

sich, wenn der Semicarbazidrest sich mit der Harnstoff-Seite an die doppelte Bindung des Mesityloxyds angelagert hätte, mit salpetriger Säure kein Nitrosamin, sondern ein Azid bilden, denn :C.NH.CO.N.NH_2 , ginge sogleich in :C.NH.CO.N-N über. Einzig die Stellung

der Nitrosogruppe ist insofern nicht ganz sicher, als sie auch an dem der CO-Gruppe benachbarten Stickstoffatom stehen könnte, doch ist dies von vornherein wenig wahrscheinlich. Deswegen ist nun auch die Konstitution des von uns allerdings nur in Lösung als Chlorhydrat erhaltenen Diaceton-semicarbazides, sowie schließlich die der Semicarbazid-semicarbazone überhaupt bewiesen; in letzteren hat sich der Semicarbazidrest mit der Hydrazin-Seite und nicht mit der Harnstoff-Seite an die doppelte Bindung des ungesättigten Ketones angelagert.

Basel, Universitätslaboratorium.

658. Alfred Stock und Franz Gomolka:

Über roten, insbesondere den sog. Hittorfschen Phosphor.

(Eingegangen am 18. November 1909.)

Als Schrötter den roten Phosphor entdeckte, nahm er an, daß darin eine einheitliche, und zwar anorphe, Phosphormodifikation vorlag. Jetzt weiß man, daß der rote Phosphor, wie ihn die Technik liefert, ein ziemlich kompliziertes Produkt ist. Die optische Untersuchung beweist, daß er wenigstens teilweise aus krystallisiertem Material besteht; Unterschiede in der Farbe und Dichte seiner einzelnen Teilchen kennzeichnen ihn als ein Gemisch mehrerer Arten Phosphor. Genauer ist auch heute über seine einzelnen Bestandteile noch nicht bekannt.

1865 machte Hittorf¹⁾ die wichtige Beobachtung, daß die Dichte des roten Phosphors steigt, wenn man ihn längere Zeit auf Temperaturen über 400° erhitzt. Seine Dichte wird schließlich 2.33, während sie vorher etwa 2.14—2.19 (je nach der Temperatur, bei welcher man den roten Phosphor darstellte) war. Gleichzeitig verwandelt sich die Farbe des Produktes in ein helleres Rot. Hittorf zeigte ferner, daß man roten Phosphor, und zwar von derselben hohen Dichte, auch schön krystallisiert erhalten kann. Er erwärmte farblosen Phosphor mit einem Überschuß metallischen Bleis im Einschlußrohr auf dunkle

¹⁾ Pogg. Ann. 126, 217 [1865].

Rotglut. Als er das nach dem Erkalten des Rohres wieder erstarrte Metall in verdünnter Salpetersäure auflöste, hinterblieben in sehr geringer Ausbeute kleine, rötlich-violette Phosphorkristalle. Der Phosphor löste sich also in dem geschmolzenen Blei bei hoher Temperatur auf und kristallisierte beim Abkühlen wieder aus. Noch auf anderem Wege gelang Hittorf die Darstellung winziger Mengen kristallisierten Phosphors, als er nämlich den gewöhnlichen roten Phosphor in einem Rohr sublimierte, das zur Hälfte auf ca. 520° (P_2S_5 -Dampf), zur anderen Hälfte auf ca. 440° (Schwefeldampf) gehalten wurde. Quantitative Analysen des kristallisierten roten Phosphors hat Hittorf augenscheinlich nicht ausgeführt; vermutlich reichte sein Material dazu nicht aus. Er gab nur an, daß die Phosphorkristalle bleihaltig waren. Nach ihrer äußeren Form betrachtete er sie als würfelförmliche Rhomboeder und sah in ihnen die dem ebenfalls rhomboedrisch kristallisierenden metallischen Arsen entsprechende Modifikation des Phosphors. Diese Überzeugung, sowie die Tatsache, daß die Phosphorkristalle gelegentlich metallischen Schimmer und ein gewisses Leitvermögen für Elektrizität zeigten (beides wohl eine Folge des in ihnen noch enthaltenen Bleis), bestimmten Hittorf, diese Form als »kristallisierten metallischen Phosphor«, den gewöhnlichen roten Phosphor als »amorphen metallischen Phosphor« zu bezeichnen. Die Folgezeit hat diese wenig angebrachten Namen verworfen und den kristallisierten roten Phosphor nach seinem Entdecker Hittorf benannt. Es erscheint durchaus zweckmäßig, auch weiterhin den Phosphor von der Dichte 2.3 als »Hittorfschen Phosphor« zu bezeichnen, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob er deutlich kristallisiert ist oder nicht, da nichts für eine wesentliche Verschiedenheit der einzelnen Präparate spricht¹⁾.

Der gut kristallisierte Hittorfsche Phosphor darf ein besonderes Interesse beanspruchen, weil er außer dem farblosen Phosphor die einzige Phosphormodifikation ist, deren Einheitlichkeit als sicher gelten kann. Daß er noch sehr wenig untersucht worden ist, liegt an der schlechten Ausbeute, welche das zu seiner Darstellung bisher ausschließlich benutzte Hittorfsche Verfahren liefert. Die Arbeiten, welche sich mit dem Hittorfschen Phosphor beschäftigten, sind schnell aufgezählt:

¹⁾ Als höchst überflüssig muß es erscheinen, daß Hr. Jolibois in einer eben erschienenen (Compt. rend. **149**, 287 [1909]) Arbeit, in welcher er fast alle älteren, darunter auch die Hittorfschen Arbeiten ignoriert, dafür den Namen »phosphore pyromorphique« vorschlägt.

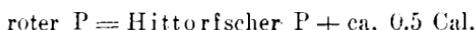
Troost und Hautefeuille¹⁾ bekamen ihn gelegentlich ihrer Versuche über die Veränderung des gewöhnlichen roten Phosphors beim Erhitzen in einzelnen rubinroten Kryställchen ($D = 2.34$), welche sich im Innern amorpher, hoch erhitzter Phosphormassen gebildet hatten.

Pedler²⁾, der auch zuerst die Uneinheitlichkeit des technischen roten Phosphors erkannte, stellte fest, daß die Krystalle des Hittorfschen Phosphors Doppelbrechung zeigten. Er benutzte bei der Darstellung mittels geschmolzenen Bleis den besser zu handhabenden roten statt des farblosen Phosphors. Die späteren Autoren folgten ihm hierin meist.

Chapman³⁾ hielt roten und Hittorfschen Phosphor für identisch.

Hoskins-Abrahall⁴⁾ glaubte, bei Wiederholung der Hittorfschen Versuche quadratische, einfachbrechende Krystallblättchen bekommen zu haben.

