

gefährdet wird, unter welchen das betreffende Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre.

Mit Hilfe dieser Regel kann man durch das Studium der Fällungsreaktionen die chemische Natur auch solcher Radioelemente ermitteln, die mit keinem der gewöhnlichen Elemente chemisch identisch sind.

Die sehr weitgehende Gültigkeit dieser Regel zeigt, daß das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen viel weniger durch abnorme Adsorptionserscheinungen getrübt wird, als man es bis jetzt wegen der äußersten Verdünnungen angenommen hat.

Karlsruhe i. B., Physikalisch-chem. Institut d. Techn. Hochschule.

**446. Alfred Stock und Erich Stamm:  
Zur Kenntnis der Phosphor-Modifikationen.**

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.]  
(Eingegangen am 24. Oktober 1913.)

Kürzlich<sup>1)</sup> berichteten wir über die — schon vor 50 Jahren von Hittorf beobachtete, dann aber in Vergessenheit geratene — Tatsache, daß überhitzter Phosphordampf sich bei schnellem Abkühlen zum Teil als roter Phosphor niederschlägt. Und zwar entsteht um so mehr roter Phosphor, je höher der Dampf vorher erwärmt wurde. Wir bezeichneten es als wahrscheinlich, daß sich die gewöhnlichen Phosphormoleküle  $P_4$  in der Hitze in kleinere Moleküle spalten und daß sich diese unter einander oder mit  $P_4$ -Molekülen zu Molekülen des roten Phosphors vereinigen.

Die inzwischen<sup>2)</sup> ausgeführte Bestimmung der Dichte des Phosphordampfes bei Temperaturen von 500° bis 1200° und Drucken von etwa 150—1000 mm ergab, daß die Dissoziation des Phosphordampfes in dem geprüften Druck- und Temperaturgebiet nachweisbar nur nach der Gleichung  $P_4 \rightleftharpoons 2P_3$  erfolgt. Es lag nahe, quantitative Beziehungen zwischen dem Dissoziationsgrad des überhitzen Phosphordampfes und der Menge des aus letzterem beim Abschrecken zu erhaltenen roten Phosphors zu suchen und daraus womöglich die Molekulargröße des entstehenden roten Phosphors abzuleiten.

Unsere mit diesem Ziele unternommenen Versuche hatten, wie gleich bemerkt sei, bisher nur einen teilweisen Erfolg. Wir veröffentlichen ihre Ergebnisse und verschiedene andere, die Phosphor-

<sup>1)</sup> Stock, Schrader und Stamm, B. 45, 1520 ff. [1912].

<sup>2)</sup> Stock, Gibson und Stamm, B. 45, 3527 [1912].

Modifikationen betreffende Beobachtungen schon jetzt, weil wir an der gemeinsamen Fortsetzung der Untersuchung verhindert sind.

### 1. Zur Kenntnis des Hittorf'schen Phosphors.

Bei der Darstellung des Hittorf'schen Phosphors nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> ist es vorteilhaft, die elektrolytische Auflösung des phosphor-haltigen Bleiregulus mit nur 1—2 Ampere vorzunehmen, damit die Phosphorkristalle möglichst wenig durch Blei verunreinigt werden. Dem Phosphor ist zunächst immer etwas durch anodische Oxydation entstandenes Bleidioxyd beigemengt. Es muß vor der Behandlung des Phosphors mit Salzsäure durch Schlämmen beseitigt werden, da andernfalls später Chlor entsteht und dieses Phosphor auflöst.

Der möglichst gereinigte Hittorf'sche Phosphor leitet den elektrischen Strom nicht. Eine in einem Glasrohr von 2.7 mm Weite mit einer Kraft von etwa  $100 \text{ kg/cm}^2$  zwischen zwei Kupferelektroden zusammengepreßte 3 mm lange Schicht besaß einen Widerstand von mehr als  $2 \cdot 10^{11} \text{ Ohm}$ . Abweichende Ergebnisse älterer Autoren dürften durch das in den benutzten Präparaten in größerer Menge enthaltene Blei zu erklären sein. Es liegt kein Grund vor, den Hittorf'schen Phosphor »metallischen Phosphor« zu nennen, wie es noch in jüngst erschienenen Arbeiten geschieht. Anderseits sollte man nur den aus dem Innern des Metallregulus in krystallisierter Form herausgelösten roten Phosphor als »Hittorf'schen« bezeichnen, nicht aber die bei seiner Darstellung außerhalb und an der Oberfläche des Bleis abgeschiedenen, nicht einheitlichen Phosphorpräparate<sup>2)</sup>.

Ob der aus dem gewöhnlichen roten Phosphor durch einfaches Erhitzen gewonnene, neuerdings von Jolibois<sup>3)</sup> »phosphore pyromorphique« genannte Phosphor, welcher mit dem Hittorf'schen die hohe Dichte gemeinsam hat, mit dem Hittorf'schen krystallisierten Phosphor chemisch identisch ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Dagegen spricht, daß nach Jolibois der »pyromorphe« Phosphor erheblich weniger flüchtig ist als der gewöhnliche rote, während wir uns auch jetzt wieder überzeugten<sup>4)</sup>, daß der krystallisierte Hittorf'sche Phosphor bei tieferen Temperaturen verdampft als der rote. Als wir Hittorf'schen Phosphor in einem evakuierten, zur Hälfte

<sup>1)</sup> Stock und Gomolka, B. 42, 4513 [1909].

