:

1.69 % H, 98.11 % P.

Berechnet für  $\text{P}_{12}\text{H}_6$ : 1.60 » », 98.40 » ».

Der Versuch konnte also zugleich als eine Analyse des gelben Phosphorwasserstoffes gelten und bestätigte die richtige Zusammensetzung der Substanz.

Die bei  $60^\circ$  anfangende Gasentwicklung hörte bei  $200^\circ$  fast ganz auf und setzte erst bei ungefähr  $260^\circ$  wieder ein. Das entsprach den Beobachtungen Amats, der allerdings etwas andere Temperaturen angegeben hatte. Offenbar verwandelte sich der gelbe Phosphorwasserstoff nicht sofort in Phosphor und gasförmige Substanzen, sondern es entstand ein festes Zwischenprodukt, welches entweder ein neuer fester Phosphorwasserstoff oder ein Gemenge eines solchen mit Phosphor sein konnte. Es wäre noch möglich gewesen, daß es sich dabei nur um scheinbare Gleichgewichte handelte, falls nämlich der gelbe Phosphorwasserstoff mit seinen Zersetzungsprodukten feste Lösungen bildete. Diese Annahme wurde dadurch widerlegt, daß die

<sup>1)</sup> Das Normalgewicht eines Liters  $\text{PH}_3$  ist hierbei auf Grund der neuesten Bestimmung von Ter Gazarian (Compt. rend. 148, 1397 [1909]) zu 1.5293 g angenommen.

Erscheinungen bei verschiedenen Temperaturen die gleichen blieben. Bei allen Temperaturen von 100—220° ließ die zunächst starke Gasentwicklung plötzlich nach, und die dabei abgegebenen Gasmengen waren annähernd dieselben. Eine absolute Übereinstimmung war deshalb nicht zu erzielen, weil der Zerfall des  $P_{12}H_6$  bei niedrigen Temperaturen so langsam vor sich ging, daß er viele Tage erforderte, weil ferner die orangefarbene feste Substanz bei stärkerer Erwärmung sich ebenfalls, wenn auch sehr langsam, zersetzte und weil schließlich bei diesen Versuchen ein kleiner Teil des gelben Phosphorwasserstoffes unverändert sublimierte.

Zunächst war die Frage zu beantworten, ob der orangerote Körper stets die gleiche Zusammensetzung besaß. Zu den Versuchen diente uns der bei den Analysen des  $P_{12}H_6$  (s. die vorhergehende Mitteilung, Fig. 2) benutzte Apparat. Wir erwärmten eine abgewogene Menge gelben Phosphorwasserstoff im absoluten Vakuum unter Benutzung eines Aluminiumheizblockes. Der entweichende Phosphorwasserstoff wurde entweder als solcher aufgefangen oder wie bei der  $P_{12}H_6$ -Analyse an dunkelrot glühendem Kupfer zersetzt, dadurch in Wasserstoff übergeführt und in dieser Form bestimmt.

Bei den vier ersten der folgenden Versuche hielten wir gelben Phosphorwasserstoff bis zum fast völligen Aufhören der Gasentwicklung bei 200°.

|      | Angewandte Menge<br>$P_{12}H_6$ | Aufgefangenes Gas       | Abgespaltener<br>H |
|------|---------------------------------|-------------------------|--------------------|
| I.   | 0.7794 g                        | 56.46 ccm $PH_3$ (red.) | 0.98 %             |
| II.  | 0.3317 »                        | 24.11 » » »             | 0.99 »             |
| III. | 0.8696 »                        | 62.44 » » »             | 0.98 »             |
| IV.  | 0.1345 »                        | 9.61 » » »              | 0.97 »             |
| V.   | 0.2381 »                        | 25.09 » H »             | 0.95 »             |
| VI.  | 0.1107 »                        | 11.89 » » »             | 0.97 »             |

Bei V und VI betrug die Versuchstemperatur 175°, und das Gas war durch Überleiten über glühendes Kupfer in Wasserstoff verwandelt worden.

