

0.65 g des Ammoniumsulfates wurden in 7 ccm Wasser gelöst und 1.79 g einer Natriumplatinchlorid-Lösung von 9.76 % Plattingehalt hinzugefügt. Sogleich entstand ein Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, der am folgenden Tag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Gewicht 0.34 g, Korrektur für die Löslichkeit des Salzes: 0.05 g, somit Gesamtansbeute: 0.39 g; ber. 0.40 g. Aus dem Filtrat schieden sich nach Zusatz von Kaliumnitrat die charakteristischen, büschelförmig gruppierten Nadeln des Kaliumsulfates aus.

2. Einwirkung von Silberaminosulfat auf *cis*-Kaliumdichloro-disulfamino-platocit.

Zu einer heißen Lösung von 2.86 g (0.005 Mol.) $(\text{KSO}_3 \cdot \text{NH}_2)_2 \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 25 ccm Wasser wurde eine ebenfalls warme Lösung von 2.04 g (0.01 Mol.) $\text{AgSO}_3 \cdot \text{NH}_2$ in 10 ccm Wasser gegeben. Der sogleich entstehende Niederschlag war anfangs etwas gelblich, wurde aber nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbad fast rein weiß. Die heiß filtrierte Flüssigkeit gab beim Erkalten keine, farblose Nadeln, welche aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurden. Ihre Löslichkeit ist auch in der Siedehitze ziemlich gering, etwa 1:10. Ausbeute 90 % der Theorie. Die Substanz erwies sich als völlig chlorfrei. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft.

0.3360 g Sbst.: 0.0180 g H_2O (Verlust bei 120°), 0.0949 g Pt, 0.0838 g K_2SO_4 . — 0.2063 g Sbst.: 0.0578 g Pt, 0.2740 g BaSO_4 (Verbrennung nach Klason). — 0.2845 g Sbst.: 19.8 ccm N (15°, 750 mm).

$\text{K}_2\text{Pt}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (693.8).

Ber. Pt 28.14, K 11.27, S 18.49, N 8.08, H_2O 5.19.

Gef. » 28.02, 28.24, » 11.19, » 18.25, » 8.00, » 5.36.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

194. Alfred Stock, Hans Schrader und Erich Stamm: Zur Kenntnis des roten Phosphors.

[Aus dem Anorgan.-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 3. Mai 1912.)

Die hier beschriebenen, sich an frühere Untersuchungen¹⁾ anschließenden Beobachtungen sollen weiteres Material zur Entscheidung der Frage liefern, in welchem Verhältnis die verschiedenen Modifikationen des Phosphors zu einander stehen. Trotz vieler Bemü-

¹⁾ Vergl. Stock, B. 41, 250 [1908]; Stock und Johannsen, B. 41, 1593 [1908]; Stock und Gomolka, B. 42, 4510 [1909]; Stock, Ch. Z. 1910, 254.

lungen ist es ja bis heute noch nicht gelungen, die Beziehungen zwischen dem gewöhnlichen (technischen) roten und dem sogenannten Hittorfschen Phosphor einerseits, zwischen diesen beiden Formen und dem farblosen Phosphor andererseits mit Sicherheit festzustellen.

Der gewöhnliche rote Phosphor des Handels ist kein einheitliches Produkt. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften hängen von der Temperatur ab, bei welcher er aus farblosem Phosphor dargestellt wurde. Der hellrote, sogenannte Schencksche Phosphor enthält, wohl wegen seiner amorphen Beschaffenheit, zu viel nicht zu entfernende Verunreinigungen, als daß man sich von seiner Untersuchung wesentliche Fortschritte versprechen könnte.

Untersuchung des durch Belichtung dargestellten roten Phosphors.

Farbloser Phosphor läßt sich bekanntlich außer durch Wärme auch durch Licht in roten überführen. Diese Reaktion ist mehrfach studiert worden (Lallemand 1870, Pedler 1890, Chapman und Lidbury 1899, Michaelis und v. Arend 1901, Colson 1908). Da die genannten Forscher aber entweder nur mit Lösungen des farblosen Phosphors arbeiteten oder doch den letzteren, soweit er vom Lichte nicht verändert war, durch Lösungsmittel entfernten, konnte der hierbei erhaltene rote Phosphor niemals vollständig rein sein¹⁾. Wir haben daher die Untersuchungen unter Bedingungen wiederholt, bei welchen eine Verunreinigung des durch Belichtung entstandenen roten Phosphors ausgeschlossen war.

Bei dieser Gelegenheit stellten wir zunächst fest, welche Strahlen die Umwandlung des farblosen Phosphors in roten bewirken.

Ein auf seiner ganzen Länge innen mit einem dünnen Überzug von farblosem Phosphor²⁾ versehenes evakuiertes Quarzrohr wurde 72 Stunden lang dem durch eine Quarz-Quecksilberbogenlampe und ein Quarzprisma erzeugten Spektrum ausgesetzt. Um später die Rötung des Phosphors schärfer zu erkennen, brachten wir an dem Rohr außen einen schmalen Längsstreifen von Aluminiumbronze an, der nach Beendigung des Versuches entfernt wurde. Unter ihm blieb der Phosphor unverändert, und neben diesem Streifen farblosen Phosphors ließ sich auch die geringste Rötung sehr deutlich feststellen. Im langwelligen Teil des Spektrums war fast keine Färbung erfolgt; sie begann im mittleren Blau, erreichte ihr Maximum im Violett und erstreckte sich mit viel geringerer Intensität noch etwas ins Ultraviolett hinein.

¹⁾ Vergl. Michaelis und v. Arend, A. 314, 260 und 270 ff. [1901].

²⁾ Wir benutzten bei allen Versuchen Phosphor, welcher durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt worden war.

