

das Hydrochlorat in weissen Nadeln ab, mit Salzsäure bewirkt klare Lösung, und beim Erhitzen entweicht Diacetyl, während aus dem Rückstande Hydrazinchlorhydrat auskrystallisirt.

#### Darstellung derselben Verbindung aus Diacetyl und Acetylhydrazin.

Zur Darstellung des Acetylhydrazins<sup>1)</sup> ist es nicht nöthig, von reinem Hydrazinhydrat auszugehen, vielmehr genügt dessen 50-procentige, wässrige Lösung. Man verfährt folgendermaassen: 6 g Essigester und 6 g Hydrazinhydrat (50-procentige, wässrige Lösung) werden 9 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt und dann in einer Schale etwa 24 Stunden im Vacuum über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Man gewinnt so einen festen, noch von Flüssigkeit durchtränkten Krystallkuchen, den man schnell auf eine Thonplatte bringt und im Exsiccator aufbewahrt.

Zu einer Lösung von 1 g Diacetyl in 4 ccm Wasser fügt man eine solche von 0.8 g Acetylhydrazin in 2 ccm Wasser auf einmal hinzu. Nach etwa 3 Secunden erstarrt das Gemisch plötzlich zu einem festen, weissen Krystallbrei, den man filtrirt und trocknet. Ausbeute annähernd quantitativ.

Wird die Verbindung einmal aus siedendem Aceton umgelöst, so ist sie völlig rein, schmilzt bei 163—164° (corr. 166—167°) und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1949 g Sbst.: 0.3614 g CO<sub>2</sub>, 0.1241 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.70, H 7.04.

Gef. » 50.57, » 7.07.

#### 54. Rudolf Schenck: Ueber den rothen Phosphor.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 15. Januar 1902).

Die Frage nach der Natur des rothen Phosphors, nach den Gründen der grossen Verschiedenheit in dem physikalischen und chemischen Verhalten der beiden Phosphormodificationen, ist in der letzten Zeit mehrfach<sup>2)</sup> discutirt worden.

<sup>1)</sup> Vgl. Schöfer und Schwan, Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 185 [1895].

Curtius und Hofmann, » » » » [2] 53, 524 [1896].

<sup>2)</sup> Lehmann, Molekularphysik II, 192. — Bakhuis-Roozeboom, Die heterogene Gleichgewichte I, 168—175.

Die Meinungen über die Art der Allotropie sind aber getheilt. Während Ostwald<sup>1)</sup> den weissen und den rothen Phosphor als dimorphe Modificationen ansieht, neigen K. Schaum<sup>2)</sup>, sowie R. Wegscheider und F. Kaufler<sup>3)</sup> dazu, die beiden Phosphorformen als chemisch isomere, den rothen Phosphor als ein Polymerisationsproduct des weissen zu betrachten.

Das bisherige experimentelle Material reicht aber zu einer sicheren und einwandsfreien Entscheidung für die eine oder die andere Ansicht nicht aus; die Frage nach der gegenseitigen Beziehung der beiden Phosphorformen muss als eine vollständig offene bezeichnet werden, wenn auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Fall von Polymerie vorliegt, eine sehr grosse ist.

Ich habe es nun versucht, auf einem anderen, bisher nicht begangenen Wege das Problem anzugreifen. Ist der rothe Phosphor ein Polymerisationsproduct des weissen, so muss ein Molekül desselben aus mehreren Molekülen weissen Phosphors entstehen, die Bildung der rothen Form aus der weissen würde eine polymolekulare Reaction sein. Handelt es sich dagegen bei dieser Umwandlung um einen Uebergang in eine polymorphe Form, so wird an der Beschaffenheit der Moleküle nichts geändert, es ändert sich nur die gegenseitige Orientirung derselben. Die Abscheidung des rothen Phosphors aus dem Schmelzfluss oder einer Lösung des weissen ist dann unter denselben Gesichtspunkten zu betrachten, wie ein KrySTALLISATIONSVORGANG, der ja eine monomolekulare Reaction ist.

