B. Monatsbericht.

I. Anorganische Chemie, technische Chemie, Mineralogie, Geologie.

Untersuchungen über den weissen Phosphor.

Von Baudrimont.

Es ist bekannt, dass der durchscheinende, farblose d. h. normale Phosphor unter Wasser und bei Lichtabschluss sich mit einer oft ziemlich dicken, weissen, undurchsichtigen Rinde bedeckt, die man als weissen Phosphor bezeichnet. Ueber die Natur desselben bestehen bis heute sehr abweichende Ansichten. Nach Pelouze ist es Phosphorhydrat; H. Rose findet, dass der Phosphor im luftleeren Raume völlig getrocknet weiss und undurchsichtig bleibt, und hält dieses Produkt für einen eigenthümlichen Molecularzustand des normalen Phosphors. Andere, wie Würtz, welche annehmen, dass der normale Phosphor durch Schmelzung eine Art Verglasung erfahre, dadurch amorph werde wie glasige arsenige Säure und Gerstenzucker, meinen, dass eine Entglasung mit langsam fortschreitender Krystallisation die Weisse und Undurchsichtigkeit des weissen Phosphors veranlasse. Dupasquier schreibt diesen Zustand der Aufnahme von Kalksalzen aus dem Wasser zu, in welchem der Phosphor aufbewahrt wird; Mulder einer Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoffgas. Die Einen sagen, die im Wasser gelöste Luft habe Einfluss auf die Bildung des weissen Phosphors, die Andern geben an, dass luftfreies Wasser zu demselben Resultate führe.

Baudrimont stellte zur Lösung der offenen Frage, was weisser Phosphor sei, eine Reihe auf die obigen Ansichten bezügliche Experimente an.

1) Analyse und Synthese zeigen, dass der weisse Phosphor kein Hydrat sei, er enthält fast kein Wasser: 0,68 Grm. verloren beim Schmelzen 0,03. Grm. 2,72 Grm. vermin-

derten sich beim Schmelzen unter Wasser um 0,01 Grm. — 5,22 Grm. normalen Phosphors, unter lufthaltigem destillirten Wasser 5 Monate aufbewahrt, bedeckten sich mit der weissen Schicht und verloren 0,005 an Gewicht; wäre ein Hydrat gebildet worden, so hätte eine Gewichtsvermehrung eintreten müssen.

2) Der weisse Phosphor ist keine allotrope Form des normalen Phosphors; beide stimmen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften völlig überein: Wachsweiße, Ausstossen weisser Dämpfe an der Luft, Leuchten im Dunkeln; beide haben auch genau denselben Schmelzpunkt, bilden sich unter Einfluss der Sonnenstrahlen zu rothem Phosphor um und lösen sich gleich gut in Schwefelkohlenstoff.

3) Der weisse Phosphor entsteht nicht durch Uebergang aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand. Der normale Phosphor kann nicht mit den verglasten, amorphen Körpern, wie plastischer Schwefel, glasige arsenige Säure, Gerstenzucker verglichen werden, da man ihn durch einfache Schmelzung und langsames Erkalten krystallisiren kann, wie den gewöhnlichen Schwefel. Der weisse Phosphor zeigt unter Loupe und Mikroskop keine Spur von Krystallisation, seine Oberfläche ist rau, wurmförmig, die unregelmässige Granulation zeigt keine scharfen Kanten, keine krystallinische Durchsichtigkeit. Phosphor wurde in einem Stöpselglase unter luftfreiem destillirten Wasser geschmolzen, das Glas geschlossen und im diffusen Lichte vom 16. October 1864 bis zum 5. April 1865 erhalten; der Phosphor blieb transparent. Dies Resultat wurde von Cagniard de la Tour bestätigt; derselbe Phosphor in lufthaltigem destillirten Wasser und bei ungehindertem Luftzutritte bedeckte sich mit weissem Phosphor.

Wurde Phosphor in einer nur theilweise gefüllten Röhre geschmolzen, so wurde er weiss, wo er von dem lufthaltigen Wasser gespült wurde; der an den Wänden der Röhre haftende Phosphor, der von dem Wasser nicht berührt wurde, blieb transparent. Die vielfach modificirten Versuche gaben stets dasselbe Resultat: in luftfreiem Wasser wurde der Phosphor niemals weiss und undurchsichtig, auch nicht nach langer Zeit. Der weisse Phosphor entsteht demnach nicht durch Einwirkung des Wassers und auch nicht durch langsame Krystallisation, sondern nur durch den längern Einfluss lufthaltigen Wassers. Bewahrt man Phosphor unter lufthaltigem Wasser in einer Flasche auf, deren Hals durch Quecksilber abgesperrt ist, so wird er sehr langsam weiss, während

bei gewöhnlichem Korkstöpselverschluss die weisse Schicht sich immer mehr verdickt, wo also die Luft durch Temperaturwechsel bald contrahirt bald ausgedehnt immer ungehinderten Zutritt hat. Eine Phosphorstange, über welche 6 Tage lang in je 12 Minuten 1 Liter Wasser floss, war weisser als eine andere von gleichem Gewichte und bei gleicher Temperatur, die in nicht erneuertem Wasser lag. Phosphorstangen in sehr abgeschwächtem diffusen Lichte waren an den Stellen opak, die das meiste Licht empfangen hatten, dasselbe war auch der Fall in einem Glase, das mit schwarzem Papier umgeben war: die mehr bestrahlten Stellen waren weisser als die andern.

Der weisse Phosphor liegt auf der Oberfläche wie ein leicht zusammengehäufter Staub, der sich leicht entfernen lässt. Zu bemerken ist noch, dass das Wasser, in welchem Phosphor weiss wurde, deutlich sauer reagirte, indem sich phosphorige Säure bildete, was bei dem transparenten Phosphor nie der Fall ist.

Wir kommen nach dem Vorstehenden zu dem Schlusse, dass der weisse Phosphor weder ein Hydrat noch eine allotrope Form im chemischen Sinne des normalen Phosphors, noch auch das Resultat einer Vitrification ist, sondern normaler Phosphor, dessen Oberfläche durch die im Wasser gelöste Luft angeätzt ist, ein Produkt der langsamen Oxydation, welche das diffuse Licht beschleunigt; der weisse Phosphor bildet sich nicht, wenn das Wasser keinen Sauerstoff in Lösung enthält. (*Journ. de Pharm. et de Chim.*).

R.

Bericht aus der Sitzung der Königl. physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg i. Pr.

am 3. Januar 1868.

1) Nach geschäftlichen Einleitungen wurden erwähnt die umfangreiche Arbeit des Prof. Dr. Zaddach über die Tertiärformation des Samlandes *) und Dr. Berendt's

*) Samland ist der Landstrich nördlich von Königsberg und dem Pregel bis zur Ostsee mit den Grenzpunkten Königsberg, Pillau, Leuchthurm Brüsterort, nach Osten etwas über den Seebadeort Cranz hinaus bis an den Fuss der kurischen Nehrung, die Ostgrenze bildet das Flässchen Deime.