

168. V. Kohlschütter und A. Frumkin: Über die Bildung von rotem Phosphor durch Oxydation von Phosphordampf.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Universität Bern.]

(Eingegangen am 16. März 1914.)

I.

Vor kurzem haben wir an anderer Stelle¹⁾ gezeigt, daß die Abscheidungsform des roten Phosphors, der aus Phosphordampf im Glimmstrom entsteht, sehr auffällig durch die Natur der fremden Gase beeinflußt wird, in denen die Entladung vor sich geht. Sowohl inaktive Gase, wie Helium und Argon, als auch chemisch wirksame, wie Wasserstoff und Stickstoff, gaben Anlaß zur Bildung wohl unterscheidbarer, äußerlich homogener Produkte, deren wesentliche Verschiedenheiten im Zerteilungszustande liegen.

Da wir nach den Beobachtungen von Baker²⁾ erwarteten, daß ganz trockner Sauerstoff mit trockenem Phosphordampf nicht unmittelbar reagieren würde, versuchten wir auch ihn bei der Vergleichung auf jene Wirkung heranzuziehen, stießen dabei aber auf Erscheinungen, die unser Interesse weniger wegen der verschiedenen Zerteilungsformen des roten Phosphors als im Hinblick auf die rein chemische Frage der Bildung seines Moleküls in Anspruch nahmen.

Als Sauerstoff, der im Vakuum aus Permanganat entwickelt, über Quecksilber aufgefangen und sorgfältig getrocknet worden war, bis zu dem gewöhnlich angewendeten Druck von 0.5 mm in das ebenfalls gut trockne Versuchsrohr eingefüllt wurde, begann, ohne daß eine Entladung durch das Rohr ging, nach kurzer Zeit ein gelber bis gelbbrauner, klar durchsichtiger Beschlag die Rohrwand zu überziehen, genau so wie es sonst unter der Wirkung des Glimmstromes geschehen war, während der Druck abnahm.

Nachdem in dieser Weise mehrere Portionen Sauerstoff aufgenommen waren, trat plötzlich, als wenn ein Übersättigungszustand aufgehoben würde, eine Trübung auf, und es setzte sich hernach die Abscheidung in Gestalt einer orangefarbenen, trüben Kruste auf den Wänden fort.

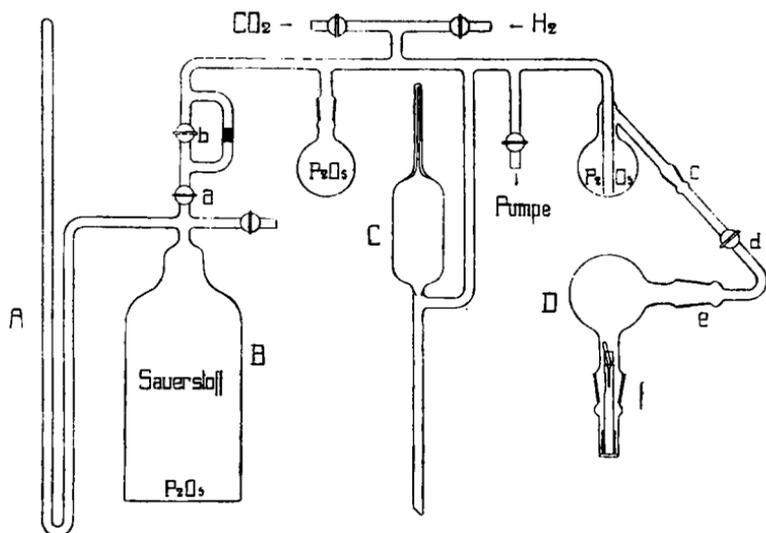
Gelbe bis gelbrote Substanzen sind nun zwar bei der Oxydation von Phosphordampf mit ungenügendem Sauerstoff öfters beobachtet und meist als Suboxyd von der Formel P_4O beschrieben worden³⁾, obwohl man es unzweifelhaft mit Gemengen zu tun hatte.

¹⁾ Z. El. Ch. 20, 110 [1914]. ²⁾ Philos. Trans. 179 (A), 571 [1888].

³⁾ Vergl. z. B. Jungfleisch, Marino und Parlezza, C. r. 145, 325 [1907] . . . R. A. L. [5] 20, I, 442 [1911].

Als wir jedoch versuchten, die Zusammensetzung des Beschlags aus seinem Gewicht und der bei seiner Bildung verbrauchten Sauerstoffmenge zu ermitteln, zeigte sich, daß nicht nur das Verhältnis von Phosphor zu Sauerstoff zunahm, wenn der Anfangsdruck der nach einander eingefüllten Sauerstoffquanten verringert wurde, sondern auch gleichzeitig homogene, durchsichtige Schichten erhalten werden konnten. Die Erscheinungen waren aber etwas unregelmäßig.