Lassen wir nun in einem Lösungsmittel diese Umwandlung sich vollziehen, so können wir aus der zeitlichen Aenderung der Phosphorconcentration bezw. aus den in bestimmten Zeitintervallen abgetrennten Mengen von rothem Phosphor erkennen, ob die Reaction monomolekular oder polymolekular verläuft. Denn bei einem monomolekularen Vorgang ist die Reaktionsgeschwindigkeit stets der jeweiligen Concentration, bei einem poly-(n)-molekularen dagegen stets der n-ten Potenz derselben proportional. Bezeichnen wir mit C die Concentration des weissen Phosphors, mit t die Zeit, mit k die Geschwindigkeitsconstante, so ist die Abnahme von C in einem Zeitelement für eine monomolekulare Reaction

$$1. \quad -\frac{dC}{dt} = k.C,$$

für eine poly-(n)-molekulare Reaction

$$2. \quad -\frac{dC}{dt} = k.C^n.$$

<sup>1)</sup> Lehrbuch der allgem. Chemie II, 2, 359; Grundlinien der anorganischen Chemie S. 398.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 300, 221.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Math.-Naturw. Klasse, Bd. C<sup>IV</sup> II, 606 fg.

Integriert man diese Differentialgleichungen und setzt die Concentration beim Beginn des Versuches (im Moment  $t = 0$ ) gleich  $C_0$ , so folgt

$$1. \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad \text{bezw.} \quad 2. \quad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \left\{ \frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right\}.$$

Bestimmt man nun nach verschiedenen Zeiten  $t$  die Concentrationen  $C$  und setzt die erhaltenen Werthe in die obigen Gleichungen ein, indem man  $n$  nach einander die Werthe 2, 3, 4 etc. ertheilt, so kann man die Grösse  $k$  berechnen. Es zeigt dasjenige  $n$  den Grad der Reaction an, welches bewirkt, dass die aus den verschiedenen Beobachtungen errechneten  $k$  mit einander übereinstimmen.

Man erfährt so, ob der Vorgang mono-, di-, tri- oder höher molekular ist, ob eine Polymerisation eintritt. Unter Umständen wird man sogar erwarten dürfen, über das Molekulargewicht des gebildeten Stoffes auf diese Weise Aufschluss zu erhalten.

Die abgeleiteten Gleichungen gelten nur für verdünnte Lösungen. Es handelte sich nun weiter darum, ein Lösungsmittel für den weissen Phosphor ausfindig zu machen, in welchem er sich bei nicht zu hoher Temperatur mit gut messbarer Geschwindigkeit in die rothe Form umwandelt. Dasselbe darf natürlich mit dem Phosphor keinerlei Nebenreactionen geben. Diesen Anforderungen genügt das Phosphortribromid in ausgezeichnete Weise.

Eine einprocentige Lösung zeigt nach längerem Erhitzen auf  $150^\circ$  eine deutliche Abscheidung von rothem Phosphor. Für Geschwindigkeitsmessungen erwies sich das Temperaturintervall  $170-190^\circ$  als das geeignetste. Meine Beobachtungen sind bei der Temperatur des siedenden Phenetols ( $172^\circ$ ) und der des siedenden Anilins ( $184^\circ$ ) ausgeführt.

Dabei ergab sich nun die Thatsache, dass die Umwandlung des gelösten Phosphors in rothen keine vollständige ist, dass die Bildung des Letzteren bei einer bestimmten Concentration aufhört. Die Reaction ist umkehrbar; es löst sich nämlich, wie ich gefunden habe, rother Phosphor nicht unbeträchtlich in Phosphorbromür auf, und es sind die Lösungen beider Phosphormodificationen identisch.

Ich habe die Löslichkeit für die Untersuchungstemperaturen ermittelt; 100 g Phosphorbromür lösen

bei  $172^\circ$  0.2601 g rothen Phosphor,

»  $184^\circ$  0.3634 g » » .

