d. i. es entsteht Phenylisocyanat bezw. dessen Umsetzungsproduct mit Wasser, Diphenylharnstoff.

Für die Unterstützung, welche mir Hr. Dr. van Rietschoten bei dieser, sowie bei der vorhergehenden Arbeit gewährt hat, sage ich demselben meinen besten Dank.

Würzburg, im April 1894.

237. H. Biltz: Ueber Phosphorpentoxyd.

(Eingegangen am 26. April.)

Untersuchungen von Shenstone und Beck ¹⁾ und Threlfall ²⁾ über Phosphorpentoxyd veranlassen mich, einige Versuche, die ich mit derselben Substanz vor zwei Jahren angestellt habe, zu veröffentlichen. Ich machte die Beobachtung, dass bei verschiedenen Reactionen des Phosphorpentoxyds ein mehr oder weniger deutlicher Geruch nach gelbem Phosphor auftritt; es interessirte mich, festzustellen, in welchen Fällen dies geschieht, und worauf die Erscheinung beruht. Veranlasst wurden die Versuche durch die Bemerkung, dass Phosphorsäureanhydrid mit Ammoniakgas unter lebhafter Reaction und starker Erwärmung eine rothbraune Masse giebt, die beim Uebergiessen mit Wasser sich nach einiger Zeit bis auf eine sich in Flocken abscheidende, wie rother Phosphor aussehende Masse auflöst, wobei ein Geruch nach Phosphor in ganz hervorragendem Maasse auftritt. Bei dem Zusammentreffen von Phosphorpentoxyd und Ammoniak vereinigen sich beide Körper nach der Gleichung

Das Reactionsproduct, die Phosphaminsäure, ist von H. Schiff ³⁾ entdeckt und näher untersucht worden, auch die Abscheidung von rothen Flocken ist von ihm beobachtet und als auf Bildungen von rothem Phosphor beruhend erklärt worden; da seine Arbeit der Erforschung des Hauptproductes der Reaction gewidmet war, so untersuchte er die rothe Masse nicht näher, auch erwähnt er das Auf-

¹⁾ Journ. chem. soc. 63, 475 1893.

²⁾ Phil. Mag. 35, 14 1893.

³⁾ Ann. d. Chem. 103, 168, 1857. Graham Otto, Anorganische Chemie, 5. Auflage, 2, 2 404.

treten freien Phosphors nicht. Hierauf lenkte ich meine Aufmerksamkeit, da mir das Auftreten einer niedrigeren Oxydationsstufe oder von freiem Phosphor bei einer Reaction der so stabilen höchsten Oxydationsstufe desselben sehr auffallend erschien.

Das zu den Versuchen verwandte Phosphorpentoxyd war frei von elementarem Phosphor: einmal zeigte es nicht den Geruch desselben, dann gab es beim langsamen Zerfliessen an feuchter Luft eine klare geruchlose Lösung, die weder Partikelchen von rothem Phosphor erkennen liess, noch die empfindliche Scherer'sche Reaction auf gelben Phosphor gab. Schliesslich konnte beim Mischen des Präparats mit der mehrfachen Menge Wasser in wiederholten Versuchen auch nicht die geringste Menge freien Phosphors nachgewiesen werden.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Ammoniak.

