

Bleiacetat.

Druck: 80 Atm.; Versuchsdauer: 24 Stdn.

Ana-lysen-Nr.	Temp. (°)	Material der Röhre	Reak-tion	Zusammensetzung der Niederschläge	Bemerkungen
43	250	Quarz	neutral	grauer Niederschlag, blei-haltig	
44	300	„	„	„	
42	310—320	„	„	Blei-Regulus	
41 b	350	„	„	„	
41 a	335	„	„	„	
45	300	„	sauer	Niederschlag neutral, klare Lösung	Essigsäure-äthylester
48	200	„	„	klare Lösung	Essigsäure-äthylester
75	345	„	„	Spuren Blei	
61	265	Gold	neutral	krystallin. Niederschlag mit 90.76 % Pb	} Masse von Blei-Reguli
62	285	„	„	krystallin. Niederschlag mit 96.05 % Pb	

Hrn. Prof. W. Ipatiew danke ich herzlich für das vorgeschlagene Thema und für die bei der Ausführung der Arbeit erteilten Ratschläge.

3. Januar 1928.

99. W. Ipatiew und W. Nikolajew: Allotrope Modifikationen des Phosphors, erhalten bei hohen Temperaturen und Drucken.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften, Leningrad.]

(Eingegangen am 23. Januar 1928.)

Die Frage der allotropen Modifikationen des Phosphors scheint vorläufig noch nicht genügend geklärt zu sein. Obgleich die Tension des Phosphor-Dampfes von Schrötter, von Hittorf und von Troost mit Hautefeuille untersucht worden ist, stimmen die erhaltenen Werte nicht miteinander überein, so daß es sehr schwierig erscheint, irgend welche Rückschlüsse auf Zahl und Charakter der allotropen Phosphor-Modifikationen zu ziehen. Chapman, Stock mit Johannsen, Stock mit Gomołka, sowie Jolibois haben offenbar nicht identische Präparate von rotem Phosphor untersucht. In letzter Zeit erhielten Wolf und Ristau krystallisierten farblosen Phosphor, Marckwald und Helmholz studierten den sog. violetten Phosphor und den schwarzen, der auch von Bridgman erhalten wurde.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Darstellung des farblosen Phosphors aus benzolischer Lösung bei relativ niedrigen Temperaturen und Drucken, sowie über die Möglichkeit seiner Gewinnung aus violett-rubinrotem Phosphor, wobei wir das Vakuum nicht so weit trieben wie Wolf und Ristau.

Ferner studierten wir die Bedingungen zur Herstellung des schwarzen Phosphors in Gegenwart von Wasser und in einer Atmosphäre von indifferenten Gasen bei 100—150 Atm. Druck, der also sehr viel niedriger war, als bei den Versuchen von Bridgman (12000 Atm.). Außerdem teilen wir einiges Neue über Gewinnung und Eigenschaften des von uns entdeckten, sog. krystallisierten purpurnen Phosphors mit.

Beschreibung der Versuche.

Weißer (farbloser) Phosphor.

Den krystallisierten farblosen Phosphor haben wir unter verschiedenen Bedingungen gewonnen.

In schönen Krystallen wird er erhalten, wenn man 6—8 g gewöhnlichen gelben Phosphor in ein Glasrohr bringt, 25 ccm Benzol zufügt und darauf im Ipatiewschen Apparat auf höchstens 200⁰ (bei höherer Temperatur verwandelt sich der farblose Phosphor in roten) und bei 70—80 Atm. Druck in Gegenwart eines indifferenten Gases, wie Stickstoff oder Kohlensäure¹⁾, erhitzt. Am Ende des Versuches finden sich am Boden des Glasrohres, welches man vorteilhaft, um den Phosphor zurückzuhalten, am offenen Ende auszieht, Krystalle von farblosem Phosphor. Bei der Betrachtung der Krystallflächen unter dem Mikroskop zeigten sich rechte Winkel. Bei der Untersuchung der durchsichtigen, farblosen Krystalle im polarisierten Licht wurde keine Doppelbrechung festgestellt, was auch dafür spricht, daß die Krystalle zum regulären System gehören. Der Schmelzpunkt des farblosen Phosphors wurde bei 44.5⁰ gefunden, die Dichte zu 1.82, also ebenso groß, wie bei weißem Phosphor. Außer den abgeschiedenen Krystallen von farblosem Phosphor haben wir in dem Glasrohr noch eine gesättigte Lösung dieses Phosphors in Benzol.

