Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

(Eingelaufen am 17. September 1900.)

Ueber das Phosphorsuboxyd; von *A. Michaelis* und *K. v. Arend*. [Zweite Abhandlung¹⁾].

In der ersten Abhandlung über das Phosphorsuboxyd haben Pitsch und der Eine von uns gezeigt, dass diese Verbindung erhalten wird, entweder durch Auflösen von gewöhnlichem Phosphor in wässrig-alkoholischem Alkali und Fällung mit verdünnter Säure, oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine Eisessiglösung von unterphosphoriger Säure. Durch eine Reihe sorgfältig ausgeführter Analysen wurde gezeigt, dass dem Phosphorsuboxyd zweifellos die Formel P_4O zukommt.

Nun hatten aber Pitsch und Michaelis anfangs²⁾ in einzelnen Fällen bei der Analyse des nach der zuerst angegebenen Methode gewonnenen Phosphorsuboxyds einen etwas zu hohen Procentgehalt an Phosphor (bis in 90 pC. statt 88,57 pC.) gefunden und ebenso geben D. L. Chapman und F. A. Lidbury³⁾ an, dass der von ihnen aus der rothen Lösung gefällte Körper 90,5—91,51 pC. Phosphor enthalte. Zur Aufklärung dieser Erscheinung haben wir eine weitere Untersuchung des Phosphorsuboxydes ausgeführt, die sich auch auf das vermittelst unterphosphoriger Säure hergestellte Suboxyd und auf den durch Belichtung erhaltenen, sogenannten Pedler'schen Phosphor erstreckt.

¹⁾ Erste Abhandlung: Ueber die niederen Oxyde des Phosphors, siehe diese Annalen **310**, 45 u. ff.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 338.

³⁾ Journ. chem. Soc. **75**, 973.

Chapman und Lidbury sind der Ansicht, dass der Niederschlag, der aus der rothen Lösung mittelst verdünnter Säuren erhalten wird, nichts anderes als amorpher Phosphor sei, obgleich ihre eigenen Analysen dem durchaus widersprechen, da sie etwa 10 pC. Phosphor weniger fanden, als der reine, rothe Phosphor enthält, dagegen nur 2 pC. mehr als dem Phosphorsuboxyd zukommt. Sie stützen diese Annahme aber weiter darauf, dass der durch Belichtung gebildete rothe Phosphor auch leicht in wässrig-alkoholischem Alkali löslich sei, wovon sie sich durch directe Versuche überzeugten. Diese Angabe erschien uns von Bedeutung. Wenn dieselbe auch keineswegs bewies, dass der als Phosphorsuboxyd betrachtete Körper rother Phosphor sei, da sich dieser ja in irgend einer Form, ebenso wie der gewöhnliche Phosphor in wässrig-alkoholischem Kali unter Oxydation lösen konnte, so war durch diese Löslichkeit doch ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen Phosphorsuboxyd und rothem Phosphor aufgehoben.

Bei unseren Untersuchungen in dieser Richtung ergab sich nun eine unerwartete Schwierigkeit: es war uns bis jetzt unmöglich, auch nur annähernd *analysenreinen* rothen Phosphor durch Belichtung zu erhalten. Der rothe Phosphor ist in dieser Weise in grösserer Menge zuerst von A. Pedler durch die intensive Wirkung der Sonnenstrahlen in Indien dargestellt, leider aber nicht analysirt worden. Wir erhielten aus einer concentrirten Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff bei unseren Sonnenverhältnissen niemals reinen rothen Phosphor. War die Lösung völlig trocken, so enthielt das Präparat erhebliche Mengen von Schwefel und Kohlenstoff, war dagegen auch nur eine Spur von Feuchtigkeit vorhanden, auch Sauerstoff. Setzt man Phosphor unter Wasser der Wirkung des Lichtes aus, so entsteht fast reines Phosphorsuboxyd. Aus einer Lösung von Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff erhält man einen kohlenstoffhaltigen Körper. Wir haben daher bis jetzt nicht feststellen können, ob *reiner* rother Phosphor, der mittelst des Lichtes erhalten wurde, sich in wässrig-alkoho-

lischem Alkali löst. Die unter Ausschluss von jeder Spur Feuchtigkeit erhaltenen Präparate waren in der alkalischen Flüssigkeit entweder nur spurenweise oder gar nicht löslich und verhielten sich jedenfalls ganz anders wie Phosphorsuboxyd.

