

# IX. *Weiterer Beitrag zur Kenntniss der Natur des amorphen Phosphors; von A. Schrötter.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Denkschrift d. math. phys. Kl. der K. Acad. d. Wiss. zu Wien. Bd. II.)

In meiner den amorphen Zustand des Phosphors betreffenden Abhandlung <sup>1)</sup> habe ich sowohl die Umstände, unter welchen der gewöhnliche, das ist krystallisirte Phosphor in den amorphen übergeht, als auch die physikalischen Eigenschaften und das so merkwürdige Verhalten des letzteren gegen andere Körper angegeben. Die große Aehnlichkeit des amorphen Phosphors mit der als Phosphoroxyd bekannten Verbindung einerseits, so wie die auffallende Verschiedenheit in den Eigenschaften und dem Verhalten beider Modificationen, die in einem solchen Grade bisher noch bei keinem anderen Grundstoffe beobachtet wurden anderseits, riefen Zweifel gegen die Richtigkeit meiner Beobachtungen und Schlüsse hervor, Zweifel, die mich um so weniger Wunder nehmen, als ich selbst meine eigenen Beobachtungen so lange mit großem Mißtrauen betrachtete, bis ich durch die unzweideutigsten Thatsachen zu dem Ausspruche genöthigt wurde, daß der von mir erhaltene Körper keine neue Verbindung des Phosphors irgend einer Art sey, sondern daß ich es nur mit Phosphor, jedoch in einer anderen Modification, zu thun hatte. Dumas war der erste, welcher die Richtigkeit meiner Versuche und der daraus gezogenen Schlüsse in der Sitzung der *Académie des sciences* vom 23. Oct. 1848 <sup>2)</sup> und in seinen Vorlesungen an der Sorbonne anerkannte. Auch in Liebig's

1) Ueber einen neuen allotropischen Zustand des Phosphors. Denkschriften d. k. Academie der Wissenschaften in Wien. I. Bd. S. 1. 1848. Auch in den *Annales de Chimie et de Physique* 3<sup>me</sup> Sér. 24, 106; (Es ist die im Vorhergehenden mitgetheilte Abhandlung. P.)

2) *Comptes rendus* T. 27, p. 427.

Laboratorium wurden meine Versuche zur selben Zeit wiederholt und übereinstimmende Resultate erhalten. In England, wo meine Arbeit kurz vor meiner Ankunft bekannt geworden, hatte ich Gelegenheit, den HH. Faraday, Graham, Hofmann, Müller, Percy etc. die Versuche zu zeigen, so daß jetzt, wo dieser Körper hoffentlich bald ein gewöhnlicher Handelsartikel werden wird, wohl Niemand mehr an der Richtigkeit der Sache zweifeln kann.

Bisher war es mir aber nicht gelungen, die zweite Modification des Phosphors in einer anderen Form, als in der eines mehr oder minder zarten und dann auch beziehungsweise lichter oder dunkler roth gefärbten Pulvers zu erhalten. Bei den vielen Abänderungen, welchen ich das Verfahren der Darstellung dieses Körpers unterwarf, erhielt ich zuweilen, wie schon in meiner ersten Arbeit angeführt wurde, spröde Krusten, die jedoch im übrigen Aussehen nicht von dem pulverigen Phosphor verschieden, nur an den Stellen, an welchen dieselben mit dem Glase in Berührung waren, stärkeren Glasglanz zeigten, eine Erscheinung, die offenbar eben durch diese Berührung bedingt und daher für die Natur des amorphen Phosphors von keiner Bedeutung war. Die Thatsache jedoch, daß diese Krusten viel dunkler gefärbt erschienen als der pulverige Phosphor, bestimmte mich bei einigen Versuchen gerade auf die Darstellung dieser Krusten hinzuarbeiten. Ich setzte zu diesem Behufe gewöhnlichen Phosphor einer Temperatur aus, die so nahe als möglich an der lag, bei welcher er wieder umgewandelt wird, und erhielt ihn durch lange Zeit, nämlich durch ungefähr acht Tage, möglichst unverändert in derselben; es schien mir, daß, wenn es möglich ist, den amorphen Phosphor in cohärenter Form zu erhalten, dies am wahrscheinlichsten auf diesem Wege erreicht werden könne. Meine Erwartungen wurden auch nicht getäuscht, denn wirklich war, merkwürdig genug, der Phosphor nach Beendigung des Versuches in eine ganz cohärente, röthlichbraune, an den Bruchflächen eisenschwarze und unvollkommenen Metallglanz zeigende Masse verwandelt. Diese

ist spröde, leicht zerbrechbar, mit vollkommen muschlichem Bruch, die Bruchstücke sind unregelmäßig und haben spitze Ecken und scharfe Ränder. Der Strich dieser Masse zeigt ganz die rothe Farbe des pulverigen, so daß auch in dieser Beziehung die Aehnlichkeit in den naturhistorischen Eigenschaften, die stängliche Zusammenhäufung abgerechnet, mit einer Varietät des rhomboëdrischen Eisenerzes, dem Blutsteine, eine fast vollständige ist. Die Härte des cohärenten amorphen Phosphors ist sehr beträchtlich, sie beträgt nämlich 3,5, liegt also zwischen der des Kalkspathes und der des Fluß-Spathes. Die Dichte desselben ist bei 17° C. gleich 2,089, also genau gleich der, welche Böttger für den gewöhnlichen angegeben hat, eine Uebereinstimmung, die gewiß nur eine zufällige ist, da ich alle Ursache habe zu glauben, daß obige Bestimmung, obwohl gewiß an sich richtig, doch nicht die wahre Dichte des amorphen Phosphors ausdrückt. Die mir jetzt zu Gebote stehenden Stücke enthalten nämlich noch 0,2 bis 0,3 Proc. gewöhnlichen Phosphor eingesprengt, wodurch seine Dichte etwas vermindert wird. In der That zeigten einige Stücke von amorphem Phosphor, der einer noch längeren Einwirkung der Wärme ausgesetzt war, und weit weniger gewöhnlichen enthielt, bei 17° C. eine Dichte von 2,106.

