

### 334. D. Vorländer, Werner Selke und Georg Kreiß: Über den doppelbrechenden weißen Phosphor

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 7. Juli 1925.)

Wenn man den gewöhnlichen, optisch isotropen, weißen Phosphor zwischen gekreuzten Nicols auf tiefere Temperaturen bis etwa  $-100^{\circ}$  abkühlt, so beobachtet man die Umwandlung der regulären in eine stark doppelbrechende Form des weißen Phosphors. Die Umwandlung tritt so scharf enantiotrop mit steigender und fallender Temperatur ein, daß Spannungs-Doppelbrechung nicht in Frage kommen kann. Allerdings bleibt der reguläre Phosphor, wenn man ihn durch Übergießen mit flüssiger Luft oder besser mit flüssigem Stickstoff plötzlich abkühlt, minutenlang optisch isotrop; steigt dann die Temperatur, so wird er aus dem überkühlten Zustand gleichfalls doppelbrechend und bleibt so bei wiederholter Abkühlung bis auf etwa  $-190^{\circ}$ . Ein zweiter Umwandlungspunkt wird nicht sichtbar<sup>1)</sup>. Durch Anwendung einer  $\text{CO}_2$ -Äther-Kältemischung ließ sich nachweisen, daß der Umwandlungspunkt isotrop  $\rightleftharpoons$  anisotrop oberhalb etwa  $-78^{\circ}$  liegen muß.

Nun ergab sich bei der Durchsicht der Literatur, daß P. W. Bridgman<sup>2)</sup> im Jahre 1914 durch Einwirkung hoher Drucke auf den gewöhnlichen weißen Phosphor zu einer neuen Form des weißen Phosphors gelangt ist, daß er den enantiotropen Umwandlungspunkt durch Zeit-Temperatur-Kurve bei Atmosphärendruck auf  $-76.9^{\circ}$  bestimmte und die neue Form für wahrscheinlich hexagonal hielt. Die letztere Bezeichnung wird damit begründet, daß der Phosphor beim Krystallisieren aus Schwefelkohlenstoff in der Kälte bei etwa  $-78^{\circ}$  in einzelnen „Blättchen von unzweifelhaft hexagonaler Gestalt“ auftreten soll. Unter dem Polarisations-Mikroskop hat Bridgman seinen Phosphor anscheinend nicht genauer untersucht.

Wir gingen dazu über, den Umwandlungspunkt zwischen gekreuzten Nicols zu bestimmen, und fanden ihn zunächst in Boekes Kühlapparat<sup>3)</sup> mittels einer von uns eingebauten elektrischen Heizvorrichtung bei  $-63^{\circ}$  oder  $-64^{\circ}$ , also beträchtlich höher als Bridgman. Die Temperatur-Bestimmungen waren indessen nicht zuverlässig genug, obgleich die Umwandlung selbst prachtvoll sichtbar ist. Daher haben wir eine Anordnung zur mikroskopischen Bestimmung der Schmelz- und Umwandlungspunkte<sup>4)</sup> benutzt, welche mindestens ebenso genaue Zahlen bei tiefen Temperaturen abzulesen gestattet wie in jedem gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmungs-Apparat.

#### Kühl-Polarisations-Mikroskop.

Wir befestigen das Polarisations-Mikroskop in horizontaler Lage, so daß der den Tubus und Objektisch verbindende Bügel seitlich liegt. Zwischen Tisch und Objektiv ist dann bei schwacher Objektiv-Vergrößerung Platz genug, um ein geräumiges gläsernes Kühlgefäß<sup>5)</sup> mit planparallelen Wänden

<sup>1)</sup> vergl. Piutti, C. 1916, I 1120.

<sup>2)</sup> Am. Soc. 36, 1344 [1914]; C. 1914, II 1025.

<sup>3)</sup> von R. Fueß, Opt. Werkstätten, Berlin-Steglitz.

<sup>4)</sup> Die sonst sehr brauchbare Methode zur Mikro-Bestimmung von Schmelz- und Übergangspunkten von Vorländer und Haberland (Chem. Krystallographie der Flüssigkeiten, Akad. Verl.-Ges., Leipzig 1924) ist für tiefe Temperaturen nicht anwendbar.

