

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.)

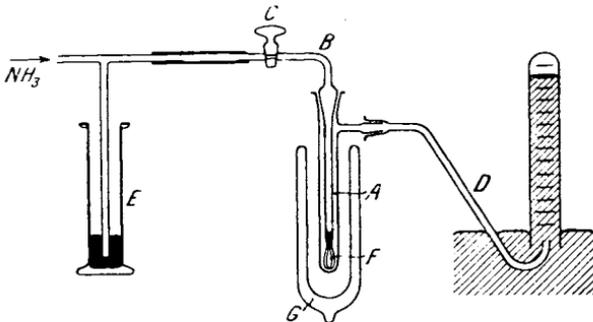
Die Untersuchung der Reaktion zwischen flüssigem Ammoniak und farblosem Phosphor hatte wahrscheinlich gemacht¹⁾, daß dabei neben der Umwandlung des Phosphors in die rote Form, dem Hauptvorgang, auch Bildung von festem Phosphorwasserstoff und von Phosphoramidverbindungen erfolge. »Der Phosphorwasserstoff 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-

¹⁾ Stock und Johansen, diese Berichte 41, 1602 [1908].

temperatur angenommen hatte, wobei der gelbe Phosphorwasserstoff durch den Ammoniakdampf gebräunt wurde, kehrten wir es um, so daß der Phosphorwasserstoff nun mit der Flüssigkeit selbst in Berührung kam. Er löste sich dabei sofort mit roter Farbe ohne Rückstand auf, wie sich beim Filtrieren der Lösung zeigte. Diese war durchsichtig und entsprach anfangs im Aussehen einer $\frac{1}{20}$ n.-Jodlösung, wurde aber nach mehrtägigem Aufbewahren hell gelbrot¹⁾. Als wir dann das Rohr öffneten, entwich mit dem Ammoniak Phosphin, und es hinterblieb, nachdem alles Ammoniak verdampft war, eine schwarze Substanz, welche, außer 95% Phosphor, Stickstoff und Wasserstoff enthielt. Wenn man sie mit verdünnten Säuren kochte oder im Vakuum erhitze, spaltete sie NH_3 , im ersteren Falle als Ammoniumsalz, ab und verwandelte sich in einen orangeroten Körper.

Zur quantitativen Untersuchung der Reaktion zwischen P_{12}H_6 und flüssigem NH_3 benutzten wir den hier abgebildeten Apparat. In das mit zwei Schlifffen versehene, 1 cm weite, 18 cm lange Röhrchen *A* wurde eine



abgewogene Menge P_{12}H_6 eingefüllt, dann in den oberen Schliff das zu einem Gefäß mit verflüssigtem Ammoniak führende, den Hahn *C* tragende Rohr *B* eingesetzt und über den zweiten seitlichen Schliff das Gasableitungsrohr *D* geschoben. Als Sicherheitsventil diente ein in die Ammoniakzuleitung eingeschaltetes, im Quecksilber des Zylinders *E* endendes Zweigrohr. In das untere, eine seitliche Öffnung tragende Ende des Zuführungsrohres *B* waren einige Platindrachtschlingen *F* eingeschmolzen, welche dem Boden des Gefäßes anlagen und beim Drehen von *B* in seinem Schliff als Rührer wirkten. Die Öffnung des Rohres *D* befand sich unter Quecksilber. Wir verdrängten nun durch einen schnellen von *C* aus eingeleiteten Ammoniakstrom die Luft aus dem Apparat. Sobald das durch *D* fortgehende Gas luftfrei war, brachten wir über dem Ende von *D* ein Gasmeßrohr an, welches Quecksilber und darüber 2 ccm 50-prozentige Schwefelsäure enthielt. Die letztere absorbierte

¹⁾ Wir nahmen entsprechende Versuche auch mit hellrotem (Schenck-schen) Phosphor vor. Er löste sich im Ammoniak teilweise zu einer dunkelroten Flüssigkeit; auf der Waage blieb ein schwarzer Rückstand.