Die Bestimmung der Löslichkeit des farblosen Phosphors in Benzol bei 15—16⁰ ergab 0.65 %. Diese gesättigte benzolische Phosphor-Lösung wurde an einem dunklen Orte in einem Becherglase, das nur lose verschlossen war, bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen; auf den Boden des Gläschens wurde ein ganz kleiner Krystallkeim farblosen Phosphors gebracht. Im Laufe einiger Wochen hatte sich der Keim zu einem makroskopischen Krystall von 2 mm Durchmesser ausgewachsen. Der Phosphor-Krystall, der anfangs farblos gewesen war, färbte sich beim langen Stehen etwas gelb und erwies sich bei der Photographie als undurchsichtig.

Farbloser Phosphor entsteht auch aus violett-rubinrotem Phosphor unter folgenden Bedingungen: Wenn man violett-rubinroten Phosphor ($d = 2.10 - 2.11$) in ein schwer schmelzbares Glasrohr einschließt und aus diesem die Luft bis auf 10—15 mm Hg absaugt, so beobachtet man beim Erwärmen von 400⁰ an das Verdampfen des violetten Phosphors, der sich in den Dampf des farblosen Phosphors verwandelt, welcher letzterer sich an den kälteren Teilen der Röhre zu farblosen Tropfen verdichtet. Bald nach dem Erwärmen kann man unter dem Mikroskop die Bildung von Krystallisations-Zentren in den farblosen Tropfen wahrnehmen. Die Krystallisation des farblosen Phosphors geht aber langsam vor sich, und erst nach einigen Tagen verwandeln sich die farblosen Tropfen in ein Haufwerk ebenfalls farbloser Krystalle von diamant-ähnlichem Farbenspiel.

¹⁾ Wasserstoff wirkt unter diesen Bedingungen schon auf den Phosphor ein unter Bildung gasförmigen Phosphorwasserstoffes.

Unter dem Mikroskop zeigt sich dieselbe reguläre Symmetrie; zur Gewinnung des farblosen Phosphors ist also nicht immer das hohe Vakuum nötig, welches Wolf und Ristau²⁾ bei ihrer interessanten Arbeit ermöglichte, erhebliche Mengen sehr schön krystallisierten, farblosen Phosphors zu erhalten.

Der farblose Phosphor färbt sich am Licht und beim Aufbewahren unter Wasser anfänglich grünlich, dann graugelb und weiterhin rötlich, wobei die zuerst farblos-durchsichtigen Krystalle dunkel werden und ihre Durchsichtigkeit verlieren.

Purpurner Phosphor.

Diese Modifikation des Phosphors haben wir schon früher³⁾ sowohl aus käuflichem rotem Phosphor, als auch aus weißem im Hochdruck-Apparat gewonnen, wobei die Temperatur nicht über 260—280° gesteigert zu werden brauchte. Purpurner Phosphor wird in Krystallen erhalten, deren Flächen unter dem Mikroskop weißen Glanz zeigen. Die Dichte verschiedener Präparate von rotem Phosphor schwankte zwischen 1.93 und 2.05, der Entflammungspunkt, je nach der Reinheit der Präparate, zwischen 210° und 240°. Die Phosphor-Bestimmung ergab 99.1—99.3%; wir haben also eine einheitliche Substanz vor uns. Erwärmen in einem trocknen Probierrohr, das am offenen Ende mit Asbest verschlossen ist, bewirkt Verwandlung in Tropfen farblosen Phosphors. Wenn man die Temperatur einige Zeit oberhalb 300° erhält, so kann man außer purpurnem Phosphor Körner des Phosphors auffinden, den wir als „rubinrot“ (siehe weiter unten) bezeichnen, sowie geringe Einschlüsse von schwarzem Phosphor. Gelber Phosphor liefert beim Erwärmen in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 260—280° und bei 100—150 Atm. Druck purpurnen Phosphor. Der so gewonnene Stoff besitzt die gleichen Konstanten, wird aber in schlechter entwickelten Krystallen erhalten.