Ammoniakgas, welches mehrfach mit Kalk und Kalihydrat getrocknet war, wurde in ein weites Glasrohr geleitet, in dem wechselnde Mengen Phosphorpentoxyd — bis zu 40 g — sich befanden. Sofort trat unter starker Erwärmung Reaction ein; der Rohrinhalt sinterte zusammen und färbte sich tief dunkelrothbraun. Nach wenigen Minuten war der Process beendet und der Gasstrom passirte nun ungehindert das Rohr. Nach dem Abkühlen wurde die erhärtete Masse aus dem Rohr herausgezogen; dies gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man durch Umdrehen des Glasrohrs während der Operation ein Festsetzen des Productes verhindert hat. Mit Wasser erhält man eine trübe Lösung die sich nach einigem Stehen klärt. Sie zeigt intensiv den Geruch nach Phosphor und leuchtet beim Umschütteln im Dunkeln prächtig. Daneben treten Blasen von Phosphorwasserstoffgas auf, die beim Zerplatzen an der Luft mit grüner Flamme verbrennen. Durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff kann der gebildete gelbe Phosphor leicht ausgezogen werden. Er hinterbleibt beim Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung und oxydirt sich unter Leuchterscheinung an der Luft sofort, nachdem die letzten Antheile des Lösungsmittels sich verflüchtigt haben. Ein Versuch, bei dem übrigens durchaus nicht auf die Gewinnung allen freien Phosphors besonderer Werth gelegt wurde, ergab 13 mg gelben Phosphor aus 25 g Phosphorpentoxyd; bei dieser wie bei den folgenden Bestimmungen ist der Phosphor als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht worden.

Bequemer bestimmt man die Menge des gebildeten gelben Phosphors nach der Lipowitz'schen Methode, indem man die Lösung mehrere Tage mit Stückchen reinen Schwefels stehen lässt; diese werden, wenn der Geruch nach Phosphor verschwunden ist, sauber abgespült und mit Salpetersäure erwärmt; aus dem Filtrat wird die ent-

standene Phosphorsäure gefällt und in üblicher Weise zur Wägung gebracht.

Nach dieser Methode fand ich, dass bei Anwendung von 10 g Phosphorpentoxyd bis zu 5 mg gelber Phosphor in Freiheit gesetzt werden.

Die rothe flockige Masse entspricht etwa 1 bis 2 cg Phosphor; die Gesammtmenge des entstandenen Phosphors beträgt also nur wenige Zehntel Procent von dem verwandten Pentoxyd.

Weitere Untersuchungen ergaben nun zunächst, dass der gelbe Phosphor nicht das erste Product der Reaction ist. Die zusammengesinterte Masse zeigt nämlich, ehe sie mit Wasser in Berührung gebracht wird, den Geruch nach Phosphor nicht. Etwa 40 g wurden schnell gröblich gepulvert und mit warmem Schwefelkohlenstoff extrahirt; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb keine Spur eines Rückstandes zurück. Es muss also angenommen werden, dass sich der Phosphor erst beim Lösen des Reactionsproductes in Wasser bildet.

H. Schiff hatte die rothbraune Ausscheidung für rothen Phosphor gehalten. Dass sie dies nicht ist, zeigt schon die Beobachtung, dass sie mit alkoholischem Kali beim Erwärmen oder mit wässriger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorwasserstoff entwickelt, was rother Phosphor nicht thut. Feucht giebt sie weisse Dämpfe von sich, die nach Phosphorwasserstoff riechen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure reducirt der Körper diese zu schwefliger Säure, während er selbst zu Phosphorsäure oxydirt wird. Nach all dem lag die Vermutung nahe, dass der betreffende rothe Körper ein Suboxyd des Phosphors sei. Eins der von Gautier beschriebenen wasserstoffhaltigen konnte es nicht sein, da es, wie spätere Versuche zeigten, auch aus wasserstofffreien Substanzen entstehen konnte; demnach vermuthete ich, dass es mit dem von Leverrier¹⁾ entdeckten Suboxyd P_4O , welches bei langsamer Oxydation einer Lösung von Phosphor in Phosphortrichlorid durch den Luftsauerstoff entsteht, identisch sei; dieser Körper ist in neuerer Zeit von Reinitzer und Goldschmidt²⁾ als Reactionsproduct von Zink und Phosphoroxychlorid gewonnen worden. Die Eigenschaften des so erhaltenen Präparats sind dieselben wie bei dem von Phosphorsäureanhydrid von mir erhaltenen. Die Identität beider durch die Analyse zu bestätigen machte einige Schwierigkeiten, da das Phosphorsuboxyd sich mit Ammoniak zu einer dunkelgefärbten Verbindung vereinigt; diese Doppelverbindung war wesentlich das Product unserer Reaction. In der That ist auch das durch Einwirkung von Ammoniak auf

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [I] 14, 18 1838. Ann. d. Chem. 27, 167 1838.