Unsere weiteren Untersuchungen haben die Angaben der ersten Mittheilung in jeder Beziehung bestätigt. Wir heben noch hervor, dass grössere Mengen des Phosphorsuboxyds im Laboratorium am bequemsten mittelst unterphosphorigsauren Ammoniums erhalten werden⁴⁾.

1. Phosphorsuboxyd aus Phosphor.

Zunächst haben wir nochmals entsprechend den Angaben der ersten Abhandlung (diese Annalen 310, 56) Phosphorsuboxyd dargestellt. Nach dem Auswaschen auf Thontellern getrocknet, wurde die bräunliche, unansehnliche Masse im Achatmörser fein zerrieben. Das so erhaltene gelbröthliche Pulver ergab nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator neben Phosphorsäureanhydrid bis zum constanten Gewicht bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0990 g gaben 0,3121 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.⁵⁾

	Berechnet	Gefunden
P	88,57	88,04

⁴⁾ Besson (Bull. soc. chim. 1900, 582) hat neuerdings die Existenz eines Oxydes P_2O neben P_4O vertheidigt. Dieses Oxyd bildet sich nach ihm auch durch Einwirkung von PH_3 auf POCl_3 und beim Einleiten von Luft in eine Lösung von Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff. Wir haben ein so erhaltenes Oxyd nicht untersucht; man sollte annehmen, dass dasselbe durch Alkali glatt und ohne Gasentwicklung in unterphosphorigsaures Salz übergeführt werde.

⁵⁾ Zur Bestimmung des Phosphors oxydirten wir immer die Substanz mit Brom, wie in der ersten Abhandlung Seite 67 angegeben. Durch Erhitzen der Substanz mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre wird leicht bei directer Ausfällung mit Magnesiumgemisch zu viel Phosphor erhalten, indem die Rohrwandung angegriffen wird. Wir fügen noch berichtigend hinzu, dass Salpetersäure von 30 pC. Gehalt auf das Phosphorsuboxyd nicht unter Feuererscheinung wirkt.

Es war also reines Phosphorsuboxyd gebildet. Wir stellten dasselbe nun unter Bedingungen dar, die möglichst ungünstig für die Reingewinnung waren. Zu diesem Zwecke wurde die in gewöhnlicher Weise unter Anwendung von granulirtem Phosphor erhaltene rothe Lösung (welche durch Papier nur langsam filtrirt) durch ein Stück Leinwand, das so dicht war, dass Kügelchen des gewöhnlichen Phosphors nicht hindurchgehen konnten, in ein grosses Becherglas colirt, welches überschüssige verdünnte Salzsäure, die nicht gekühlt wurde, enthielt. Bei dem raschen Einlauf der alkalischen Flüssigkeit trat fühlbare Erwärmung ein, namentlich beim Umrühren. Der grünliche Niederschlag, der zwar voluminös ist, sich aber doch ziemlich leicht absetzt, wurde zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit Wasser, Alkohol, Aether nach einander gewaschen und auf Thontellern, zuletzt im Exsiccator neben Schwefelsäure getrocknet. Es ist dabei zweckmässig, die Masse auf dem Thonteller anfangs mit einem Hornspatel öfter zu verarbeiten, um Zusammenballen zu grösseren festen Stücken zu verhindern⁶⁾. Die trockne Masse wurde im Achatmörser fein zerrieben und dann nochmals ausgewaschen, da das Trocknen grösserer Mengen des Niederschlages nur langsam erfolgt, und während dessen durch Oxydation Säuren des Phosphors (namentlich bei Sommer-temperatur) entstehen können. Da das Oxyd jetzt dicht ist, erfolgt das Auswaschen (mit Wasser, Alkohol, Aether) und Trocknen viel schneller. Es wurden so vier Präparate, in derselben Weise aber getrennt, dargestellt. Zur Analyse wurde stets nur Substanz, die im luftverdünnten Raume neben Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtsconstanz getrocknet war, angewandt.

I.	0,1016 g	gaben	0,3316	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
II.	0,1142 g	„	0,3700	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
III.	0,1131 g	„	0,3710	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
IV.	0,1000 g	„	0,3279	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

⁶⁾ Beim Arbeiten im Sommer ist diese Methode zweckmässiger als die des Gefrierenlassens (Seite 57 der ersten Abhandlung).