<sup>2)</sup> Obgleich Hittorf selbst beide Arten nicht unterscheidet. Ganz willkürlich ist es, wenn Cohen und Olie jr. (Ph. Ch. 71, 1 [1910]) sogar einen roten Phosphor von der geringen Dichte 2.19 bis 2.23 »metallisch« nennen.

<sup>3)</sup> Thèse Nr. 1898, Faculté des Sciences de Paris, 1910.

<sup>4)</sup> Vergl. Stock und Johannsen, B. 41, 1605 [1908].

kalt gehaltenen Rohr auf 280° erhitzen, verflüchtigte er sich in wenigen Tagen, während gleiche Mengen genau so behandelter Proben von rotem Phosphor verschiedener Darstellung nur spurenweise verdampften. Allerdings ist nicht ausgeschlossen, daß die Verdampfungserscheinungen, welche, wie später gezeigt werden wird, ziemlich komplizierter Art sind, durch die im Hittorf'schen Phosphor niemals fehlenden Verunreinigungen (Blei usw.) beeinflußt werden.

## 2. Über die Einheitlichkeit der Schmelze des farblosen Phosphors.

A. Smits und de Leeuw behaupteten vor einiger Zeit<sup>1)</sup>, daß sich in der Schmelze des farblosen Phosphors verschiedene Phosphor-Modifikationen befänden, daß sich deren Mengenverhältnis mit der Temperatur ändere, und daß sich der gewöhnliche Schmelzpunkt des farblosen Phosphors (44.1°) um mehrere Grade erhöhe, wenn man den Phosphor zuvor auf 100° erhitzt und dann schnell abkühlt. Tammann bezweifelte jüngst<sup>2)</sup> die Beweiskraft der Versuche von Smits und de Leeuw und bemängelte, daß letztere den Phosphor bei ihren Schmelzpunktsbestimmungen nicht gerührt hatten. Offenbar mit Recht. Wir wiederholten die Versuche von Smits und de Leeuw unter Vermeidung des erwähnten Fehlers und fanden den Schmelzpunkt des Phosphors auch nach vorherigem Erwärmern des letzteren auf 100° und schnellem Abschrecken praktisch unverändert. Die von uns beobachteten Schmelzpunkte differierten um höchsten  $\frac{3}{100}^{\circ}$ . Wir benutzten etwa 20 g frisch destillierten Phosphor, ein in  $\frac{1}{50}$  Grade geteiltes Beckmann-Thermometer und einen Platinrührer. Die Unterkühlung des Phosphors betrug bei allen Schmelzpunktsbestimmungen etwa  $\frac{1}{10}^{\circ}$ . Die Abkühlung des mehrere Minuten bei 100° gehaltenen Phosphors auf 45° erfolgte in Wasser von 15° innerhalb 40 Sekunden.

## 3. Über die Schmelze des roten Phosphors.

Eine große Zahl von Versuchen widmeten wir der Schmelzung des roten Phosphors, welche im geschlossenen Rohr, und zwar ziemlich unabhängig von der verwendeten Modifikation des Phosphors, bei etwa 600° erfolgt. Unsere Beobachtungen sprechen für die Richtigkeit der schon früher geäußerten<sup>3)</sup>, neuerdings von W. A. Wahl<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 77, 373 [1911].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 83, 733 [1913].

<sup>3)</sup> Vergl. Stock und Johannsen, B. 41, 1593 [1908].

<sup>4)</sup> Oefversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar 54, Afd. A, No. 9 [1911—1912] (vergl. C. 1913, I, 774).

ausführlich erörterten Annahme, daß der Phosphor bei seinem zweiten Schmelzpunkt (erster : 44°) nicht einheitlich ist, sondern aus mehreren Modifikationen besteht.

Wir erhitzen reinsten, farblosen Phosphor in evakuierten,  $1\frac{1}{2}$  mm weiten, zu  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  gefüllten Kapillarröhrchen von 3 mm Wandstärke aus schwer schmelzbarem Glas im Kalium-Natriumnitrat-Bade. Als Temperatur des Wiederschmelzens, d. h. der Bildung einer durchsichtigen Schmelze, des zunächst bei etwa 300° entstehenden roten Phosphors fanden wir bei den einzelnen Bestimmungen 579—601°. Der »Schmelzpunkt« ist abhängig von der Schnelligkeit, mit welcher der Phosphor ihn erreicht. Am niedrigsten scheint er zu sein, wenn man zum ersten Male farblosen Phosphor rasch erhitzt. Erwärmst man den Phosphor sehr langsam — Temperatursteigerung von 575° auf 597° in 2 Stunden —, so liegt der Schmelzpunkt bei 597°. Bei dieser Temperatur tritt auch Bildung einer klaren Schmelze ein, wenn man die trüben Flüssigkeiten, welche durch zunächst starkes Erhitzen und darauf folgende schwache Abkühlung des Phosphors erhalten werden, von neuem erwärmt. Die gelbe Schmelze verändert sich beim Erhitzen bis auf 710° nicht merklich. Läßt man sie abkühlen, so färbt sie sich bei einer gewissen, jedoch ebenfalls von Versuch zu Versuch oft wechselnden Temperatur dunkler gelb und scheidet bald danach roten, bei der hohen Temperatur schwarz aussehenden Phosphor aus. Der »Erstarrungspunkt« liegt viel tiefer als der »Schmelzpunkt« und ist weit abhängiger von der Geschwindigkeit der Temperaturänderung, aber auch von unreproduzierbaren Einflüssen. Wir beobachteten das vollständige Undurchsichtigwerden der Schmelze meist bei 525—540°, zweimal aber erst bei 435°. Die Dunkelgelb-Färbung der Schmelze ist wohl durch die der Ausscheidung fester Teile vorangehende Bildung einer kolloiden Lösung zu erklären.