²⁾ Diese Berichte 13, 845 1880.

Phosphorsäureanhydrid erhaltene Präparat viel dunkler gefärbt als der orangefarbene Körper, der beim Erwärmen von Phosphorsäureanhydrid für sich, wie später gezeigt werden wird, entsteht. Das Ammoniak ist nur locker gebunden und wird zum Theil beim Erwärmen oder Stehenlassen mit Wasser abgespalten und kann im Filtrat nachgewiesen werden. Infolgedessen zeigten die Analysen des durch Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Aether und Trocknen im Vacuumexsiccator gereinigten geruchlosen — also phosphorfreien Präparates einen wechselnden, nicht unerheblich geringeren Phosphorgehalt, als der Formel P_4O entspricht. Ein dieser Formel annähernd entsprechendes Resultat wurde erst erhalten, als das Rohpräparat durch längeres Auswaschen mit angesäuertem Wasser von Ammoniak vollständig befreit war.

Es gaben 0.2239 g Substanz 0.6970 g $Mg_2O_2O_7$; dem entspricht ein Gehalt von 86.91 pCt P; ber. 88.54 pCt.

Hiernach erscheint es sicher, dass die aus Phosphorpentoxyd erhaltene Verbindung identisch mit dem Leverrier'schen Phosphorsuboxyd ist. Die Eigenschaften beider Körper erklären aber vollkommen das Verhalten des aus Phosphorpentoxyd erhaltenen Reactionproductes beim Eintragen in Wasser. Die beim Lösen der Phosphaminsäure frei werdende Wärme befördert die Zersetzung eines Theiles des als Nebenproduct entstandenen Phosphorsuboxyds, eine Zersetzung, bei der neben Phosphorsäure freier Phosphor und Phosphorwasserstoff entsteht. Letzterer entweicht in kleinen Blasen, die an der Luft mit grüner Flamme verbrennen, und weisse Dampf- wölkchen oder kleine Dampfringe bilden.

Entstehung des Phosphorsuboxyds.

Die merkwürdige Bildung einer niedrigen Oxydationsstufe des Phosphors besteht nicht in einer Reduction von Phosphorpentoxyd durch das Ammoniakgas. Es würde dann Stickstoff entweichen, und dies ist nicht der Fall, wie speciell festgestellt wurde. Dass eine chemische Einwirkung des Ammoniaks die Bildung des rothen Körpers nicht bewirke, wurde ferner dadurch bewiesen, dass sich derselbe rothe Körper bildet, wenn Phosphorsäureanhydrid für sich in einem beliebigen Gase erhitzt wird. Ja sogar im Vacuum und merkwürdiger Weise auch in einer Atmosphäre von Sauerstoff geht derselbe Reductionsprocess vor sich. Bei 150^0 war selbst bei mehrstündigem Erhitzen eine Veränderung des Phosphorsäureanhydrids nicht wahrzunehmen, nur Spuren sublimirten in die kälteren Partien des Rohres. Erst von 200^0 ab, besser bei 250^0 , bei welcher Temperatur die Sublimation lebhaft vor sich geht, bilden sich beim Erhitzen rothe Stellen in der etwas zusammenbackenden Masse; diese nehmen an Umfang und Zahl allmählich zu und erweisen sich ihren Reactionen nach als

dasselbe Suboxyd, welches früher erhalten war. Bei diesen Versuchen passirte das Glasrohr ein sehr langsamer Strom verschiedener Gase, von denen atmosphärische Luft, Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff zur Verwendung kamen; ein wesentlicher Unterschied in der Menge des gebildeten Suboxyds konnte bei den verschiedenen Gasen nicht beobachtet werden. Bei noch höherer Temperatur, bis 270° , bilden sich grössere Mengen Suboxyd, wogegen, wie schon Hautefeuille und Percy¹⁾ fanden, die Sublimation des Anhydrids fast ganz nachlässt. Erst bei Rothgluth wird die Destillation wieder lebhaft.