<sup>5)</sup> Größe etwa 190 17 135 mm (in lichter Weite).

zwischenzustellen, das innen mit Pentan oder niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 35—48°) gefüllt, außen mit Filz umwickelt ist, in welchen zwei einander gegenüber liegende Fenster eingeschnitten sind. Zwischen die beiden Fenster kommt die zu untersuchende Substanz. Preßt man den Filz an einen der Fenster dicht an den Objektstisch, so ist nur das andere, dem Objektiv zugekehrte Fenster durch Kratzen mit einem Metallspatel eisfrei zu halten. Anstelle dieser Cuvette kann man auch ein kleines, mit Ligroin gefülltes Weinhold-Vakuum-Gefäß zwischenstellen, doch bietet es innen weniger Raum für die weiter einzusetzenden Apparate, und es stört mitunter infolge der äußeren Krümmung das mikroskopische Bild. Ein doppelwandiges, cuvettenartiges Vakuumgefäß mit planparallelen Wänden zusammensetzen, ist bisher nicht gelungen.

In das beschriebene, mit Filz umwickelte Kühlgefäß tauchen hinein und werden an einem durchlochtem Holzdeckel befestigt 1. in der Mitte: das eigentliche Beobachtungsgefäß, ein Reagierrohr mit gegenüberstehend abgeplatteten Wänden und zweifach durchlochtem Korkstopfen, a) mit einem in der Phys.-techn. Reichsanstalt geeichten Kupfer-Konstantan-Thermoelement (oder einem Pentan-Thermometer), b) mit zwei Deckgläschen, zwischen denen sich die Substanz befindet, an einem winkelförmigen Draht horizontal hängend; Substanz in gleicher Höhe mit der Lötstelle des Thermoelements, ohne die Wandung des Reagierrohres zu berühren; 2. auf beiden Seiten von 1. zwei unten geschlossene Messingrohre zur Kühlung des Ligroin-Bades durch Einspritzen von flüssiger Luft (oder flüssigem Stickstoff u. a.); 3. ein Rührer von Metalldraht; 4. ein Pentan-Thermometer zur Ablesung der äußeren Temperatur im Ligroin-Bade.

Die Verbindungsstellen zwischen Thermoelement und Zuleitungsdrähten zum Millivoltmeter waren beide getrennt in Eis gekühlt. Zur Kontrolle der Apparatur und zur Eichung wurden benutzt:

	Schmp. gef.	kor.
Phenylsenföl . . . . .	—21°	—21°
Benzoesäure-äthylester . . . . .	—34°	—34.2°
Malonsäure-diäthylester . . . . .	—49°	—49.9°
Chloroform . . . . .	—62°	—63.3°
CO <sub>2</sub> -Äther-Mischung . . . . .	—77°	—77°

Temperaturen bis —160° sind bei Kühlung des Ligroin-Bades mit flüssiger Luft bei Winterkälte leicht zu erreichen. Beim Erstarrungs-, Schmelz- und Umwandlungspunkt sind alle Einzelheiten der Änderung in der Struktur oder Doppelbrechung der Substanz deutlich zu erkennen.

Mit Boekes Kühlapparat gelangt man mit flüssiger Luft nur bis auf —110° bis —120° bei gewöhnlicher Anordnung der beiden inneren, ringförmigen Kühlschalen<sup>6)</sup>. Genauere Temperaturmessungen sind mit dem Kühlgefäß nicht ausführbar. Dagegen eignet es sich vorzüglich zur Untersuchung von gekühlten Substanzen im konvergent polarisierten Licht, das in der oben beschriebenen Anordnung mit dem Ligroin-Bade nicht gut anwendbar ist. Man braucht also beide Apparate bei Versuchen in der Kälte. Will man Substanzen unterhalb etwa —160° mikroskopisch zwischen gekreuzten Nicols sehen, so entfernt man in Boekes Kühlgefäß die obere innere Kühlschale, stellt an deren Platz eine passende Krystallisierschale mit möglichst ebenem Boden, an welchem man die Substanz direkt oder zwischen Deckgläschen mit Wachs, Wasserglas u. a. befestigt hat,