Einen zweiten Versuch nahmen wir mit einem das sichtbare Spektrum umfassenden Satz Farbfiltern⁴⁾ vor, hinter dem ein farblosen Phosphor enthaltendes evakuiertes Glasrohr 5 Tage lang dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt wurde. Rötung des Phosphors war danach nur unter dem Filter eingetreten, welches Strahlen von den Wellenlängen 400—480 $\mu\mu$ hindurchließ. Im direkten Sonnenlicht war eine schwache Wirkung auch unter dem benachbarten Filter (465—550 $\mu\mu$ Wellenlänge) zu bemerken.

Der Einfluß der ultravioletten Strahlen ist sehr gering. Als ein mit farblosem Phosphor beschicktes Quarzrohr, zur Hälfte durch ein darübergeschobenes Glasrohr gegen die ultraviolette Strahlung, geschützt, in wenigen Zentimetern Entfernung den Strahlen der Quecksilberlampe ausgesetzt wurde, war die Rötung in beiden Rohrhälften fast gleich.

Ein weiter unten zu beschreibender Versuch zeigt, daß die von einem auf 900° erhitzten Körper ausgehende Strahlung, d. h. helle Rotglut, ohne Wirkung auf den farblosen Phosphor ist.

Es ist also der dem Ultraviolett benachbarte sichtbare Teil des Spektrums, welcher den Übergang des farblosen in roten Phosphor veranlaßt. Derselbe Teil wird, wie Lallemand zeigte, beim Durchgang von weißem Licht durch geröteten Phosphor absorbiert.

Der Einfluß der Temperatur auf die photochemische Umwandlung des Phosphors ist wie bei den meisten photochemischen Reaktionen verhältnismäßig klein. Auch bei der Temperatur der flüssigen Luft färbt sich der farblose Phosphor noch. Ein langes, mit einem Streifen farblosen Phosphors versehenes evakuiertes Rohr befand sich zum unteren Drittel in einem Weinhold-Gefäß mit flüssiger Luft, und zwar dicht an der Wandung, zum oberen Drittel in einem leeren Weinhold-Gefäß derselben Art; in der Mitte war es frei. So wurde es 3 Stunden der Sonne ausgesetzt. Während die oberen 2 Drittel gleichmäßig rot geworden waren, hatte sich der gekühlte Teil schwach gelb gefärbt.

Der Dampf des Phosphors wird übrigens auch bei 200° weder durch Sonnenlicht noch durch das Licht der Quarz-Quecksilberlampe verändert.

Als Lichtquellen benutzten wir bei den Versuchen zur Darstellung des roten Phosphors Sonnenschein, zerstreutes Tageslicht, die Quarz-Quecksilberlampe und einen kräftigen Induktionsfunken. Zur Erzeugung des letzteren diente ein Funkeninduktor (110 Volt Primärspannung, Wehnelt-Unterbrecher, 30 cm Funkenlänge) mit parallel

⁴⁾ Von Wratten und Wainwright, Ltd., Croydon, England. Der Satz besteht aus 7 Filtern (5 × 5 cm). Die Farben sind so gewählt, daß sich die von den einzelnen Filtern hindurchgelassenen Strahlen in ihren Wellenlängen fast genau an einander anschließen.

geschalteter Leydener Flasche. Der 8—10 mm lange Funken sprang zwischen 1.5 mm starken luftgekühlten Aluminiumdrähten im Innern eines 15 mm weiten Quarzrohres über, welches in den innen mit farblosem Phosphor beschlagenen evakuierten, in einer Kältemischung stehenden Glaskolben von 9 cm Durchmesser hineinragte. Bei diesen Versuchen wirkten also auch die ultravioletten Strahlen auf den Phosphor ein. Die Ausbeuten an rotem Phosphor waren hierbei sehr gering: in 10 Stunden wurden nur einige Milligramm erhalten.

Mit den anderen Lichtquellen ließen sich etwas größere Mengen von rotem Phosphor darstellen. Das Verfahren sei darum ausführlicher beschrieben.

An einen Glasrundkolben von $\frac{3}{4}$ l Inhalt setzten sich ein 3 cm weites und 15 cm langes, am Ende geschlossenes Rohr und diesem gegenüber ein engeres offenes Rohr an. Nachdem unter Einleiten von Kohlendioxyd in ersteres einige Gramm farblosen Phosphors gebracht waren, wurde das enge Rohr zu einer Capillaren ausgezogen und mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden. Der ganze Apparat einschließlich des Phosphors wurde unter fortwährendem Pumpen erwärmt und nach Austreiben aller Gas- und Feuchtigkeitsreste von der Pumpe abgeschmolzen. Indem wir eine seitliche Stelle des Kolbens im Durchmesser von etwa 10 cm mit flüssiger Luft kühlten, veranlaßten wir einen Teil des Phosphors, aus dem seitlichen Ansatzrohr an diese Stelle zu sublimieren. Der so entstehende Beschlag von farblosem Phosphor wurde nun von der Innenseite her belichtet und gleichzeitig durch eine Art Eisblase (mit Kautschukpapier überbundenes, ganz mit Eis gefülltes Dewar-Gefäß) etwas kälter als der übrige Apparat gehalten. Durch diese Kühlung und durch die Belichtung von innen wurde erzielt, daß immer neue Schichten farblosen Phosphors sich auf den schon durch das Licht verwandelten absetzten und durch die Strahlung verändert werden konnten. Wäre die Belichtung von außen vorgenommen worden, so hätte die oberflächliche Rotfärbung eine weitere Einwirkung des Lichtes bald verhindert, und es wäre bei dem Fehlen einer Kühlung der farblose Phosphor von der belichteten Stelle fortsublimiert. Indem wir das Eis entfernten und das weite Ansatzrohr in flüssige Luft steckten, konnten wir den unveränderten farblosen von dem entstandenen roten Phosphor trennen und auf letzterem durch Wiederholen des ganzen Verfahrens eine neue Schicht farblosen Phosphors erzeugen. Ehe der Apparat nach Beendigung des Versuches geöffnet werden sollte, wurde der gesamte farblose Phosphor durch mehrtägige Kühlung des weiteren Ansatzrohres mit flüssiger Luft in dieses hineinsublimiert. Alsdann verbanden wir die Capillare mit einem Wasserstoffapparat, brachen sie ab, trennten den Kolben von dem Ansatzrohr, in welchem sich der farblose Phosphor befand, und kratzten den an der Wandung haftenden roten Phosphor heraus. Bei den Versuchen mit der Quecksilberlampe (Heraeus'sche Quarzlampe, 3.5 Ampere) befand sich diese 20—40 cm vom Kolben entfernt. Belichtet wurde, auch mit Sonnenlicht, bis zu mehreren Tagen. Die Ausbeuten an rotem Phosphor betragen bei dem einzelnen Versuch bis zu 5 Zentigramm.