Giran⁵⁾ suchte die thermischen Verhältnisse bei der Entstehung des Hittorfschen aus dem roten Phosphor zu ermitteln, indem er beide Sorten zu Phosphorperoxyd verbrannte oder in Phosphorbromid verwandelte und die dabei freiwerdenden Wärmemengen verglich. Er gelangte zu der Gleichung



und zu der Ansicht, daß seine Versuche eine kleine Verschiedenheit in der »Condensation moléculaire« der zwei Präparate bewiesen. Er arbeitete mit anfechtbaren Analysenmethoden (den zweifellos vorhandenen Gehalt des Hittorfschen Phosphors an Blei berücksichtigte er überhaupt nicht) und unkontrollierbaren Korrekturen, welche größer waren als der für die obige Gleichung berechnete thermische Effekt, so daß seinen Messungen nicht der geringste Wert beigelegt werden kann.

Die einzige ausführlichere Untersuchung, nächst Hittorfs grundlegender Arbeit, über den krystallisierten roten Phosphor wurde vor zwei Jahren von Paul Möller veröffentlicht⁶⁾. Hr. Möller studierte den Hittorfschen Phosphor vornehmlich in krystallographischer Beziehung und bestätigte dabei ein Resultat, welches der eine von uns

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] **2**, 145 [1874].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **57**, 599 [1890].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 734 [1899].

⁴⁾ Vergl. Groth, Chemische Krystallographie I, 17 [1906].

⁵⁾ Compt. rend. **136**, 677 [1903]; Ann. chim. phys. [7] **30**, 203 [1903].

⁶⁾ Inauguraldissertation, Jena 1907. Vergl. auch: Linck, Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 393 [1908].

gemeinsam mit O. Johannsen schon vorher gefunden hatte¹⁾, daß nämlich der kristallisierte rote Phosphor optisch zweiachsig ist und wahrscheinlich dem' monokliuen System angehört. Hr. Möller reproduzierte in seiner Arbeit einige sehr charakteristische Mikrophotographien von Krystallen des Hittorfschen Phosphors. Auch er hatte bei der Darstellung nach Hittorf offenbar minimale Ausbeuten, da er zu einer Analyse, die übrigens den hohen Bleigehalt von 9%^o ergab, nur 0.01 g Material verwendete.

Diese kurze Übersicht zeigt, daß in der Tat unsere Kenntnis des Hittorfschen Phosphors bisher ebenso mangelhaft war wie die Methode zu seiner Darstellung.

Die heutige Mitteilung bildet die Fortsetzung der im vorigen Jahre gemachten vorläufigen Angaben²⁾.

Allgemeines über die Darstellung des Hittorfschen Phosphors aus metallischer Lösung.

Unser erstes Bestreben war es, die Darstellungsmethode für den kristallisierten Hittorfschen Phosphor zu vervollkommen. Als bestes Verfahren bewährte sich die Krystallisation des Phosphors aus Blei, wie sie Hittorf benutzt hatte. Durch gewisse Abänderungen konnten wir ihre Ausbeuten wesentlich verbessern. Von anderen Metallen kommen als brauchbare Lösungsmittel für Phosphor nur solche in Betracht, welche niedrige Schmelzpunkte haben und keine Phosphide bilden³⁾. Es sind das außer Blei noch Quecksilber und Wismut⁴⁾. Da ersteres die Isolierung abgeschiedener Krystalle durch seine flüssige Form erschwert, stellten wir nur mit letzterem Versuche an, welche zeigten, daß sich auch aus Wismut Hittorfscher Phosphor schön kristallisiert erhalten läßt. Jedoch ist die Löslichkeit des Phosphors im Wismut kleiner als im Blei.

Der größte Mangel der von Hittorf gegebenen Vorschrift ist die Isolierung der Phosphorkrystalle aus dem Blei durch verdünnte Salpetersäure. Diese greift nämlich auch den Hittorfschen Phosphor stark genug an, um den größten Teil der Krystalle zu zerstören. Dem konnten wir vorbeugen, indem wir das Blei elektrolytisch in

¹⁾ Otto Johannsen, Inauguraldissertation, Berlin 1904; Stock, diese Berichte **41**, 250, 764 [1908].

²⁾ Stock, diese Berichte **41**, 1603 [1908].

³⁾ Möglicherweise eignen sich auch andere Stoffe, z. B. manche Phosphide. Das soll später von uns geprüft werden.

⁴⁾ Vielleicht auch Thallium, über dessen Reaktionsfähigkeit dem Phosphor gegenüber die Literaturangaben schwanken.

Lösung brachten, wobei alle entstandenen Phosphorkrystalle quantitativ zurückblieben.

Bei der Darstellung des Hittorfschen Phosphors scheiden sich nicht nur im Inneren, sondern auch auf der Oberfläche des Bleis Phosphorkrystalle ab. Hittorf hat sogar hauptsächlich diese zu seinen Untersuchungen benutzt. Eine nähere Prüfung zeigt aber, daß diese Krystalle niemals einheitlich sind, sondern andere Phosphor-modifikationen enthalten, welche übrigens auch die ganze Innenwand des Schießrohres oberhalb des Bleis überziehen. Wirklich einheitlich sind nur die aus dem erkalteten Bleiblock herausgelösten Krystalle, und wir trachteten danach, vor allem ihre Menge zu erböhen. Wir erhitzen deshalb das Rohr mit dem Gemisch von Blei und Phosphor viel intensiver, als es Hittorf tat, nämlich während mehrerer Tage auf ca. 800°. Dafür nahmen wir, um den Druck im Rohre nicht unnötig zu vergrößern, weniger Phosphor, etwa 1 1/2 g auf je 100 g Blei. Die Jenaer Rohre befanden sich während des Erhitzens, in getrockneten Seesand fest eingebettet, in eisernen verschraubten Schutzrohren. Es gelingt auf solche Weise, gläserne Einschlußrohre trotz starken Innendruckes acht Tage lang auf 800° zu erhitzen; sie vergrößern ihr Volum ein wenig, soweit es eben der umgebende Sand gestattet, wobei dieser teilweise mit ihrer Oberfläche verschmilzt, bleiben im übrigen aber ganz unbeschädigt. Dieses Verfahren ist für ähnliche Fälle sehr zu empfehlen.

Für die Ausbeuten ist es gleichgültig, ob man von farblosem oder rotem Phosphor ausgeht. Hat man reinen roten Phosphor zur Verfügung, so verdient er wegen der bequemerer Handhabung den Vorzug. Der käufliche rote Phosphor ist aber oft recht unrein, enthält besonders Eisen und Wasser bezw. Phosphorsäuren. Von diesen befreit man ihn durch längeres Auskochen mit Natronlauge und sorgfältiges Nachwaschen mit Wasser. Das oben angegebene Verhältnis des Bleis zum Phosphor genügt, da es bereits einem Überschuß an letzterem entspricht. Mehr Phosphor verbessert die Ausbeuten nicht. Es ist von Wichtigkeit, daß beim Erhitzen der Rohre für genügende Berührung des Phosphors und Bleis gesorgt wird, was wegen der Dichteunterschiede beider Substanzen einige Schwierigkeiten bereitet. Besonders schnelles Abkühlen des erhitzten Rohres läßt sehr kleine Phosphorkrystalle entstehen, ohne daß sich deren Gesamtgewicht oder Reinheit dadurch wesentlich veränderte.