alles im Rohr aufsteigende Ammoniak. Entsprechend den früheren Beobachtungen reagierte das gasförmige Ammoniak mit dem $P_{12}H_6$ kaum; es nahm nur Spuren PH_3 mit. Jetzt kühlten wir das Gefäß *A* so weit ab, daß sich Ammoniak darin verflüssigte. Als Kühlmittel diente uns im durchsichtigen Weinhold-Zylinder *G* befindliches technisches flüssiges Ammoniak, dessen Temperatur wir erforderlichenfalles durch Einblasen von etwas Wasserstoff erniedrigten¹⁾. Schon bei der tiefen, etwa -40° betragenden Temperatur löste sich der feste Phosphorwasserstoff in dem flüssigen Ammoniak sofort mit roter Farbe auf, indem gleichzeitig ein Gas — wie sich später herausstellte, reines Phosphin — entstand, welches durch Schwefelsäure nicht absorbiert wurde und sich im Meßrohr ansammelte. Nachdem sich in *A* $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm Ammoniak kondensiert hatte, wobei wir durch Rühren mit *F* für eine gute Durchmischung der Flüssigkeit sorgten, schlossen wir den Hahn *C* und dampften die Lösung des $P_{12}H_6$ im NH_3 zur Trockne ein, indem wir das Kühlgefäß *G* langsam senkten. Dabei gingen, während sich wieder die schwarze Substanz ausschied, noch weitere Mengen PH_3 fort, deren Reste wir nach Öffnen des Hahnes *C* durch gasförmiges Ammoniak in das Meßrohr hinübertrieben²⁾. Das in letzterem aufgefangene Gas war meist ganz reines Phosphin³⁾, denn es wurde von Kupfersulfatlösung quantitativ absorbiert. Wir maßen sein Volum und berechneten daraus die Wasserstoffmenge, welche das $P_{12}H_6$ in Form von PH_3 abgegeben hatte. Die geringe Löslichkeit des Phosphins in 50-proz. Schwefelsäure, die wir zu 0.05 Volum PH_3 in 1 Volum verdünnter H_2SO_4 bestimmten⁴⁾, wurde dabei berücksichtigt.

Wir erhielten bei mehreren Versuchen, zu denen wir gelben Phosphorwasserstoff von fast theoretischer Zusammensetzung (d. i. 1.60 % H) verwendet hatten, folgende Resultate:

I.	0.1170 g $P_{12}H_6$	gaben ab	8.38 ccm (red.) PH_3	=	0.97 % H
II.	0.0642 »	»	4.50 »	»	» = 0.95 »
III.	0.1078 »	»	8.00 »	»	» = 1.01 »
IV.	0.1720 »	»	12.26 »	»	» = 0.97 »

¹⁾ Das ist übrigens nur nötig, wenn das technische Ammoniak sehr unrein ist. In offenen Gefäßen sinkt die Temperatur des flüssigen Ammoniaks ohne weiteres unter den Siedepunkt des reinen NH_3 , weil der durch die geringe Dichte der Ammoniakdämpfe verursachte Luftstrom die Verdunstung beschleunigt.

²⁾ Eine so vollständige Absorption des Gases durch die Schwefelsäure wie zu Beginn des Experimentes war jetzt nicht mehr zu erzielen, weil der schwarze Körper andauernd kleine Mengen PH_3 abgab.

³⁾ Gelegentlich enthielt es ein wenig Luft, die dem $P_{12}H_6$ -Pulver hartnäckig anhaftete; in diesem Falle war in dem Gas offenbar etwas P_2H_4 vorhanden, denn es schied beim Aufbewahren Spuren $P_{12}H_6$ aus und entzündete sich in Berührung mit der Atmosphäre.

⁴⁾ Bei dieser Gelegenheit ermittelten wir die Löslichkeit des PH_3 in Wasser, über welche sich in der Literatur die widersprechendsten Angaben finden, zu 0.26 Volum PH_3 in 1 Volum H_2O bei 17° .