Die Einwirkung des Lichtes auf den farblosen Phosphor, deren erste Anzeichen beim direkten Sonnenlicht fast sofort, bei den anderen Lichtquellen nach einigen Minuten sichtbar wurden, bestanden in allen Fällen darin, daß sich der Phosphor zunächst gelb und rot färbte, ohne die Durchsichtigkeit zu verlieren. Später wurde er undurchsichtig und mehr oder minder braun und rot. Offenbar entsteht zuerst eine kolloide feste Lösung, die allmählich ausflockt. Entfernt man aus der klar durchsichtigen Schicht den farblosen Phosphor durch Sublimation, so hinterbleibt der rote Phosphor mit gelbroter Farbe in außerordentlich fein verteilter, moosartiger Form. Die weiter umgewandelten Proben sind nach der Isolierung dunkler gefärbt, gleichen manchmal dem gewöhnlichen roten Phosphor oder bestehen aus dünnen Häuten mit metallisch glänzender Oberfläche. Die Präparate von feinsten Verteilung zeichnen sich durch große Oxydierbarkeit aus. Einzelne überzogen sich im Exsiccator über Phosphorperoxyd mit einer schneeartigen, an der Luft schnell verschwindenden Oxydschicht und ließen sich schon durch leichte Schläge mit einem Glasstab oder durch Berührung mit einem 130° warmen Gegenstand entzünden. Die anderen verhielten sich ähnlich dem gewöhnlichen roten Phosphor. Es erübrigte sich, die Präparate zu analysieren; ihrer Darstellung nach konnten sie nur aus reinem Phosphor bestehen.

Die Entflammungstemperatur des gewöhnlichen roten Phosphors an der Luft ist übrigens, wie hier eingeschaltet sei, sehr viel höher, als wie sie immer angegeben wird. Wir bestimmten sie an Präparaten verschiedener Herkunft, von denen wir kleine Proben auf einen großen erwärmten Aluminiumblock brachten, zu 430—440°. Bei 380° beginnt der Phosphor zu leuchten und zu rauchen. Dies ist auch die Temperatur, bei welcher der rote Phosphor, wie sich durch Versuche im Vakuum feststellen läßt, merklich Dämpfe von farblosem Phosphor abzugeben beginnt. Offenbar sind es diese, welche sich an der Luft entzünden, so daß der rote Phosphor als solcher überhaupt nicht Feuer fängt.

Auch mit anderen Substanzen als Sauerstoff reagierten die einzelnen, durch Belichtung dargestellten Phosphorpräparate mit verschiedener Heftigkeit. Z. B. lösten sich die einen in 2-n. Natronlauge schon in der Kälte glatt auf, andere erst bei längerem Erhitzen. Prinzipielle Unterschiede ließen sich dabei nicht feststellen. Augenscheinlich ist es die mehr oder minder feine Verteilung, welche in erster Reihe wirkt.

In alkoholisch-wäßriger Kalilauge lösten sich einzelne Präparate ohne merkliche Färbung, andere gaben vorübergehend dunkelrote Lösungen, aus denen Säuren einen gelben Niederschlag ausfällten.

Die letztere Reaktion ist für das sogenannte »Phosphorsuboxyd« charakteristisch. Chapman und Lidbury¹⁾ hielten dieses für identisch mit fein verteiltem, verunreinigtem Phosphor und stützten ihre Meinung durch die Angabe, daß durch Belichtung entstandener roter Phosphor die »Suboxyd«-Reaktion mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge ebenfalls zeige, was von Michaelis und v. Arend²⁾ bestritten wurde. Unsere Beobachtungen gaben Beiden recht.

Dichtebestimmungen wurden nach der Schwebemethode in Bromoform-Xylol-Gemischen ausgeführt, nachdem die Substanzen unter der Flüssigkeit fein zerrieben waren. Die gefundenen Werte schwankten innerhalb weiter Grenzen: von etwa 1.95 bei den gelb bis ziegelrot gefärbten, bis zu 2.25 bei dunkleren Präparaten. Die nach derselben Methode ermittelten Dichten sind beim gewöhnlichen roten Phosphor 2.14—2.17, beim Hittorfschen Phosphor etwa 2.32. Farbloser Phosphor hat die Dichte 1.83.

Unter dem Mikroskop erwiesen sich die lockersten Präparate als aus lauter kleinen, leicht von einander zu trennenden Teilchen (Durchmesser: $\frac{1}{100}$ mm und darunter) bestehend. Andere enthielten größere Häutchen und Plättchen, die ihrer Struktur nach augenscheinlich durch Aneinanderlagerung kleinerer Elemente gebildet waren. Im Polarisationsmikroskop (100—600-fache Vergrößerung) bewirkten einzelne Pünktchen der mit Wasser oder Methylenjodid befeuchteten Präparate bei gekreuzten Nicols deutliche Aufhellung. Diese Erscheinung kann zwar, aber muß nicht durch das Vorhandensein krystallisierter Bestandteile bedingt sein. Auch Mizellarstruktur amorpher Substanz vermag sie hervorzurufen; es sei an die aufhellende Wirkung von Gespinnstfasern u. dgl. im verdunkelten Gesichtsfeld des Polarisationsmikroskops erinnert. Daß sich der rote Phosphor aus dem farblosen im Licht amorph abscheidet, ist durch die von Siedentopf³⁾ vorgenommene Untersuchung des Vorgangs im Kardioid-Ultramikroskop fast sicher erwiesen. Nach der Belichtung erscheint, wie Siedentopf mitteilt, im Ultramikroskop das ganze Sehfeld von einem feinen Geflecht rotfarbiger Maschen durchzogen, deren Inneres dunkel bleibt. Damit ist der Beweis für die wabenförmige Struktur des durch Belichtung entstandenen roten Phosphors erbracht. Denn jene Maschen werden erhalten bleiben, wenn der sie zunächst ausfüllende farblose Phosphor durch Sublimation entfernt wird. Aber auch wenn sich nachträglich aller farblose Phosphor in roten umwandelt, wird wahrscheinlich, weil der Übergang mit einer bedeutenden Volumenverringering verknüpft ist, das anfangs gebildete