Diese Thatsache nöthigt uns, die oben abgeleiteten Gleichungen etwas zu modificiren. Als die Concentration, welche für die Reactionsgeschwindigkeit in Betracht kommt, haben wir nicht die Gesamtconcentration in die Gleichungen einzuführen<sup>1)</sup>, sondern nur

<sup>1)</sup> vgl. van't Hoff: Vorlesungen 1, 182.

die Differenz zwischen der wahren Concentration und derjenigen der an rothen Phosphor gesättigten Lösung. Bezeichnen wir die Sättigungsconcentration als  $a$ , so wird:

$$1. k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - a}{C - a} \quad \text{bezw.} \quad 2. \lg = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(C-a)^{n-1}} - \frac{1}{(C_0-a)^{n-1}} \right\}.$$

Das aus Brom und einem Ueberschuss von rothem Phosphor nach der bekannten Methode dargestellte Phosphorbromür ist stets phosphorhaltig, und es verliert diesen Phosphorgehalt auch nicht bei mehrfacher Rectification, weil der Phosphor mit dem Bromür flüchtig ist. Für meine Untersuchung war aber ein phosphorfrees Lösungsmittel erforderlich. Das rectifizierte Phosphorbromür wurde zur Entfernung einer Verunreinigung mit einem kleinen Ueberschuss von Brom versetzt und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Es gelingt so, ein phosphorfrees Präparat zu gewinnen.

Die Messungen wurden an Lösungen, welche ungefähr 1 pCt. weissen Phosphor enthielten, ausgeführt. Eine Reihe von Glasröhren wurde mit je 15 ccm dieser Lösung beschickt, die Luft aus denselben durch trockne Kohlensäure verdrängt und dann zugeschmolzen. Das Auflösen des weissen Phosphors, das Umgiessen der Lösung, geschah wie das Füllen der Röhren stets in einer Kohlensäureatmosphäre unter Schutz vor Licht — Abends. Die Lösungen blieben in Folge dieser Behandlung nahezu vollständig klar.

Damit möglichst vollständige Gleichmässigkeit in der Erhitzung der Röhren erzielt werde, wurde das Temperaturbad erst nach dem Einbringen derselben angeheizt und, zwecks Ausschlussung jeder Nebenreaction durch Licht, die ganze Procedur im Dunkelmzimmer ausgeführt.

Nach eingetretener Temperaturconstanz und Bildung einer kleinen Menge rothen Phosphors (etwa zwei Stunden nach Beginn des Anheizens) wurde das erste Rohr herausgenommen. In geeigneten Zwischenräumen folgten die übrigen Röhren nach.

Zur Ermittlung der Sättigungsconcentration wurde eine gewogene Menge von rothem Phosphor — derselbe war bei unseren Versuchen gewonnen und analysirt worden — mit einer gewogenen Menge Phosphorbromür unter Kohlensäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf die Untersuchungstemperatur erhitzt. Der noch vorhandene Rest rothen Phosphors gab dann die Löslichkeit an.

Zur Bestimmung des ausgeschiedenen rothen Phosphors wurden die aus dem Heizbad herausgenommenen und schnell abgekühlten Röhren geöffnet und ihr Inhalt durch einen Gooch-Neubauer-schen Platintigel filtrirt, der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff, weiter mit Alkohol und Wasser und dann nochmals mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Von jeder der ausgeschiedenen Mengen von rothem Phosphor ist eine Analyse ausgeführt worden, weil sich herausstellte, dass er durch

Kieselsäuremengen verunreinigt war. Dieselben entstehen durch Einwirkung des Phosphorbromürs auf die Glaswände des Rohres. Durch besondere Versuche kann man sich leicht davon überzeugen, dass Phosphorbromür bei den verwendeten Temperaturen Glas sehr stark angreift. Dieser Umstand musste berücksichtigt werden. Die Ueberführung des Phosphors in Phosphorsäure erfolgte durch Wasser und Brom, die Wägung als Magnesiumpyrophosphat.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der Tabelle auf S. 356 zusammengestellt.

