

krystallographischen Eigenschaften verloren hat, ist auch seine Zusammensetzung anscheinend verändert; denn

0.1670 g verloren bei 105° C. 0.0028 g = 1.68 pCt. H₂O und hinterliessen beim Verbrennen 0.0416 g = 25.33 pCt. Pt.

Das vorher wasserfreie Salz scheint nun offenbar Krystallwasser zu enthalten und der Platingehalt ist um 1 pCt. gestiegen.

Demselben würde ein Salz von der Zusammensetzung



entsprechen und die Zusammensetzungänderung der ursprünglichen Blättchen beim Umkristallisiren fände demnach in einer Wasserabspaltung ihre Erklärung.

Mag dem sein, wie ihm wolle, sicher ist nur soviel, dass das ursprüngliche Platinsalz, ein durch Eigenschaften und Zusammensetzung scharf charakterisiertes Individuum, schon beim Kochen mit Wasser seine eigenthümlichen Merkmale verliert und eine andere Zusammensetzung annimmt.

Es beschäftigen mich weitere Versuche dem Lupinin ein oder zwei Moleküle Wasser zu entziehen.

Halle a/S., August 1881. Laboratorium der agric.-chem. Versuchsstation.

359. B. Reinitzer: Ueber die Existenz des Phosphorig-säureanhydrids.

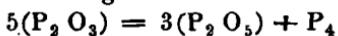
(Eingegangen am 15. August.)

In einer von mir mit H. Goldschmidt gemeinsam ausgeführten, in Jahrgang XIII, S. 845 dieser Berichte im Auszug publicirten Arbeit haben wir auf die Nothwendigkeit einer Revision der Arbeiten der älteren Chemiker über die sogenannten Phosphorsuboxyde hingewiesen. Die von mir aufgenommene Untersuchung, deren Resultate zur Veröffentlichung in den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie zu Wien bestimmt sind, muss gegenwärtig eine Unterbrechung erfahren, und es sollen daher die bisher erlangten Resultate in kurzem Auszuge hier angeführt werden, wobei bezüglich aller Einzelheiten auf die später folgende ausführliche Darlegung in den Akademieberichten verwiesen werden muss.

Es gilt als eine seit 80 Jahren sicher stehende, in allen Lehrbüchern angeführte Thatsache, dass das Produkt der Verbrennung des gewöhnlichen Phosphors bei sehr allmäligem Luftzutritt das Anhydrid der Phosphorigen Säure, Phosphortrioxyd sei. Eine Reihe von Gründen theoretischer Art, die sich bei dem Studium der Verhältnisse des Phosphorsuboxyds von Leverrier ergaben, liessen mich die Un-

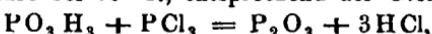
wahrscheinlichkeit der Anschauung, dass es sich in dem erwähnten Körper um das Anhydrid der Phosphorigen Säure handle, erkennen. Die in dieser Richtung angestellte Untersuchung bestätigte die Richtigkeit der Argumentation und zeigte, dass das als Phosphorigsäure-anhydrid betrachtete Verbrennungsprodukt des Phosphors bei der Behandlung mit Wasser unter den geeigneten Vorsichtsmaassregeln eine intensiv goldgelbe Lösung liefere, die alle Eigenschaften einer Lösung des von Leverrier entdeckten, von ihm als „Phosphorsaures Phosphoroxyd“ bezeichneten, wasserlöslichen Körpers besitze, dass sie also bei der Erhitzung auf etwa 80° sogleich, beim Stehen in der Kälte aber nach einiger Zeit coagulire u. s. w.