Unsere Beobachtungen zeigen mit aller Deutlichkeit, daß der Schmelz- und Erstarrungsprozeß nicht wie bei einheitlichen Substanzen, sondern wie bei Lösungen verläuft. Es gelingt in der Nähe von 545° leicht, die dunkle Ausscheidung und die klare Schmelze stundenlang neben einander zu halten. Übrigens ist der Phosphor bei der Temperatur, bei welcher er undurchsichtig wird, noch durchaus nicht ganz fest. Dies zeigte sich, als wir die Röhrchen rasch in freier Luft abkühlen ließen. Unter diesen Umständen überzieht sich, wie auch öfters bei schnellem Abkühlen im Nitratbade, der über der Phosphorschmelze befindliche Teil der Rohrwandung sehr rasch mit rotem Phosphor; dadurch wird offenbar Phosphordampf entfernt und der auf der Schmelze lastende Druck stark erniedrigt. Einmal konnten wir in diesem Augenblick ein richtiges Aufsieden

der schon undurchsichtig gewordenen Schmelze beobachteten. Daß die »Erstarrungspunkte« so sehr verschieden gefunden werden, mag wohl großenteils an der wechselnden Art der Ausscheidung des roten Phosphors liegen, welche die Schmelze bald früher bald später undurchsichtig macht. Auch der scheinbare »Schmelzpunkt« ist vermutlich viel höher als die Temperatur, bei welcher sich die ersten Anteile verflüssigen. Wahrscheinlich ist die Wärmeabsorption, welche Jolibois<sup>1)</sup> beim Erhitzen von rotem Phosphor bei 460° und 550° beobachtete, mindestens zum Teil auf Schmelzung zurückzuführen.

Jedenfalls ist sicher, daß der zweite »Schmelzpunkt« des Phosphors unter dem Einfluß leicht verschiebbarer Gleichgewichte zwischen verschiedenen Phosphor-Modifikationen steht.

#### 4. Über die Verdampfung des roten Phosphors.

Die Frage, ob der aus rotem Phosphor entstehende Dampf sich von dem Dampfe des farblosen Phosphors unterscheide, ist von großer Bedeutung für die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen den Phosphor-Modifikationen. Arctowski<sup>2)</sup> behauptete, der rote Phosphor sei schon bei 100° als solcher flüchtig. Er erhitzte roten, einige Male mit Schwefelkohlenstoff ausgekochten Handelsphosphor auf 100° in einem auf 14—16 mm evakuierten Glasrohr, in welches ein zweites gekühltes Röhrchen hineinragte. Nach 48 Stunden »bedeckte sich das kalte Röhrchen in seinem unteren Teil vollständig mit mikroskopischen Krystallen von rotem Phosphor«. Die Bedingungen dieses Versuches sind besonders insofern anzufechten, als sie die Oxydation des Phosphors durch Sauerstoff oder Feuchtigkeit nicht ausschlossen. Häufig wiederholte, in vollständig evakuierten Gefäßen angestellte Versuche haben uns — übrigens auch schon andren Autoren — gezeigt, daß keine Art roten Phosphors, sofern sie frei ist von farblosem Phosphor, im Laufe vieler Tage bei 100° und selbst bei 200° merklich flüchtig ist. Die von Arctowski beobachteten Krystalle dürften aus farblosem Phosphor, vielleicht auch aus dem Oxyd  $P_4O_6$ , bestanden haben. Beide in reinem Zustande ungefärbten Stoffe röten sich ja im Licht. Die Unrichtigkeit der Arctowskischen Angaben ist besonders zu betonen, da diese wiederholt bei theoretischen Betrachtungen herangezogen wurden.

Mit größter Sorgfalt bei Lichtabschluß ausgeführte Versuche zeigten uns, daß roter Phosphor, den man aus der einen erhitzen Hälfté eines evakuierten zugeschmolzenen Glasrohres bei niedrigen

<sup>1)</sup> l. c. S. 45.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 12, 225 [1896].

Temperaturen, 280—400°, in die andre kalt gehaltene Hälfte destilliert, sich stets zum kleinen Teile als roter Phosphor kondensiert. Wir verwendeten von uns selbst nach verschiedenen Methoden hergestellte Präparate mit fast gleichem Ergebnis. Immer waren die Destillate gelblich bis gelbrot gefärbt. Hittorf'scher Phosphor gab merkwürdiger Weise bei 300—350° ganz farblose Destillate, und zwar auch, als wir den mittleren Rohrteil, durch welchen der Dampf vor der Kondensation hindurchgehen mußte, auf 500° erhitzten. Dies zeigt, daß die Bildung der gefärbten Kondensate bei den andren Versuchen nicht auf die Spaltung der gewöhnlichen P<sub>4</sub>-Moleküle in P<sub>2</sub>-Moleküle zurückzuführen ist. Da der gewöhnliche Phosphordampf, der nachgewiesenermaßen aus Molekülen P<sub>4</sub> gebildet wird, bei der Abkühlung von den genannten Temperaturen nur farblosen Phosphor liefert, folgt, daß der Dampf des roten Phosphors Moleküle andrer Art, offenbar solche des roten Phosphors, enthält. Die Erscheinungen machen es wahrscheinlich, daß die Konzentration dieser Moleküle hier außerordentlich klein ist, daß auch der aus rotem Phosphor entstehende Dampf zum allergrößten Teile aus P<sub>4</sub> besteht. Für die Existenz von Molekülen des roten Phosphors im Dampf spricht es auch, daß es gelingt<sup>1)</sup>), unter geeigneten Bedingungen roten Phosphor in krystallisierter Form zu sublimieren. Stock und Johannsen erhielten in einem zur Hälfte auf 460°, zur Hälfte auf 470° gehaltenen Rohre roten Phosphor in Gestalt feiner Nadelchen.