Infolgedessen wurde der in seinen wesentlichen Teilen durch die hier folgende Figur skizzierte Apparat zusammengestellt, durch den es möglich war, 1. vollständig trocknen Sauerstoff kontinuierlich in sehr kleiner Konzentration in ein mit Phosphordampf vom Sättigungsdruck gefülltes Gefäß eintreten zu lassen, 2. das insgesamt verbrauchte Volumen Sauerstoff zu messen und 3. die Menge des Beschlags durch Wägung zu bestimmen, ohne ihn aus dem Apparat zu entfernen.



Das Rohr *D* (von ca. 125 cem Inhalt) wurde evakuiert gewogen, wozu natürlich das Schliffstück *c* sorgfältigst von Fett befreit werden mußte. Nachdem es wieder mit der Apparatur verbunden war, wurde es mit trockenem, luftfreiem Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt und bei *f* geöffnet, während Wasserstoff nachströmte. Dann wurde rasch ein Becherglas mit Phosphor, das lose auf einem Röhrchen mit Pentoxyd saß, eingeschoben, *f* geschlossen, das Ganze aufs neue leer gepumpt und mehrmals mit besonders trockenem Wasserstoff aus einer Pentoxyd enthaltenden Flasche gefüllt und zum Austrocknen des Phosphors längere Zeit sich selbst überlassen. Ohne die letztgenannte Behandlung mit trockenem Wasserstoff gelang es bei den folgenden Versuchen nie, das Auftreten von phosphoriger Säure, das ihre glatte Durchführung ver-

eitelte, zu verhindern. Wir hatten uns überzeugt, daß Krystalle von Phosphor, die durch langsames Einsublimieren in einen gekühlten Ansatz in das Rohr gebracht wurden, dieselben Resultate gaben, wie Stangenphosphor, und wählten daher die beschriebene bequemere Art des Einbringens.

Ein Versuch wurde in Gang gesetzt, indem der Hahn *a* geöffnet und der Druck am Manometer *A* abgelesen wurde. Der Sauerstoff strömte durch eine im Umgehungsweg des Hahnes *b* eingekittete Schamotteplatte, die seine Bewegung stark bremste. Im übrigen wurde die Strömungsgeschwindigkeit durch den Druck des Gases in *B* bestimmt. Je nach ihrem Betrage trat der Beschlag im Rohr *D* nach längerer oder kürzerer Zeit auf und wurde das Phosphorstückchen langsamer oder schneller aufgezehrt.

Der Überzug bildete sich nur in der Kugel, nicht in dem Ansatzrohr über dem Phosphor. Auch der feste Phosphor selbst wurde in seinem Aussehen bis zuletzt nicht verändert. Die Reaktion vollzieht sich also nur in dem großen Dampfraum und der gesamte verbrauchte Sauerstoff befindet sich hernach im Beschlag.

Sobald der Phosphor fast vollständig verschwunden war, wurde die Nachlieferung von Sauerstoff durch Schließung von Hahn *a* unterbrochen und nur noch der bereits im Apparat befindliche Sauerstoff aufgebraucht, was an dem Mac Leodschen Manometer *C* verfolgt werden konnte. Dieses ermöglichte zugleich die Kontrolle, daß nicht mehr Sauerstoff nachströmte als aufgezehrt wurde, und der Apparat nicht Luft von außen eindringen ließ. Letzteres war so wenig der Fall, daß die Absorption auch nach einer Versuchsdauer von mehreren Tagen bis auf 0.1 mm zu erfolgen pflegte. Die Abnahme des Druckes am Manometer *A* gab mit dem Volumen von *B* die absorbierte Sauerstoffmenge. Sie wurde als »Nachlieferungsgeschwindigkeit von Sauerstoff *V* in mg/Std.« auf die Zeit berechnet, obwohl die Strömungsgeschwindigkeit während der Versuchszeit nicht völlig gleich war. Die Konstanthaltung hätte jedoch eine Komplikation der Apparatur erfordert, die nicht im Verhältnis zu der dadurch erreichbaren höheren Genauigkeit unserer Versuchszahlen gestanden hätte.

Nach vollständiger Absorption des Sauerstoffs wurde der Apparat wieder mit trockenem Wasserstoff gefüllt, der Ansatz *f* geöffnet und, während das Gas nachströmte, der Einsatz mit dem Rest des Phosphors schnell herausgenommen. Dann wurde die Kugel bei *f* wieder geschlossen, evakuiert, mit Hahn *d* vom übrigen Apparat abgesperrt und nachdem in diesem das Vakuum aufgehoben war, abgenommen und gewogen.

Die Tabelle enthält alle unsere Versuche. Ihre Durchführung war sehr mühsam, aber sie können im Rahmen dessen, was die Apparatur zu leisten vermochte, als exakt angesehen werden; die angegebenen Genauigkeitsgrenzen sind gewissenhaft nach den allgemeinen Prinzipien geschätzt.

Tabelle.