War der Wasserstoffgehalt des $P_{12}H_6$, von welchem wir ausgingen, zu niedrig, so entwickelte sich entsprechend weniger PH_3 . Beispielsweise lieferte ein gelber Phosphorwasserstoff mit nur 1.45 % H (anstatt 1.60 % H; d. h. es fehlten ihm 0.15 % H)

aus 0.1027 g Sbst.: 6.55 ccm $PH_3 = 0.87$ % H.

Die Verhältnisse lagen hier offenbar genau so, wie bei der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Darstellung des P_9H_2 durch Erhitzen von $P_{12}H_6$ im Vakuum. Auch dort wurde um so weniger Phosphin abgegeben, je weniger Wasserstoff der gelbe Phosphorwasserstoff ursprünglich enthalten hatte. Die Ähnlichkeit beider Reaktionen ging aber noch viel weiter. Auch die gesamten aus dem $P_{12}H_6$ abgespaltenen PH_3 -Mengen waren hier und dort dieselben. Damals entwichen (1. Analysetabelle der vorigen Mitteilung) im Mittel 0.97 % H, jetzt 0.98 % als PH_3 . In jenem Falle entstand aus dem $P_{12}H_6$ der bisher unbekannte rote Phosphorwasserstoff P_9H_2 . Es lag nun nahe anzunehmen, daß sich derselbe Körper auch zunächst bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf $P_{12}H_6$ bilde. Darüber mußte das Studium der Reaktion zwischen P_9H_2 und Ammoniak Aufklärung bringen. Wenn unser Schluß richtig war, so sollte sich P_9H_2 flüssigem Ammoniak gegenüber genau wie $P_{12}H_6$ verhalten, also damit die rote Lösung und beim Eindunsten der letzteren die schwarze Substanz liefern, nur durfte bei der Reaktion kein Phosphin frei werden.

Der erste qualitative Versuch lehrte, daß sich auch P_9H_2 glatt in flüssigem Ammoniak mit roter Farbe auflöst und daß die Lösung nach dem Verdampfen des Ammoniaks eine schwarze Substanz hinterläßt, welche mit der aus $P_{12}H_6$ erhaltenen in allen Stücken identisch ist. Bei quantitativen Experimenten im vorher benutzten Apparat bekamen wir

aus 0.0711 g P_9H_2	0.45 ccm $PH_3 = 0.09$ % H
» 0.1517 » »	1.28 » » = 0.12 » »
» 0.0720 » »	0.63 » » = 0.12 » »

also Gasmengen, welche neben den aus $P_{12}H_6$ entwickelten verschwinden. Daß wir hier überhaupt Phosphin fanden, dürfte in erster Linie auf die oben erwähnte geringe Zersetzung des schwarzen Endproduktes der Reaktion, vielleicht auch auf einen kleinen Gehalt des P_9H_2 an unverändertem $P_{12}H_6$ ¹⁾ zurückzuführen sein.

Es kann durch diese Versuche als erwiesen gelten, daß der schwarze Körper, welcher aus gelbem Phosphorwasserstoff und flüssigem Ammoniak entsteht, sich nicht un-

¹⁾ Daß er jedenfalls sehr unbedeutend war, folgte gerade aus diesen Resultaten.

mittelbar vom $P_{12}H_6$, sondern von dem orangefarbenen Phosphorwasserstoff P_9H_2 ableitet.

Die schwarze Substanz hinterblieb beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung in Form amorpher, glänzender Krusten, welche dem bloßen Auge rein schwarz erschienen, an dünnen Stellen aber, wie unter dem Mikroskop zu bemerken war, je nach ihrer Dicke braunes, rotes und gelbes Licht hindurchließen; fein zerrieben bildeten sie ein sammetschwarzes Pulver. Sie reagierten schwach alkalisch. In flüssigem Ammoniak lösten sie sich sofort wieder zu einer roten Flüssigkeit auf. Die Art, wie die Abscheidung des Stoffes aus der Lösung erfolgt, läßt vermuten, daß es sich hier um eine kolloidale Lösung handelt und daß der schwarze Körper ein reversibles Kolloid vorstellt. Dadurch ist auch verständlich, daß er hartnäckig Ammoniak festhält. Gleich nach der Darstellung beträgt sein Stickstoffgehalt bis gegen 8 %, wird aber beim Aufbewahren bald kleiner. Nach 24-stündigem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure, wobei außer Ammoniak auch Spuren PH_3 entweichen, ist die Substanz annähernd gewichtskonstant. Die Höhe des bleibenden Stickstoffgehalts gleich behandelter Präparate hängt augenscheinlich von der Verteilung der letzteren ab; sie schwankte von etwa 2—5½ %.