Das im Vorhergehenden beschriebene Auftreten von Phosphorsuboxyd resp. elementarem Phosphor ist durchaus nicht an die Gegenwart von Ammoniak gebunden, wenngleich es in diesem Fall am ergiebigsten vor sich geht. Wie schon erwähnt, zeigt Phosphorpentoxyd beim Erhitzen für sich, im Vacuum oder in einer beliebigen Gasatmosphäre dieselbe Erscheinung, nur ist die Ausbeute geringer. So erhielt ich aus 10 g Phosphorsäureanhydrid bei $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 250° kaum 4 mg Phosphorsuboxyd. Viel energischer geht die Reaction beim Ueberleiten von Wasserdampf über Phosphorpentoxyd vor sich. Dabei tritt häufig eine so starke Erwärmung ein, dass das Glasrohr zerspringt. Bei quantitativer Verfolgung eines Versuches ergab sich die Bildung von 6 mg Phosphorsuboxyd aus 10 g Phosphorsäureanhydrid. Dabei zersetzt das heisse Wasser sogleich einen Theil des Suboxyds unmittelbar nach der Bildung zu Phosphorwasserstoff, der deutlich nachzuweisen war; in Folge dessen war nur ein Theil des wirklich gebildeten Phosphorsuboxyds quantitativ bestimmt worden.

Sehr instructiv ist das Verhalten von Phosphorsäureanhydrid beim Erhitzen für sich im trocknen Reagenzrohr. Am besten gelingt der Versuch, wenn man etwa 1 g Substanz im Röhrchen mittels eines Bunsenbrenners etwa fünf Minuten gelinde erwärmt. Dabei bilden sich bald braune Stellen im Pulver, die, falls die Temperatur richtig gewählt ist, an Zahl und Umfang zunehmen; wird nun stärker erhitzt, so dass das übrige Phosphorpentoxyd zusammenzuschmelzen beginnt, so sieht man Gasblasen von den braunen Stellen sich erheben, die beim Zerplatzen mit grünlicher Flamme unter Bildung eines weissen Rauches verbrennen — offenbar zersetzt sich bei höherer Temperatur das zunächst gebildete Suboxyd in Phosphor und Phosphorpentoxyd, wie schon Reinitzer und Goldschmidt fanden. Der Phosphor verdampft und verbrennt bei Berührung mit der Luft.

Zu erwähnen ist ferner, dass sowohl die leichter als auch die schwerer flüchtige Modification des Phosphorpentoxyds die Reaction eingehen kann. Um dies zu constatiren, werden etwa 10 g des käuf-

¹⁾ Compt. rend. 99, 33, 1885.

lichen Präparats in einem langen Glasrohr, das sie etwa zur Hälfte erfüllten, im Kohlensäurestrom bei 230° einer langsamen Sublimation unterworfen, bis nichts mehr in den kälteren Theil des Rohres überging. Nach dem Abkühlen leitete ich Ammoniakgas über Rückstand und Sublimat; beide bildeten mit gleicher Leichtigkeit den rothen Körper. Dagegen konnte ich durch Erwärmen des sublimirten Phosphorpentoxyds auf 250° kein Phosphorsuboxyd erhalten, vielmehr sublimirte dasselbe leicht weiter, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Im Allgemeinen scheint die Bildung von Suboxyd aus dem käuflichen Phosphorpentoxyd durch Erwärmung veranlasst zu werden, nur beim directen Erhitzen und bei solchen Reactionen, bei denen eine starke Wärmeentwicklung stattfindet, geht sie vor sich. Erleichtert wird die Bildung von Phosphorsuboxyd durch die mit einer chemischen Reaction verbundene Lockerung im Molekül; denn gerade bei solchen Reactionen — Umwandlung zu Phosphaminsäure durch Aufnahme von Ammoniak und zu Phosphorsäure durch Aufnahme von Wasser — zeigt sich die Nebenreaction besonders deutlich. Dass eine stärkere Erwärmung zu ihrem Eintritt unentbehrlich ist, geht daraus hervor, dass Ammoniakgas in der Kälte von Phosphorpentoxyd ohne Rothfärbung der Masse und ohne Abscheidung von Phosphor in demselben Maasse absorbirt wird, als in der Wärme. In einigen Versuchen, bei denen sich das Phosphorpentoxyd enthaltende Rohr in einer Eiskochsalzmischung befand und das Ammoniak in langsamem Strome dazu geleitet wurde, entstand ein absolut weisses Präparat von Phosphaminsäure und ihrem Ammoniumsalz, das sich in Wasser ohne jedes Zischen zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit auflöste; diese zeigte die von Schiff beschriebenen Reactionen der Phosphaminsäure, speciell die interessanten Löslichkeitsverhältnisse des Eisensalzes, das in schwefelsaurer Lösung unlöslich, in ammoniakalischer dagegen leicht löslich ist.