### 5. Über die Bildung des roten Phosphors aus überhitztem Phosphordampf.

Unsere schon am Anfang dieser Mitteilung angedeutete Absicht war es, Phosphordampf von bekannter Temperatur und bekanntem Druck, also auch von bekannter Dissoziation, möglichst schnell abzukühlen und zu ermitteln, ob ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Dissoziationsgrade und der Menge des bei der Abschreckung gebildeten roten Phosphors bestehe. Ein Erfolg derartiger Versuche war nicht unwahrscheinlich, weil früher<sup>2)</sup> festgestellt war, daß die Polymerisation der P<sub>2</sub>-Moleküle zu P<sub>4</sub> mit verhältnismäßig kleiner Geschwindigkeit verläuft.

Anfangs bedienten wir uns des in Fig. 1 skizzierten Apparats, der aus einem mehrfach verengten, bei F auf einige cm Länge etwas erweiterten Quarzrohr von 12 mm lichter Weite bestand. Rohrteil AB wurde mit 1/2—1 g

<sup>1)</sup> Vergl. Hittorf's Arbeiten, sowie Stock und Gomolka, B. 42, 4522 [1909].

<sup>2)</sup> Stock, Schrader und Stamm, B. 45, 1522 [1912].

wiederholt im Vakuum destillierten farblosen Phosphors beschickt. Der hierzu dienende, in der Zeichnung fortgelassene Apparat befand sich bei jedem Versuch zunächst links von A und wurde später durch Abschmelzen bei A abgetrennt. Das Quarzrohr war bei B ein wenig verengt und enthielt bei D eine Wand mit einer ganz engen Öffnung. Letztere war so fein, daß 100 ccm Luft bei einem Überdruck von 80 cm Wassersäule in etwa 15 Minuten hin-

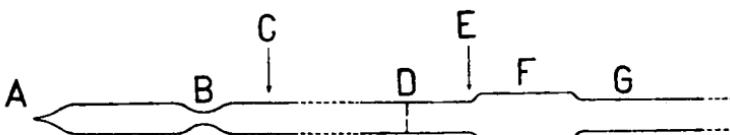


Fig. 1.

durchgingen. An G schlossen sich nach rechts noch ein längeres Stück Rohr mit mehreren Einschnürungen und weiterhin eine automatische Quecksilberluftpumpe an. Diese erhielt im Apparat während der ganzen Dauer des Versuchs vollständiges Vakuum; vor Phosphordämpfen war sie durch eine auf 350° erhitzte Kupferdrahtnetz-Spirale geschützt. Die Strecke AC wurde im Aluminiumblock auf 200°, CE mittels eines elektrischen Öfchens auf 900° gehalten. Im Innern des aus einem Schamotterohr durch Platindraht-Bewicklung<sup>1)</sup> hergestellten Öfchens herrschte bis dicht an die Enden heran ganz gleichmäßige Temperatur. Das zunächst vorhandene Temperaturgefälle war durch eine entsprechende äußere Asbestpapier-Isolierung und durch über die Enden geschobene Hilfs-Heizspiralen ausgeglichen worden. Die 900° heiße Strecke CE war 40 cm lang, die Entfernung von der engen Öffnung D bis zum Ofenende E und dem Anfang der Erweiterung F betrug anfangs 3, bei späteren Versuchen 6 cm. F und G wurden mittels wasser-durchflossener Bleirohr-Spiralen gekühlt. Der Raum AD füllte sich mit Phosphordampf von dem Drucke, welcher der Tension des Phosphors bei 200° entspricht, d. s. ca. 120 mm; der Dampf erwärmt sich in CD auf 900°, strömte durch die enge Öffnung D ins Vakuum hinein und wurde hier, größtenteils schon in F, schnell kondensiert, und zwar in Form eines Gemisches von farblosem und rotem Phosphor. Nach einigen Stunden war in der Regel aller farblose Phosphor aus AB abdestilliert. Wir bestimmten dann, wieviel farbloser und roter Phosphor sich in FG kondensiert hatte, indem wir den ersten bei 200–250° weiter nach rechts destillierten und beide Modifikationen nach dem Zerschneiden des Quarzrohres wogen. Auf die Wiedergabe experimenteller Einzelheiten sei verzichtet, weil die Versuche zeigten, daß sich reproduzierbare Ergebnisse so nicht erzielen ließen.