Als Zersetzungprodukte treten dabei auf: Ein gelber, flockiger Körper, von Leverrier als Phosphoroxydhydrat ($P_4O + 2H_2O$) bezeichnet und in der farblosen Lösung Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Unterphosphorige Säure und Phosphorwasserstoff. Uebergiesst man das Verbrennungsprodukt des Phosphors ohne weitere Vorsichtsmaassregeln mit Wasser, dann tritt eine so starke Erhitzung ein, dass die obige Zersetzung ohne das Zwischenstadium der gelben Lösung verläuft; ferner tritt nicht ein gelber, sondern ein rother, flockiger Körper auf, den man wohl bisher für rothen Phosphor gehalten hat, den man von dem weissen P_2O_3 eingeschlossen wähnte. Da ferner in der farblosen wässrigen Lösung reducirende Säuren des Phosphors, auch Phosphorige Säure in bedeutender Menge, freilich neben Phosphorsäure und Unterphosphoriger Säure auftreten, so ist die Entstehung des Irrthums begreiflich. Eine Analyse des sogenannten Phosphorigsäureanhydrids ist bisher von Niemandem ausgeführt worden, und man schloss daher offenbar nur aus dem Auftreten von Phosphoriger Säure in der wässrigen Lösung auf die Formel P_2O_3 . — Ich verschaffte mir zunächst die Ueberzeugung, dass auch ein ganz weisses, durch Sublimation gereinigtes, daher von eingeschlossenem amorphen Phosphor vollkommen freies Produkt, mit Wasser übergossen, einen tiefrothen, flockigen Körper ausscheide, daher auf keinen Fall Phosphorigsäureanhydrid sein könne. Nach einigen Versuchen gelang es mir dann die Umstände zu finden, unter denen der Körper die gelbe Lösung giebt. Bemerken möchte ich noch, dass alle Chemiker, welche den Körper in Händen gehabt haben, denselben als einen an der Luft von selbst entzündlichen bezeichnen. Wislicenus giebt ferner an, dass der Körper im Lichte roth werde, indem ein Zerfall, wahrscheinlich nach der Gleichung:



stattfinde, wobei der Phosphor als amorpher, rother Phosphor sich abscheide. Beide Behauptungen sind vollkommen richtig, allein nach allen bisherigen Erfahrungen scheint mir die Annahme näher zu liegen, dass wenigstens die Selbstentzündlichkeit des Körpers auf einen Ge-

halt an mitsublimirtem, in dem flockigen Körper höchst fein vertheilten gewöhnlichen Phosphor zurückzuführen sei. Es ist mir zuweilen gelungen auch ein nicht selbstentzündliches Produkt zu erhalten. Ob der Körper, auch wenn er frei ist von Phosphor, im Lichte roth werde, konnte ich bisher nicht entscheiden, behalte mir aber weitere Untersuchungen in dieser Richtung vor. Die wichtigste Frage, was dem Körper für eine Formel zukomme, kann vorläufig noch nicht als gänzlich gelöst betrachtet werden, da zunächst blos Analysen der gelben, wässrigen Lösung desselben vorgenommen wurden und da auch diese nur über das Verhältniss des Phosphors zum Sauerstoff, nicht aber über die wahre Molekularformel Aufschluss geben können. Das Studium der Eigenschaften der gelben wässrigen Lösung brachte mich zu der Ueberzeugung, dass die in derselben enthaltene gelbe Phosphorverbindung ein sogenanntes Colloid sei, in dessen Molekül der Phosphor zum Sauerstoff in dem Verhältnisse 2:3 stehe, dem man also vorläufig die Formel $m(P_2O_3) + n(H_2O)$ geben könne. Die Erkenntniss, dass der Körper ein Colloid sei, führte zu dessen Reindarstellung mit Zuhilfenahme der Dialyse. Es zeigte sich dabei, dass der Körper im reinen Zustande vollkommen neutral reagire, dass seine verdünnte Lösung, entsprechend dem Verhalten aller bisher bekannt gewordenen Colloide, beim Kochen nicht coagulire, wohl aber sehr rasch auf Zusatz von Säuren oder Salzlösungen. Das Sauerstoffverhältniss wurde durch Bestimmung des Phosphorgehaltes einerseits und der Menge des aus Silbersulfat reducirten metallischen Silbers andererseits durch mehrere Analysen sicher gestellt. Es liegt demnach vorläufig keine Veranlassung vor dem fraglichen Verbrennungsprodukt des Phosphors eine andere Formel zu geben, als P_2O_3 oder richtiger wohl P_4O_6 . Entschieden falsch ist es aber, den Körper als Anhydrid der Phosphorigen Säure zu bezeichnen, da seine wässrige Lösung vollkommen neutral reagirt und ein gelbes Colloid enthält. Durch die Erkenntniss dieser Verhältnisse wird es nicht schwer werden, auch die chemische Natur der von Ar. Gautier neuererzeit dargestellten Phosphorsuboxyde sicher zu stellen. Es kann kaum daran gezweifelt werden, dass durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phosphorige Säure im zugeschmolzenen Rohre bei $70^{\circ}C.$, entsprechend der Gleichung:



zunächst derselbe Körper entsteht, der auch bei der langsamten Verbrennung von Phosphor sich bildet, der aber dann entweder mit Phosphortrichlorid oder mit phosphoriger Säure weiter in Reaktion tritt und die gelbe Substanz liefert, die, wie Gautier beschreibt, sich in Wasser löst und bei 80° coagulirt u. s. w. Sicher ist, dass bei der Behandlung von durch Verbrennung von Phosphor entstandenem P_4O_6

mit Phosphortrichlorid die Farbe der Substanz sofort bei der Berührung in Gelb übergeht. Alle diese Verhältnisse, sowie das Verhalten des P_4O_6 gegen Salzsäure, Chlor, Phosphorpentachlorid u. s. w. bin ich im Begriffe weiter zu verfolgen. Interessant ist es, dass durch die angeführten Verhältnisse auch alle übrigen, von älteren Chemikern angegebenen Bildungsweisen der sogenannten Phosphoroxyde unter einem einheitlichen Gesichtspunkt erscheinen. Es bildet sich immer unter Einwirkung des Oxydationsmittels auf Phosphor erst P_4O_6 , das dann mit Wasser sofort wegen der hohen Reaktionswärme zerfällt unter Abscheidung des rothen Körpers, (über dessen Natur bisher noch nichts gesagt wurde): So bei der Verbrennung von Phosphor unter Wasser durch Sauerstoffgas, (Vogel), so bei der Oxydation des Phosphors durch wässrige Jod- oder Ueberjodsäurelösung, (Benckiser), so bei der Verbrennung von Phosphor durch Ammoniumnitrat (Marchand). Was die bei der Zersetzung von P_4O_6 mit Wasser auftretenden, theils gelben, theils rothen, amorphen, flockigen Körper betrifft, so scheint es, dass ihre Zusammensetzung je nach den Umständen bei ihrer Bildung sehr wechselt. So viel steht aber bereits durch eine grosse Reihe von Analysen völlig sicher, dass diese Körper Verbindungen von Phosphor mit Wasserstoff, vielleicht auch von Phosphor mit Wasserstoff und Sauerstoff zugleich sind, in denen jedoch meistens der Wasserstoff gegenüber dem Sauerstoff überwiegt, was daraus hervorgeht, dass die meisten dieser Körper mehr Silber aus dessen Lösungen reduziren, als das gleiche Gewicht reinen Phosphors. Trotzdem ich bei meiner Arbeit von der Untersuchung dieser Substanzen ausging und sehr zahlreiche Analysen derselben gemacht habe, bin ich doch noch nicht völlig im Klaren über dieselben. Das Wahrscheinlichste ist vorläufig, dass man es in ihnen mit einer Reihe von Substitutionsprodukten des festen Phosphorwasserstoffs zu thun hat, aus dessen Moleköl $n(P_4H_2)$ sie sich durch verschieden weit gehende Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff ableiten und als deren letztes Glied demnach der Körper P_4O anzusehen ist. Vor Allem ist eine genaue Untersuchung der chemischen Verhältnisse des festen Phosphorwasserstoffs nötig, die ich denn auch ehestens vorzunehmen beabsichtige.

Prag, im Juni 1881.

Chemisches Laboratorium des Prof. Dr. W. Gintl, an der
deutschen techn. Hochschule.