		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
P	88,57	91,15	90,48	91,61	91,57

Durch einfaches Coliren der rothen Lösung und Fällung mit verdünnter Salzsäure, ohne Kühlung, war also ein Product erhalten, das 2—3 pC. Phosphor zu viel enthielt. Man kann ein solches Präparat aber sehr leicht reinigen, indem man die in der ersten Abhandlung wiederholt hervorgehobene Methode benutzt: nochmaliges Lösen und Füllen. Um uns zu überzeugen, dass bei dieser Operation keine sehr grossen Verluste entstehen, führten wir folgenden Versuch mit analysenreinem Phosphorsuboxyd aus, das vermittelst unterphosphorigsaurem Ammonium (siehe weiter unten) erhalten war. 3 g desselben wurden in 100 ccm wässrig-alkoholischen Alkalis, das vorher auf 0° abgekühlt war, unter Eiskühlung gelöst und die klare Lösung in ebenfalls auf 0° abgekühlte und mit Eisstücken versetzte fünfprocentige Essigsäure filtrirt. Der entstandene dunkelgrüne Niederschlag wurde, wie oben angegeben, ausgewaschen und getrocknet. Das Gewicht desselben ergab sich alsdann zu 2,5 g, so dass also 83,3 pC. der angewandten Substanz wiedererhalten waren. Controlanalysen ergaben die Reinheit des Productes.

- I. 0,1224 g gaben 0,3872 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 II. 0,1438 g „ 0,4560 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

		Gefunden	
		I.	II.
P	88,57	88,35	88,56

Es wurden nun die oben angeführten Präparate, die einen zu hohen Gehalt an Phosphor ergeben hatten, derselben Reinigung unterworfen, wobei besonders dafür gesorgt wurde, dass die rothe Lösung ganz klar filtrirte, was jetzt leicht und ziemlich rasch von statten ging. Nach völligem Auswaschen (zweimal) und Trocknen ergaben die so gereinigten Präparate folgende Zahlen (II war zu anderen Versuchen verbraucht).

I.	0,1605 g	gaben	0,5043	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
III.	0,1106 g	„	0,3504	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
IV ₁ .	0,1337 g	„	0,4235	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
IV ₂ .	0,1128 g	„	0,3570	$\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_7$.

Berechnet		Gefunden			
		I.	III.	IV ₁ .	IV ₂ .
P	88,57	87,75	88,48	88,47	88,39

Es lag also in allen drei Fällen reines Suboxyd vor. Wenn daher zufällig nicht ganz reine Niederschläge erhalten werden, wie dies anfangs von Pitsch und dem Einen von uns zuweilen und auch von Chapman und Lidbury beobachtet wurde, so hat man nur nöthig, das Präparat nochmals zu lösen und zu fällen, was, wie wir gezeigt haben, ohne wesentlichen Verlust geschehen kann. Nothwendige Bedingung hierbei ist immer genügende Abkühlung der Lösung, da sich dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung bald entfärbt.

Wodurch der zu hohe Phosphorgehalt bei der oben angegebenen Darstellung bedingt wird, ist nicht sicher anzugeben. Vielleicht rührt er zum Theil von beigemischtem rothem Phosphor her, der sich bei der Oxydation des regulären Phosphors durch das Alkali bilden und fein vertheilt durch die Poren des Filters hindurch gehen kann.

In der That sind die Phosphorkügelchen, nachdem sie einigemal mit dem alkoholisch-wässrigen Alkali behandelt sind, mit einer röthlichen Schicht überzogen, welche die weitere Wirkung des Alkalis hindert. Andererseits ist in der alkoholischen Flüssigkeit immer Phosphorwasserstoff aufgelöst, der durch die Wirkung der Salzsäure, namentlich beim Erwärmen, Veranlassung zur Bildung von festem Phosphorwasserstoff geben kann.

Beim Füllen der concentrirten eiskalten rothen Lösung des Suboxyds durch Säuren ist die dunkelgrüne Farbe des Niederschlages, welche erst beim Trocknen in gelblichroth übergeht, besonders auffallend. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der frisch gefällte Niederschlag, wie Le Verrier an-

nimmt, ein Hydroxyd $P_4(OH)_2$ darstelle, das erst beim Trocknen in das Oxyd übergehe.