Nr.	V (mg Sauerstoff pro Stunde)	Versuchsdauer	Menge des Beschlags in mg	Zusammensetzung P: O
1	6.2	5 ^b 50'	127.3	1.28 ± 0.02
2	4.8	3 ^b 45'	73.9	1.63 ± 0.05
3	4.0	5 ^b 10'	95.7	1.85 ± 0.05
4	3.0	5 ^b 30'	96.0	2.44 ± 0.07
5	2.5	5 ^b	73.0	2.44 ± 0.1
6	2.1	7 ^b	95.2	2.9 ± 0.1
7	1.4	5 ^b	49.4	3.1 ± 0.3
8	1.2	11 ^b 25'	102.2	3.1 ± 0.1
9	0.74	22 ^b 40'	141.8	3.7 ± 0.1
12	0.74	36 ^b 15'	236.9	4.04 ± 0.07
10	0.38	31 ^b	119.8	4.8 ± 0.2
13	0.21	62 ^b 30'	138.5	4.8 ± 0.2
14	0.13	95 ^b 30'	107.8	4 ± 0.2
15	0.12	64 ^b 15'	73.7	4.5 ± 0.25
11	0.08	84 ^b 15'	84.0	5.7 ± 0.4

Die Zusammenstellung läßt erkennen:

1. Daß das Verhältnis von Phosphor zu Sauerstoff im Beschlag mit abnehmender Nachlieferungsgeschwindigkeit von Sauerstoff zunimmt.

2. Daß die Zunahme innerhalb des Versuchsgebietes bei keinem einfachen Atomverhältnis Halt macht.

Bei den größeren, wenn auch, absolut genommen, immer noch recht kleinen Zufuhrgeschwindigkeiten ist der Niederschlag auf der Wandung gelb bis orange und undurchsichtig; mit abnehmender Bildungsgeschwindigkeit wird er durchsichtiger und dunkler, von $V = 2.5$ an rot und klar. Sehr dünne Schichten sind erst grün, dann gelb durchsichtig; später geht die Farbe in diejenige wäßriger Bromlösungen über und vertieft sich noch über den Ton der gesättigten Lösung hinaus. Die Lichtabsorption ist aber wesentlich weniger intensiv, als bei dem durch Glimmentladung erzeugten roten Phosphor von gleicher Schichtdicke, doch sind dicke Schichten ebenfalls vollständig schwarz.

Bei der Bildung der trüben Produkte fiel auf, daß um den Rohransatz, durch den der Sauerstoff in die Kugel strömte, stets eine mehr oder minder breite, gelbrote Zone vollständig klar blieb. Die Schicht dort war nicht bloß ein Überrest der ersten immer durchsichtigen Schichten, sondern nahm während des ganzen Versuches zu. Offenbar entstehen, wenn die trüben Ablagerungen auftreten, zweierlei Substanzen, von denen die eine mechanisch weggeblasen werden kann. Die letztere ist in der Hauptsache das gewöhnliche Produkt der Phosphor-Oxydation bei niederer Temperatur (teilweise weiter oxydiertes Trioxyd), das bei nur wenig höheren Drucken fast ausschließlich erhalten wird und, wie wir uns durch besondere Versuche in einem

längeren, horizontalen Rohr überzeugt haben, dies Verhalten zeigt. Auch bei kleiner Nachlieferungsgeschwindigkeit wird es natürlich teilweise entstehen, doch wird es dann vollständig vom Beschlag aufgenommen, ohne dessen Homogenität zu beeinträchtigen. —

Die Reaktion ist vom Licht unabhängig, insofern sie in völliger Dunkelheit vonstatten geht; auch eine Beschleunigung durch zerstreutes Licht konnten wir nicht beobachten. Bei intensiver Belichtung haben wir keine Versuche angestellt. —

Durch den roten Beschlag wird, wenn der weiße Phosphor aus dem Rohr entfernt ist, unter den gleichen Bedingungen wie vorher Sauerstoff nicht weiter aufgenommen. —

II.

Für die nähere Untersuchung des Reaktionsproduktes kamen nur die homogen erscheinenden, klar durchsichtigen Schichten in Betracht. Nach dem Aussehen mußten sie für roten Phosphor gehalten werden, obwohl sich in ihnen der gesamte bei der Reaktion verbrauchte Sauerstoff befand. Da auch bei der Umwandlung von Phosphordampf im Glimmstrom ganz ähnliche, jedoch Stickstoff, Wasserstoff und weißen Phosphor enthaltende Präparate von rotem Phosphor erhalten worden waren, lag es nahe, sie als Phosphortrioxyd usw. einschließende Zerteilungen der gleichen Art jenen Produkten anzureihen. Die Oxydschichten unterscheiden sich aber von dem durch Glimmentladung gewonnenen roten Phosphor sehr merklich durch die schon erwähnte viel geringere Intensität der Lichtabsorption. Bei einer Schichtdicke, in der dieser bereits schwarz aussieht und metallisch reflektiert, sind jene noch fast unvermindert durchlässig für das Licht des roten Teiles des Spektrums, und außerdem noch völlig klar bei einem Gehalt an Sauerstoff, der den an Stickstoff oder Wasserstoff in bereits gänzlich getrüben Phosphorablagerungen beträchtlich übertrifft.