In meiner früheren Abhandlung habe ich keine weiteren Gründe für die Ansicht entwickelt, daß der durch die Einwirkung des Lichtes oder der Wärme modificirte Phosphor amorph sey, indem ich dieselbe bloß auf das Ansehen des Pulvers, das es sowohl bei der Betrachtung mit freiem Auge als unter dem Mikroskope bei den stärksten Vergrößerungen zeigt, stützte. Jetzt findet meine Ansicht in der Beschaffenheit der cohärenten Masse ihre vollkommene Bestätigung. Da nämlich dieser Körper weder im Bruche noch sonst eine Spur von Krystallisation zeigt und auch keine der Eigenschaften besitzt, die an krystallisirten Körpern beobachtet werden, so muß derselbe nach unseren jetzigen Kenntnissen mit Bestimmtheit für amorph gehalten werden. Wir besitzen also jetzt einen oktaëdri-

schen Phosphor und einen amorphen, so wie wir, um einsteilen Ein Beispiel anzuführen, einen oktaëdrischen Kohlenstoff und einen amorphen, überdies aber auch noch einen rhomboëdrischen kennen.

Es bedarf kaum der Erwähnung, daß das chemische Verhalten des cohärenten amorphen Phosphors, so weit ich es bis jetzt kennen lernte, dasselbe ist wie das des pulverigen, nur muß ich bemerken, daß der geringe demselben anhängende Gehalt von gewöhnlichem Phosphor einige Erscheinungen bedingt, die berücksichtigt werden müssen, indem sie sonst leicht zu falschen Ansichten führen könnten. Zerbricht man nämlich ein Stück dieses cohärenten Phosphors, so geschieht es oft, daß er sich entzündet, er brennt dann, unter nach und nach erfolgendem Zerspringen der Masse mit rothem Lichte langsam fort und kann durch Aufgießen von Wasser leicht gelöscht werden; zerreibt man denselben unter Wasser und läßt das durch Filtrirpapier vom größten Theile seines Wassers befreite Pulver an der Luft liegen, so reagirt es bald sauer und zieht Feuchtigkeit an, dies geschieht auch, nur langsamer, wenn man das Pulver früher gut getrocknet hat. Erwärmt man ein solches Pulver, so entzündet es sich schon, ehe die Temperatur 100° C. erreicht hat; im Dunklen leuchtet es, und mit Chlor verbindet es sich unter Feuererscheinung. Alle diese Erscheinungen kommen, wie ich früher gezeigt habe, nicht dem amorphen Phosphor zu, sondern rühren vom gewöhnlichen her, der ihm beigemischt ist. Man könnte durch diese Thatsachen zu der falschen Meinung verleitet werden, daß der amorphe Phosphor langsam wieder in den gewöhnlichen übergehe, dies ist aber, wenigstens in einem Zeitraume von drei und einem halben Jahre, nicht der Fall, und wird wohl auch nicht eintreten. Auf meinem Tische liegen mit amorphem, äußerst fein vertheiltem Phosphor bedeckte Filter länger als ein Jahr der Einwirkung der Luft etc. ausgesetzt, ich befeuchte sie von Zeit zu Zeit, sie trocknen und der Phosphor zeigt weder eine saure Reaction noch einen Geruch. Jeder würde das auf

denselben vertheilte feine Pulver für gepulvertes Eisenoxyd (Engelroth) halten.

Schließlich muß ich noch erwähnen, daß ich seit der Veröffentlichung meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand die wichtigsten der dort angegebenen Bestimmungen, zum Theil unter abgeänderten Umständen zu wiederholen Gelegenheit hatte; ich fand sie zu meiner Freude sämmtlich bestätigt und habe nichts zurück zu nehmen oder zu berichtigen. Nur eine Thatsache sey mir erlaubt noch anzuführen, obwohl sie streng genommen nicht zum Gegenstande dieser Mittheilung gehört. Ich habe mich nämlich mit Bestimmtheit überzeugt, daß der Phosphor das Wasser zu zersetzen im Stande ist, und zwar schon bei einer Temperatur von  $250^{\circ}$  bis  $260^{\circ}$  C. Schließt man nämlich feuchten Phosphor in eine starke an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre ein und setzt diese durch einige Zeit der obigen Temperatur aus, so erhält man beim Aufbrechen der Röhre Phosphorwasserstoffgas, dem P. Thénard's  $H, P$  beigemengt ist, das sich daher von selbst entzündet. Früher nahm man die Zerlegbarkeit des Wassers durch Phosphor unter Mitwirkung des Lichtes an, um das bei dieser Gelegenheit eintretende Rothwerden desselben durch Bildung von Phosphoroxyd zu erklären; jetzt ist durch die eben angegebene Thatsache bewiesen, daß zwar diese Umwandlung von der Gegenwart des Wassers unabhängig ist, daß aber dieses bei nicht sehr hoher Temperatur wirklich vom Phosphor zerlegt wird.

---