Die experimentelle und analytische Behandlung der schwarzen Körper war recht mühevoll. Ihr Verständnis wird erleichtert, wenn wir zunächst auseinandersetzen, zu welchen Anschauungen über die in Betracht kommenden Vorgänge wir dabei gelangten.

Der orangefarbene feste Phosphorwasserstoff, P_9H_2 , ist eine schwache Säure, die mit Ammoniak schwarze Salze bildet. Der Ammoniakgehalt dieser Verbindungen schwankt bei den über Schwefelsäure gewichtskonstant gemachten Präparaten zwischen Werten, welche etwa den Formeln $P_9H_2 \cdot NH_3$ (berechnet 4.70 % N) und $(P_9H_2)_2 \cdot NH_3$ (berechnet 2.42 % N) entsprechen.

Wenn man die schwarzen Salze im Vakuum erhitzt, so beginnen sie bei ca. 90° Gas zu entwickeln. Es entweicht bis 200° fast ausschließlich Ammoniak, und zwar geht dabei die Hauptmenge des Stickstoffs als NH_3 fort. Der Rückstand ist nach dem Abkühlen orangefarben gefärbt und besteht im wesentlichen wieder aus P_9H_2 . Bei höherer Temperatur zerfällt er dann weiter in Phosphorwasserstoff, Wasserstoff, noch etwas Ammoniak und roten Phosphor, der sich schließlich ebenfalls verflüchtigt. Es hinterbleiben wechselnde Mengen, im Mittel ca. 2 %, eines festen Rückstandes, welcher außer den Verunreinigungen des als Ausgangsmaterial benutzten festen Phosphorwasserstoffes auch Phosphorstickstoff, P_3N_5 , enthält. Von dem Rückstand entsteht um so mehr, je höher der Gesamtstick-

stoffgehalt des schwarzen Salzes war, das man erhitze. Die Bildung von Phosphorstickstoff scheint auf sekundäre Reaktionen zurückzuführen zu sein, denen das Phosphorwasserstoff-Ammoniumsalz bei höherer Temperatur unterliegt.

Eine ganz ähnliche Spaltung erfährt die schwarze Verbindung, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Es resultiert dabei wieder der orangerote Phosphorwasserstoff P_3H_2 , und Ammoniumchlorid geht in Lösung. Indem man das Ammoniak des letzteren quantitativ bestimmt, findet man allen Stickstoff, der in dem dunklen Salze enthalten war, während bei der Analyse durch Erhitzen im Vakuum der Teil des Stickstoffes, welcher als P_3N_3 im Rückstand blieb (im Mittel etwa 20 % des Gesamtgehaltes), in den fortgehenden Gaser natürlich fehlte. Da die schwarze Substanz lange mit Säure erhitzt werden muß, ehe sie ihr Ammoniak vollständig abgibt, zersetzen sich dabei mehrere Prozent des P_3H_2 unter Entstehung von Phosphin und Phosphorsäuren.

Es sei nun auf die experimentellen Einzelheiten der Untersuchung eingegangen.