Es gelang uns nicht, wie bei den durch Glimmentladung dargestellten Schichten, die oxydhaltigen Niederschläge unverändert von den Wänden zu entfernen.

Beim Eingießen von Wasser in das nach Füllung mit Wasserstoff vom Apparat genommene Reaktionsrohr traten Nebel von phosphoriger Säure auf. Bei trübere Schichten verteilte sich im Wasser eine gelblich-weiße kolloide Substanz, sehr wahrscheinlich fester Phosphorwasserstoff. Der Überzug auf der Wandung lockerte sich, indem er faltig wurde, und änderte zugleich seine Farbe von Braunrot in trübes Gelbbraun. Schließlich ging er in Fetzen ab und konnte leicht aus dem Rohr gespült werden. Beim weiteren Auswaschen wurde das Wasser bald klar, enthielt aber noch lange eine stark reduzierende

Substanz, die, erst nachdem der Niederschlag ausgekocht war, aus dem Filtrat verschwand; die zurückbleibende Substanz war dann dunkelorange gelb. Die Langsamkeit der Zersetzung erklärt sich offenbar daraus, daß der anfangs auftretende kolloide Phosphorwasserstoff sich zum größten Teil auf oder in der festen Masse bildet, das Eindringen des Wassers erschwert und die Farbe verändert. Die mit Wasser ausgekochte Substanz enthält noch unausziehbare, sauerstoffhaltige Produkte und gleicht hierin dem Schenckschen Phosphor, mit dem sie auch die Schwarzfärbung durch Piperidin und Ammoniak, sowie die Löslichkeit in alkoholischer Natronlauge gemein hat. In einem Präparat fanden wir 81.0 % Phosphor.

Wurde die Schicht im Reaktionsrohr mit absolutem Alkohol behandelt, so traten keine Nebel auf. Sie behielt ihre Farbe bei und löste sich erst allmählich in Fetzen ab. Verglichen mit den durch Behandeln mit Wasser erhaltenen Präparaten war dieses Material viel weniger reaktionsfähig, vor allem löste es sich nur sehr langsam in der alkoholischen Lauge.

Das klare, alkoholische Filtrat zeigte ein Verhalten ähnlich dem der sogenannten alkoholischen Phosphorlösungen, die den Phosphor mindestens teilweise in veränderter Form enthalten; es lieferte mit Quecksilberchlorid-Lösung in der Kälte momentan eine dunkle Fällung von Metall oder Phosphid, enthielt also eine Substanz von stärkerer Reduktionskraft als phosphorige und unterphosphorige Säure, und gab beim Eingießen in Wasser eine weiße Emulsion und starke Nebel. In der ursprünglichen Schicht war weder weißer Phosphor noch Trioxyd in extrahierbarer Form vorhanden, da sie an Schwefelkohlenstoff und Benzol nichts abgab; sie löste sich beim Besspülen mit diesen Flüssigkeiten auch nicht ab. In allem verhalten sich die gelblichweißen Oxydationsprodukte, die bei nur wenig höherer Nachlieferungsgeschwindigkeit entstehen, gerade entgegengesetzt; sie lösen sich größtenteils in Benzol, und der alkoholische Auszug reduziert Quecksilberchlorid zu Kalomel. Offenbar entstehen durch die Einwirkung von Alkohol auf die rote Schicht in gekoppelter Reaktion neben Phosphor oder niederen Produkten Phosphinsäuren oder ähnliche Verbindungen, die sich aus dem hinterbleibenden roten Phosphor nur teilweise entfernen lassen; im Rückstand von der Alkoholextraktion fanden wir 70, 82, 87 % Phosphor. Beim Erhitzen im Vakuum gaben derartige Präparate eine kleine Menge Gas ab, das beim Funken grün leuchtete, ähnlich wie reines Phosphin¹⁾. Die Substanz selbst nahm dabei die leuchtend granatrote Farbe an, die auch die

¹⁾ Vergl. Z. El. Ch. 20, 121 [1914].

im Glimmstrom erhaltenen Umwandlungsprodukte bei 300° bekamen und blieb durchsichtig. Alle Erhitzungsprodukte reagierten nicht mehr mit alkoholischer Natronlauge. Von Haus aus trübe Präparate gaben beim Erhitzen ziegelrote, undurchsichtige Körper.