Auf Grund dieser Erfahrungen empfehlen wir folgende

Vorschrift zur Herstellung des phosphorhaltigen Bleiblockes.

Ein Einschlußrohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas (Verbrennungsrohr) von 13—15 mm Weite, etwa 45 cm Länge und 2 mm Wandstärke wird

mit 3 g reinem rotem oder farblosem Phosphor (in letzterem Falle unter Einleiten von Kohlendioxyd) und 200 g reinem Stangenblei (Kahlbaum) beschickt. Nachdem es dicht über dem Blei, etwa 5 cm von der Öffnung entfernt, zu einer starkwandigen Capillare ausgezogen ist, füllt man es mit trockenem Kohlendioxyd, evakuiert es an der Wasserluftpumpe und schmilzt es zu. Nun wird es in ein senkrecht stehendes, verschraubbares eisernes (sog. Ullmann-)Rohr von 25–30 mm lichter Weite, das scharf getrockneten Seesand enthält, hineingesteckt und rings unter Klopfen fest mit Sand umgeben. Man schraubt auf das ganz gefüllte Eisenrohr den Verschlußkopf, ohne ihn besonders zu dichten, und erhitzt es in einem Verbrennungsöfen auf Rotglut (ca. 800°). Durch wiederholtes, abwechselndes Schrägstellen des Ofens und Drehen des Rohres bewirkt man eine gründliche Durchmischung von Blei und Phosphor. Nach 48 Stunden entfernt man das Eisenrohr noch glühend aus dem Ofen und läßt es in lotrechter Stellung erkalten. Dann nimmt man das milchig getrübte, durch angeschmolzenen Sand rauhe Glasrohr heraus, öffnet es durch Abschneiden der Capillare, wobei die eindringende Luft meist den darin befindlichen farblosen Phosphor entflammt, und kühlt sein unteres Ende kräftig, in einer Kältemischung, in flüssigem Ammoniak oder dgl., ab, um die Ablösung der Bleistange von der Glaswandung zu erleichtern. Nun zerschlägt man das Rohr vorsichtig, wobei man Wasser bereit hält, um die Feuerfangenden Stücke abzulösen, und befreit die Bleistange zunächst mechanisch, dann durch 24-stündiges Lagern in Flußsäure von anhaftenden Glassplittern. Nachdem das Blei noch mittels einer Drahtbürste von dem roten Phosphor gesäubert ist, der hier und da auf seiner Oberfläche sitzt, kann es zur Isolierung der in ihm enthaltenen Phosphorkristalle der Elektrolyse unterworfen werden.

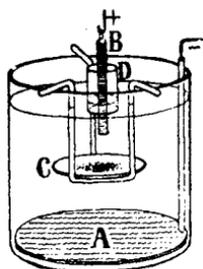
Isolierung des Hittorfschen Phosphors aus dem Blei.

Wie schon erwähnt wurde, zerstört die von Hittorf vorgenommene Behandlung der Bleistange mit verdünnter Salpetersäure auch den größten Teil der Phosphorkristalle. Diese werden zwar von kalter, farbloser Salpetersäure nur langsam angegriffen; bei der Auflösung des Bleis wird aber die Wirkung der Säure durch die lokale Erwärmung und besonders durch die entstehenden Stickoxyde außerordentlich erhöht. Durch anodische Auflösung des Bleis in einer geeigneten Elektrolytflüssigkeit wird jeder Verlust an Phosphorkristallen vermieden.

Als Kathode benutzen wir eine Bleiplatte von großer Oberfläche, als Elektrolytlösung eine stark bleihaltige Essigsäure, um von vornherein eine kompakte Bleiabscheidung auf der Kathode zu erzielen. Die aufzulösende Bleistange wurde an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten, so daß die freiwerdenden Phosphorkristalle in einem darunter befindlichen Uhrglase aufgefangen werden konnten.

Der von uns verwendete Apparat sieht folgendermaßen aus (s. d. Figur).

Auf dem Boden des ca. 24 cm weiten und ca. 27 cm hohen, durch Ab-sprengen einer 10 l-Flasche hergestellten Elektrolysiergefäßes liegt die als Kathode dienende, 2 mm dicke Bleiblechscheibe *A* von 20 cm Durchmesser,



an welche ein starker Kupferdraht angelötet ist. Durch Gummischlauch und Glasrohr wird dieser gegen die Elektrolytflüssigkeit isoliert. Letztere besteht aus einer Lösung von 2 kg Bleiacetat in 8 l etwa 6-prozentiger Essigsäure. Der phosphorhaltige Bleistab *B* wird an seinem abgerundeten Ende, welches ärmer an Phosphorkristallen ist als das beim Abkühlen der Phosphorbleischmelze oben befindliche ebene, durchbohrt und mit einer Platindrahtschlinge an dem mit dem positiven Pol verbundenen Kupferdraht so aufgehängt, daß er zunächst etwa zu einem Drittel in die Lösung eintaucht. In ungefähr halber Höhe der Flüssigkeit befindet sich auf einem Glasgestell das Uhrglas *C* von ca. 12 cm Durchmesser, in welchem sich die Phosphorkristalle ansammeln. Damit sich die kleineren von diesen, welche häufig zuerst an die Oberfläche steigen, nicht in der Lösung zerstreuen, ist die Anode von einem 5 cm weiten, ungefähr 1 cm tief eintauchenden Glasrohr *D*¹⁾ umgeben. Die Bleistange wird in dem Maße, wie sie sich am unteren Ende auflöst, allmählich gesenkt, ohne daß die Platindrahtschlinge mit der Lösung in Berührung kommt. Andernfalls bildet sich am Platin Bleidioxid, welches den Phosphor verunreinigt. Als Stromquelle benutzten wir eine 110-Volt-Leitung, der ein Regulierwiderstand von maximal etwa 10 Ohm vorgeschaltet wurde. Die Stromstärke betrug zu Beginn der Elektrolyse ca. 4 Ampere und stieg, als sich die Flüssigkeit bis gegen 60° erwärmt hatte, auf ca. 6 Ampere. Höhere Stromstärken verursachten Dampfbildung an der Anode und Phosphorverluste.

Das Blei scheidet sich auf der Kathode in Form prächtiger Krystalle ab, welche von Zeit zu Zeit mit einem Glasspatel zusammengedrückt werden. Der herausgelöste Phosphor fällt als bräunlichrotes Krystallpulver in das Uhrglas hinein; nur ein ganz kleiner Teil wird von letzterem nicht aufgefangen. Anfangs hatten wir, um auch diese geringen Verluste zu vermeiden, an Stelle des Uhrglases poröse Zellen aus Ton oder Filtrierpapier (Extraktionshülsen) benutzt, mit welchen wir die Anode umgaben; die Wärmeentwicklung an der Anode wurde dabei aber wegen der Unterbrechung der freien Strömung in der Flüssigkeit so groß, daß entweder die Stromstärke zu sehr verringert werden mußte, oder daß der sich bildende Dampf Bleistücke abriß, die in die Zelle fielen und hier als Zwischenelektroden wirkten.