Interessant sind auch die Versuche, den gelben Phosphor mit Benzol auf 300—310° bei 100—115 Atm. Stickstoff-Druck zu erhitzen. Nach Beendigung des Versuches kann man aus der Röhre ein Gemisch von farbllosem, purpurnem und violett-rubinrotem Phosphor ausziehen, während die benzolische Lösung mit farbllosem Phosphor gesättigt ist. Anscheinend stellt sich hier das bekannte bewegliche Gleichgewicht zwischen farbllosem Phosphor und den roten Modifikationen ein.

Violett-rubinroter Phosphor.

Dieser wird am besten durch Erwärmen von 50 g Blei mit 6—8 g gelbem Phosphor in einem schwer schmelzbaren Glasrohr auf 335° bei 165 Atm. Stickstoff-Druck gewonnen. Nach dem Versuch wird die Glasröhre zerschlagen und das Reaktionsprodukt zur Beseitigung des Bleis mit Salpetersäure behandelt, wodurch man den Phosphor in deutlich entwickelten Krystallen erhält. Diese Krystalle zeigen im reflektierten Licht einen leichten violetten Schimmer, im durchfallenden Licht (unter dem Mikroskop) eine schön rubinrote Färbung. Die Krystalle wurden so lange mit Salpetersäure ausgewaschen, bis sich durch Schwefelwasserstoff keine Spuren von Blei mehr nachweisen ließen; darauf wurden ihre Konstanten bestimmt.

Die Dichte wurde mehrmals im Pyknometer mit Wasser und darauf mit Alkohol bestimmt, wobei wir immer den gleichen Wert erhielten: $d_{16}^{16} = 2.11$. Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß in neuerer Zeit W. Marckwald

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **149**, 403 [1925].

³⁾ B. **59**, 595 [1926].

und K. Helmholtz⁴⁾ für den sog. violetten Phosphor 2.35—2.36 angeben, bestimmt nach der Schwebemethode in Kaliumquecksilberjodid-Lösung. Als wir jedoch eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid von der Dichte 2.11 bereitet hatten und unseren violett-rubinroten Phosphor hinein brachten, blieb er zuerst eine Zeitlang im Schwebezustand, setzte sich aber bei längerem Stehen zu Boden. Der nach Abgießen der Flüssigkeit mit Papier getrocknete Phosphor besaß graphitgraue Farbe und erwies sich als mit Quecksilber überzogen, also amalgamiert. Es gelingt durch Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure, das Quecksilber von der Oberfläche des Phosphors zu entfernen und durch Amalgamierung eines Kupferblättchens nachzuweisen. Auch durch Erwärmen läßt sich das Quecksilber von der Oberfläche entfernen, alsdann zeigt der Phosphor wieder seine normale Farbe. Ähnlich verhielten sich auch andere Proben der von uns hergestellten Phosphor-Modifikationen, woraus wir die Lehre zogen, daß die Bestimmung der Dichte des Phosphors nach der Schwebemethode in Thouléscher Lösung ungenau ist. Die Entflammungs-Temperatur unseres violett-rubinroten Phosphors von der Dichte 2.11 liegt bei 346—348°.

Es ist interessant, daß beim Erwärmen von 6 g gelbem Phosphor mit 5 g Eisenpulver im schwerschmelzbaren Glasrohr bei 350° und 110 Atm. Stickstoff-Druck ein krystallisierter rubinroter Phosphor fast ohne violetten Stich, $d_4^{20} = 2.10$, erhalten wird. Ganz entsprechend erhält man beim Erwärmen von 6 g gelbem Phosphor mit 4 g Magnesiumpulver bei 350° und 116 Atm. Stickstoff-Druck einen rein rubinroten Phosphor, der nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff $d_{15}^{15} = 2.10$ zeigte. Nach der Analyse enthielt dieser rubinrote Phosphor 99.9% P, was seine Reinheit beweist.

Da die Krystalle des rubinroten Phosphors das Licht gut hindurchließen, so wurden sie im polarisierten Licht untersucht, wobei sie nicht die geringste Änderung ihrer rubinroten Färbung zeigten; dies spricht dafür, daß die rubinroten Krystalle des Phosphors ebenfalls dem regulären System angehören. Unter dem Mikroskop lassen die Krystallsplitter häufig regelmäßige prismatische Formen erkennen, in welchen die Winkel dem rechten ziemlich nahe kommen. Wie oben gezeigt ist, gehen die Krystalle des violett-rubinroten Phosphors beim Erwärmen unter vermindertem Druck in farblosen krystallinischen Phosphor über (vergl. bei farblosem Phosphor). Während der purpurne Phosphor an der Luft schnell durch Oxydation feucht wird, ist der violett-rubinrote bei weitem beständiger, obgleich er beim Aufbewahren von Zeit zu Zeit eine Behandlung mit Soda und Wasser verlangt (wobei Schäumen eintritt), danach kann er lange Zeit ohne irgend welche Veränderung aufbewahrt werden.