Um die rote Substanz ohne vorherige Zerlegung durch Wasser oder Alkohol erhitzen zu können, stellten wir sie in einer Reaktionskugel von hier nicht näher zu beschreibender Einrichtung dar, die nach Entfernung des etwa verbliebenen Phosphor-Restes und des Pentoxydes evakuiert und entweder ohne Ablösung von der Apparatur oder abgeschmolzen in einen Heizkasten gebracht wurde. Bei 100° bereits destillierte etwas weißer Phosphor heraus, dessen Menge sich bei ca. 200° vermehrte, als gleichzeitig hinter ihm sich ein feinkrySTALLINES Sublimat von Tetroxyd absetzte. Der rote Beschlag in der Kugel blieb auch bei noch höherer Temperatur durchsichtig, wenn er von vornherein klar war, und färbte sich nur dunkler. Beim stärkeren Erhitzen verschwand er, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Am Manometer war nicht die geringste Gasentwicklung nachweisbar. Das erste Reaktionsprodukt liefert also beim Erhitzen roten Phosphor, weißen Phosphor und Phosphortetroxyd.

III.

Die beschriebenen Reaktionen deuten darauf hin, daß der dunkelrote Beschlag, der bei der langsamen Einwirkung von Sauerstoff auf Phosphordampf auftritt und nach seinem Aussehen unzweifelhaft mit dem roten Phosphor etwas zu tun hat, nicht einfach als roter Phosphor, etwa verteilt in einem der höheren Oxyde anzusehen ist, sondern daß er eine Verbindung enthält, welche die Vorstufe für eine chemische Bildung seines Moleküls darstellt.

Die Tatsache, daß sich roter Phosphor bei der Abschreckung des überhitzten Dampfes von weißem Phosphor abscheidet, und sich auch in der Glimmentladung bildet, zeigt, daß er entsteht, wenn P_4 -Moleküle gespalten werden. Da aber aus den schönen Versuchen von Stock¹⁾ hervorgeht, daß aus überhitztem Dampf eine größere Menge roten Phosphors erhalten wird, als der nach $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ erfolgenden Dissoziation entspricht, so ist zu schließen, daß an der Bildung seines Moleküls auch noch P_4 -Moleküle beteiligt sind und seine Formel etwa $(P_2)_x(P_4)_y$ zu schreiben ist.

Die von uns beobachtete rote Substanz ist nun offenbar das Produkt einer unvollständigen Oxydation des Phosphordampfes. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß durch eine hälftige Oxydation

¹⁾ B. 46, 3497 [1913].

des P_4 -Moleküls die für den Aufbau der andren Molekülart nötigen Bruchstücke geliefert werden. Wir halten es aber für wahrscheinlich, daß sich durch langsame Einwirkung von Sauerstoff ein Teil der im P_4 -Molekül vereinigten Atome oxydiert, ohne daß zunächst das ganze Molekül aufgespalten wird. Darüber, wieviel Sauerstoff angelagert wird, kann man vorläufig nur Vermutungen haben. Entsprechend der sonstigen Erfahrung bei Oxydationen durch freien Sauerstoff wird man vielleicht in erster Linie an die Anlagerung eines O_2 -Moleküls an P_3 zu denken haben, was in Übereinstimmung mit der Formulierung stehen würde, die Engler¹⁾ nach Bodländers²⁾ Vorgang der Phosphor-Oxydation gibt.

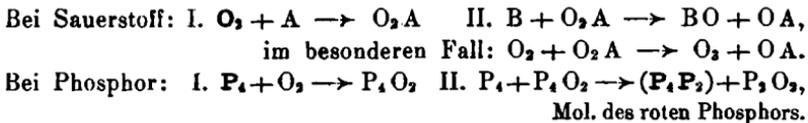
Das teilweise oxydierte Molekül muß aber noch mehr Phosphor aufnehmen können, denn in dem roten Niederschlag steigt nach der Tabelle das Verhältnis von O : P über 1 : 4 hinaus; erreicht wurde 1 : 5.7, was aber keineswegs heißt, daß dies die Grenze darstellt. Nimmt man an, was als das natürlichste erscheint, daß sich P_4 -Moleküle anlagern, so kommt man für den allgemeinen Fall zur Formel $((O_2)_z(P_3[P_2])_x((P_4)_y))$ für den einfachsten — und nur dieser sei hier diskutiert — zu $(O_2P_3[P_2] \cdot P_4)$ ein Molekül, in dem die Bestandteile des roten Phosphors in [] zusammengruppiert sind und das obendrein bei [ein aufgelockertes P_4 -Molekül enthält. Das ganze Molekül nimmt nicht weiter freien Sauerstoff auf; die Abspaltung des sauerstoff-haltigen Teiles des angegriffenen Moleküls aber führt zur definitiven Bildung des roten Phosphors, während der abgetrennte Teil etwa nach $3 P_2 O_2 \rightarrow 2 P + P_4 O_6$, oder, z. B. beim Erhitzen, nach $2 P_2 O_2 \rightarrow 2 P + P_2 O_4$ reagiert.