<sup>6)</sup> Wir haben die Kühlschalen aus Weißblech (statt aus Glas) anfertigen lassen und den niedrigen Schlitz zum Einschleiben der Substanz etwas erhöht und vergrößert, um die Substanz mit Thermoelement besser auswechseln und einführen zu können. Ferner wurde oben im Deckel eine Öffnung zum Nachfüllen von flüssiger Luft angebracht.

und gießt unmittelbar über die Substanz flüssige Luft u. a. in die Krystallisierschale. Nach dem Aufsetzen des durchlochten Deckels kann man die Substanz durch die flüssige Luft hindurch zwischen gekreuzten Nicols gut beobachten. Das Objektiv darf dabei nicht in die flüssige Luft eintauchen.

### Bestimmung des Umwandlungspunktes des weißen Phosphors mit dem Kühl-Polarisations-Mikroskop.

Der verwendete Phosphor war unter Chromsäure-Lösung geschmolzen, zweimal mit Wasserdampf destilliert und im mit  $\text{CO}_2$ -Gas gefüllten Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet worden. Man schmilzt dann eine sehr kleine Menge Phosphor unter  $\text{CO}_2$ -Gas auf einem Deckglas am Boden eines weiten Becherglases, preßt das zweite Deckglas auf den geschmolzenen Phosphor und läßt erkalten. Bei raschem Arbeiten beim Befestigen im vorgekühlten Beobachtungsgefäß 1 bedarf es keines Schutzes. Die zwischen gekreuzten Nicols bei  $-50^\circ$  vollständig isotrope, also schwarz erscheinende Phosphor-Schicht hellt sich unterhalb etwa  $-70^\circ$  plötzlich auf und wird oberhalb dieser Temperatur wieder schwarz. Die Messungen erfolgten mit steigender Temperatur und ergaben an mehreren verschiedenen Präparaten:  $-68^\circ$ ,  $-68.5^\circ$ ,  $-68.5^\circ$ ,  $-69.5^\circ$ ,  $-67^\circ$ ,  $-67^\circ$ ,  $-67^\circ$ , im Mittel  $-68^\circ$ .

Die Messungen bei sinkender Temperatur ergaben Abweichungen durch Überkühlung bis  $-75^\circ$ . Der Umwandlungspunkt unseres doppelbrechenden Phosphors in die reguläre Form liegt demnach bei  $-68^\circ$  (korr.), um  $9^\circ$  höher als der des Phosphors von Bridgman.

### Bestimmung des Umwandlungspunktes des weißen Phosphors mittels Zeit-Temperatur-Kurven.

Im gleichen Ligroin-Kühlgefäß haben wir einige Zeit-Temperatur-Kurven aufgenommen. Anstelle von 1 befand sich ein gewöhnliches Reagirrohr mit etwa 5 g reinem Phosphor, in dessen Mitte die von einer dünnen

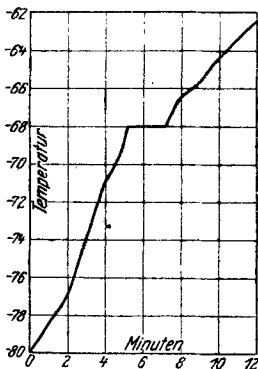


Fig. 1.

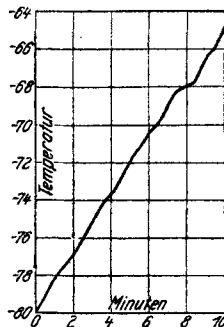


Fig. 2.

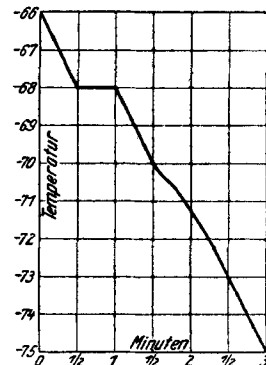


Fig. 3.