Die so erhaltenen Phosphorkrystalle sind noch stark mit kleinen Bleiteilchen verunreinigt, welche bei der Elektrolyse von der Bleistange abbröckelten. Man reinigt das Rohprodukt, indem man es mit 20-prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler auskocht. Weil der Phosphor bei 100° durch den Luftsauerstoff merklich oxydiert wird, erfolgt die Operation am besten in einer Kohlendioxid-Atmosphäre.

¹⁾ Die Klammer, welche es hielt, ist in der Zeichnung fortgelassen.

Wir verbanden, nachdem die Luft aus dem Siedekolben verdrängt war, einfach das obere Kühlerende mit dem Kippischen Kohlendioxyd-Entwicklungsapparat, so daß das Auskochen unter geringem Überdruck vor sich ging. Die Behandlung mit Salzsäure dauert 24 Stunden; sie wird nach Erneuerung der Säure so lange wiederholt, bis diese nur noch Spuren Blei aufnimmt, wozu in der Regel drei bis vier Male genügen. Dann wird der Phosphor abzentrifugiert, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Entfernung geringer, in ihm enthaltener Silicatsmengen kann eine Behandlung mit Flußsäure eingefügt werden (s. den nächsten Abschnitt). Die Präparate sind in evakuierten oder mit Kohlendioxyd gefüllten, zugeschmolzenen Gefäßen aufzubewahren (s. u.).

Die Ausbeute beträgt 0.8–1.0 g, so daß also etwa ein Drittel des angewandten Phosphors in den kristallisierten Zustand übergeführt ist.

Analytische Prüfung des Hittorfschen Phosphors.

Die Phosphorkristalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als völlig einheitlich. Sie erschienen dort als gelbe bis braune, mehr oder minder durchsichtige, meist rechtwinklig begrenzte Täfelchen, in welchen oft dunkle, vielleicht auf Bleieinschlüsse zurückzuführende Streifen und Flecke zu bemerken waren. In geringerer Zahl traten auch stets nadelförmige Krystalle auf.

Die qualitative Probe zeigte, daß sie außer Phosphor noch Blei, etwas Eisen und Spuren Kupfer enthielten.

Zur quantitativen Untersuchung schlossen wir sie entweder mit Salpetersäure im Einschlußrohr auf oder zersetzten sie durch Erwärmen im Chlorstrom. Das zweite Verfahren ist wegen seiner Einfachheit, besonders für die Bestimmung der Verunreinigungen, vorzuziehen. Die im Porzellanschiffchen befindliche Substanz wurde nur so hoch erhitzt, daß eben Reaktion mit dem Chlor eintrat. Letzteres war sorgfältig mit Phosphorpentoxyd getrocknet; das im Schiffchen bleibende Gemenge der Chloride enthielt nur ganz minimale Spuren von Phosphorsäure. Das Chloridgemisch wurde in Wasser aufgenommen, nach dem Abfiltrieren geringer kieselensäure- und kohlehaltiger Rückstände mit Schwefelsäure abgeraucht und durch Wägen des Bleisulfates, sowie durch Titration des Eisens mittels $\frac{1}{100}$ -Kaliumpermanganatlösung nach Zimmermann-Reinhardt quantitativ untersucht. Das sublimierte Phosphorchlorid fingen wir in einem Zehnkugelrohr mit Wasser auf, dampften die Lösung mehrmals mit Salpetersäure ein und bestimmten den Phosphor als Magnesiumpyrophosphat nach Schmitz im Neubauer-Tiegel durch Glühen im elektrischen Ofen.

Der Bleigehalt der wiederholt mit Salzsäure behandelten Krystalle war noch verhältnismäßig hoch; er betrug etwa $3\frac{1}{2}$ %.

Analyse 1. 0.1084 g Sbst.: 5.4 mg PbSO_4 und 0.3723 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 3.4 % Pb und 95.6 % P.

Analyse 2; Präparat anderer Darstellung.

0.2001 g Sbst.: 10.1 mg PbSO_4 und 0.6931 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 3.4 % Pb und 96.4 % P.

Den für den Phosphorgehalt gefundenen Zahlen kann keine große Bedeutung beigelegt werden, da die bekanntermaßen nicht sehr genaue Analysenmethode bei Substanzen, welche fast vollständig aus Phosphor bestehen, besonders unzuverlässig wird. Es ist verkehrt, wie es Giran tat (s. o.), aus der Phosphorbestimmung allein auf die Reinheit des Phosphors zu schließen¹⁾.

Weiteres Auskochen mit Salzsäure setzte den Bleigehalt der Krystalle nicht herab. Vor der folgenden Analyse war das zu Analyse 1 verwendete Material noch einmal 24 Stunden lang mit Salzsäure behandelt worden.

Analyse 3. 0.1535 g Sbst.: 8.0 mg PbSO_4 = 3.6 % Pb.

Dieses Präparat wurde nun in einer Achat-Reibschale staubfein zerrieben und noch dreimal in der besprochenen Weise mit Salzsäure gekocht. Jetzt war der Bleigehalt erheblich gesunken, wenn auch nicht ganz verschwunden:

Analyse 4. 0.3401 g Sbst.: 7.3 mg PbSO_4 = 1.5 % Pb.

Wir versuchten weiter, ob sich das Blei vielleicht durch Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure leichter und vollständiger entfernen lasse. Wir übergossen die Krystalle in 250-cem-Kölbchen mit 3–5-prozentiger Salpetersäure und leiteten, meist bei Zimmertemperatur, einen kräftigen, staubfreien Luftstrom durch die Flüssigkeit. Dieser erfüllte einen doppelten Zweck: er rührte den Phosphor auf und entfernte die entstehenden Stickoxyde. Dadurch wurde die Wirkung der Salpetersäure auf den Phosphor selbst sehr geschwächt und der alzu schnellen Zerstörung der Krystalle vorgebeugt.

Analyse 5. 0.47 g Phosphor mit 3.5 % Pb wurden 48 Stunden mit 3-prozentiger Salpetersäure behandelt, wobei 0.10 g zerstört wurden:

0.2000 g Sbst.: 8.9 mg PbSO_4 und 0.6856 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 3.0 % Pb und 95.4 % P.

Analyse 6. 0.95 g Phosphor mit 3.5 % Pb 14 Stunden mit 5-prozentiger Salpetersäure; 0.20 g zerstört.

0.1524 g Sbst.: 6.6 mg PbSO_4 = 3.0 % Pb. — 0.2991 g Sbst.: 1.0338 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 96.2 % P.