Diese Auffassung erklärt nicht nur die Bildungsweise und das Verhalten des roten Produktes, sondern verknüpft auch andre Vorstellungen und Erscheinungen damit und untereinander. Betrachtet man nämlich, wozu man alle Berechtigung hat, das Phosphormolekül als ein System mit gegenseitig abgesättigten Valenzen, so kann es kaum anders als durch einen Ring mit zwei konjugierten Doppelbindungen dargestellt werden. Eine teilweise Oxydation würde im Sinne der Thieleschen Theorie, deren Anwendung nach ihrem Kern ja nicht auf Kohlenstoff-Verbindungen beschränkt zu werden braucht, in 1.4-Stellung erfolgen und damit durch Erzeugung einer neuen Doppelbindung zwischen 2 und 3 die andre Hälfte des Phosphormoleküls

¹⁾ Engler und Weißberg, Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904 S. 61.

²⁾ *Über langsame Verbrennungs. Sammlung chemisch-technischer Vorträge, 3 [1899], S. 479.

additionsfähig machen, dieses selbst aber aufflockern. Bei der ausgesprochenen Selbstbindungsfähigkeit des Phosphoratoms, die sich, wie z. B. die Existenz und Bildungsweise der dunklen Polyphosphid-Lösungen andeutet, auch gegenüber ganzen Molekülen betätigen kann, erscheint es gewiß plausibel, daß sich ein weiteres Molekül an das hälftig oxydierte Molekül anlagert, wenn es an Sauerstoff mangelt. Läßt man aber selbst die Frage nach der Ursache der Molekülvergrößerung beiseite, so ergibt sich für die von uns studierte Reaktion doch wenigstens ein unverkennbarer Parallelismus in dem Vorgang der Autoxydation nach dem Englerschen Schema aus folgender Gegenüberstellung:



Die faßbaren Peroxyde bei der Autoxydation entsprechen beim Phosphor der roten durchsichtigen Verbindung ($P_4P_2P_2O_2$).

Hierdurch wird die von Stock ¹⁾ für die thermische Bildung des roten Phosphors aufgestellte Analogie zur Ozonbildung vollständig gemacht, und man kann, wie wir es früher ²⁾ schon angedeutet haben, allgemein sagen, daß roter Phosphor entsteht, wenn primär Spaltung des P_4 -Moleküls eintritt und Spaltungsstücke P_2 Gelegenheit haben, sich mit P_4 zu vereinigen. Die Spaltung von P_4 -Molekülen selbst kann herbeigeführt werden 1. durch thermische Dissoziation, 2. durch Licht- und Glimmentladung, 3. durch partielle Oxydation.

Eine rein experimentelle Analogie zur Bildung von rotem Phosphor durch vorsichtige Oxydation von P_4 ist schließlich in der Bildung von braunem Arsen beim Einleiten von Sauerstoffgas in die Lösung von As_4 in Schwefelkohlenstoff gegeben ³⁾. —

Die Erklärung, die wir hier geben, wird noch weiter durch Beobachtungen über die Reaktionsorte gestützt.

Aus der Tatsache, daß die Kugel sich in einer äußerst gleichmäßigen, zusammenhängenden Haut mit der roten Substanz überzieht, geht unzweideutig hervor, daß diese ihre Entstehung einer Wandreaktion verdankt. Andererseits ist im Dunklen während der Reaktion ein diffuses Leuchten im ganzen Innern der Kugel zu beobachten, woraus zu schließen ist, daß die Oxydation des Phosphors sich auch hier wie gewöhnlich als homogene Reaktion am Dampf vollzieht.

¹⁾ B. 45, 1524 [1912].

²⁾ Z. El. Ch. 20, 122 [1914].

³⁾ Erdmann und Reppert, A. 361, 1 [1908].

Wir vermuten daher, daß an der Gefäßwand mit ihrer Adsorptionsschicht von Phosphordampf die Vereinigung des ersten Oxydationsproduktes mit P_4 erfolgt. Jedenfalls wird die Bildung der roten Verbindung an Stellen höherer P_4 -Konzentration offensichtlich begünstigt. Wenn der feste Phosphor statt in den Ansatz, wo er durch seine Dampfsäule von dem Oxydationsraum getrennt ist, unmittelbar auf die Wand des Rohres gebracht wird, so bildet sich in dem roten Beschlag ein großer Hof um das Phosphorstückchen, während dieses selbst ganz dunkelbraunrot wird und schließlich vollkommen umgewandelt ist, ohne seine Form verloren zu haben. Auch als wir ein Phosphorstückchen auf einer Nadel ins Zentrum der Kugel brachten, verschwand es nicht, sondern blieb als eine aus dem roten Reaktionsprodukt bestehende Pseudomorphyse erhalten.

Offenbar treten die in der weiteren, durch den Hof bezeichneten Sphäre teilweise oxydierten P_4 -Moleküle mit unangriffenen P_4 -Molekülen vorwiegend dort zusammen, wo deren Konzentration am größten ist, d. h. unmittelbar am verdampfenden festen Phosphor.