¹⁾ Soc. 75, 976 [1899]. ²⁾ A. 314, 260 [1901]. ³⁾ B. 43, 692 [1910].

wabenartige Gerüst dem Endprodukt eine zellige Struktur verleihen. Letztere würde die aufhellende Wirkung der Präparate im Polarisationsmikroskop auch bei Abwesenheit krystallisierter Bestandteile erklären. Ähnliche Erwägungen sind vielleicht auch bei der Entstehung des roten Phosphors durch Wärme am Platze. Der Anfang der Umwandlung verläuft ja hier — augenscheinlich ebenfalls unter Bildung einer kolloiden Phase — ähnlich wie bei der Belichtung¹⁾. Jedenfalls ist es bedenklich, in derartigen Fällen die Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols ohne weiteres als genügenden Beweis für die Anwesenheit von Krystallen anzusehen.

Aus ähnlichen Gründen sind auch die Dichtebestimmungen nur mit Vorsicht zu verwerten. Großenteils wenigstens dürfte die bei den einzelnen Arten des roten Phosphors gefundene Verschiedenheit der Dichte auf die Struktur der Präparate zurückzuführen sein. Durch Gel-Struktur kann die wirkliche Dichte nur verkleinert werden. Mit Rücksicht hierauf muß die, von uns bis zu 2.25 gefundene Dichte des durch Belichtung gebildeten roten Phosphors als auffallend groß bezeichnet werden. Sie übertrifft die Dichte des gewöhnlichen Handelsphosphors erheblich und gleicht den Dichten von Präparaten, welche durch besonders hohes Erhitzen dargestellt wurden.

Zur Aufklärung der Natur des roten Phosphors kann unsere, die Beobachtungen Pedlers ergänzende Untersuchung des Lichtphosphors vorläufig wohl wenig beitragen. Mehr Erfolg läßt sich von einem anderen Wege erhoffen, den wir neuerdings einschlugen:

Die Bildung roten Phosphors aus überhitztem Dampf des farblosen Phosphors.

Um womöglich charakteristische Unterschiede zwischen den Phosphorarten aufzufinden, unterwarfen wir die einzelnen Präparate des roten Phosphors und zum Vergleich auch den aus Blei krystallisierten Hittorfschen Phosphor der Destillation im hohen Vakuum. Wir konnten wieder bestätigen²⁾, daß sich letzterer merkwürdigerweise bei etwas niedrigeren Temperaturen verflüchtigt als jene, bei welchen die Destillation erst über 400° kräftig erfolgt. Wir beobachteten dabei, daß die Sublimate des roten Phosphors häufig rote Bestandteile enthielten, während sich beim Hittorfschen Phosphor ganz farbloser Phosphor kondensierte. Durch Einschalten von Watte-

¹⁾ Vgl. Retgers, Z. a. Ch. 5, 213 [1894]. Übrigens sind im gewöhnlichen roten Phosphor wohl bestimmt auch krystallinische Bestandteile enthalten. Sehr zweifelhaft muß dies aber beim Schenckschen Phosphor erscheinen, der teilweise ebenfalls zwischen gekreuzten Nicols aufhellt.

²⁾ Vgl. Stock und Johannsen, B. 41, 1605 [1908].

filtrern überzeugten wir uns, daß bei der Destillation nichts Festes mitgerissen wurde. Anfangs glaubten wir, daß der rote Phosphor teilweise als solcher verdampfe, d. h. sich dabei nicht vollständig in farblosen Phosphor verwandle. Eine genaue Prüfung zeigte aber, daß dem nicht so war, sondern daß das Auftreten von rotem Phosphor im Destillat nur mit der höheren Erhitzung des roten Phosphors bei der Destillation zusammenhing. Als wir den Dampf von farblosem Phosphor in einem luftleeren Apparat durch ein glühendes Rohr leiteten, kondensierte sich in der kalten Vorlage neben farblosem auch viel roter Phosphor. Wir hatten, wie wir später feststellten, damit eine Tatsache wieder aufgefunden, welche von Hittorf schon vor fast 50 Jahren beobachtet und — allerdings ohne weitere Schlußfolgerungen — mitgeteilt wurde¹⁾, dann aber in Vergessenheit geriet, obwohl sie offenbar für die Frage nach dem Wesen des roten Phosphors von größter Bedeutung ist.

Es mußte ermittelt werden, ob bei unserem zuletzt beschriebenen Versuch nicht vielleicht das Licht sich an der Veränderung des Phosphors beteiligte. Ein luftleeres, mit farblosem Phosphor gefülltes Glasgefäß wurde in einem wasserdurchströmten Quarzrohr in das Innere eines auf 900° erwärmten Heraeus-Ofens gebracht, so daß die Strahlung von allen Seiten auf den — selbst kalt gehaltenen — Phosphor wirken konnte. Nach 1½ Stunden war der Phosphor noch ganz farblos. Die von einem 900° warmen Körper ausgehenden Lichtstrahlen sind also ohne jede Einwirkung auf farblosen Phosphor. Die Strahlung des Ofens, helle Rotglut, zeigte im Spektroskop das Rot, Gelb, Grün und einen kleinen Teil des Blaus, etwa bis zu Wellenlängen von 450 $\mu\mu$.