Es hat hier also ein erkennbarer, aber kleiner Rückgang des Bleigehaltes stattgefunden. Auch jetzt war der Erfolg besser und entsprach genau dem mit Salzsäure erzielten, wenn der Phosphor vor der Behandlung mit Salpetersäure staubfein gepulvert wurde:

Analyse 7; 0.80 g zerriebener Phosphor 1 Stunde mit 5-prozentiger Salpetersäure bei 40°; 0.55 g zerstört:

0.2026 g Sbst.: 4.3 mg PbSO_4 und 0.7137 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 1.4 % Pb und 98.1 % P.

¹⁾ Girans Analysenmethode wurde dadurch ganz fehlerhaft, daß er die Anwesenheit des Bleis im Material nicht berücksichtigte.

Den Eisengehalt der Krystalle fanden wir in drei Proben, deren Bleigehalt verschieden war, zu 0.4%, 0.5%, 0.5%. Er erleidet durch die Einwirkung der Säuren keine merkliche Veränderung.

War die Behandlung der Phosphorkrystalle mit Flußsäure unterlassen worden, so enthielten sie etwas Kieselsäure, welche wohl aus dem Glase der Einschlußröhren stammte¹⁾ und den beim Aufschließen im Chlorstrom bleibenden Rückstand teilweise wasserunlöslich machte.

Es scheint nach diesen Ergebnissen nicht möglich zu sein, den mit Blei hergestellten krystallisierten Hittorfschen Phosphor vollständig von seinen Verunreinigungen zu befreien; man kommt günstigsten Falles zu einem Produkt mit 1.5% Blei, was besonders für die genaue Feststellung der physikalischen Konstanten (z. B. der Bildungswärme) recht störend ist. Für die meisten chemischen Versuche dürften die nach unserem Verfahren nun ziemlich leicht darzustellenden Krystalle brauchbar sein; die dem Gewicht nach 1.5% ausmachende Verunreinigung durch Blei entspricht übrigens nur 0.2 Atomprozenten.

Darstellung Hittorfschen Phosphors mit Hilfe von Wismut.

Die Herstellung der phosphorhaltigen Wismutstangen erfolgte genau wie bei den Versuchen mit Blei. Wir verarbeiteten in einer Operation 2 g Phosphor und 200 g Wismut (Kahlbaum). Beim Zerschlagen der Rohre, die nach dem Erhitzen den mit Blei beschickten vollkommen glichen, war besondere Vorsicht erforderlich, damit die spröden Wismutstangen nicht zerbrechen.

Wie aus dem Blei ließ sich der Phosphor auch aus dem Wismut mittels verdünnter Salpetersäure isolieren; die Ausbeute war aber hier noch geringer. Die kleinen Krystalle hatten ein etwas anderes Aussehen als die aus Blei gewonnenen; sie waren heller rot, etwa von der Farbe frisch reduzierten Kupferpulvers.

Durch anodische Auflösung des Wismuts war der entstandene Phosphor wieder quantitativ zu erhalten. Der hierbei von uns benutzte Apparat unterschied sich von dem früher verwendeten nur durch kleinere Abmessungen.

Das Elektrolysiergefäß faßte etwa 2 l. Die als Kathode dienende Bleiplatte und das den Phosphor auffangende Uhrglas hatten je 7 cm Durchmesser. Die Elektrolytflüssigkeit wurde durch Auflösen von 100 g Wismutoxychlorid in 600 ccm rauchender Salzsäure, Verdünnen mit Wasser auf 2 l und Filtrieren hergestellt. Wir elektrolysierten mit höchstens 3.5 Ampere: bei größerer Stromstärke erfolgte an der Anode eine zu starke Abscheidung basischer Salze, welche sich überhaupt nicht ganz vermeiden ließ. Wir

¹⁾ Vielleicht auch von den Kolben, in welchen das Auskochen mit Salzsäure vorgenommen war.

unterbrochen darum den Strom in längeren Zwischenräumen für einige Zeit, um den basischen Niederschlägen Zeit zur Auflösung zu geben. Das Wismut krystallisierte auf der Kathode in kompakterer Form aus als das Blei, so daß ein Zusammenpressen wie bei diesem nicht nötig war. Dagegen erforderte die Stellung der Anode stete Beaufsichtigung; der Wismutstab durfte immer nur wenig in die Lösung eintauchen, wenn nicht größere Metallstücke auf das Uhrglas herunterfallen und dort als Zwischenelektroden schwammige Wismutausscheidungen bewirken sollten. Die Befestigung des stromzuführenden Platindrahtes an der Wismutstange geschah hier durch Anschmelzen, weil ein Durchbohren des spröden Metalles nicht angängig war.

Den im Uhrglas gesammelten Phosphorkrystallen waren auch bei sorgfältig durchgeführter Elektrolyse gröbere und feinere Wismutteilchen beigemischt. Erstere ließen sich durch wiederholtes Schlämmen mit Salzsäure beseitigen; letztere mußten durch Behandlung mit Salpetersäure entfernt werden. Zuvor wurden die Krystalle abzentrifugiert, mit Salzsäure und Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an diesem noch etwas freies Wismut enthaltenden Material betrug bei einer Operation 0.20—0.25 g. Beim Blei waren aus derselben Metallmenge (200 g) ungefähr 1 g Krystalle entstanden; die Löslichkeit des Phosphors im Wismut ist also nur etwa $\frac{1}{3}$ von derjenigen im Blei.

Die weitere Reinigung des Phosphors mit Salpetersäure erfolgte in der beim Blei beschriebenen Weise, nämlich mit 5-prozentiger Säure von Zimmertemperatur und unter Durchleiten eines kräftigen Luftstromes. 5—6 Stunden genügte, um alles beigemischte Wismut aufzulösen. Ein gewisser Wismutgehalt blieb aber auch hier in den Phosphorkrystallen. Er war durch längere Einwirkung von Salpetersäure nicht mehr nennenswert zu verringern, wie die folgenden quantitativen Versuche lehrten. Sie mußten wegen der schlechten Ausbeuten, welche die Darstellung der Phosphorkrystalle mittels Wismut liefert, mit sehr kleinen Substanzmengen ausgeführt werden. Die Wismutbestimmungen nahmen wir colorimetrisch vor, indem wir die Lösungen mit alkalischer Natriumstannitlösung versetzten und die dabei auftretenden Dunkelfärbungen mit den in einer Wismutlösung von bekanntem Gehalt (1 ccm = 0.05 mg Wismut) hervorgerufenen verglichen. $\frac{1}{100}$ mg Wismut läßt sich so noch mit Sicherheit feststellen.

1. Versuch. 0.20 g Phosphor wurden 5 Stunden mit 150 ccm Salpetersäure behandelt. Die Salpetersäure hatte 12 mg Wismut, dagegen wenig Phosphor gelöst. 5.4 mg Phosphorkrystalle enthielten 0.15 mg = ca. 2.8% Wismut.