2. Phosphorsuboxyd aus unterphosphoriger Säure.

Bei wiederholter Darstellung des Phosphorsuboxydes nach dieser Methode hat es sich als zulässig ergeben, die Menge des Essigsäureanhydrides im Verhältniss zu der unterphosphorigen Säure gegenüber der zuerst angegebenen Vorschrift erheblich zu vermindern. Man verfährt zweckmässig wie folgt:

Die käufliche (kalkhaltige) wässrige Säure wird zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit absolutem Alkohol und viel trockenem Aether versetzt, wodurch ein voluminöser Niederschlag von Kalksalzen ausfällt. Vom Filtrate werden Alkohol und Aether wieder abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade eingedampft. Man erhält so eine ziemlich reine Säure vom spec. Gew. 1,4625. Zur Darstellung des Suboxydes wurden 30 g dieser Säure in 100 g Eisessig gelöst und hierzu allmählich 90 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Die Reaction verläuft dann wie in der ersten Abhandlung Seite 59 angegeben. Die Ausbeute beträgt 6,5 g P_4O oder 67 pC. der theoretischen.

I. 0,0985 g gaben 0,3134 $Mg_2P_2O_7$.

II. 0,0793 g „ 0,2511 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
P	88,57	88,86	88,43

Sehr zweckmässig kann man auch zur Darstellung des Suboxydes das leicht völlig rein zu erhaltende unterphosphorigsaure Ammonium verwenden, das aus Wasser, oder leichter aus Alkohol, in weissen Nadeln wasserfrei krystallisirt, also der Formel $NH_4H_2PO_2$ entspricht.

0,2832 g gaben mit Brom und Wasser oxydirt 0,3820 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
P	37,35	37,67

Zur Darstellung des Salzes versetzt man die Lösung der unterphosphorigen Säure (oder auch die des Ca- oder Ba-Salzes)

mit kohlensaurem Ammonium in geringem Ueberschuss, filtrirt, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und bringt das abgepresste Salz in den Exsiccator. Zur Gewinnung des Phosphorsuboxydes stellten wir zwei Versuche an.

I. 30 g des Ammoniumsalzes wurden in 50 g Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und 90 g Essigsäureanhydrid allmählich hinzugefügt. Zuerst setzt man zweckmässig nur etwa die Hälfte des Anhydrides zu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit sich trübt. Dann kühlt man sofort ab, damit die Reaction nicht zu heftig wird, versetzt mit dem Rest des Anhydrides und erwärmt wieder auf dem Wasserbade. Zuletzt giesst man alles in viel Wasser, filtrirt und trocknet. Ausbeute 6,5 g.

II. 30 g des Ammoniumsalzes wurden in 100 g Eisessig gelöst und dann genau so verfahren, wie unter I angegeben. Die Reaction verlief etwas heftiger. Ausbeute 9,4 g oder 91 pC. der theoretischen, unter der Annahme, dass die Reaction nach der Gleichung

verläuft.

Man gewinnt also nach dieser Methode am bequemsten das Suboxyd; es ist leicht, nach derselben mehrere hundert Gramm in einigen Tagen darzustellen.

Die Reinheit der Verbindung ergibt sich aus folgender Analyse.

0,1432 g gaben 0,4527 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Berechnet	Gefunden
P	88,57	88,29

Das so erhaltene Suboxyd ist viel voluminöser, als das durch Fällung der rothen Lösung erhaltene und hat auch eine viel hellere Farbe. Dass beide Körper sich aber nur durch den Grad der Vertheilung unterscheiden und nicht etwa zwei physikalisch verschiedene Modificationen darstellen, ergab die Bestimmung des specifischen Gewichtes des gelben Suboxydes. Diese Bestimmung musste sehr vorsichtig ausgeführt werden,

da dies Suboxyd viel Luft einschliesst und somit das specifische Gewicht leicht zu niedrig gefunden wird. Nachdem die Luft der mit Wasser übergossenen Substanz durch wiederholtes Erwärmen auf dem Wasserbade und im luftverdünnten Raume völlig entzogen war, ergab sich das specifische Gewicht zu 1,9130, bezogen auf 4°. Das specifische Gewicht des aus der rothen Lösung gefällten Suboxydes wurde früher bei 26° zu 1,9123 gefunden. Erneute Bestimmungen ergaben dasselbe bei 4° zu 1,9116, so dass also die nach beiden Methoden dargestellten und äusserlich verschiedenen Suboxyde dasselbe specifische Gewicht besitzen.