Die verschiedenen, unter abweichenden Bedingungen erhaltenen Beobachtungsreihen geben die beste Uebereinstimmung für den Werth der Geschwindigkeitsconstanten  $k$ , wenn wir  $n = 2$  setzen.

Es geht daraus hervor, dass die Umwandlung des weissen Phosphors in rothen eine bimolekulare Reaction ist, dass sich an der Bildung eines Moleküls rothen Phosphors zwei Moleküle des weissen betheiligen. Es ist also der rothe Phosphor als Polymerisationsproduct des weissen aufzufassen, die Allotropie des Phosphors besteht in einer Polymerie, nicht in einer Polymorphie.

Auf Grund der gefundenen Resultate könnte man sich nun zu dem Schlusse verleiten lassen, dass dem rothen Phosphor die Molekularformel  $(P_4)_2 = P_8$  zukommt. Dem stehen aber Bedenken entgegen; man sollte den rothen Phosphor seinem ganzen Verhalten nach, welches so stark von dem des weissen abweicht, eher für ein hochpolymerisirtes Product halten. Analoga bietet uns die Chemie ja in großer Zahl dar.

Wie lässt sich nun dieser Umstand mit den Ergebnissen der Untersuchung in Einklang bringen? Zu dem Zwecke müssen wir uns daran erinnern, dass nach den Erfahrungen van't Hoff's<sup>1)</sup> und seiner Schüler viele Reactionen viel einfacher verlaufen als man sie durch die Gleichungen zum Ausdruck zu bringen pflegt. Viele für polymolekular gehaltene Reactionen haben sich als mono- oder bimolekular erwiesen. Es sind in einer Reaction danach offenbar verschiedene Stadien zu unterscheiden, durch die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit erhalten wir aber nur über das erste Aufschluss.

Es führen also die Ergebnisse der Untersuchung über die Bildung des rothen Phosphors nicht nothwendig zu dem Schlusse, dass demselben die Molekularformel  $P_8$  zukommt. Es ist vielmehr anzunehmen, dass auch diese Reaction stufenweise erfolgt, dass sich im ersten Stadium eine sehr labile Verbindung  $P_8$  bildet, welche sich mit grosser Geschwindigkeit höher polymerisirt.

<sup>1)</sup> van't Hoff, Vorlesungen, Heft 1, S. 196.

T a b e l l e.