2. Versuch. 0.15 g dieser Krystalle wurden noch einmal 16 Stunden lang mit 150 ccm Salpetersäure behandelt. Zurückgewonnen 0.11 g. In der

Salpetersäure befand sich sehr wenig Wismut, aber reichlich Phosphorsäure. 4.8 mg Krystalle enthielten 0.12 mg = ca. 2.5% Wismut.

Da die Krystalle, wie sich unter dem Mikroskop zeigte, viel kleiner waren als die aus Blei isolierten, so sahen wir davon ab, sie zu zerreiben und weiter mit Säure zu behandeln; dagegen erwies sich wieder eine Reinigung mit Flußsäure als nötig, weil sie kieselsäurehaltig waren.

Zur vollständigen quantitativen Analyse wurden die gereinigten Krystalle bei möglichst niedriger Temperatur im Chlorstrom aufgeschlossen. Den nichtflüchtigen Rückstand nahmen wir in Salzsäure auf, bestimmten in der Lösung nach dem Abfiltrieren des Unlöslichen das Wismut als BiPO_4 nach Städler, fällten im Filtrat vom Wismut das reichlich vorhandene Kupfer mit Schwefelwasserstoff und führten es in Cuprosulfid über. Der Phosphor wurde wie früher als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. Das Filtrat vom Kupfer enthält Eisen in leicht nachweisbarer Menge.

Aus 0.1009 g Phosphor bekamen wir

0.4 mg	= 0.4% Unlösliches,
2.9 » BiPO_4	= 2.0 » Wismut,
3.7 » Cu_2S	= 2.9 » Kupfer,
0.3363 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 92.8 » Phosphor.

Die Krystalle waren also weniger rein als die aus Blei dargestellt. Das überraschte uns einigermaßen, da sie unter dem Mikroskop besser aussahen als diese, im besonderen von den auf Einschlüsse deutenden dunklen Zeichnungen ganz frei waren. Offenbar besitzt der Hittorfsche Phosphor ein gewisses Lösungsvermögen für Blei wie für Wismut, so daß alle Bemühungen, ihn aus diesen Metallen heraus ganz rein zu bekommen, nicht auf Erfolg rechnen dürfen. Der hohe Kupfergehalt des aus Wismut gewonnenen Phosphors rührt natürlich von einer Verunreinigung des Wismuts durch Spuren Kupfer her, welche sich in den Phosphorkrystallen — vielleicht quantitativ — anreichern.

Für die präparative Darstellung des krystallisierten Hittorfschen Phosphors ist jedenfalls das Blei, welches ja besonders rein im Handel ist, dem Wismut vorzuziehen.

Darstellung des Hittorfschen Phosphors durch Sublimation.

Schon Hittorf hatte gefunden, daß sich krystallisierter roter Phosphor unter gewissen Umständen durch Sublimieren des gewöhnlichen roten im Vakuum erhalten läßt. Die Ausbeuten waren hierbei allerdings noch winziger als beim Krystallisieren aus Blei. Die Hauptmenge des Phosphors setzte sich als dicke, strukturlose, intensiv rote Kruste im kälteren Teile des Rohres, in welchem die Sublimation vorgenommen wurde, an. Diese Krusten sind, wie seitdem

von mehreren Seiten durch Dichtebestimmungen festgestellt wurde, keine einheitliche bestimmte Phosphorart, sondern vermutlich feste Lösungen verschiedener roter Phosphorsorten in einander.

Hittorf benutzte zur Erwärmung der beiden Seiten des Sublimationsrohres Phosphorpentasulfid-Dampf (ca. 520°) und Schwefeldampf (ca. 440°). Um nicht von vornherein an so bestimmte Temperaturen gebunden zu sein, bedienten wir uns zu diesem Zwecke zweier dicht aneinander stoßender Aluminiumblöcke, die durch Bunsen-Brenner geheizt wurden. Das mit 3 g rotem Phosphor beschickte, bei 200° mit der Quecksilberluftpumpe evakuierte und abgeschmolzene Rohr war bei den Versuchen seiner ganzen Länge nach von den beiden Metallblöcken umschlossen. Es wurde zunächst die vom Phosphor freie Rohrhälfte, die das Sublimat aufnehmen sollte, auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann erst der Phosphor selbst erwärmt; zur Unterbrechung des etwa 8 Stunden dauernden Versuches kühlten wir den höher erhitzten Rohrteil zuerst ab. So wurde eine unbeabsichtigte Kondensation von Phosphor auf dem Sublimat verhindert. Nachdem das Ergebnis festgestellt war, trieben wir allen Phosphor wieder in das eine Ende des Rohres zurück und konnten einen neuen Versuch bei anderen Temperaturen vornehmen.

Versuch 1. Temperaturen: 550—430° (etwa Hittorfs Versuchsbedingungen entsprechend). Der Phosphor ist fast vollständig sublimiert. Das Sublimat besteht aus einer kompakten roten Kruste, an welcher krystallisierte Teile nicht zu bemerken sind.

Versuch 2. 450—400°. Es ist nur sehr wenig sublimiert¹⁾. Das Sublimat bildet einen schön ziegelroten Überzug, der keine krystallinische Struktur erkennen läßt.

Versuch 3. 500—470°. Ein großer Teil des Phosphors ist in Form eines dicken ziegelroten Überzuges sublimiert. Einzelne dunkler rote Partien haben vielleicht krystallinischen Charakter.

Versuch 4. 470—460°. Es ist nur wenig sublimiert. Das rote, durchscheinende Sublimat besteht, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, aus lauter feinen Nadelchen.

Wie aus diesen Experimenten hervorgeht, ist die Bedingung für die Darstellung krystallisierten roten Phosphors durch Sublimation außer einer bestimmten Temperatur eine möglichst geringe Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen Teilen des Apparates. Wir werden die Versuche, die wir aus äußeren Gründen unterbrechen mußten, so bald wie möglich wieder aufnehmen. Es ist zu hoffen, daß sich nach dieser Methode reine Phosphorkrystalle in praktisch brauchbarer Menge gewinnen lassen werden.

¹⁾ Arctowskis Angabe (Ztschr. f. anorg. Chem. **12**, 225 [1896]), daß roter Phosphor schon bei 100° sublimiere, beruht sicher auf einem Irrtum.

Versuche zur Darstellung Hittorfschen Phosphors aus geschmolzenem Phosphor.