Das bei I bis IV aufgefangene  $PH_3$  erwies sich als ganz rein, denn es wurde von Kupfersulfatlösung bis auf den letzten Rest absorbiert<sup>1)</sup>. Die Erhitzung des gelben Phosphorwasserstoffes ist daher

<sup>1)</sup> Wir bemühten uns auch, die Reinheit des Gases dadurch zu prüfen, daß wir es durch elektrische Funken zersetzten und die bei der Wasserstoffbildung eintretende Volumvergrößerung (theor.  $\frac{3}{2}$ ) maßen. Sonderbarerweise blieb diese aber hier, wie auch bei Kontrollexperimenten mit anders dargestelltem, durch fraktionierte Destillation gereinigtem Phosphin um ca. 5—10 % hinter dem theoretischen Wert zurück. Vielleicht bilden sich dabei feste Phosphorwasserstoffe.

ein bequemes Mittel, schnell kleine Mengen vollständig reines Phosphin darzustellen; das Gas ist nicht selbstentzündlich.

Aus den oben wiedergegebenen Zahlen läßt sich bereits berechnen, daß der Wasserstoffgehalt der beim Erhitzen des  $P_{12}H_6$  entstehenden orangeroten Substanz zwischen 0.70 % und 0.75 % liegen muß. Wir überzeugten uns von ihrer Zusammensetzung noch weiter durch eine große Zahl direkter Analysen. Das hierzu nötige Material wurde aus sehr verschiedenen  $P_{12}H_6$ -Präparaten bei  $175^\circ$  dargestellt. Während die dabei fortgehenden Gasmengen, je nach dem Wasserstoffgehalt des erhitzten gelben Phosphorwasserstoffes, von 0.7 % bis 1.0 % H schwankten, fanden wir die Zusammensetzung des Rückstandes in allen Fällen innerhalb der durch die Analyse bedingten Fehler — sie wurde genau wie früher beim gelben Phosphorwasserstoff ausgeführt — konstant.

Die beiden folgenden Tabellen enthalten sämtliche von uns bestimmten Werte:

Phosphorbestimmung<sup>1)</sup>.

|      |          |        |          |              |          |                       |
|------|----------|--------|----------|--------------|----------|-----------------------|
| I.   | 0.1213 g | Sbst.: | 0.4323 g | $Mg_2P_2O_7$ | = 99.2 % | P                     |
| II.  | 0.0923 » | »      | 0.3292 » | »            | = 99.3 » | »                     |
| III. | 0.1654 » | »      | 0.5865 » | »            | = 98.7 » | »                     |
|      |          |        |          |              |          | im Mittel = 99.1 % P. |

Wasserstoffbestimmung<sup>2)</sup>.

|      | g      | ccm      | %      |       | g      | ccm      | %                 |
|------|--------|----------|--------|-------|--------|----------|-------------------|
|      | Sbst.  | H (red.) | H      |       | Sbst.  | H (red.) | H                 |
| I.   | 0.2632 | 20.47    | = 0.70 | VII.  | 0.1663 | 13.03    | = 0.70            |
| II.  | 0.2379 | 19.47    | = 0.74 | VIII. | 0.1679 | 13.69    | = 0.73            |
| III. | 0.1797 | 13.91    | = 0.70 | IX.   | 0.1680 | 13.84    | = 0.74            |
| IV.  | 0.1043 | 8.77     | = 0.75 | X.    | 0.2086 | 18.04    | = 0.78            |
| V.   | 0.1492 | 11.88    | = 0.72 | XI.   | 0.2018 | 16.71    | = 0.74            |
| VI.  | 0.1622 | 12.57    | = 0.70 | XII.  | .01179 | 9.53     | = 0.73            |
|      |        |          |        |       |        |          | im Mittel = 0.726 |

Das Mittel der Analyseergebnisse, 99.1 % P und 0.726 % H, stimmt vorzüglich auf die Formel  $P_3H_2$ , für welche 99.28 % P und 0.72 % H berechnet sind. Offenbar ist die untersuchte Substanz ein neuer, einheitlicher, fester Phosphorwasserstoff von dieser Zusammensetzung. Dafür, daß sie kein Gemisch mehrerer Phosphorwasserstoffe oder von solchen mit elementarem Phosphor ist, sprechen drei Umstände:

<sup>1)</sup> Die Substanz wurde im Schießrohr bei  $200^\circ$  in Salpetersäure gelöst.

<sup>2)</sup> Bei der Berechnung ist der durchschnittlich 1 % betragende, nichtflüchtige Rückstand (s. die vorhergehende Mitteilung) in Abzug gebracht.