Glas-Schutzhülle umgebene Lötstelle des Kupfer-Konstantan-Thermoelements eintauchte. Zwei Kurven ergaben bei steigender Temperatur übereinstimmend einen Haltepunkt bei  $-68^\circ$  (Fig. 1 und 2). Die Temperatur-Ablesungen erfolgten in Zwischenräumen von  $\frac{1}{4}$  Minute.

Man erkennt, wie bei der von Bridgman bezeichneten Temperatur kein Umwandlungspunkt hervortritt, wohl aber bei  $-68^\circ$  in Übereinstimmung mit unseren Messungen im Kühl-Polarisations-Mikroskop.

Bei sinkender Temperatur machte sich die Überkühlung infolge der größeren Menge angewandten Phosphors weniger bemerkbar als unter dem Mikroskop; die Messung ergab gleichfalls die Temperatur  $-68^{\circ}$  für die Umwandlung (Fig. 3).

#### Versuche zur Bestimmung der Krystallform des doppelbrechenden Phosphors.

Leider ist die Struktur des optisch anisotropen Phosphors so wenig charakteristisch, daß wir über die Krystallform etwas Bestimmtes nicht aussagen können. In der zwischen Deckgläschen erstarrten Masse sind keine gegeneinander scharf abgegrenzten Flächen vorhanden. Zuweilen haben wir einige miteinander verwachsene Krystallbüschel oder unvollkommene Sphärolithe gesehen, deren einzelne Strahlen gerade auslöschten. Triklin können die Krystalle somit kaum sein. Im konvergent polarisierten Licht gibt die Masse kein Achsenbild; selbst in dünner Schicht, welche die Aufrichtung optisch-einachsiger Krystalle zumeist begünstigt, entsteht kein Achsenkreuz oder Barren. Wir halten auch die tetragonale oder hexagonale Krystallform für wenig wahrscheinlich. Es bleiben monokline oder rhombische Krystalle, von denen letztere wohl möglich erscheinen. Eine Untersuchung mit Röntgenstrahlen steht in Aussicht.

Die sechsseitigen Blättchen von Bridgman sind uns ebenfalls begegnet; sie stammen aber nicht von einer hexagonalen Form her.

Läßt man eine Lösung von weißem Phosphor in  $\text{CS}_2$  bei  $-80^{\circ}$  unter dem Polarisations-Mikroskop krystallisieren, so entstehen kleine, kurze Nadeln, die zuweilen kreuz- oder scherenförmig verwachsen sind, und neben salmiak-ähnlichen Wachstumsformen, wie Bridgman beschreibt, auch sechsseitige und andere Blättchen (wie bei Kaliumplatinchlorid). Alle diese Krystalle sind optisch isotrop und gehören dem regulären Phosphor an, obgleich die Beobachtungstemperatur weit unterhalb des Umwandlungspunktes liegt. Ähnliche Bilder erhielten wir, als wir den Phosphor aus wasserfreiem Äther bei  $-100^{\circ}$  krystallisieren ließen. Aus Petroläther (Sdp.  $35-40^{\circ}$ ) entstanden bei tiefen Temperaturen gut ausgebildete isotrope Oktaeder. Daß jene sechsseitigen Blättchen nicht etwa deshalb isotrop erscheinen, weil sie mit der Haupt-Achse parallel mit der Mikroskop-Achse liegen, ergab die Prüfung im konvergent polarisierten Licht (kein Achsenkreuz). Da Bridgman seine Beobachtungen ohne Polarisationsrichtung gemacht hat, so konnte die Isotropie der Blättchen und der anderen Krystallformen nicht bemerkbar werden. Läßt man die  $\text{CS}_2$ -Lösung des Phosphors voll-vollkommen erstarren (wobei die Masse doppelbrechend wird durch krystallisiertes  $\text{CS}_2$ ), bei  $-185^{\circ}$  48 Stdn. stehen und dann allmählich unter dem Polarisations-Mikroskop im Ligroin-Bade aufschmelzen, so erscheinen, nachdem der Schwefelkohlenstoff geschmolzen ist ( $-112^{\circ}$ ), gleichfalls die optisch-isotropen Kryställchen. Der reguläre weiße Phosphor wird somit in Gegenwart von  $\text{CS}_2$  und anderen Lösungsmitteln dauernd überkühlt und läßt die doppelbrechende Form nicht zur Bildung kommen.