Das bei so hohen Temperaturen nun einmal nicht zu vermeidende Licht konnte daher unsere weiteren Versuche nicht stören. Von diesen sei zunächst einer beschrieben, der in vieler Hinsicht Aufklärung brachte. Es diente dazu ein beiderseits zugeschmolzenes luftleeres Quarzröhrchen von 7½ cm Länge, 12 mm lichter Weite und 8 ccm Inhalt, welches etwas 2½ mg farblosen Phosphor enthielt. Des letzteren Menge war so klein gewählt, daß er sich

¹⁾ Pogg. A. 126, 222 [1865]. Hittorf durchfunkte, wie vor ihm schon Geißler, Phosphordampf und bekam dabei roten Phosphor. Als er mit Phosphordampf beladenen Wasserstoff durch ein zur Hälfte weißglühendes Porzellanrohr leitete, bildete sich in der kälteren, auf 360° gehaltenen Rohrhälfte ein dünner, roter Überzug. Ein solcher trat auch auf, als in einem 255° warmen, mit Phosphordampf gefüllten Kolben ein Kohlestab elektrisch zum Glühen gebracht wurde. Bei der schnellen Abkühlung eines etwas Phosphor enthaltenden, möglichst hoch erhitzten, luftleeren Glasrohres entstand jedoch »nur eine Spur roten Phosphors, die sich in einer gelblichen Färbung der kondensierten Tropfen äußerte«.

beim Erhitzen des Röhrchens auf 200° ganz in Dampf verwandelte und bei Temperaturen von 1100 — 1200° noch keinen gefährlichen Druck entwickeln konnte. Wir erwärmten das Röhrchen auf verschiedene Temperaturen oberhalb 400° und kühlten seinen Inhalt jedesmal möglichst rasch ab, indem wir das eine Röhrende schnell in kaltes Wasser tauchten, so daß sich der bis dahin dampfförmige Phosphor flüssig niederschlug. Nach vorherigem Erhitzen auf 400° verdichtete sich der Phosphor in Gestalt ganz farbloser Tröpfchen; bei der Abkühlung von höheren Temperaturen zeigten die kondensierten Tropfen folgende Bilder: 450° : eben wahrnehmbare Gelbfärbung, 550° : sehr deutliche Gelbfärbung, 600° : einige bräunlichrote Flocken, 700° : starker braunroter Niederschlag, der sich bei 900° so vermehrte, daß die Flüssigkeit undurchsichtig wurde, und sich bei 1000° , 1100° und 1175° noch weiter verstärkte. Der Phosphordampf war in allen Fällen farblos. Der beim Abkühlen verdichtete farblose Phosphor enthält also um so mehr roten Phosphor, je höher der Phosphordampf vorher erhitzt wurde.

Die Dauer des Erhitzens ist von geringem Einfluß. Als wir das Röhrchen fünf Minuten bei 700° hielten und es dann abkühlten, entstand augenscheinlich nicht weniger roter Phosphor, als wenn das Rohr eine Stunde lang auf 700° erwärmt und darauf schnell abgekühlt wurde.

Sehr wichtig aber ist die möglichst schnelle Abkühlung des heißen Dampfes¹⁾. Beim sofortigen Kühlen des 700° heißen Rohres bildete sich ein starker roter Niederschlag; wurde mit dem Abschrecken nach dem Herausnehmen des Rohres aus dem Ofen zwei Sekunden gewartet, so entstand sehr wenig roter Phosphor; wartete man fünf Sekunden, so erschienen nur noch einige rotgelbe Flocken; und ließ man das Rohr freiwillig an der Luft erkalten, so kondensierte sich aller Phosphor fast farblos.

Ein letzter Versuch mit dem Quarzröhrchen gab einigen Aufschluß über den in roter Form zu erhaltenden Anteil des gesamten

¹⁾ Die Abkühlung eines Rohrendes wirkt kräftiger, als wenn das ganze Rohr in Wasser getaucht wird. Im ersten Falle wird der heiße Dampf plötzlich im unteren schon erkalteten Teil kondensiert. Wasser ist hier ein brauchbareres Kühlmittel als flüssige Luft (Leidenfrost'sches Phänomen!) und auch als die höhersiedende Schwefelsäure (große Viscosität!). Wir versuchten auch, um womöglich nur roten Phosphor zu kondensieren, das heiße Rohr in 200° warmer Schwefelsäure abzukühlen. Hierbei schlug sich der Phosphor farblos nieder. Offenbar erfolgte die Abkühlung in diesem Falle zu langsam.

Phosphors. Das Röhrchen wurde auf 1175° erhitzt und sofort abgekühlt, so daß sich in einem Ende das Gemisch von farblosem und rotem Phosphor absetzte. Indem wir nun das andere Ende einige Stunden mit flüssiger Luft kühlten, bewirkten wir eine vollständige Trennung des leicht sublimierenden farblosen von dem nicht flüchtigen roten Phosphor. Nach dem Zerschneiden des Rohres in der Mitte wurden farbloser und roter Phosphor mit Salpetersäure oxydiert und mit Ammoniummolybdat quantitativ bestimmt. Wir fanden 0.34 mg roten und 2.23 mg farblosen Phosphor: etwa 13% des Phosphors hatten die rote Form angenommen¹⁾.

Erhitzt man also Phosphordampf, dessen Dichte bekanntlich bei $300-400^{\circ}$ der Molekularformel P_4 entspricht, über 400° und kondensiert ihn durch plötzliche Abkühlung, so schlägt sich ein Teil als roter Phosphor nieder, und zwar um so mehr, je höher der Dampf überhitzt wurde. Wird die Abkühlung langsam vorgenommen, so entsteht nur farbloser Phosphor. Hieraus folgt zunächst mit Sicherheit, daß farbloser und roter Phosphor chemisch von einander verschieden sind, und daß ihre Verschiedenheit nicht auf Polymorphie beruhen kann. Obwohl man dies nach den Eigenschaften der beiden Phosphorarten vermuten mußte, war ein einwandfreier Beweis dafür bisher noch nicht erbracht worden. Jetzt liegt er vor, denn beim Phosphordampf kann von Polymorphie keine Rede sein.