1. Die Zusammensetzung des Körpers ist die gleiche, auch wenn man die Temperatur bei seiner Herstellung innerhalb weiter Grenzen variiert (s. o.);

2. das Verhältnis, in welchem er Phosphor und Wasserstoff enthält, ist ein einfaches stöchiometrisches;

3. dasselbe Produkt bildet sich — und das ist wohl der am schwersten wiegende Beweis — aus dem gelben Phosphorwasserstoff und flüssigem Ammoniak, wie in der folgenden Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben wird.

Es liegt somit kein Grund vor, an der Einheitlichkeit der Substanz zu zweifeln, wenn sich diese Einheitlichkeit auch nicht an physikalischen Konstanten, wie Schmelzpunkt und dergl., prüfen läßt.

Der neue Phosphorwasserstoff,  $P_9H_2$ <sup>2)</sup>, ist intensiv orange gefärbt. Seine Dichte beträgt (nach der Schwebemethode in Bromoform-Xylol bestimmt) bei 16° 1.95, ist also erheblich größer als diejenige des gelben Phosphorwasserstoffs (1.83). Ein Lösungsmittel haben wir für ihn nicht finden können; geschmolzener farbloser Phosphor nimmt ihn im Gegensatz zum  $P_{12}H_6$  nicht merklich auf.

Die einfachste Gleichung für die Entstehung des roten Phosphorwasserstoffs aus dem gelben lautet, wenn man des letzteren Formel mit dem Molekulargewicht schreibt, welches er in Phosphorlösung besitzt<sup>3)</sup>,



Daß der Vorgang nicht ohne weiteres umkehrbar ist, ergab sich, als wir  $P_9H_2$  mit verflüssigtem Phosphin im geschlossenen Rohr behandelten, wobei keine Einwirkung zu beobachten war.

Zur raschen Gewinnung des roten Phosphorwasserstoffs erhitzt man  $P_{12}H_6$  in einem zunächst vollständig evakuierten Gefäß allmählich auf 175° und hält diese Temperatur konstant, bis die Gasentwicklung ganz gering geworden ist; es genügt dazu 1—2-stündiges Erwärmen. Es ist belanglos, ob man das entwickelte Phosphin dauernd abpumpt oder es sich im Apparat ansammeln läßt. In Ermangelung einer

<sup>1)</sup> Aus ihr geht auch hervor, daß der orangerote Stoff kein  $P_{12}H_6$  mehr enthalten kann.

<sup>2)</sup> d. i. die Bruttoformel; eine Molekulargewichtsbestimmung ließ sich nicht vornehmen.

<sup>3)</sup> Vielleicht ist die Molekulargröße unter anderen Verhältnissen nicht dieselbe. Die komplizierte Form der Reaktionsgleichung verschwindet, sobald man den gelben Phosphorwasserstoff statt  $P_{12}H_6$  als  $P_2H$  formuliert:



diese Reaktion ließe sich als eine einfache Kondensation auffassen.

Quecksilberluftpumpe kann man die Darstellung allenfalls auch im Kohlendioxidstrom vornehmen.

Steigert man die Temperatur bei dem Versuch nur langsam, so bekommt man das  $P_3H_2$  meist als lockeres Pulver, welches das Volum des  $P_{12}H_6$  bewahrt. Erhitzt man dagegen schnell, so entsteht ein kompaktes Produkt: der gelbe Phosphorwasserstoff schmilzt vorübergehend, indem er sich gleichzeitig zersetzt und aufbläht; fast in demselben Augenblick wird dann die nun schon größtenteils aus  $P_3H_2$  bestehende Masse wieder fest und behält dabei die blasige Struktur. Wir erwähnten in der vorhergehenden Mitteilung, daß frisch dargestelltes  $P_{12}H_6$  schon bei gewöhnlicher Temperatur gelegentlich dieselbe Zersetzung erleidet. Eigentümlicherweise lieferten manche der von uns dargestellten  $P_{12}H_6$ -Präparate auch beim vorsichtigsten Erwärmen den roten Phosphorwasserstoff ausschließlich in der kompakten, blasigen Form<sup>1)</sup>. Seine chemische Zusammensetzung und seine Farbe im fein verriebenen Zustand wichen aber von denjenigen der pulvrig gebliebenen Präparate nicht ab.