Wie schon früher beobachtet wurde¹⁾, schmelzen die einzelnen Arten des roten Phosphors oberhalb 600°, wenn man sie in Einschlußröhren erhitzt, zu der gleichen gelben Flüssigkeit. Diese ist offenbar verschieden von der Schmelze des farblosen Phosphors, für welchen sich die kritische Temperatur aus der Änderung der molekularen Oberflächenenergie²⁾ zu etwa 420° berechnet. Wir untersuchten das Verhalten des gereinigten roten Handelsphosphors beim Schmelzen noch einmal möglichst genau, ohne zu wesentlich anderen Ergebnissen als früher zu kommen. Der Phosphor beginnt bei 600° feucht zu werden, sintert bei ca. 605° und ist bei 610° ganz geschmolzen. Das Intervall, in welchem das Schmelzen stattfindet, beweist, daß der Phosphor bei diesen Temperaturen nicht ganz einheitlich ist³⁾. Kühlt man die Schmelze recht langsam ab, so fängt sie bei etwa 580° an, feste, rote Teilchen auszuschleiden; der Vorgang macht den Eindruck einer Krystallisation. Bei etwa 570° überziehen sich dann plötzlich die Wände des Glasrohres auf ihrer ganzen Länge (auch oberhalb der Flüssigkeit) mit rotem Phosphor, welcher in der Hitze sehr dunkel, bei Zimmertemperatur leuchtend purpurrot aussieht. Beim Öffnen des abgekühlten Rohres merkt man, daß es auch farblosen Phosphor enthält.

Da die Möglichkeit bestand, daß die aus der Phosphor-Schmelze bei 580° ausfallenden Teile Krystalle waren, so glaubten wir, vielleicht eine annähernd quantitative Bildung von Hittorfschem Phosphor veranlassen zu können, wenn wir die Schmelze lange bei 580° beließen. Wir erhitzten je 30 g farblosen Phosphor (der sich bei den hohen Temperaturen genau wie der rote verhält) in starkwandigen Einschlußröhren aus Jenaer Glas zunächst während einiger Stunden auf etwa 700°, kühlten ihn langsam auf 580° ab, hielten ihn längere Zeit auf dieser Temperatur und ließen ihn dann schnell erkalten. Die Glasrohre befanden sich, in Sand gepackt, in einem drehbar gelagerten schmiedeeisernen »Schießrohr« von 60 cm Länge, 9 cm Dicke und 3 cm Wandstärke, welches durch einige Zehnbrenner erhitzt wurde. Seine Öffnung war durch einen Stempel verschlossen, der von einem starken Bügel gehalten wurde und den Sand fest zusammenpreßte. In einer

1) Stock und Johannsen, diese Berichte **41**, 1604 [1908].

2) Aston und Ramsay, Journ. Chem. Soc. **65**, 173 [1894].

3) Hittorfscher Phosphor schmilzt (loc. cit.) erst bei ca. 620°; ist die Schmelze wieder erstarrt, so verhält er sich bei erneutem Erhitzen genau wie anderer Phosphor.

engen Bohrung steckte das zur Temperaturmessung dienende Thermoelement.

Zur Bildung nachweisbarer Mengen Hittorfschen Phosphors führten diese Versuche nicht. Die Rohre waren rings mit spröden, ganz strukturlosen, dunkelroten Krusten ausgekleidet, und zwar auch, wenn sie in lotrechter Lage erkaltet waren. Wir zerrieben die Krusten, welche viel farblosen Phosphor enthielten und an der Luft anbrannten, unter Wasser und behandelten das Pulver zur Entfernung des farblosen Phosphors längere Zeit mit heißer Natronlauge. Hierbei wurde auch ein großer Teil des roten Phosphors zerstört. Das hinterbleibende Produkt war nach dem Auswaschen und Trocknen ein rötlich violettes Pulver von hellerer Farbe als der technische rote Phosphor. Seine, nicht einheitliche, Dichte schwankte um 2.25 herum. Augenscheinlich handelte es sich dabei um ein Gemisch, bezw. eine feste Lösung von gewöhnlichem roten, Hittorfschem und vielleicht auch sog. Schenck-schem Phosphor, wie es beim Erhitzen des ersteren zunächst immer entsteht.

Über die Dichte des Hittorfschen Phosphors.

Nach der Schwebemethode in Bromoform-Xylol-Gemischen bei Zimmertemperatur ausgeführte Dichtebestimmungen gaben folgende Werte:

Für Hittorfschen Phosphor, aus Blei krystallisiert:

Krystalle mit 3.5% Pb: 2.39 und höher,

» » 1.5 » » 2.36 (einzelne Krystalle auch höher).

Die Dichte des reinen, bleifreien, krystallisierten Hittorfschen Phosphors dürfte also 2.31—2.33 betragen. Die letztere Dichte etwa besaßen die auf der Oberfläche des Bleis gebildeten Krystalle, die ebenfalls noch Blei¹⁾ enthielten, vermutlich aber durch weniger dichte Phosphorarten verunreinigt waren¹⁾. Für die Dichte des aus käuflichem roten Phosphor durch Erhitzen darzustellenden strukturlosen Produktes finden sich in der Literatur Zahlen von 2.29—2.34. Merkwürdigerweise führt Hr. Jolibois in seiner schon zitierten Veröffentlichung den hohen Wert 2.37 an²⁾.

Die Dichte des von uns benutzten, gereinigten roten Handelsphosphors (99.6% P; Spuren Eisen und Natrium) lag zwischen 2.14 und 2.17.

¹⁾ Hr. Möller (loc. cit.) gibt für die Phosphorkrystalle Dichten von 2.30—2.42 an.

²⁾ Vielleicht erklärt sich diese Zahl durch die Art der Dichtebestimmung, welche »après compression« vorgenommen wurde. Auch für den käuflichen roten Phosphor gibt Hr. Jolibois den hohen Wert 2.18.

Der aus Wismut isolierte krystallisierte Phosphor besaß die Dichte 2.34—2.37.

Die Dichte der durch Sublimation entstandenen Kryställchen konnten wir wegen deren Unbeständigkeit (s. u.) leider nicht messen.

Über chemische Unterschiede der verschiedenen Arten roten Phosphors.

Was wir heute zu diesem Gegenstande sagen können, hat den Charakter einer vorläufigen Mitteilung und soll später ergänzt werden.

Der gewöhnliche (gereinigte) rote und der Hittorfsche Phosphor zeigen eine bemerkenswerte Verschiedenheit in ihrer Reaktionsfähigkeit. Wir wurden zuerst darauf aufmerksam, als wir Phosphorsulfide aus geschmolzenem Schwefel und rotem Handelsphosphor bei ca. 200° darzustellen versuchten. Während sich letzterer zum allergrößten Teil sehr schnell mit dem Schwefel verband, entzog sich eine kleine Menge hartnäckig der Reaktion. Dieser Rückstand glich im Aussehen dem Hittorfschen Phosphor, wenngleich deutliche Krystalle nicht zu erkennen waren.

Wir erhitzten nun je 5 g Schwefel mit 0.05 g gewöhnlichem roten und mit 0.05 g Hittorfschem Phosphor eine Stunde lang auf 200°. Beim ersten Versuch bildete sich glatt Phosphorsulfid; die Schmelze blieb beim Abkühlen zähflüssig. Vom Hittorfschen Phosphor hatte nur sehr wenig reagiert; die Schmelze erstarrte in der Kälte vollständig.