Nach Bestimmungen V. Meyers und seiner Mitarbeiter²⁾ nimmt die Dampfdichte des Phosphors bei hohen Temperaturen ab, so daß sie gegen 1700° Molekulargrößen entspricht, welche etwa in der Mitte zwischen P_4 und P_2 liegen³⁾. Offenbar bewirkt die rasche Abkühlung, hier wie in anderen ähnlichen Fällen, daß ein bei hoher Temperatur bestehendes Gleichgewicht verhindert wird, sich so zu verschieben, wie es dies bei langsamer Temperaturerniedrigung tut, daß also die Veränderungen, welche der Phosphordampf in der Hitze erfährt, wenigstens teilweise auch bei niedrigerer Temperatur erhalten bleiben. Unter diesen Umständen kondensiert sich der Dampf zum Teil als roter Phosphor. Der Vorgang besteht höchst wahrscheinlich darin,

1) Bei schnellerer Abkühlung des überhitzten Phosphordampfes wächst die Menge des roten Phosphors noch sehr stark. Z. B. bekamen wir neuerdings beim ganz plötzlichen Abkühlen von 1000° warmen Phosphordampf etwa $\frac{1}{2}$ des Phosphors als rote Modifikation.

2) J. Mensching und V. Meyer, A. 240, 317 [1887], sowie H. Biltz und V. Meyer, Ph. Ch. 4, 248 [1889].

3) Nernst bekam, als er die Dampfdichte des Phosphors bei 2000° in stickstoffgefüllten Iridiumgefäßen bestimmen wollte, Volumkontraktionen, welche er auf Nitridbildung zurückführt.

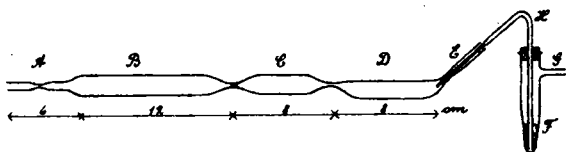
daß sich die gewöhnlichen Phosphormoleküle P_4 in der Hitze in kleinere Moleküle P_x ($x < 4$, vielleicht = 2) spalten, und daß sich diese unter einander oder mit P_4 -Molekülen zu Molekülen des roten Phosphors vereinigen. Über die Größe der letzteren läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen. Doch sprechen alle Eigenschaften des roten Phosphors dafür, daß seine Moleküle aus mehr Atomen bestehen als die Moleküle des farblosen Phosphors.

Bei welcher Temperatur bilden sich die Moleküle des roten Phosphors? Entstehen sie schon in der Wärme und sind sie es, deren Zerfall durch die schnelle Abkühlung auf niedrigere Temperaturen aufgehalten wird? Oder treten die aus P_4 entstandenen kleineren Moleküle P_x erst bei niedriger Temperatur mit einander oder mit P_4 -Molekülen zum roten Phosphor zusammen? Augenscheinlich ist letzteres der Fall. Denn die Wirkung der Hitze besteht, wie die Verringerung der Dampfdichte zeigt, in der Zerkleinerung der P_4 -Moleküle. Offenbar bleiben die kleineren Moleküle P_x , welche sich beim langsamen Abkühlen wieder zu P_4 vereinigen, bei rascher Abkühlung wenigstens teilweise erhalten und ermöglichen bei niedrigen Temperaturen¹⁾ die Bildung des roten Phosphors.

Die Entstehung des roten Phosphors aus farblosem Phosphor ähnelt in ihren Grundlagen manchen andern schon seit längerer Zeit bekannten Erscheinungen, z. B. der thermischen Bildung des Ozons. Hier wie dort entsteht durch starkes Erhitzen und schnelles Abkühlen des Gases bzw. Dampfes ein höher molekulares Produkt, welches bei mittleren Temperaturen leicht wieder zerfällt. Beim Phosphor erfolgt die Verschiebung des Gleichgewichtes im erhitzten Dampf aber viel langsamer — erst im Laufe von Sekunden — als beim Sauerstoff, wo sie sich in winzigen Bruchteilen einer Sekunde vollzieht. Der oben geschilderte Versuch eignet sich daher sehr gut zur Vorführung dieser Verhältnisse in der Vorlesung. Darum sei die Herrichtung des dafür erforderlichen Quarzröhrchens ausführlich beschrieben.

¹⁾ Unterhalb etwa 300° . Bekanntlich zersetzt sich der gewöhnliche rote Phosphor von ungefähr 300° ab wieder unter Abgabe von Phosphordampf (P_4). Nach unseren Beobachtungen ist es, wie der eine von uns schon früher aussprach, wahrscheinlich, daß mindestens zwei Arten roter Phosphor (die eine ist der Hittorfsche Phosphor) existieren. Vielleicht entsteht bei der Kondensation des überhitzten Phosphordampfes zunächst ein roter Phosphor, welcher mit dem gewöhnlichen technischen Produkt nicht identisch ist und letzterem erst beim Erwärmen ähnlich wird. Ob diese Auffassung, für welche die kleine Dichte des aus dem Dampf abgeschiedenen roten Phosphors spricht, richtig ist, dürfte die Fortsetzung dieser Untersuchung ergeben.

An das einige Millimeter weite, an einer Stelle verengte, mit einer Quecksilberluftpumpe und (z. B. durch einen Dreiweghahn der Pumpe) mit einem Kohlendioxyd-Apparat in Verbindung stehende Rohr *A* setzen sich die drei 12 mm weiten, durch Einschnürungen von einander getrennten Rohrteile *B*, *C*, *D* an. Das zwischen *B* und *C* liegende Stück ist capillar, etwa bis auf $\frac{1}{3}$ mm lichte Weite, ausgezogen. *D*, dessen Achse tiefer liegt als die Achse von *A—B—C*, trägt das im halben rechten Winkel nach oben gebogene, im unteren Teil auf etwa 2 mm lichte Weite verjüngte Einfüllrohr *E*. *D* wird durch einige Windungen einer Kühlschlange aus Bleirohr kalt gehalten.