Der aus rotem Phosphor bestehende Anteil des Kondensats betrug bei 8 Versuchen: 10%, 14%, 32%, 12%, 18%, 94%, 89%, 41%, schwankte also außerordentlich. Als wesentliche Fehlerquellen kamen in Betracht: 1. nicht genügend schnelle Abkühlung des erhitzen Phosphordampfes, 2. Verschiebung des in CD erreichten Dissoziations-

<sup>1)</sup> Die Wicklung wurde gegen die Enden des Rohres hin enger.

gleichgewichts durch den vermindernden Druck im heißen Rohrteil *DE*, 3. nachträgliche Umwandlung des in *F* kondensierten farblosen Phosphors durch die Erwärmung seiner Dämpfe in *DE* und schließlich 4. die Bildung einer Haut von rotem Phosphor auf dem geschmolzenen farblosen Phosphor in *AB*. Besonders der letztere nicht zu vermeidende Übelstand, auf den wir erst zuletzt aufmerksam wurden, bewirkte bei manchen Versuchen, daß die Verdampfung des in *AB* noch vorhandenen Phosphors gänzlich aufhörte, und nahm uns auch bei andren Versuchen die Sicherheit, daß der Druck des Phosphordampfes in *AD* wirklich der Tension des farblosen Phosphors bei 200° entsprach. Druckänderungen beeinflussen ja den Dissoziationsgrad des Phosphordampfes sehr stark. Weil die genannten Fehlerquellen nach verschiedenen Richtungen wirken, die Menge des roten Phosphors teils erniedrigen (1), teils erhöhen (2, 3) mußten, ließ sich den äußerst mühevollen Versuchen nichts entnehmen. Wir gingen daher zu andren Versuchsbedingungen über und destillierten den Phosphor nicht mehr im Vakuum, sondern in einem indifferenten Gasstrom.

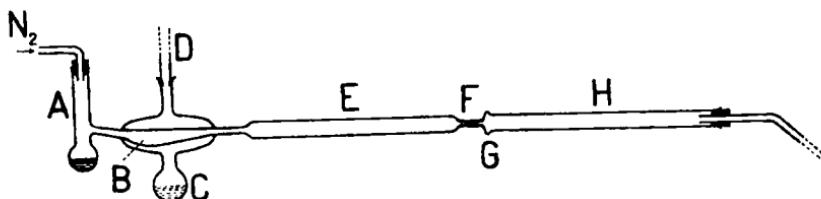


Fig. 2.

Den wieder ganz aus Quarz bestehenden Apparat veranschaulicht Fig. 2. Aus dem Fraktionierkolbchen *A*, von dessen Hals aus während des ganzen Versuchs sauerstofffreier Stickstoff durch den Apparat geleitet wurde, destillierten wir einige Gramm Phosphor in das schiffchenförmige, mit nach links geneigtem Boden versehene Gefäß *B*. *B* wurde vom Dampf einer im Kolben *C* siedenden Flüssigkeit (*o*-Toluidin, Sdp. 197°) umspült, deren Dämpfe sich im Luftkühler *D* wieder kondensierten. Der Stickstoff sättigte sich in *B* mit Phosphordampf, durchstrich das 40 cm lange, 12 mm weite Rohr *E*, die 3 cm lange, etwa 1 mm weite, sich am rechten Ende zu einem kleinen Trichter erweiternde Kapillare *F* und trat dann in das wieder 12 mm weite von Wulst *G* an mit Eiswasser gekühlte Rohr *H* ein und wurde schließlich in einer pneumatischen Wanne aufgefangen und gemessen. *E* und *F* wurden in dem früher benutzten Widerstandsöfchen auf 900° erhitzt. Der Stickstoffstrom blieb während jedes Versuchs vollständig konstant, wie mittels eines Rotamessers festgestellt wurde. Nach der meist durch Verstopfung der Capillare *F* durch roten Phosphor erzwungenen Beendigung des einzelnen Versuchs trennten wir *H* durch Zerschneiden der Capillare *F* ab und bestimmten den in *H* kondensierten farblosen und roten Phosphor. Dazu wurde *H* in einem evakuierten

weiteren Glasrohr auf 200° erwärmt, so daß der farblose Phosphor abdestillierte, durch eine auf 350° erhitzte gewogene Kupferdrahtnetz-Spirale<sup>1)</sup> absorbiert und aus der Gewichtsvermehrung der letzteren bestimmt werden konnte. Die Menge des roten Phosphors ergab sich, indem wir *H* erst mit letzterem, dann leer wogen. Der Teildruck des Phosphordampfes im Gasstrom bei den einzelnen Versuchen wurde aus der Gesamtmenge des destillierten Phosphors und dem Volumen des durch den Apparat geleiteten Stickstoffs berechnet. Vier Versuche lieferten folgende Werte:

Versuch	I.	II.	III.	IV.
Schnelligkeit des Stickstoffstroms in ccm/Min. . . . .	18.4	16.4	25.0	18.1
ccm Stickstoff aufgefangen (0°, 760 mm, trocken) . . . . .	2355	2345	2330	2335
g Phosphor kondensiert, insgesamt .	2.68	2.11	2.29	2.40
mm Druck des Phosphordampfes im erhitzten Gase . . . . .	187	114	122	126
g farbloser Phosphor . . . . .	2.32	1.76	2.06	2.20
g roter Phosphor . . . . .	0.36	0.35	0.23	0.20
% Phosphor in roter Form . . . .	13½	16½	10	8½.

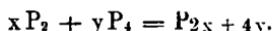
Auch bei dieser Versuchsanordnung ist, wie die letzten Zahlen zeigen, die Übereinstimmung der Ergebnisse schlecht<sup>2)</sup>.