An der Luft oxydirt sich das Suboxyd allmählich, indem Säuren des Phosphors, hauptsächlich unterphosphorige Säure entstehen, die der Substanz anhängen, ohne dass dieselbe wesentlich feucht erscheint. Man kann diese Säuren durch Auswaschen leicht entfernen. Wir haben z. B. ein Präparat untersucht, das etwa ein halbes Jahr lang in einem Glasrohre, das nur lose mit einem Korkstopfen verschlossen war, aufbewahrt wurde.

Beim Auswaschen gaben 0,7750 g ein Filtrat, das nach der Oxydation mit Brom 0,2359 g $Mg_2P_2O_7$ lieferte, entsprechend 8,51 pC. P. Bezogen auf unterphosphorige Säure würde dieses Präparat also 18,1 pC. der genannten Säure enthalten haben. Nach dem Trocknen gab die ausgewaschene Substanz bei nochmaligem Auswaschen ein Filtrat, das nur noch 0,0081 g $Mg_2P_2O_7$ lieferte, entsprechend 0,29 pC. P oder 0,62 pC. unterphosphorige Säure. Die Analyse des Suboxydes ergab:

0,1127 g gaben 0,3562 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
P	88,57	88,27

Der geringe Gehalt an unterphosphoriger Säure drückt sich in der zu niedrig gefundenen Menge des Phosphors aus⁷⁾.

⁷⁾ Zieht man von der Substanzmenge 0,62 pC. und von der 0,3562 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechenden Menge Phosphor (0,0994792 g) 0,29 pC. ab, so ergibt sich ein Procentgehalt von 88,52.

Hieraus geht hervor, dass man anhängende Säuren des Phosphors bis auf geringe Mengen (die sich beim Trocknen wieder bilden) leicht entfernen kann. Es ist daher die Annahme von Chapman und Lidbury, die Differenz von etwa 10 pC. Phosphor, die von ihnen bei der Analyse des aus der rothen Lösung gefällten Körpers gegenüber amorphem Phosphor erhalten wurde, sei durch einen Gehalt an Säuren des Phosphors veranlasst, durchaus hinfällig.

Das trockne Phosphorsuboxyd kann in einer Kohlensäureatmosphäre längere Zeit auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzt werden, ohne sich wesentlich zu verändern. Wurde es in dieser Weise 12 Stunden erhitzt, so enthielt das Filtrat beim Auswaschen 0,47 pC. Phosphor in Form von Säuren des Phosphors. Erhitzt man das Suboxyd mit Wasser im Rohre in einer Kohlensäureatmosphäre, so erfolgt die Oxydation auch nur langsam.

0,5247 g, 12 Stunden in der angegebenen Weise erhitzt, lieferten ein Filtrat, das nach der Oxydation mit Brom 0,0318 g $Mg_3P_2O_7$ ergab oder 1,69 pC. Phosphor. Der Rückstand enthielt 89,04 pC. Phosphor, also etwas mehr als die berechnete Zahl (88,57).

Auch bei dem Auswaschen des Suboxydes mit kochendem Wasser und kochendem Alkohol wird es nicht verändert. Der Phosphorgehalt eines so behandelten Suboxydes ergab sich zu 88,92, war also nur wenig höher als der berechnete.

Zum Schluss heben wir noch hervor, dass das Phosphorsuboxyd (in der einen oder anderen Weise dargestellt) sich in einer eiskalten Lösung von alkoholisch-wässrigem Alkali immer *ohne Gasentwicklung* und *so schnell* etwa löst, wie zerriebenes Kochsalz in Wasser, im Gegensatz zu dem Phosphor selbst, der sich immer *mit Gasentwicklung* und nur *sehr langsam* (nie vollständig, da er sich immer mit einer rothen Schicht überzieht) löst. Diese Thatsache erscheint uns von Wichtigkeit, da, wenn der rothe Phosphor in irgend einer Form (bis jetzt ist keine solche festgestellt) in alkoholisch-wässrigem Alkali löslich sein sollte, diese Auflösung sicherlich ebenfalls wie die des regulären Phosphors unter Gasentwicklung erfolgen würde.

Zur sicheren Feststellung dieses Verhaltens benutzten wir den in Fig. 1 abgebildeten Apparat. In den Kolben A wurden etwa 50 ccm Alkohol gebracht, das Ganze auf 0° abgekühlt, alsdann das Phosphorsuboxyd hinzugebracht und dies durch Schütteln möglichst vertheilt. In den Hahntrichter B brachten wir eine auf 0° abgekühlte (und mit einigen Eisstückchen versetzte) Mischung von einem Volum Alkohol und einem Volum

Fig. 1.