| Tem-<br>pera-<br>tur | t<br>in<br>Mi-<br>nuten | C      | a      | C-a    | n = 1   |   | n = 2   |   | n = 3   |   | Zusammensetzung<br>der<br>ursprünglichen<br>Lösung                          |
|----------------------|-------------------------|--------|--------|--------|---|---|---|---|---|---|---|
|                      |                         |        |        |        | $K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0 - a}{C - a}$ | $K = \frac{1}{n-1} \cdot \ln \frac{C_0 - a}{C - a}$ | $K = \frac{1}{n-1} \cdot \ln \frac{C_0 - a}{C - a}$ | $K = \frac{1}{n-1} \cdot \ln \frac{C_0 - a}{C - a}$ | $K = \frac{1}{n-1} \cdot \ln \frac{C_0 - a}{C - a}$ | $K = \frac{1}{n-1} \cdot \ln \frac{C_0 - a}{C - a}$ |   |
| 0                    | 17 <sup>20</sup>        | 0.4635 | 0.1141 | 0.3494 | —   | —   | —   | —   | —   | —   | 15 cem bei 15°<br>= 43.85 g PBr <sub>3</sub>                                |
| 1                    | »                       | 0.4174 | »      | 0.3033 | 0.00315   | <b>0.00967</b>                                      | <b>0.00967</b>                                      | <b>0.00967</b>                                      | 0.0298  | 0.0298  | 0.4978 g P  |
| 2                    | »                       | 0.3792 | »      | 0.2651 | 0.00276   | <b>0.00909</b>                                      | <b>0.00909</b>                                      | <b>0.00909</b>                                      | 0.0302  | 0.0302  | eine kleine Menge<br>von P <sub>2</sub> J <sub>4</sub> als Ka-<br>talsator. |
| 3                    | »                       | 0.3103 | »      | 0.1962 | 0.00249   | <b>0.00963</b>                                      | <b>0.00963</b>                                      | <b>0.00963</b>                                      | 0.0383  | 0.0383  |   |
| 4                    | »                       | 0.2729 | »      | 0.1588 | 0.00221   | <b>0.00962</b>                                      | <b>0.00962</b>                                      | <b>0.00962</b>                                      | 0.0440  | 0.0440  |   |
| 5                    | »                       | 0.1811 | »      | 0.0670 | —   | —   | —   | —   | —   | —   |   |
| 0                    | »                       | 0.4088 | »      | 0.2957 | —   | —   | —   | —   | —   | —   | 43.85 g PBr <sub>3</sub>  |
| 1                    | »                       | 0.3825 | »      | 0.2634 | 0.000819  | <b>0.00375?</b>                                     | <b>0.00375?</b>                                     | <b>0.00375?</b>                                     | 0.0103  | 0.0103  | 0.4218 g P  |
| 2                    | »                       | 0.3549 | »      | 0.2408 | 0.000863  | <b>0.00324</b>                                      | <b>0.00324</b>                                      | <b>0.00324</b>                                      | 0.0122  | 0.0122  | ohne Zusatz eines<br>Katalysators   |
| 3                    | »                       | 0.3309 | »      | 0.2168 | 0.000843  | <b>0.00334</b>                                      | <b>0.00334</b>                                      | <b>0.00334</b>                                      | 0.0134  | 0.0134  |   |
| 4                    | »                       | 0.3159 | »      | 0.2018 | 0.000761  | <b>0.00313</b>                                      | <b>0.00313</b>                                      | <b>0.00313</b>                                      | 0.0131  | 0.0131  |   |
| 0                    | 18 <sup>40</sup>        | 0.3905 | 0.1594 | 0.2311 | —   | —   | —   | —   | —   | —   | 43.85 g PBr <sub>3</sub>  |
| 1                    | »                       | 0.3629 | »      | 0.2085 | 0.00138   | <b>0.00477</b>                                      | <b>0.00477</b>                                      | <b>0.00477</b>                                      | 0.0600  | 0.0600  | 0.4555 g P  |
| 2                    | »                       | 0.3440 | »      | 0.1846 | 0.00094   | <b>0.00456</b>                                      | <b>0.00456</b>                                      | <b>0.00456</b>                                      | 0.0491  | 0.0491  | ohne Zusatz eines<br>Katalysators   |

Der aus der Lösung abgeschiedene rothe Phosphor zeigt eine lebhaft rothe, an Zinnober erinnernde Färbung. Er ist danach identisch mit dem von Retgers aus flüssigem, weissem Phosphor unterhalb 250° gewonnenen scharlachrothen Producte und stimmt in der Farbe mit dem durch Licht aus Schwefelkohlenstoff abgeschiedenen rothen Phosphor überein.

Die helle Färbung könnte zu der Vermuthung Veranlassung geben, dass es sich hier um eine andere Modification des rothen Phosphors handelt als die gewöhnliche dunkelrothe, wie sie im Handel vorkommt. Auch die Reactionsgeschwindigkeit bei Oxydationsvorgängen scheint bei den hellen Präparaten etwas grösser zu sein. Im Uebrigen ist aber das Verhalten das gleiche, sodass man die hellere Färbung und die grössere Reactionsfähigkeit wohl der sehr viel feineren Vertheilung zuschreiben muss. Die Untersuchung unter dem Mikroskop hat, ausser der geringeren Grösse der Körnchen, einen bemerkenswerthen Unterschied nicht ergeben. Durch die Bestimmung der Löslichkeit des dunkelrothen Phosphors in Phosphorbromür hoffen wir aber, auch diese Frage noch vollständig aufzuklären.