Die wesentlichen Fehler können aber hier nur nach einer Seite gehen. Ihre möglichen Quellen sind: 1. zu langsames Abkühlen des überhitzten Phosphordampfes und 2. nachträgliche Rückbildung von farblosem Phosphor aus dem dicht an der Kapillare *F* bei *G* abgeschiedenen roten Phosphor unter der Einwirkung der Ofenstrahlung und der heißen Gase. Beide Umstände lassen zu wenig roten Phosphor finden. Die erste Fehlerquelle wird hier nicht sehr bedeutend sein, da der Phosphordampf, der in Rohr *E* viele Minuten lang Zeit hatte, die 900° entsprechende Dissoziation zu erfahren, *F* in Bruchteilen einer Sekunde durchströmt, um dann schnell abgekühlt zu werden. Die zweite aber ist von großem Einfluß. Wir haben uns wiederholt überzeugt, daß Teile des roten Phosphors, welche sich hinter *F* angesetzt hatten, nachträglich wieder verschwanden. Der Umfang, in welchem dies geschieht, hängt von der Form, in welcher sich der rote Phosphor abscheidet, und da diese wesentlich von der Gestalt der Kapillare *F* bedingt ist, auch von letzterer ab.

<sup>1)</sup> 30 g Kupferdrahtnetz genügten bei 350° zur quantitativen Absorption von etwa 0.3—0.4 g Phosphor.

<sup>2)</sup> Darum verzichteten wir auf die Wiederholung der Versuche bei anderen Temperaturen von *B* und *E*.

Bei 120 mm und 900° sind nur 10<sup>1</sup>/<sub>0</sub> des Phosphordampfes in die kleineren Moleküle P<sub>2</sub> dissoziiert<sup>1)</sup>. Das wesentliche Ergebnis unserer Versuche über die Entstehung des roten Phosphors aus überhitztem Phosphordampf ist also die Erkenntnis, daß sich dabei, wie die Versuche I und II der letzten Reihe deutlich zeigen, mehr Phosphor in der roten Form niederschlagen kann, als dissoziiert war, d. h. daß sich offenbar auch P<sub>4</sub>-Moleküle an der Bildung der Moleküle des roten Phosphors beteiligen. Über die Zahl der reagierenden Moleküle läßt sich vorläufig nichts aussagen. Man kann die Gleichung für die Entstehung des roten Phosphors aus überhitztem Phosphordampf schreiben:



Darüber, daß P<sub>2</sub>-Moleküle an der Reaktion teilnehmen, ist ein Zweifel kaum möglich. Die Wirkung der Hitze auf den Phosphordampf besteht in der Hauptsache in der Spaltung der Moleküle P<sub>4</sub>; andererseits bildet sich bei der Abschreckung stark erhitzen Phosphordampfes von niedrigem Druck beinahe nur roter Phosphor. Als wir im Vakuum Phosphordampf von 5 mm Druck (aus farblosem Phosphor von 80° entwickelt) durch ein 1200° heißes Rohr leiteten, schlug sich bei der Abkühlung fast reiner, roter Phosphor mit einem Gehalt von höchstens 1% farblosem Phosphor nieder. So erklärt es sich, daß man dort, wo Phosphor bei hoher Temperatur entsteht, z. B. bei der Zersetzung der Phosphorwasserstoffe oder der Phosphorsulfide und bei der Reduktion der Phosphorhalogenide, immer hauptsächlich roten Phosphor neben wenig farblosem bekommt.

#### 6. Über die Bildung des roten Phosphors aus farblosem bei niedrigeren Temperaturen.

Während flüssiger farbloser Phosphor oberhalb 250° rasch in die rote Modifikation übergeht, wandelt sich Phosphordampf bei 300° nur sehr langsam in roten Phosphor um. So häufig die erstere Reaktion untersucht wurde, so selten hat man bisher der letzteren Beachtung geschenkt<sup>2)</sup>.

Wir erhitzen ein evakuiertes Quarzrohr, welches so wenig Phosphor enthielt, daß dieser bei 200° vollständig verdampfte, auf 1000°. Dabei mußten alle Keime roten Phosphors verschwinden. Kühlte man das Rohr im Dunkeln langsam auf Zimmertemperatur ab, so schied sich der Phosphor farblos ab. Brachte man es, nachdem es

<sup>1)</sup> Vergl. Stock, Gibson und Stamm, B. 45, 3527 [1912].

<sup>2)</sup> Nur Schrötter beobachtete schon 1848 das Ausbleiben der Rötung bei Phosphordampf von geringem Druck.

hoch erhitzt war, auf  $300^{\circ}$  und hielt es andauernd auf dieser Temperatur, so überzog sich seine Wandung mit einer ganz allmählich stärker werdenden, meist sehr gleichmäßigen Haut von rotem Phosphor. Diese erschien z. B. nach 14 Tagen prächtig goldgelb im durchfallenden, violettrosa im auffallenden Licht (durchlässig für Strahlen von  $650-540 \mu\mu$ ). Die Hauptmenge des Phosphors war aber noch immer in farbloser Form vorhanden.

Die folgenden quantitativen Versuche sollten einen vorläufigen Aufschluß über die Geschwindigkeit der Bildung des roten Phosphors aus dem Phosphordampf bei  $300^{\circ}$  geben.