Natronlauge und schoben das getheilte und mit Wasser gefüllte Rohr C über die Mündung der Gasleitungsrohre D, welche durch den Schlauch EE mit dem Kolben A verbunden war. Dieser Schlauch stand durch das T-Rohr F auch mit dem Hahntrichter in Verbindung. Wurde nun der Hahn des letzteren geöffnet, so gelangte die alkalische Flüssigkeit in den Kolben A ohne Aenderung des Gesamtvolumens. Die Lösung erfolgte nun bei gelindem Umschütteln (durch Anfassen an dem *vorstehenden Rand* des Kolbens) rasch und ohne dass mehr als 0,5 bis 1 ccm Gas in das getheilte Rohr eintrat, eine Volumänderung, die auch durch die geringste Erwärmung hervorgerufen wird. Erst beim Stehen der dunkelrothen Lösung begann eine sehr langsame Gasentwicklung, die sich beim Herausnehmen des Kolbens A aus dem Eiswasser rasch verstärkte, indem allmählich Entfärbung der Lösung eintrat.

3. Versuche zur Darstellung reinen amorphen Phosphors durch Belichtung des regulären Phosphors.

Wie schon in dem Eingange dieser Abhandlung angeführt wurde, stellte zuerst Alexander Pedler⁸⁾ grössere Mengen rothen Phosphors durch die Wirkung des Lichtes dar. Er exponirte entweder concentrirte Lösungen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff (theils für sich, theils unter Zusatz von etwas Jod oder Phosphortribromid) oder Lösungen des Phosphors in Phosphortrichlorid, Benzol und Chloroform dem Sonnenlichte oder er setzte direct den festen Phosphor der Wirkung des Lichtes im Vacuum der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe aus. In fast allen Fällen erhielt er ein unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver, das aus einem Gemisch von rothen und gelben Partikelchen bestand. Nur der aus Chloroform abgeschiedene Phosphor erschien amorph. Alle so erhaltenen Präparate waren ganz unlöslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, dagegen löslich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff in warmer Sodalösung. Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes oder eine qualitative und quantitative Analyse wurde nicht ausgeführt.

Wir haben bis jetzt im Wesentlichen nur mit Lösungen des Phosphors gearbeitet. Während Pedler durch die Wirkung der tropischen Sonne augenscheinlich eine ziemlich gute Ausbeute an rothem Phosphor erhalten hat, war die Menge, die wir durch die bei weitem weniger wirksamen Sonnenstrahlen unserer Breitengrade erhielten, immer nur sehr gering.

Um den Grad der Reinheit von rothem Phosphor überhaupt kennen zu lernen, bestimmten wir den Phosphorgehalt verschiedener käuflicher Präparate, die zur Analyse ausgewaschen und getrocknet wurden. Von der Firma Schuchardt, Görlitz, bezogener rother Phosphor enthielt 98,74, von Kahlbaum, Berlin, bezogener Phosphor 99,56 und ein im hiesigen chemischen Institut schon seit längerer Zeit vorhandenes Präparat

⁸⁾ Journ. chem. Soc. Transact. **57**, 599.

unbekannter Herkunft 96,94 pC. Phosphor. Der Arsengehalt (durch tagelanges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltene und durch Erhitzen von freiem Chlor völlig befreite warme Lösung bestimmt) war in allen Fällen nur gering. Wir versuchten nun einen rothen Phosphor von ähnlicher Reinheit durch die Wirkung des Lichtes zu erhalten.

I. Versuch. 100 Gewichtstheile regulären Phosphors, der mit Filtrirpapier getrocknet war, wurden in 100 Theilen reinem, mit Chlorcalcium getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung filtrirt und in einem Stöpselglase, das bis auf eine kleine Luftblase ganz mit der Lösung gefüllt war, drei Wochen lang dem Sonnenlichte ausgesetzt. Es hatte sich dann theils an der Wand, theils an dem Boden des Gefäßes ein rother Niederschlag abgesetzt, der zuerst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol, darauf mit Wasser und zuletzt wieder mit Alkohol gewaschen und im Vacuumexsiccator neben Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Schwefel, auch roch die Substanz an feuchter Luft deutlich nach Schwefelwasserstoff. Es ist dies nicht zu verwundern, da es bekannt ist, dass Schwefelkohlenstoff durch das Licht verändert wird, indem sich freier Schwefel bildet⁹⁾. Die quantitative Analyse führte zu folgenden Zahlen:

- I. 0,1065 g gaben 0,3106 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 II. 0,0942 g „ 0,2757 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 III. 0,1169 g „ 0,0690 BaSO_4 .
 IV. 0,1962 g „ 0,1104 BaSO_4 .