Die ersten Versuche galten der Analyse der schwarzen Substanzen¹⁾. Die Phosphorbestimmung erfolgte, nachdem die Körper mit Salpetersäure bei 200° oxydiert waren. Die Wasserstoffbestimmung geschah nach der in der ersten unserer heutigen drei Mitteilungen beschriebenen Methode durch Erhitzen der Präparate im Vakuum und Überleiten der entwickelten Gase über glühendes Kupfer. Es gelangte hierbei ein Gemisch von Ammoniak und Wasserstoff zur Messung, in welchem das erstere dann durch verdünnte Schwefelsäure absorbiert wurde. Der hinterbleibende Wasserstoff war frei von Stickstoff; nachdem er mit überschüssigem Sauerstoff zur Explosion gebracht worden war, blieb in allen Fällen reiner, durch Natriumhydrosulfid restlos absorbierbarer Sauerstoff zurück. Wie oben auseinandergesetzt wurde, hinterließen die Substanzen einen festen, glühbeständigen, Phosphorstickstoff enthaltenden Rückstand²⁾, der eine lockere, dunkelgrau gefärbte Masse war, wenn nur auf etwa 500° erwärmt wurde, dagegen zusammenschmolz, sobald man bis auf Rotglut erhitze. Weil er Stickstoff enthielt, entsprach die bei der Analyse gefundene Ammoniakmenge nicht dem Gesamtstickstoffgehalt der Substanz. Dagegen ließ sich dieser, wie oben auseinandergesetzt wurde, feststellen, wenn man die feingepulverte schwarze Verbindung mit ca. 10-prozentiger Salzsäure solange auf dem Wasserbade erhitze, bis ihre Farbe rein orangerot geworden war. In der salzsauren Lö-

¹⁾ Das Material wurde meist aus $P_{12}H_6$ und flüssigem NH_3 hergestellt.

²⁾ Seine Analyse mußte, da er nur in geringer Menge entstand, mit sehr wenig Material ausgeführt werden. Wir fanden darin durch Verbrennung von 0.0305 g mit Kupferoxyd 38 % N, nach Kjeldahl in 0.0098 g 37 % N; 0.0092 g gaben 0.0179 g $Mg_2P_2O_7 = 54$ % P. Für P_3N_3 sind 57 % P und 43 % N berechnet.

sung befand sich dann aller Stickstoff als Ammoniumchlorid; wir destillierten das Ammoniak aus ihr nach Zusatz von Natronlauge ab und bestimmten es titrimetrisch.

Zwei in dieser Weise mit verschiedenen Präparaten durchgeführte Analysen ergaben folgende Werte:

	% P	% N	% H	% Rückstand
I.	94.6	2.05	1.12	2.48
II.	94.6	2.16	1.13	—

Zur Berechnung des Wasserstoffgehaltes wurden die als Wasserstoff und die als Ammoniak aufgefangenen Wasserstoffmengen addiert. Als Ammoniak waren beim Erhitzen im Vakuum bei I 1.54% Stickstoff, bei II 1.69% Stickstoff fortgegangen; es blieb also etwa 0.5% Stickstoff im nichtflüchtigen Rückstand.

Aus dem Analysenresultat läßt sich nun auch ableiten, welcher Phosphorwasserstoff dem schwarzen Salz zugrunde lag. Bei der Reaktion zwischen $P_{12}H_6$ und flüssigem Ammoniak ist kein Wasserstoff frei geworden; es ist ferner nicht anzunehmen, daß dabei Ammoniakwasserstoff in Phosphin übergegangen ist. Somit muß aller Wasserstoff, der in dem aufgenommenen Ammoniak enthalten war, noch in dem schwarzen Salze vorhanden sein. Man findet daher den ursprünglich an Phosphor gebundenen Wasserstoff, indem man vom Gesamtwasserstoffgehalt so viel Wasserstoff abzieht, wie zur Umwandlung des gefundenen Stickstoffes in Ammoniak erforderlich ist. Den bei Analyse I erhaltenen 2.05% Stickstoff entsprechen $\frac{2.05 \cdot 3}{14} = 0.44\%$ Ammoniakwasserstoff; es bleiben also für den festen Phosphorwasserstoff $1.12 - 0.44 = 0.68\%$ Wasserstoff. Kombiniert man dieses Resultat mit dem für den Phosphorgehalt bestimmten Werte, 94.6%, so erhält man für die mutmaßliche Zusammensetzung der Säure $94.6 + \frac{0.68 \cdot 100}{14} = 0.72\%$ Wasserstoff. Die zweite Analyse führt zu dem Werte 0.71% Wasserstoff.