Zu demselben Resultate, die Veranlassung der Reaction betreffend führte die Beobachtung des Verhaltens von Phosphorpentoxyd zu Wasser. Während, wie schon angegeben, beim langsamen Zerfließen und ebensowenig beim Eintragen von Phosphorpentoxyd in viel Wasser keine Spur von Suboxyd oder Phosphor entsteht, tritt ein deutlicher Phosphorgeruch auf, wenn man wenig Wasser zum Pentoxyd tropfen lässt; die Temperatur der Reaction ist in diesem Fall so hoch, dass die Umsetzung vor sich geht. Allerdings ist die Menge Phosphor, die dabei frei wird, zu gering, als dass sie mit Sicherheit quantitativ bestimmt werden könnte. Ebenso tritt ein schwacher aber deutlicher Geruch nach Phosphor beim Eintragen von Phosphorsäureanhydrid in starke Natronlauge auf — ebenfalls eine Reaction, bei der eine stärkere Wärmeentwicklung stattfindet, als beim Eintragen in Wasser

allein. Dass schliesslich die energische Einwirkung von Wasserdampf auf Phosphorpentoxyd grössere Mengen Suboxyd entstehen lässt, ist oben angegeben worden.

Analog dem Ammoniak, so war anzunehmen, müssten Amine wie Anilin einwirken. Dass Anilin auf Phosphorsäureanhydrid einwirkt, war schon von Schiff beobachtet worden, doch ist das Product der Einwirkung von ihm nicht näher untersucht worden. Ich constatirte, dass sich beim Mischen von käuflichem Phosphorpentoxyd mit Anilin, selbst mit siedendem Anilin, kein Phosphorsuboxyd bildet.

Die richtige Erklärung der im Vorbergehenden genauer beschriebenen Reaction scheint nur darin zu bestehen, dass das käufliche Phosphorpentoxyd kein einheitliches Präparat ist, sondern geringe Mengen von niedrigeren Oxyden des Phosphors, vielleicht von Phosphortrioxyd, P_4O_6 , enthält. Solche niederen Oxyde sind durch die oben citirten Arbeiten von Thelfall, ferner von Shenstone und Beck nachgewiesen worden; durch die Arbeiten, namentlich der beiden letztgenannten, ist eine Methode ermittelt worden, ein von niederen Oxyden freies Präparat von Phosphorpentoxyd herzustellen.

In der That giebt ein nach dieser Vorschrift durch Sublimation über glühenden Platinschwamm im Sauerstoffstrom gereinigtes Phosphorpentoxyd mit Ammoniak die beschriebene Reaction nicht mehr, ebensowenig wie es beim Mischen mit wenig Wasser den charakteristischen Geruch, den käufliches Phosphorpentoxyd zeigt, giebt. Die Bildung von Phosphorsuboxyd ist also keine Reaction des reinen Phosphorpentoxyds, sondern der sauerstoffärmeren Beimengungen.