Weitere Untersuchung soll auch der Einfluss erfahren, den kleine Mengen fremder Zusätze auf die Bildungsgeschwindigkeit des rothen Phosphors ausüben. Dass dieselbe durch kleine Zusätze von Selen und von Phosphorjodür wesentlich gesteigert werden kann, ist ja schon vor langer Zeit von Hittorf gezeigt worden. Wir sind jetzt aber in den Stand gesetzt, diese Einflüsse quantitativ zu bestimmen; es zeigte sich schon in den oben mitgetheilten Messungen, dass die Geschwindigkeitsconstante durch den Zusatz einer ganz kleinen Menge von Jodphosphor auf den dreifachen Werth ansteigt.

Diese Einwirkungen, sowie die Abhängigkeit der Löslichkeit des rothen Phosphors von der Temperatur sollen im hiesigen Institut weiter verfolgt werden.

Die zum Studium der Beziehungen zwischen den beiden allotropen Phosphormodificationen verwendete Methode lässt sich gewiss auch benutzen, um andere ähnliche Fragen zu lösen, z. B. die Beziehungen zwischen dem gelben und grauen Arsen zu ermitteln. Auf diese Möglichkeit habe ich bereits auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg in der Discussion zu dem Erdmann'schen Vortrag über das gelbe Arsen hingewiesen.

Das Verfahren, aus der Bildungsgeschwindigkeit jeder Körper einen Schluss auf ihre molekulare Beschaffenheit zu machen, scheint mir noch einer weiteren Anwendung fähig zu sein.<sup>2</sup> Sollte nicht die Möglichkeit bestehen, unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln aus der Krystallisationsgeschwindigkeit schwach über-

sättigter Lösungen bei constanter Temperatur die Frage zu entscheiden, ob mit dem Uebergang in den krystallisirten Zustand im gegebenen Falle eine Polymerisation eintritt oder nicht, ob in einheitlichen, festen Stoffen complicirtere Moleküle vorhanden sind als in ihren Lösungen?

# 55. Richard Möhlau und M. Heinze: Synthesen arylirter Leukauramine.

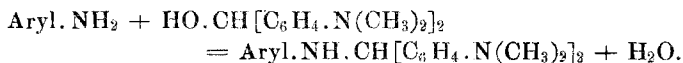
[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 14. Januar 1902.)

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass die Synthese solcher Leukauramine, welche an Stelle der Amidogruppe die Reste des Isorosindulins und von Amidoazoverbindungen enthalten, durch Vereinigung dieser Körper mit Tetramethyldiamidobenzhydrol gelingt.

Es konnte daher erwartet werden, dass substituirte Leukauramine ganz allgemein durch Einwirkung primärer Amine auf dieses Hydrol entstehen würden.

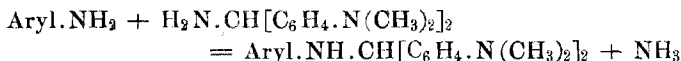
Der Versuch hat bezüglich der aromatischen Amine in der That in diesem Sinne entschieden. Die Reaction vollzieht sich schon bei gewöhnlicher, schneller bei Wasserbad-Temperatur nach der Gleichung:



Die aliphatischen Amine verhalten sich gegenüber dem Hydrol unter gleichen Verhältnissen auffallender Weise indifferent.

Da diese Leukauraminsynthese auf der Beweglichkeit eines Amidowasserstoffatoms beruht, so war die Möglichkeit vorhanden, dass sich Säureamide mit dem Hydrol gleichfalls umsetzen würden. Von den untersuchten Körpern dieser Klasse reagirte jedoch lediglich der Harnstoff.

Eine zweite Synthese arylirter Leukauramine beruht auf der Ersetzbarkeit der Amidogruppe im gewöhnlichen Leukauramin durch die Reste primärer, aromatischer Amine. Sie vollzieht sich unter Ammoniakentwicklung beim Erhitzen molekularer Mengen dieser Basen mit Leukauramin nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> R. Möhlau und W. Schaposchnikoff, diese Berichte 33, 799 [1900]. — R. Möhlau und M. Heinze, diese Berichte 34, 881 [1901]. — R. Möhlau und K. P. Grauert, diese Berichte 34, 3384 [1901].