Schwarzer Phosphor.

Die Bedingungen, unter denen diese Phosphor-Modifikation in kleinen Mengen entsteht, haben wir schon früher⁵⁾ beschrieben. Kürzlich haben wir nun gefunden, daß man den schwarzen Phosphor leichter und besser erhält, wenn man gelben oder käuflichen roten Phosphor 4—5 Tage unter 150—250 Atm. Stickstoff-Druck auf 350° erhitzt. Während dieser Zeit wandelt

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **124**, 93 [1922].

⁵⁾ B. **59**, 597 [1926].

sich der Phosphor in Körnchen von grobkristallisiertem schwarzem Phosphor um. Der so erhaltene schwarze Phosphor besitzt metallischen Glanz und unter dem Mikroskop erkennbare, regelmäßig entwickelte Flächen; er besteht aus Kristallen, die zu Drusen vereinigt sind.

Früher, als wir den schwarzen Phosphor nur in sehr kleinen Mengen erhalten hatten, konnten wir infolge Mangels an Material keine genauen Werte für die Dichte geben. Anfänglich wurde die Dichte des schwarzen Phosphors zu 3.06 gefunden. Später zeigte sich, daß der im Silberrohr erhaltene schwarze Phosphor eine unbedeutende Beimengung metallischen Silbers enthält. Nach Beschaffung eines binokularen Mikroskops wurde eine sorgfältige Auslese der einheitlichen Teilchen von schwarzem Phosphor unter dem Mikroskop (Vergrößerung 10–30-fach) unternommen. Einheitlicher schwarzer Phosphor besitzt die Dichte $d_{16}^{16} = 2.70$. Eine andere Probe des schwarzen Phosphors, die einen graphitgrauen Stich hatte, gab $d_{16}^{16} = 2.61$. Die Bestimmung des Entflammungspunktes einiger einheitlicher Stücke schwarzen Phosphors, die unter dem binokularen Mikroskop ausgelesen waren, ergab $481-490^{\circ}$. Bis zu dieser Temperatur ist der schwarze Phosphor beständig; beim Erhitzen im zugeschmolzenen, schwerschmelzbaren Glasrohr auf 600° und höher beobachtet man jedoch eine Zersetzung unter Bildung grauer und violetter, kristallinischer Teilchen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von W. Marckwald und K. Helmholz, die beim 8-stdg. Erwärmen auf $570-578^{\circ}$ eine Mischung von schwarzem und violettem Phosphor, bei 24-stdg. Erhitzen aber nur violetten Phosphor, $d_4^{20} = 2.35$, erhielten.

Beim Erhitzen des schwarzen Phosphors bis gegen 600° unter unseren Bedingungen beobachteten wir eine partielle Verwandlung in Tröpfchen farblosen Phosphors, von denen einige gelblich oder purpurn aussahen.

Am Schluß möchten wir noch mitteilen, daß wir einige Metallphosphide erhalten haben, als wir Phosphor mit Kupfer, Zink und Zinn unter Druck auf hohe Temperatur erhitzen; die Ergebnisse dieser Versuche sollen sehr bald nach Beendigung der Untersuchung mitgeteilt werden.

22. Dezember 1927.

100. W. Ipatiew und G. Rasuwajew: Die Kondensation von Oxy-säuren durch gleichzeitige Einwirkung mehrerer Katalysatoren unter hohem Wasserstoff-Druck; α -Oxy-*n*-buttersäure und α -Oxy-isovaleriansäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften, Leningrad.]

(Eingegangen am 23. Januar 1928.)

Beim Erwärmen der Natriumsalz-Lösungen von α -Oxy-säuren, wie Glykolsäure und Milchsäure, unter hohem Wasserstoff-Druck auf $250-270^{\circ}$ bei gleichzeitiger Einwirkung von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd als Katalysatoren vereinigen sich diese zu zweibasischen Säuren¹⁾. Es er-

¹⁾ B. 59, 2031 [1926], 60, 1974, 1976 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1345 [1926].