Das Ergebnis ist eine Bestätigung der Annahme, daß der die Ammoniakverbindung bildende Phosphorwasserstoff wirklich P_3H_2 (berechnet 0.72% Wasserstoff) ist.

Bevor wir darauf aufmerksam geworden waren, daß bloß die Stickstoffbestimmungen durch Kochen mit Säure ein richtiges Resultat lieferten, hatten wir eine größere Anzahl Analysen durch Glühen der schwarzen Substanz im Vakuum ausgeführt. Die für H, N (nur aus dem aufgefangenen NH_3) und den Rückstand gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Stbst.-Menge	ccm NH ₃	ccm H	% N (als NH ₃ fortgegangen)	% H	Rückstand
III.	0.1558 g	6.13	12.64	2.47	1.26	1.61%
IV.	0.1727 »	6.73	14.59	2.45	1.28	1.79 »
V.	0.1464 »	5.96	12.27	2.56	1.30	2.32 »
VI.	0.1337 »	3.20	10.46	1.50	1.03	2.24 »
VII.	0.1334 »	4.30	10.50	2.02	1.14	1.57 »
VIII.	0.1353 »	3.69	10.44	1.71	1.06	0.81 »
IX.	0.1072 »	2.62	10.90	1.53	1.24	0.84 »
X.	0.1428 »	4.64	12.75	2.04	1.24	0.91 »

Mau kann auch diese Zahlen für eine angenäherte Berechnung der Zusammensetzung des sauren Phosphorwasserstoffes benutzen. Unter der nach unseren Erfahrungen geltenden Voraussetzung¹⁾, daß die aus dem gemessenen NH₃ berechnete N-Zahl um 20% vermehrt annähernd den Gesamtstickstoffgehalt ergibt, und daß der Phosphorgehalt der schwarzen Substanzen ungefähr 95% beträgt, berechnet sich aus den einzelnen Analysen der H-Gehalt des Phosphorwasserstoffes zu

III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
0.67	0.70	0.68	0.68	0.66	0.66	0.89	0.76%,

im Mittel (unter Ausschaltung der offenbar fehlerhaften Bestimmung IX) zu 0.69%, also fast genau wie oben.

Die beiden für die Analysen I und II benutzten Präparate der schwarzen Substanz verwandelten wir, wie oben bei der Besprechung der Stickstoffbestimmung bereits erwähnt wurde, durch 12-stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in den orangeroten Phosphorwasserstoff P₃H₂, dessen Gewicht wir genau bestimmten, nachdem wir ihn zunächst durch Dekantieren, dann im Neubauer-Tiegel mit warmem Wasser, später mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet hatten. Der Gewichtsverlust bei der Entstehung des Phosphorwasserstoffes aus seinem Ammoniumsalz, der theoretisch zur etwa 2½% sein sollte, betrug bei I 7.2%, bei II 11.8%; mit der eigentlichen Reaktion hatte diese Differenz nichts zu tun, sondern sie war nur darauf zurückzuführen, daß der Körper P₃H₂ durch heiße Salzsäure langsam zersetzt wird. Die chlorwasserstoffsäure Flüssigkeit gibt fortgesetzt Spuren PH₃ ab und nimmt allmählich steigende Mengen Phosphorsäure auf.

Die bei diesen Versuchen erhaltene orangerote Substanz glich äußerlich vollkommen dem früher dargestellten P₃H₂, hatte auch fast

¹⁾ Sie gründet sich noch auf mehrere hier nicht angeführte Analysen. Übrigens beeinflußt auch eine erhebliche Änderung der Korrekturen die Werte so wenig, daß das Endresultat dasselbe bleibt.

dieselbe Dichte (wir fanden 1.90 statt 1.95 bei Zimmertemperatur) und zeigte die gleichen chemischen Eigenschaften. Sie gab z. B. mit flüssigem Ammoniak sofort ohne Gasentwicklung die rote Lösung, aus welcher sich beim Eindampfen wieder das schwarze Salz abschied. Wie die Analyse zeigte, war sie aber unreiner als die früher direkt aus $P_{12}H_6$ gewonnenen Produkte, da sie bei der langen Berührung mit dem wäßrigen Medium Phosphorsäure und Spuren Chlor aufgenommen hatte, die sich durch Auswaschen nicht mehr entfernen ließen. Die letztere Erscheinung ist ja bei diesen amorphen Phosphorderivaten nicht selten; es sei hier nur an die starken, nicht zu beseitigenden Verunreinigungen des sogenannten Schenckschen Phosphors erinnert.