Verhalten des weißen Phosphors gegen flüssigen Sauerstoff.

Phosphor sinkt in flüssigem Sauerstoff unter; die ursprünglich wachsartige Beschaffenheit macht einem mehr porzellan-artigen, erdigen Aussehen Platz; es zeigen sich zahlreiche Risse; der Phosphor wird spröde. Mit dem

Hammer ließen sich die Stücke durch Schlag nicht zur Explosion bringen<sup>7)</sup>. Wirft man kleine Stücke brennenden Phosphors in flüssigen Sauerstoff, so erlischt der Phosphor; doch wenn die brennenden Stückchen am Rande des Gefäßes oben haften bleiben, so brennen sie im kalten Sauerstoffgas lebhaft weiter und zuweilen explodieren sie.

Verhalten des gelben Arsens bei tiefer Temperatur.

Eine dem doppelbrechenden Phosphor entsprechende Form des gelben Arsens haben wir bei Temperaturen bis  $-190^{\circ}$  nicht beobachtet. Das frisch hergestellte gelbe Arsen (aus dem Dampf oder aus  $\text{CS}_2$ -Lösung) ist undurchsichtig; es ist jedoch wachs-artig plastisch, läßt sich auf einem Glas-Objekt-träger zu einer gelben durchscheinenden Masse aufstreichen und so im Kühl-Polarisations-Mikroskop untersuchen. Es blieb in der Kälte unverändert, abgesehen von einigen durch Spannungs-Doppelbrechung anisotropen Stellen. Bei der Umwandlung in das gewöhnliche graue, anfangs braune Arsen verliert es die plastischen Eigenschaften und wird spröde.

Auch bei einigen anderen regulär krystallisierenden Stoffen (Diamant, Gold, NaCl, KJ u. a.) haben wir bisher vergebens nach anisotropen Formen in der Kälte gesucht.

Die nächste Aufgabe wird sein, die Versuche unter Kühlung mit flüssigem Wasserstoff fortzuführen.

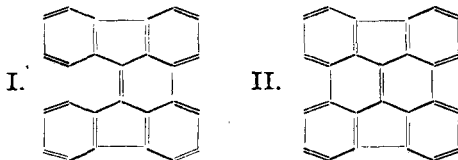
### 335. Rudolf Pummerer und Herbert M. Ulrich: Die Zusammensetzung des Rubicens, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$ .

(Entgegnung an K. Dziewoński und J. Suszko.)

(Eingegangen am 23. Juni 1925.)

Das Rubicen<sup>1)</sup> wurde bei der Kalk-Destillation von Diphensäure als Nebenprodukt neben Fluorenon aufgefunden und als ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$  erkannt, für den nach seiner Bildungsweise die Formel I sehr wahrscheinlich war. Diese Auffassung wird wesentlich gestützt durch eine pyrogene Synthese, die Dziewoński und Suszko<sup>2)</sup> vor zwei Jahren ausgeführt haben. Sie leiteten Fluoren-Dämpfe in einer glühenden Quarzröhre über Eisenspäne und erhielten dabei neben anderen pyrogenen Produkten auch Rubicen, das durch eine umständliche Reihe von Krystallisationen aus dem Gemenge der Reaktionsprodukte isoliert wurde.

Während die genannten Autoren qualitativ sämtliche Angaben von Pummerer bestätigt haben, kamen sie auf Grund von vier mitgeteilten Mikroanalysen zu einer anderen Auffassung von der quantitativen Zusammen-



setzung des Kohlenwasserstoffs. Sie schreiben ihm die Brutto-Zusammensetzung  $\text{C}_{26}\text{H}_{12}$  und demgemäß die Strukturformel II zu. Diese Angaben

<sup>7)</sup> vergl. Piutti, a. a. O.

<sup>1)</sup> R. Pummerer, B. 45, 294 [1912].

<sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie 1921, 53, 2173; C. 1923, I 528.