In Glasgefäß von meist zylindrischer Gestalt wurde im Vakuum soviel reinster Phosphor destilliert, daß bei der Versuchstemperatur alles verdampft sein mußte. Die Gefäße, welche kurze und enge, zur späteren Bestimmung des farblosen Phosphors dienende (siehe unten) Ansatzröhren trugen, wurden abgeschmolzen und verschieden lang in einem Diphenylamin-Dampfbad auf etwa  $300^{\circ}$  erhitzt. Das Diphenylamin (Sdp.  $302^{\circ}$ ) siedete in einem lotrecht stehenden, unten zugeschmolzenen Quarzrohr von 50 cm Länge und 6 cm Weite, welches in seinem oberen Teile durch eine Bleischlange gekühlt, in der Mitte auf 30 cm Länge mit einer dicken Schicht Asbestpappe umwickelt war, so daß die Dämpfe des Diphenylamins sich erst oben kondensierten<sup>1)</sup>. Die Mündung des Rohres trug einen Stopfen, durch welchen ein sehr langsamer Kohlendioxidstrom in den obersten Rohrteil geleitet wurde. In diesem Dampfbad ließen sich gewöhnlich drei Versuchsgläser gleichzeitig erwärmen. Durch Drahtführungen wurde bewirkt, daß die Gefäße den Wandungen des Quarzrohres fern blieben. Die Bestimmung des farblosen und roten Phosphors nach Beendigung eines Versuches nahmen wir vor, indem wir den farblosen Phosphor durch mehrstündigiges Erwärmen des Hauptteiles der zuvor erkalteten Gefäße auf  $200^{\circ}$ <sup>2)</sup> in das kalt gehaltene Ansatzröhren trieben, letzteres abschnitten und in einem weiteren evakuierten Rohr unter Vorlegung einer auf  $350^{\circ}$  erhitzten, gewogenen Kupferspirale auf  $200^{\circ}$  erwärmt. Der farblose Phosphor verdampfte, wurde vom Kupfer aufgenommen und durch dessen Gewichtsvermehrung bestimmt. Den im Hauptgefäß und Ansatzröhren verbleibenden roten Phosphor lösten wir in Salpetersäure und bestimmten ihn durch Füllung mit Ammoniummolybdat. Die Summe des roten und farblosen Phosphors ergab die bei dem betreffenden Versuch angewandte Gesamtphosphormenge; aus dieser und dem Volumen des Gefäßes berechneten wir den Druck, unter welchem sich der Phosphordampf bei  $300^{\circ}$  zu Beginn der Erhitzung befunden hatte.

<sup>1)</sup> So ließ sich tagelang eine für unsere Zwecke hinreichende Temperaturkonstanz erzielen. Für spätere genauere Versuche ist ein Flüssigkeitsthermostat vorzuziehen.

<sup>2)</sup> Bei  $200^{\circ}$  destilliert farbloser Phosphor im Vakuum sehr schnell. Eine Umwandlung in roten erfolgt bei dieser Temperatur nicht.

Unter gleichen Verhältnissen ausgeführte Versuche lieferten oft ziemlich abweichende Ergebnisse. Dies erklärt sich durch die bei sehr kleinen Phosphormengen stark ins Gewicht fallenden Analysenfehler, durch kleine Temperaturschwankungen des Heizbades, vor allem aber durch die ungleichmäßige, von der Glasoberfläche beeinflußte Abscheidung des roten Phosphors. Letztere gehört zu den vielen von der Gefäßoberfläche abhängigen Reaktionen, wie die folgenden Versuche lehren:

A. Sehr weites zylindrisches Gefäß von etwa 100 ccm Inhalt und 130 qcm Glasfläche.

Versuch	Erhitzungsdauer	Anfangsdruck des Phosphor-Dampfes	Phosphor in roter Form gefunden
1.	5 Tage	963 mm	6.0 %
2.	5 »	630 »	3.0 »
3.	5 »	614 »	2.1 »
4.	5 »	592 »	2.0 »

B. Spiralrohr von etwa 20 ccm Inhalt und 120 qcm Glasfläche.

5.	5 Tage	620 mm	17.7 %
6.	5 »	539 »	14.4 »
7.	5 »	535 »	15.0 »

Vergleichbar sind nur Versuche mit etwa gleichen Phosphorkonzentrationen. Man ersieht aus den Versuchsreihen A und B, daß die Menge des in gleichen Zeiten entstandenen roten Phosphors den Gefäßoberflächen annähernd proportional ist. Dementsprechend bildete sich mehr roter Phosphor in Gefäßen mit künstlich rauh gemachter Oberfläche als in solchen mit glatter (für diese und die weiter folgenden Versuche benutzten wir 12 cm lange, 30—40 ccm fassende zylindrische Gefäße):

C. Gefäß mit glatter Oberfläche.

8.	6 Tage	524 mm	7.6 %.
----	--------	--------	--------

D. Gefäß mit angerauhter Oberfläche.

9.	6 Tage	566 mm	16.4 %.
----	--------	--------	---------

Durch diese Oberflächenwirkung wird die vielfach unvollständige Übereinstimmung der weiteren Versuche erklärliech. Der rote Phosphor setzte sich, wo er überhaupt erschien, zwar immer als äußerst gleichmäßige, das ganze Gefäß überziehende, dünne, durchsichtige Haut, häufig aber außerdem an einzelnen Stellen des Glases in Form dickerer, trüber Beschläge an, welche natürlich oberflächen-vergrößernd wirken mußten. Infolge dieser Fehlerquelle haben uns länger fortgesetzte Versuche kein Bild von der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit geben können. Da-

gegen läßt die folgende Versuchsreihe, trotz aller Abweichungen im einzelnen<sup>1)</sup>, eine sehr auffallende Abhängigkeit der Bildung des roten Phosphors vom Druck deutlich erkennen:

E. Gleichartige Gefäße von 30—40 ccm Inhalt.

10.	$4\frac{1}{2}$ Tage	728 mm	5.2 %	16.	$4\frac{1}{2}$ Tage	429 mm	3.2 %
11.	" "	654 "	4.2 "	17.	" "	361 "	Spur
12.	" "	651 "	6.1 "	18.	" "	257 "	nichts
13.	" "	516 "	6.9 "	19.	" "	179 "	nichts
14.	" "	478 "	7.2 "	20.	" "	167 "	Spur.
15.	" "	456 "	5.5 "				

Während bei höheren Drucken (vergl. auch Versuchsreihe A) eine langsame Abnahme der Menge des roten Phosphors mit sinkendem Druck wahrzunehmen ist, hört die Bildung des roten Phosphors — und zwar sprunghaft — bei Drucken unter etwa einer halben Atmosphäre ganz oder doch fast ganz auf. Daß es sich dabei nicht oder nur nebenher um Übersättigungserscheinungen handelt, geht aus den Versuchen 17 und 20 hervor, bei welchen die Rohre mit einem winzigen Hauch roten Phosphors<sup>2)</sup> gleichmäßig überzogen waren und trotzdem keine weitere Phosphorabscheidung erfolgte.