Phosphor- und Wasserstoffbestimmungen wurden genau wie früher vorgenommen. Bei letzteren blieb diesmal ein größerer nicht flüchtiger Rückstand als sonst, der fast ausschließlich aus Phosphorsäure bestand. Bei der Analyse verschiedener Präparate fanden wir folgende Zahlen:

	Substanz	ccm H	% H	Rückstand	% P
I.	0.1615 g	11.96	0.61	1.37 %	94.9
II.	0.1946 »	16.28	0.75	1.59 »	—
III.	0.1704 »	13.96	0.74	1.76 »	95.3
IV.	0.1989 »	16.78	0.76	4.78 »	—
V.	0.1751 »	15.07	0.77	4.51 »	91.7

Im Mittel: 0.73

Die Analysen I, III und V, bei welchen auch Phosphorbestimmungen ausgeführt wurden, ergaben Summen von 97—98%. Die Differenz gegen 100%, die in Wirklichkeit noch etwas größer sein muß, weil der im Rückstand enthaltene Phosphor zweimal in Rechnung gesetzt ist, erklärt sich durch den Sauerstoffgehalt der Produkte. Auch die für den Wasserstoffgehalt gefundenen Werte sind hier wegen des Einflusses, welchen der Phosphorsäurerückstand auf die Analyse ausüben konnte¹⁾, weniger zuverlässig. Trotzdem sprechen die Zahlen aber durchaus dafür, daß in der orangeroten Substanz wirklich der Phosphorwasserstoff P_9H_2 vorliegt.

Das Resultat unserer, in dieser und der vortergehenden Mitteilung niedergelegten Untersuchungen ist in Kürze:

1. Der gelbe, feste Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ geht beim Erwärmen unter Abspaltung von PH_3 in einen bisher unbe-

¹⁾ Groß kann dieser Einfluß nicht sein, denn sonst hätten nicht trotz der wechselnden Rückstandgewichte so übereinstimmende Wasserstoffwerte gefunden werden können.

kannten, orangeroten, festen Phosphorwasserstoff von der Bruttoformel P_9H_2 über.

2. Dieser selbe Körper entsteht aus $P_{12}H_6$, wiederum unter Entwicklung von PH_3 , bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak.

3. P_9H_2 bildet mit flüssigem Ammoniak eine wahrscheinlich kolloidale, rote Lösung, welche beim Eindampfen eine schwarze, aus P_9H_2 und NH_3 bestehende Verbindung von Salzcharakter hinterläßt. $P_{12}H_6$ verhält sich, da es sich zuerst in P_9H_2 verwandelt, ebenso.

4. Die Zusammensetzung der P_9H_2 -Salze schwankt; sie liegt etwa zwischen den Werten, welche die Formeln $P_9H_2 \cdot NH_3$ und $(P_9H_2)_2 \cdot NH_3$ verlangen.

5. Aus den schwarzen NH_3 -Salzen ist der Phosphorwasserstoff P_9H_2 durch Erwärmen oder durch Behandeln mit Säuren unverändert zurückzugewinnen.

Diese Beobachtungen bilden eine weitere Stütze für die früher ausgesprochenen (s. oben) Anschauungen über die Reaktion zwischen farblosem Phosphor und flüssigem Ammoniak. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die bei dieser entstehenden schwarzen Körper ihre Färbung ebenfalls den Ammoniumsätzen des roten Phosphorwasserstoffs P_9H_2 verdanken. Jedenfalls kann es sich dabei nicht um Derivate des gelben Phosphorwasserstoffs $P_{12}H_6$ handeln.