Im übrigen liegt das Wesen der Reaktion darin, daß der Sauerstoff von vornherein auf einer Konzentration gehalten wird, in der er sofort vollständig verbraucht wird, seine aktive Masse also immer Null ist. Auf die allgemeine Seite dieses tatsächlich viel benutzten, aber kaum jemals so modellartig wie hier veranschaulichten und als solches erfaßten Reaktionsprinzips werden wir in größerem Zusammenhange demnächst zurückkommen.

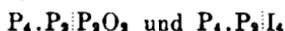
IV.

Die Möglichkeit, durch Einwirkung von Sauerstoff auf Phosphordampf über eine Zwischenstufe zum roten Phosphor zu gelangen, legte es nahe, den Vorgang in Parallele zu der Beschleunigung, die die Umwandlung gelösten oder geschmolzenen weißen Phosphors im Licht und in der Wärme durch Stoffe wie Brom, Jod usw. erfährt, zu betrachten und beide auch experimentell zu vergleichen. Der erste Schritt bei diesen Katalysen ist offenbar die Bildung von Phosphorbromid oder -jodür, die ja auch fertig zugesetzt wirksam sind. Am ausgesprochensten wirkt bekanntlich das letztgenannte.

Aus einer Schwefelkohlenstoff-Lösung, die neben Phosphor weniger Jod als $I_2 : P$ enthält, entstehen im Licht oder bei 200° jodhaltige Niederschläge, die nach Boulouch¹⁾ die Verbindung P_4I enthalten sollen, bei länger dauernder Belichtung oder höherer Temperatur aber phosphorreicher werden und sich im Aussehen dem roten Phosphor

¹⁾ C. r. 141, 256 [1905].

immer mehr nähern Sie stellen Verbindungen von Jodür mit Phosphor dar, die als Vorstufe für die Bildung von rotem Phosphor zu betrachten sind und unserem roten sauerstoffhaltigen Zwischenprodukt entsprechen. Das Gemeinsame liegt darin, daß die Verbindung P_2I_4 ebenso ungesättigt wie das Oxyd P_4O_2 und daher geradeso anlagerungsfähig für P_4 -Moleküle ist, sodaß, wenn wiederum das einfachste Schema zu grunde gelegt wird,



in Analogie zueinander treten.

Bei höherer Temperatur (bezw. durch Licht oder ein geeignetes Lösungsmittel) findet unter Bildung von P_6 Spaltung an den Stellen statt, wobei im einen Falle ein in P und PO_2 zerfallendes Oxyd, im letzteren Jod entsteht. Dieses reagiert wieder mit P_4 , wobei noch einmal P_2 -Bruchstücke zur Vereinigung mit weiteren P_4 -Molekülen disponibel werden, so daß verständlich wird, warum P_2I_4 als Beschleuniger so besonders wirksam ist:



Im Falle der Sauerstoffverbindung geht der Vorgang nicht in eine Katalyse über, weil kein Sauerstoff frei wird.

Auch die Umwandlung des weißen Phosphors durch Phosphortribromid geht über eine ungesättigte Verbindung.

Aus der Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff scheidet sich bei Zugabe von wenig Phosphorbromid selbst im Dunkeln langsam ein gelber Niederschlag ab, über den wir keine Angaben gefunden haben, der aber im Verhalten vollständig den jodhaltigen Niederschlägen entspricht und schon in sehr mäßigem Licht in hellroten Phosphor übergeht. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dampfförmigem Phosphortribromid und Phosphor im zerstreuten Licht. In den einen nach unten gehenden Ansatz eines großen Kugelrohrs wurden, getrennt von einander, Pentoxyd und fester Phosphor gebracht, in einen zweiten Tribromid, das in einer Kältemischung stark gekühlt wurde, während das Rohr leergespumpt und abgeschmolzen wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln schien keinerlei Einwirkung stattzufinden. Im zerstreuten Licht begann der Phosphor alsbald zu einer gelben trüben Flüssigkeit zu zerlaufen, und an den Wänden des Gasraumes verdichteten sich an den vom Licht besonders getroffenen Stellen Tröpfchen derselben gelben Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit in eine leuchtendrote Masse verwandelte und danach geradeso wie die rote Verbindung von der langsamen Oxydation als Zwischenprodukt der Bildung von rotem Phosphor angesehen werden muß.

V.

Durch unsere Versuche ist schließlich auch die Frage des Phosphorsuboxyds in ein neues Stadium getreten.

Über sauerstoff-arme, citronengelbe bis gelbrote Oxyde des Phosphors, vor allem das von vielen Forschern mit der Formel P_4O angegebene Suboxyd, existiert eine umfangreiche Literatur. Schenck¹⁾ einerseits, Stock²⁾ andererseits haben in neuerer Zeit dem Suboxyd das Urteil gesprochen, indem sie es im wesentlichen für ein Gemisch von fein zerteiltem rotem Phosphor und festem Phosphorwasserstoff, das durch Säuren des Phosphors verunreinigt ist, erklären. Die bei langsamer Oxydation von P_4 -Dampf entstehende rote Substanz kann nicht so abgetan werden, da sie sicher keinen Wasserstoff enthält. Andererseits ist nach unsren Beobachtungen recht wahrscheinlich, daß sie eine Verbindung, und also, da sie weniger Sauerstoff als das Trioxyd enthält, Suboxyd ist. Wenn sich auch vorläufig keine genaue Formel für dieses angeben läßt, so ist doch durch seine Bildungsweise, sein Verhalten und seine Beziehung zum roten Phosphor eine bestimmte Auffassung von seiner Natur gewonnen.