Ein Gehalt von Phosphortrioxyd im käuflichen Phosphorpentoxyd würde die beobachteten Erscheinungen erklären. Thorpe und Tutton fanden, dass sich Phosphortrioxyd beim Erwärmen¹⁾ bis 200° nicht zerlegt, dass aber bei einer 210° übersteigenden Temperatur die Bildung einer gelbrothen, später dunkelrothen Substanz, die sie für rothen Phosphor oder Phosphorsuboxyd ansehen, vor sich geht. Phosphortrioxyd löst sich in kaltem Wasser²⁾ fast ohne jede Zersetzung langsam auf; dagegen tritt beim Mischen mit heissem Wasser eine äusserst energische Reaction ein, wobei sich reichliche Mengen des rothen Körpers ausscheiden. Auch beim Lösen von Phosphortrioxyd in concentrirter Natronlauge³⁾ oder in warmer verdünnter Natronlauge tritt die gleiche Nebenreaction ein. Es sind dies also dieselben Bedingungen, unter denen das käufliche Phosphorpentoxyd die Ausscheidung von Phosphorsuboxyd giebt. Schwierig würde sich nur die Beobachtung erklären lassen, dass ein während mehrerer Stunden auf 230° erwärmtes Präparat von Phosphorpentoxyd, aus dem das bei 173°

¹⁾ Chem. Soc. 57, 552, 1890.

²⁾ Chem. Soc. 57, 567, 1890.

³⁾ Chem. Soc. 57, 569, 1890.

siedende Phosphortrioxyd also entfernt sein müsste, in gleicher Weise Suboxyd zu bilden im stande war, wie die überdestillirten Antheile, in denen man das Phosphortrioxyd vornehmlich erwarten sollte; möglich, dass durch einfaches Erwärmen sich nicht alles Phosphortrioxyd entfernen lässt, möglich aber auch, dass andere sauerstoffärmere Oxide in dem käuflichen Phosphorpentoxyd enthalten sind.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

238. Robert Otto: Unabhängigkeit der Bildung von Brenztraubensäure in einer wässrigen Weinsäurelösung von Mikroorganismen.

(Eingegangen am 7. Mai.)

Kürzlich habe ich in diesen Berichten¹⁾ Mittheilung von einer nicht uninteressanten Beobachtung gemacht, wonach in einer etwa 25procentigen wässrigen Lösung von Weinsäure, die jahrelang unter den Reagentien in meinem Privatlaboratorium gestanden hatte, reichliche Mengen von Pyrotraubensäure entstanden waren, und in Aussicht gestellt, von sachverständiger Seite feststellen zu lassen, ob etwa diese Umwandlung durch Mikroben veranlasst worden sei. Mit grosser Bereitwilligkeit hat sich auf meinen Wunsch dieser Aufgabe Hr. Prof. Dr. Gärtner in Jena unterzogen²⁾ und mir über das Ergebniss seiner bacteriologischen Untersuchungen Nachstehendes gütigst mitgetheilt.

Die Untersuchung der uns zugestellten Flüssigkeit³⁾ erwies sich völlig resultatlos, sowohl nach gewöhnlicher Entnahme, als nach Sedimentirung und Centrifugirung: Bacterien oder auch Schimmel wurden nicht gefunden, ein Resultat, welches uns nicht überraschte, einerseits weil eine solche Säureconcentration das Bacterienleben im Allgemeinen nicht gestattet, andererseits weil die Flüssigkeit weder diffuse Trübung, noch Flocken, noch Häutchen erkennen liess; das geringe Sediment enthielt krümelige Massen, keine Pilze u. s. w.

Es wurde trotz des negativen Befandes gezüchtet auf:

- a) gewöhnlicher Nährgelatine;
- b) Nährgelatine, die mit Weinsäure in verschiedenem Procentverhältniss versetzt war;

¹⁾ Vergl. die betr. Notiz: »Freiwillige (?) Bildung von Brenztraubensäure in einer wässrigen Lösung von Weinsäure«, 27, 838.

²⁾ Ich kann nicht umhin, diesem dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

³⁾ D. i. die pyrotraubensäurehaltige Weinsäurelösung in dem Originalglase.