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	Mittel
P	81,45	81,66	—	—	81,55
S	—	—	8,11	7,73	7,92

Das Präparat musste danach auch sauerstoffhaltig sein, da die Gesamtsumme der vorhandenen Elemente im Mittel nur 89,47 betrug, also noch eine Differenz von 10,53 pC.

⁹⁾ Vergl. z. B. Sidot, Compt. rend. **69**, 1303; **74**, 180; **81**, 32.

gegen 100 vorhanden war, die nur von aufgenommenem Sauerstoff herrühren konnte. In der That war die Substanz auch mit rother Farbe in wässrig-alkoholischem Alkali löslich und auf Zusatz von Säuren wurde aus dieser Lösung ein grünlicher Niederschlag gefällt. Woher stammte aber dieser Sauerstoff, da die atmosphärische Luft doch so gut wie abgeschlossen war? Während der Belichtung der Lösung hatten wir bereits die Beobachtung gemacht, dass in dem Glase (auch wenn es durch Einstellen in Wasser gekühlt wurde) Druck vorhanden war und beim Oeffnen trat deutlich der Geruch nach Phosphorwasserstoff auf. Dieses Gas konnte nur unter Mitwirkung von Feuchtigkeit entstanden sein und von dieser auch der Sauerstoffgehalt der Verbindung herrühren. Diesem Fingerzeige entsprechend stellten wir folgende Versuche an:

II. Versuch. Eine 50 procentige Lösung von regulärem Phosphor in reinem Schwefelkohlenstoff wurde mit Phosphor-pentoxyd getrocknet, filtrirt und dann ein Einschmelzrohr etwa bis zu Zweidrittel mit dieser Lösung gefüllt¹⁰⁾. Die in dem Rohre enthaltene Luft wurde durch Einleiten von trockenem, durch glühendes Kupfer völlig luftfrei erhaltenem Stickgas verdrängt, das Rohr dann zugeschmolzen und 14 Tage dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, wobei sich nur sehr langsam ein rothgelber Anflug an der Rohrwand bildete, der allmählich abblätterte. Beim Oeffnen zeigte das Rohr keinen Druck. Der feste rothe Körper enthielt, nachdem er, wie unter I angegeben, gewaschen und getrocknet war, der qualitativen Analyse zufolge neben Phosphor Schwefel und Kohlenstoff. Die quantitativen Bestimmungen konnten bei der geringen Menge des vorhandenen Materials nur mit sehr kleinen Substanzmengen ausgeführt werden.

I. 0,0838 g gaben 0,2226 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

II. 0,0458 g „ 0,1211 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

III. 0,0916 g „ 0,0930 BaSO_4 .

IV. 0,0789 g „ 0,0205 CO_2 .

¹⁰⁾ Man muss sehr vorsichtig mit einer solchen Lösung arbeiten, da sie sich leicht entzündet.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
P	74,19	73,85	—	—
S	—	—	13,94	—
C	—	—	—	7,09

Die Gesamtsumme der quantitativ bestimmten Elemente beträgt 94,07 (für P als Mittel 74,04 pC. gerechnet), so dass also auch noch etwas Sauerstoff in dem Präparate enthalten sein konnte, der möglicher Weise beim Waschen mit Wasser durch Ersatz von Schwefel aufgenommen war.

Wurde etwas dieses Präparates im Reagensglase mit wässrig-alkoholischem Alkali übergossen, so trat keine Rothfärbung ein, sondern dasselbe ging farblos unter Gasentwicklung in Lösung. Wenn das Präparat jedoch im Achatmörser fein zerrieben wurde, so erfolgte mit dem angegebenen Lösungsmittel schwache Rothfärbung. Wurden gleiche Gewichte dieses Präparates und reinen Phosphorsuboxydes (jedes für sich) mit der alkalischen Flüssigkeit übergossen, so war der Unterschied in der Rothfärbung sehr gross.