Auf Grund seines Verhaltens gegenüber Lösungsmitteln usw. kann man nunmehr auch beurteilen, ob nach einer bestimmten Reaktion wirklich Suboxyd entsteht, und die in der Literatur zu seiner Darstellung angegebenen Methoden lassen sich gruppieren 1. in solche, bei denen die Produkte wahrscheinlich Suboxyd enthalten; 2. in solche, bei denen primär Suboxyd vielleicht gebildet wird, aber bei der nachfolgenden Behandlung zersetzt ist; 3. in solche, bei denen es sicher nicht erhalten werden kann.

Bei den ersten sind zu nennen: Beobachtungen von Leverrier³⁾, der Phosphor in Phosphortrichlorid-Lösung der Einwirkung von Luft-sauerstoff aussetzte; solche von Besson⁴⁾, wo dasselbe in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung geschah; Versuche über die Verbrennung von Phosphor mit ungenügendem Sauerstoff von Jungfleisch⁵⁾ und von Marino und Parlezza⁶⁾. Zur zweiten Gruppe gehört z. B. die Einwirkung von Sauerstoff auf geschmolzenen Phosphor unter Wasser nach Pelouze⁷⁾, zur dritten zählen Reaktionen, wie die Abspaltung von Wasser aus unterphosphoriger Säure Zersetzung der roten alkoholisch-alkalischen Lösungen durch Säure nach Michaelis und Pitsch⁸⁾, auf deren Produkte die Kennzeichnung von Schenck und Stock zutrifft.

¹⁾ B. 36, 979 [1903].

²⁾ B. 41, 1593 [1908].

³⁾ C. r. 8, 243 [1839].

⁴⁾ Bl. [3] 23, 582.

⁵⁾ C. r. 145, 325 [1907].

⁶⁾ R. A. L. [5] 20, I, 442 [1911].

⁷⁾ A. 3, 52.

⁸⁾ A. 310, 45 [1900].

Zusammenfassung.

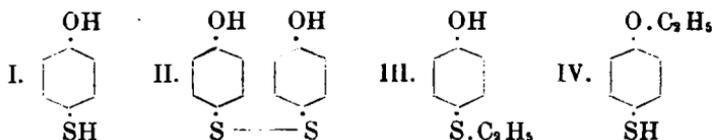
Im Vorstehenden wurde gezeigt, daß man durch vorsichtige Oxydation von Phosphordampf bei gewöhnlicher Temperatur zu rotem Phosphor gelangt. Wenn gasförmiger Sauerstoff in sehr kleiner Konzentration langsam zum gesättigten Dampf tritt, kann ein bereits dunkelrotes, homogenes und durchsichtiges Produkt erhalten werden, das als eine Verbindung angesehen werden muß, die den roten Phosphor vorgebildet enthält, und durch Abspaltung eines Sauerstoff und Phosphor enthaltenden Teiles in ihn übergeht. Hierdurch bildet das primäre rote Produkt ein Analogon zu Zwischenprodukten, die bei der Umwandlung von weißem Phosphor durch Phosphorjodür und -tribromid auftreten, sich aber von jenem dadurch unterscheiden, daß bei der Bildung des roten Phosphors aus ihnen Bestandteile abgespalten werden, die aufs neue mit weißem Phosphor reagieren und so zu einer Übertragungskatalyse führen, während dort ein wahrscheinlich niederes Oxyd abgetrennt wird, das in anderer Weise zerfällt.

164. Th. Zincke und C. Ebel: Über 1-Phenol-4-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 21. März 1914.)

Das 1.4-Phenol-mercaptan oder Monothio-hydrochinon (I) ist schon vor längerer Zeit von Leuckart¹⁾ aus dem *p*-Aminophenol mit Hilfe der Xanthogenverbindung dargestellt worden. Auch einige Derivate des Mercaptans — die Diacetylverbindung, das Disulfid (II), das Phenol-äthylsulfid (III) und der mit diesem Sulfid isomere Äthyläther (IV) — sind von Leuckart beschrieben worden:



Später haben Zincke und Glahn²⁾, ausgehend von der *p*-Phenol-sulfosäure, über das Sulfochlorid das 2.6-Dibrom-phenol 4-mercaptan dargestellt und eingehend untersucht; die Phenolsulfo-

¹⁾ J. pr. [2] 41, 192 [1890].

²⁾ B. 40, 3039 [1907].