Ähnliche Unterschiede traten bei der Einwirkung von Schwefel- und Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff auf die beiden Phosphorarten auf. Immer wurde der Hittorfsche Phosphor viel langsamer angegriffen als die Hauptmenge des technischen Produktes. Der kleine widerstandsfähigere Teil des letzteren hatte eine höhere Dichte als das Ausgangsmaterial.

Es erscheint nach unseren bisherigen Erfahrungen nicht ausgeschlossen, daß sich bei weiterem Probieren eine quantitative Trennung der beiden Phosphorarten auf chemischem Wege finden lassen wird.

Die Beständigkeit roten Phosphors an der Luft.

Nach Hittorf soll der von ihm entdeckte Phosphor luftbeständig sein. Das ist aber keineswegs der Fall. Der Hittorfsche Phosphor erleidet vielmehr an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Oxydation. Diese erfolgt anfangs sehr langsam, dann immer schneller und führt schließlich zum Zerfließen des Produktes. Ihre Geschwindigkeit hängt natürlich stark von der Verteilung des Phosphors ab, wechselt aber auch bei verschiedenen Präparaten, wird also offenbar von kleinen Verunreinigungen des Phosphors beeinflusst. Einige

Proben des letzteren absorbierten, mit etwas Luft über Quecksilber abgeschlossen, den zur Verfügung stehenden Sauerstoff vollständig in wenigen Wochen; andere schienen anfangs durchaus beständig zu sein. Schließlich aber fielen sie alle der Zerstörung anheim. Beispielsweise sei einer von vielen dies bestätigenden Versuchen angeführt: 29 mg Krystalle vermehrten an freier Luft in einem Vierteljahr ihr Gewicht nur um 0.2 mg, wurden dann zusehends feucht und waren nach $\frac{3}{4}$ Jahren ganz zerflossen. Die von uns durch Sublimation bei 460—470° dargestellten Kryställchen oxydierten sich alsbald nach dem Öffnen des Glasrohres, in welchem sie entstanden waren (wodurch die Bestimmung ihrer Dichte vereitelt wurde), und waren nach 14 Tagen vollständig verschwunden.

Bei dieser Gelegenheit sei auf den weitverbreiteten, in allen Lehrbüchern zu findenden Irrtum aufmerksam gemacht, daß sich der gewöhnliche rote Phosphor an der Luft nicht verändern solle. Auch er erfährt vielmehr eine ziemlich rasche Oxydation, worauf übrigens in der Originalliteratur schon wiederholt hingewiesen worden ist¹⁾. Der käufliche rote Phosphor ist ja auch stets feucht und wird es noch mehr, wenn man ihn an freier Luft stehen läßt. Die Geschwindigkeit der Erscheinung beweisen folgende bei Zimmertemperatur vorgenommenen Versuche:

1. 1 g technischer roter, mit Wasser gereinigter Phosphor nahm, auf einem Uhrglase an der Luft liegend, täglich anfangs um ca. $\frac{1}{2}$ mg, nach einem Monat um ca. 1 mg, nach drei Monaten um ca. 3 mg, nach vier Monaten um ca. 9 mg an Gewicht zu. Der Phosphor war jetzt schon ganz naß und etwa $\frac{1}{2}$ -mal schwerer als zu Anfang.

2. Eine andere Probe technischen roten, durch Auskochen mit Natronlauge gereinigten Phosphors war bereits nach 6 Wochen völlig zerflossen. Hier hatte wohl die durch den Reinigungsprozeß bewirkte feinere Verteilung beschleunigend gewirkt.

3. 1 g roter Phosphor von der Dichte 2.25 (die Dichte des gewöhnlichen roten Phosphors ist ca. 2.16), den wir aus geschmolzenem Phosphor dargestellt hatten (s. o.), vermehrte sein Gewicht täglich zunächst um ca. 0.1 mg, nach fünf Monaten um ca. 0.3 mg, nach sieben Monaten um ca. 0.7 mg und war nun im ganzen schon um etwa 5% schwerer geworden.

Auch der rote Phosphor oxydiert sich also an der Atmosphäre und unterscheidet sich hierin vom farblosen Phosphor nur durch die Geschwindigkeit des Vorganges.

Wir werden unsere Versuche über die verschiedenen Phosphorarten, die wir leider für einige Zeit unterbrechen mußten, demnächst fortsetzen. Es soll uns dabei, außer den in dieser Mitteilung behan-

¹⁾ z. B. Personne, Compt. rend. **45**, 113 [1857] und Pedler, Chem. News **61**, 214 [1890].

delten Aufgaben, auch die Reindarstellung des hellroten, im sog. Scheunckschen Phosphor enthaltenen Phosphors beschäftigen, welche sich augenscheinlich durch Einwirkung ultraviolett Lichtes auf farblosen Phosphor ermöglichen läßt.

Breslau, Technische Hochschule.

659. A. Fock: Über Isomerie und Polymorphie.

(Eingegangen am 8. November 1909.)

Das Studium der Zimtsäure-Isomeren¹⁾ hat zu der Frage nach dem Unterschied zwischen Isomerie und Polymorphie geführt, und da ich Gelegenheit hatte, die sämtlichen Isomeren kristallographisch zu untersuchen, möchte ich im Nachstehenden einen Beitrag zur Lösung dieser Frage liefern.

Für gewöhnlich wird die Bezeichnung »polymorph« im Gegensatz zu »isomer« nur auf den festen Zustand angewendet, und im übrigen der Unterschied — gleiche Molekulargröße vorausgesetzt — dahin charakterisiert, daß die Polymorphie einzig durch eine verschiedene Anordnung der chemischen Moleküle bedingt wird, die Isomerie dagegen durch eine verschiedene chemische Konstitution, d. i. durch eine verschiedene Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls. Dementsprechend wird dann von isomeren Körpern neben den verschiedenen physikalischen Eigenschaften auch ein verschiedenes chemisches Verhalten erwartet.

Indessen zwischen physikalischen und chemischen Vorgängen besteht bekanntlich kein scharfer Gegensatz und keine bestimmte Grenze, und auch vom thermodynamischen Standpunkte aus kommt man in dieser Hinsicht nicht weiter. Die verschiedenen polymorphen Modifikationen eines Körpers stellen — ebenso wie die isomeren (allotropen) — im Sinne der Phasenlehre völlig selbständige Phasen dar; und seitdem die fließenden Krystalle bzw. anisotropen Flüssigkeiten aufgefunden wurden, hat schließlich auch der feste bzw. kristallisierte Zustand an unterscheidender Bedeutung verloren.

G. Brunni²⁾ hat zwar die folgenden Unterscheidungszeichen angegeben:

1. Von 2 polymorphen Substanzen besitzt nur eine einen konstanten Schmelzpunkt, von 2 isomeren dagegen jede.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 182, 1027 [1909].

²⁾ Gazz. chim. Ital. **33**, 1, 100—103 [1903].