III. Versuch. Es wurde in ein Einschmelzrohr in derselben Weise wie bei II eine trockne Phosphorlösung gebracht, aber die Luft nicht durch Stickgas verdrängt. Der nach 14 tägiger Belichtung erhaltene rothe Phosphor zeigte ganz ähnliche Eigenschaften wie der unter II beschriebene.

0,1092 g gaben 0,0896 BaSO₄ und 0,3006 Mg₂P₂O₇.¹¹⁾

Gefunden	
P	76,89
S	11,27

Der Kohlenstoff konnte aus Mangel an Material nicht bestimmt werden.

IV. Versuch. Es wurde ein Einschmelzrohr bis zu Zweidrittel mit einer klaren 50 procentigen Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff gefüllt, etwas Wasser hinzugefügt und

¹¹⁾ Bei der geringen Menge Substanz, die erhalten wurde, mussten beide Elemente in derselben Substanzmenge bestimmt werden.

die Luft durch Stickgas verdrängt. Bei der Belichtung, die ebenfalls 14 Tage währte, bildete sich viel schneller als bei den Versuchen II und III ein zuerst rein gelber, allmählich orangeroth werdender, ziemlich voluminöser Niederschlag. Beim Oeffnen zeigte das Rohr deutlich Druck.

0,1081 g gaben 0,2980 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und 0,0930 BaSO_4 .

	Gefunden
P	76,99
S	11,82

Dieses Präparat löste sich in wässrig-alkoholischem Alkali leicht mit intensiv rother Farbe.

V. Versuch. Eine Stange gewöhnlichen Phosphors wurde unter Wasser drei Wochen lang dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und der gebildete rothe Ueberzug durch Behandeln der Phosphorstange mit reinem Schwefelkohlenstoff und Auswaschen des Rückstandes mit diesem, Alkohol u. s. w. isolirt. Der schwefelfreie Körper zeigte fast genau die Zusammensetzung des Phosphorsuboxydes.

0,0855 g gaben 0,2722 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Berechnet	Gefunden
P	88,57	88,91

Er löste sich klar und ohne Rückstand in wässrig-alkoholischem Alkali.

Durch diese Versuche ist erwiesen, dass der Phosphor im Sonnenlichte das Wasser zersetzt unter Bildung von P_4O :

Der Wasserstoff wird theilweise in Phosphorwasserstoff übergeführt.

Bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird also aus einer Phosphorlösung immer neben rothem Phosphor auch Phosphorsuboxyd gebildet, so dass das Präparat alkoholisch-wässriges Alkali roth färben muss.

VI. Versuch. In ein Einschmelzrohr wurde mit Phosphorsäureanhydrid getrockneter Tetrachlorkohlenstoff gebracht und einige Phosphorstücke, die mit Filtrirpapier getrocknet und

dann mit trockenem Aether und trockenem Tetrachlorkohlenstoff abgespült waren, hinzugefügt. Die Luft, die in dem Rohre enthalten war, verdrängten wir durch trocknen reinen Stickstoff und exponirten das zugeschmolzene Rohr drei Wochen lang dem Sonnenlichte. Es wurden so etwa 6 cg eines rothen Körpers erhalten, der auch kein reiner rother Phosphor war, sondern neben diesem Kohlenstoff enthielt. Bei der Oxydation desselben mit Brom und Wasser ging zuerst alles in Lösung, beim Verdunsten des Broms schied sich aber ein weisser, voluminöser Körper aus, der Kohlenstoff, Halogen und wahrscheinlich auch Phosphor enthielt.

0,0485 g gaben 0,1070 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Gefunden
P	61,62

Der Körper färbte alkoholisch-wässriges Alkali, auch wenn er fein zerrieben wurde, keine Spur roth.

Diese Versuche ergeben, dass es keineswegs leicht ist, nahezu analysenreinen rothen Phosphor durch Belichtung, wenigstens in unseren Breitengraden zu erhalten. Möglicherweise überwiegt unter der Wirkung der tropischen Sonne bei Belichtung einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff die Bildung des rothen Phosphors die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes, so dass ein reineres Product erhalten wird, als wir es zu gewinnen vermochten. Wir werden im nächsten Sommersemester versuchen, durch Belichtung ganz trocknen, regulären Phosphors (ganz ohne Lösungsmittel) in einer luftfreien Atmosphäre reinen rothen Phosphor zu erhalten.