$P_3H_2$  hält sich bei Ausschluß von Wasserdampf unverändert, während es an freier Luft langsam sein Gewicht vermehrt und unter Entstehung von Phosphin und Phosphorsäuren saure Reaktion annimmt. Kaltes Wasser oder verdünnte Säuren greifen es bei kürzerer Einwirkung nicht merklich an, starke Salpetersäure oxydiert es mit Feuererscheinung. Wäßrige Alkalien färben es in der Kälte dunkel und lösen es in der Siedehitze unter  $PH_3$ -Entwicklung. Auch mit alkoholischen Alkalien bildet es in der Wärme Lösungen. Wäßriges Ammoniak bräunt es nur schwach; in wasserfreiem, flüssigem Ammoniak dagegen löst es sich ohne  $PH_3$ -Entwicklung mit größter Leichtigkeit auf. Durch diese in der folgenden Mitteilung ausführlicher besprochene Reaktion ist es vom  $P_{12}H_6$  zu unterscheiden, dem es in seinen sonstigen chemischen Eigenschaften fast völlig gleicht.

Erhitzt man den roten Phosphorwasserstoff im Vakuum mehr und mehr über seine Entstehungstemperatur, so gibt er allmählich wachsende Gasmengen ab. Lebhaft wird die Zersetzung erst zwischen  $260^\circ$  und  $300^\circ$ . Das Gas, welches entweicht, ist ein Gemenge von Phosphin und Wasserstoff, in welchem ersteres überwiegt. Durch sehr langes (ca. 24 Stunden fortgesetztes) Erwärmen des  $P_3H_2$  im tiefen Vakuum auf  $340$ – $360^\circ$  gelangt man schließlich zu fast reinem Phosphor, der nur noch sehr wenig Wasserstoff, aber natürlich auch die glüh-

<sup>1)</sup> Das verschiedene Verhalten läßt sich wohl auf die mehr oder minder feine Verteilung der  $P_{12}H_6$ -Präparate zurückführen; diese ist durch die wechselnde Oberflächenbeschaffenheit des bei der Darstellung benutzten Calciumchlorids zu erklären.

beständigen Verunreinigungen des Ausgangsmaterials enthält. Die wie früher durch Verflüchtigung im Vakuum bei 600° vorgenommene Analyse eines solchen Phosphorpräparats lieferte bei 1.3 % Rückstand 0.04 % Wasserstoff; die Phosphorbestimmung ergab 98.3 % P.

Dieser rote Phosphor glich in seinem Aussehen und -Verhalten dem gewöhnlichen roten Phosphor des Handels, dem er auch in seiner Dichte (ca. 2.14 bei 17°) nabekam (gegenüber ca. 2.16). Wie dieser wurde er weder durch wäßrige oder alkoholische Laugen, noch durch wäßriges oder verflüssigtes Ammoniak verändert.

#### **424. Alfred Stock, Willy Böttcher und Walter Lenger: Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf die beiden festen Phosphorwasserstoffe.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 13. Juli 1909; vorgetr. in d. Sitzung vom 12. Juli von Hrn. A. Stock.)

Die Untersuchung der Reaktion zwischen flüssigem Ammoniak und farblosem Phosphor hatte wahrscheinlich gemacht<sup>1)</sup>, daß dabei neben der Umwandlung des Phosphors in die rote Form, dem Hauptvorgang, auch Bildung von festem Phosphorwasserstoff und von Phosphoramidverbindungen erfolge. »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 entfernt und der wahrscheinlich gelb oder rot gefärbte Phosphorwasserstoff freigemacht, der dann durch Ammoniak wieder in das dunkle Salz zurückverwandelt werden kann.« Wegen der Kompliziertheit der sich gleichzeitig abspielenden Vorgänge war die Formel des dabei auftretenden festen Phosphorwasserstoffes nicht zu ermitteln. Es erschien daher geraten, zunächst einmal das Verhalten des bekannten gelben festen Phosphorwasserstoffes,  $P_{12}H_6$ , (und dann auch des roten,  $P_9H_2$ , den wir bei diesen Versuchen auffanden) gegen flüssiges Ammoniak zu studieren.

In einem Filtrierrohr verflüssigten wir ca. 10 ccm Ammoniak, welches wir hier wie auch bei allen späteren Experimenten aus Kalk und Ammoniumchlorid darstellten und durch eine erste Kondensation bei Gegenwart von Natrium von Wasser befreiten. Die Kugel des Filtrierrohres füllten wir mit getrockneter Watte, schütteten 0.05 g  $P_{12}H_6$  darauf und schmolzen das Rohr zu. Nachdem es Zimmer-

<sup>1)</sup> Stock und Johansen, diese Berichte 41, 1602 [1908].