Wenn man die aus Phosphor und flüssigem Ammoniak in der Kälte entstehende rote Lösung auf 100° erwärmt, wird sie farblos, indem sie eine schwarze Substanz abscheidet¹⁾. Wie uns ein Versuch zeigte, entfärbt sich auch die rote Lösung von P_9H_2 in Ammoniak in der Hitze und läßt einen schwarzen Körper ausfallen. Dessen Studium wird die nächste Aufgabe bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen sein. Vermutlich ist sein Verhältnis zu der schwarzen, in Ammoniak löslichen Substanz dasjenige eines irreversiblen zu einem reversiblen Kolloid; die Erwärmung bewirkt die Ausflockung der kolloidalen Lösung.

Wahrscheinlich spielen der orangerote Phosphorwasserstoff P_9H_2 und seine schwarzen Salze auch noch in manchen anderen Kapiteln der Phosphorchemie, z. B. bei den sogenannten Phosphorsuboxyden und bei den Verunreinigungen des Schenckschen Phosphors, eine Rolle. Vielleicht ist er auch an den Reaktionen des gelben Phosphor-

¹⁾ Stock und Johannsen, diese Berichte 41, 1596 [1908].

wasserstoffs mit Hydrazin¹⁾ und Piperidin²⁾ beteiligt, welche denen mit flüssigem Ammoniak in vielen Beziehungen außerordentlich ähnlich sind.

425. Alfred Stock und Hans Heynemann: Die Sonne als Wärmequelle bei chemischen Versuchen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]

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

Früher, da es mit den Methoden zur Erzeugung hoher Temperaturen noch schlecht bestellt war, hat man öfters bei wissenschaftlichen Versuchen seine Zuflucht zu der durch Spiegel oder Linsen konzentrierten Sonnenwärme genommen. Bekannt sind ja die 1695 von Averani und Targioni in Florenz angestellten Experimente über die Verbrennung des Diamanten.

In neuerer Zeit ist die Strahlung der Sonne als Heizmittel für chemische Zwecke wohl nicht mehr benutzt worden. Diese Ausschaltung der launischen Energiequelle kann angesichts der neu erschlossenen zuverlässigeren Wege zur Erreichung hoher Temperaturen als etwas selbstverständliches erscheinen. Und doch sind bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes auch heute noch mit Hilfe der Sonnenwärme experimentelle Fortschritte zu erzielen, indem man nämlich den Brennpunkt der Linse oder des Spiegels in ein absolutes Vakuum verlegt. Das verursacht keinerlei technische Schwierigkeiten. Man bringt beispielsweise die Substanz, welche man zu erhitzen wünscht, auf einer geeigneten Unterlage in die Mitte eines vollständig luftleer gemachten Glasgefäßes und stellt dieses derartig zu der Linse oder dem Spiegel, daß sich der zu erwärmende Stoff gerade im Brennpunkt befindet. Die Sonnenstrahlen durchdringen als breites Büschel die Glaswand, welche sie dank dem kleinen Wärme-

¹⁾ Lobry de Bruyn und Dito [1895, 1896, 1899, 1903].

²⁾ Schenck, diese Berichte **36**, 990 und 4202 [1903], sowie Abeggs Handbuch, 3. Bd., 3. Abteilung, S. 401 und 402. Hr. Schenck änderte seine erste Ansicht, daß sich die Piperidinverbindungen von einem Polyphosphorwasserstoff herleiten, später dahin ab, daß sie Derivate des $P_{12}H_6$ seien. Die von ihm und seinen Mitarbeitern für die H-Bestimmungen benutzten Analysemethoden sind aber, wie wir oben gezeigt haben, nicht absolut einwandfrei. Die bei den Reaktionen beobachtete PH_3 -Entwicklung scheint darauf hinzudeuten, daß auch in diesem Falle eine Spaltung des $P_{12}H_6$ erfolgt. P_9H_2 verhält sich Piperidin gegenüber, wie einige flüchtige Versuche uns lehrten, genau so, wie es Hr. Schenck für $P_{12}H_6$ beschrieben hat.