Soweit besteht der Apparat aus durchsichtigem Quarzglas¹⁾. Der zur Füllung des Rohres dienende gereinigte, mit Äther gewaschene farblose Phosphor (etwa $\frac{1}{2}$ g) befindet sich in Stücken in dem unten spitz zulaufenden Gläschen *F*, durch welches von dem Ansatzrohr *G* aus langsam Kohlendioxyd strömt. Auch durch *A—E* wird von *A* her langsam (1–2 Blasen in der Sekunde) luftfreies Kohlendioxyd geleitet. Man unterbricht die Gaszuführung bei *G*, bringt den Phosphor in *G* durch schwaches Erwärmen zum Schmelzen und drückt ihn durch das in eine Capillare endende, gebogene, etwas angewärmte Rohr *H* nach *D* hinüber, indem man den Raum über dem Phosphor erwärmt oder von *G* aus vorsichtig einige Blasen Kohlendioxyd in *F* eintreten läßt. Sobald sich genügend Phosphor in *D* befindet, nimmt man *H* aus *E* heraus und zieht *E* durch Abschmelzen der Verengung zwischen *D* und *E* mit dem Sauerstoffgebläse ab. Unmittelbar vorher wurde auch der von *A* her eingeleitete Kohlendioxydstrom abgestellt. Nun wird *A—D* von *A* aus mit der Quecksilberluftpumpe vollständig evakuiert. Zum Schutze der Pumpe vor den Phosphordämpfen ist es ratsam, zwischen der Pumpe und *A* ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr einzuschalten. Nachdem alle Gase entfernt sind, kühlt man *C* durch eine wasserdurchflossene Bleirohr-Schlange und erwärmt unter fortwährendem Pumpen *D* auf 80° bis 90°. Der Phosphor destilliert in einigen Stunden nach *C* hinein. Jetzt werden *D* von *C*, *B* von *A* an den verjüngten Stellen abgeschmolzen. Nun hat man also das in der Mitte capillar verengte Röhrchen *B—C* mit dem Phosphor in *C*, und es gilt, eine solche Menge Phosphor in *B* hineinzubringen, daß sie bei etwa 200° ganz verdampft. Zu dem Zwecke bringt man *B—C* in einen zuvor auf 200° angeheizten Metallblock, ein Flüssigkeitsbad oder dergl. Dabei darf *B* nicht tiefer als *C* liegen. Es ist zweckmäßig, *B* um einige Grade wärmer als *C*

¹⁾ Da Quarzglas in der Hitze außerordentlich empfindlich gegen Alkali ist, muß es vor dem Verblasen sorgfältigst gesäubert sein, darf nur mit ganz reinen Fingern angefaßt und nicht mit Asbestpapier u. dergl. in Berührung gebracht werden, wenn es klar bleiben soll.

zu halten. Der Phosphordampf erfüllt unter diesen Umständen *C* und durch die enge Capillare hindurch auch *B*, ohne daß sich in *B* Phosphor niederschlagen wird. Nach einstündigem Erwärmen kühlt man *B—C* in horizontaler Lage schnell in kaltem Wasser ab, wobei sich der in *B* und *C* befindliche Phosphordampf kondensiert, ohne bei der Plötzlichkeit der Abkühlung und bei der Enge der Capillaren aus dem einen in den anderen Raum zu gelangen. Nach dem Abschmelzen von *C* ist das Röhrchen *B* für die Versuche fertig. Man bringt daran eine Handhabe aus starkem Platindraht¹⁾ an, erhitzt es wenige Minuten auf die gewünschte Temperatur und taucht das an der einen Seite sitzende enge Rohr schnell in kaltes Wasser. Es kondensiert sich hier farbloser oder mehr oder weniger roter Phosphor, je nach den zuvor angewandten Temperaturen. Die letzteren dürfen bis auf etwa 1100° hinaufgehen. Bei höheren Temperaturen steigt der Druck des Phosphordampfes im Röhrchen zu sehr, und das Quarzrohr wird durchlässig für Luft. Das hier beschriebene Verfahren, Überdrücken von flüssigen Phosphor, haben wir auch sonst fast immer angewendet, wo Rohre mit reinem farblosen Phosphor beschickt werden sollten.

Für die nähere Untersuchung des aus überhitztem Phosphordampf entstehenden roten Phosphors war es nötig, größere Mengen davon darzustellen. Das ist natürlich mit einem nur Phosphordampf enthaltenden Apparat nicht möglich. Es läßt sich erreichen, wenn man den mittleren Teil eines langen, luftleeren, mit einigen Grammen farblosem Phosphor beschickten Rohres hoch erhitzt und den Phosphordampf durch Erwärmen des einen Rohrendes durch den heißen Teil hindurchtreibt. Indem man die Temperaturverhältnisse ändert und den mitkondensierten farblosen Phosphor wieder zurückdestilliert, kann das Verfahren mehrfach wiederholt und so die Ausbeute an rotem Phosphor verbessert werden.

Doch auch einfacher kommt man zum Ziele. Erhitzt man nämlich ein Ende eines luftleeren, horizontal liegenden Rohres, in welchem sich farbloser Phosphor befindet, auf Rotglut, während der Rest des Rohres auf gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur gehalten wird, so scheidet sich im kälteren Teil roter Phosphor ab. Der vom farblosen Phosphor abgegebene Dampf wird im heißen Rohrteil überhitzt und strömt teilweise wieder in den kalten Teil zurück, so daß die Bedingungen für die Bildung des roten Phosphors gegeben sind. Wird der Versuch lange genug fortgesetzt, so verwandelt sich schließlich aller Phosphor in roten.

Ein evakuiertes Quarzrohr von 30 cm Länge enthielt 1 g farblosen Phosphor und wurde zu einem Drittel drei Wochen lang auf 900° erhitzt. Die anderen, nicht besonders erwärmten, vor Licht geschützten zwei Drittel hatten dabei eine Temperatur von 40—50°.

¹⁾ Oxydierbare Metalle würden in der Hitze den Quarz angreifen.

Danach war fast aller Phosphor in roten umgewandelt, der sich im kälteren Teil und zwar größtenteils in der Nachbarschaft des erhitzten Endes in Form eines gleichmäßigen Überzuges abgesetzt hatte. Der Überzug war in der Nähe der heißen Stelle dick, undurchsichtig und schwarz, wurde gegen das kalte Ende des Rohrs hin immer dünner und erst rubinrot, dann gelb durchsichtig. Nachdem das ganze Rohr Zimmertemperatur angenommen hatte, kühlten wir das zuvor erhitzte, klar und farblos gebliebene Ende einige Tage in flüssiger Luft: es kondensierte sich ein winziger Hauch (im Gewicht von höchstens $\frac{1}{10}$ mg) von farblosem Phosphor. Freier farbloser Phosphor war also in dem Rohr nicht mehr vorhanden. Dagegen enthielt das rote Produkt in adsorbierter Form, vielleicht auch in Gestalt einer festen Lösung etwa $2\frac{1}{2}$ % farblosen Phosphor, dessen Gegenwart ohne weiteres nicht zu bemerken war, der aber im Vakuum bei 150° leicht abgegeben wurde.

Die Umwandlung des farblosen in roten Phosphor vollzieht sich natürlich schneller, wenn auch der kältere Teil des Rohres etwas erwärmt wird, so daß sich mehr Phosphordampf bildet. Das zeigt der folgende Versuch, der zugleich beweist, daß die Kondensation des roten Phosphors unabhängig von der Gegenwart des flüssigen farblosen Phosphors erfolgt. Ein 60 cm langes, mit 1 g Phosphor beschicktes und evakuiertes Quarzrohr wurde an einem Ende auf 900° , in der Mitte auf 150° , am anderen Ende, in dem sich anfangs der farblose Phosphor befand, auf 100° gehalten. Nach 40 Stunden waren in der oben geschilderten Weise mit flüssiger Luft nur noch etwa 2 mg freier farbloser Phosphor nachzuweisen. Der übrige Phosphor hatte sich in der roten Form, und zwar hauptsächlich in dem auf 150° erwärmten Rohrteil, niedergeschlagen. Eine Kondensation von farblosem Phosphor in diesem Stücke des Rohrs war selbstverständlich ausgeschlossen, da der flüssige, farblose Phosphor in dem 50° kälteren Rohrende bleiben mußte. Dieser Versuch erscheint zunächst etwas paradox, weil dabei Phosphor von einer kälteren Stelle (100°) zu einer wärmeren (150°) destilliert. Die Sache erklärt sich natürlich dadurch, daß der kondensierte Phosphor mit dem verdampfenden nicht identisch ist, sondern — auch bei der um 50° höheren Temperatur — eine kleinere Tension hat als dieser. Der nach diesem Verfahren gewonnene rote Phosphor enthielt nur Spuren der farblosen Modifikation.

Über die Eigenschaften des nach dem neuen Verfahren hergestellten roten Phosphors sei heute Folgendes mitgeteilt:

Der Phosphor ist in dünnen Stücken gelblichrot bis blutrot durchsichtig, in kompakten Stücken schwarz mit einem leichten violetten

Schimmer. Zerreibt man ihn fein, so gleicht er in der Farbe dem gewöhnlichen roten Handelsphosphor. Von diesem unterscheidet er sich aber in bemerkenswerter Weise durch seine kleine Dichte, die bei den von uns nach der Schwebemethode untersuchten Proben höchstens 2.115 betrug (Dichte des Handelsphosphors: 2.14—2.17). Dies muß um so auffallender erscheinen, als die Stücke, wie man unter dem Mikroskop sieht, durchaus kompakt, etwa wie Glas, sind, so daß die Dichte verkleinernde Hohlräume darin kaum vorhanden sein können, was übrigens schon der Darstellungsmethode (langsame Kondensation im Vakuum) zufolge wenig wahrscheinlich wäre.

Zwischen gekreuzten Nicols im Polarisationsmikroskop hellen die fein zerriebenen Präparate auf, und zwar die einzelnen Stücke in ihrer ganzen Ausdehnung fast gleichmäßig, so daß man sie wohl als kristallinisch betrachten muß. Auch in dieser Hinsicht weichen sie vom gewöhnlichen roten Phosphor ab, da dieser sich bei der Untersuchung im Polarisationsmikroskop immer als inhomogen erweist. Gegen die Einflüsse der Atmosphäre sind die von uns dargestellten Präparate sehr beständig. Durch siedende Natronlauge werden sie nur langsam angegriffen; mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bilden sie keine rote Lösung.

Da man hoffen darf, daß die hier beschriebenen Beobachtungen bei weiterer Verfolgung noch manche wertvolle Aufklärung über die Natur der roten Phosphormodifikationen geben werden, haben wir die experimentelle Untersuchung des Phosphors in seinen verschiedenen Formen auf breiter Grundlage in Angriff genommen. Unter anderem sollen dabei die bisher nur mangelhaft bekannten Dampfdichten, Tensionen und Bildungswärmen* der einzelnen Modifikationen bestimmt werden.

195. Hans Rupe, Heinz Schobel und Erwin Abegg:
Die Konstitution des 3-Methyl-pulegens (3-Methyl-menthadiens).

(Eingegangen am 9. Mai 1912.)

Vor einiger Zeit sind in unserem Laboratorium verschiedene homologe Terpen-Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Magnesiumalkylhalogeniden auf cyclische Ketone dargestellt worden¹⁾. Mit diesem Materiale sollten die optischen Eigenschaften der ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingehend untersucht werden, in erster Linie das

¹⁾ Rupe und Lichtenhan, B. 39, 1119 [1906]; Rupe und Emmerich, B. 41, 1393, 1750 [1908]; Rupe und Ebert, B. 41, 2067 [1908]; Rupe und Kerkovius, B. 44, 2702 [1911].