Ehe wir auf die Deutung dieser Beobachtungen eingehen, seien noch einige Versuche beschrieben, die im übrigen wie die früheren, jedoch mit soviel farblosem Phosphor angestellt wurden, daß letzterer in den Rohren auch bei 300° noch in flüssiger Form und zwar in wechselnden Mengen vorhanden war.

F.

Versuch	Erhitzungs-dauer	Roter Phosphor gefunden	Enddruck des Phosphor-Dampfes	Aus dem Dampf abgeschiedener roter Phosphor
21.	24 Stunden	151 mg	1018 mm	13 %
22.	24 "	782 "	691 "	41 "
23.	48 "	99 "	988 "	16 "
24.	48 "	175 "	841 "	28 "
25.	48 "	718 "	514 "	56 "

<sup>1)</sup> Die unregelmäßigen Abweichungen erklären sich z. T. durch Schwankungen in der Temperatur des Diphenylamin-Bades. Sie treten zurück, wenn man nur solche Versuche betrachtet, bei denen die Rohre gleichzeitig erhitzt wurden (Versuche 10—17—20, 11—18—19, 12—13, 14—15—16). Auch das scheinbare Maximum bei Versuch 14 dürfte auf die Versuchsfehler zurückzuführen sein.

<sup>2)</sup> Die Phosphormenge ließ sich gewichtsanalytisch nicht bestimmen. Sie war von der Größenordnung  $\frac{1}{10}$  mg.

Der Phosphordampf-Druck am Schluß der Versuche wurde aus der Menge des zurückgebliebenen farblosen Phosphors berechnet. Der Vergleich dieses Dampfdrucks mit dem Sättigungsdrucke des farblosen Phosphors bei 302° (nach Jolibois: 1175 mm) ergab die Menge des aus dem Dampf abgeschiedenen roten Phosphors.

Diese Versuchsreihe zeigt: Der bei 300° flüssig gebliebene Phosphor verwandelt sich außerordentlich schnell in roten<sup>1)</sup>). Die Anwesenheit des letzteren vergrößert die Geschwindigkeit der Abscheidung des roten Phosphors aus dem Dampf (Vergleich von Versuchsreihe F mit E, von Versuch 21 mit 24 und 22 mit 25). Je mehr roter Phosphor vorhanden ist, um so schneller erfolgt der Übergang des Phosphordampfes in roten Phosphor (vergl. Versuch 21 mit 22 und 23 mit 24, 25).

Der rote Phosphor, welcher nachträglich aus dem Phosphordampf entsteht, scheidet sich augenscheinlich auf und in dem schon vorhandenen roten Phosphor ab und verkleinert dessen Poren. So erklärt sich das von Lemoine beobachtete<sup>2)</sup>, von ihm als »cimentations« bezeichnete und ganz ähnlich gedeutete Kompaktwerden des zunächst lockeren<sup>3)</sup> roten Phosphors beim längeren Erhitzen im Phosphordampf. Möglicherweise ist der rote Phosphor, welcher sich aus dem Dampf bildet, nicht identisch mit dem aus dem Schmelzfluß entstehenden, und es handelt sich in beiden Fällen um chemisch verschiedene Reaktionen<sup>1)</sup>. Verschiedenheit im Dampfdruck des roten Phosphors aus dem Schmelzfluß (z. B. des gewöhnlichen Handelsphosphors) und des Phosphors aus dem Dampf würden die ebenfalls von Lemoine aufgefundene Tatsache erklären, daß der beim Erhitzen von gewöhnlichem rotem Phosphor im Vakuum zunächst auftretende höhere Dampfdruck allmählich wieder beträchtlich (bei 444° um etwa 20 %) zurückgeht: man beobachtet zunächst den Dampfdruck des gewöhnlichen roten, dann denjenigen des aus dem Dampf entstehenden roten Phosphors, welcher sich bei Gegenwart von viel rotem Phosphor ja schnell bildet. Im Einklang hiermit steht, daß Lemoine auch eine Farbänderung bei der »cimentation« sah.

<sup>1)</sup> Lemoine (C. r. **73**, 838 [1871]) wies bereits darauf hin, daß bei ähnlichen Versuchen die Hauptmenge des farblosen Phosphors zunächst sehr schnell in roten Phosphor überging, der Rest aber außerordentlich langsam. Schon nach 2 Stunden waren von 30 g farblosem Phosphor pro l nur noch 5.3 g übrig.

<sup>2)</sup> C. r. **78**, 798 [1871].

<sup>3)</sup> Vergl. Schenck, Z. El. Ch. **11**, 118 [1905].

<sup>4)</sup> Hierfür spräche die — auch bei Berücksichtigung der großen Konzentrationsunterschiede — auffallende Verschiedenheit der Bildungsgeschwindigkeiten.

Vielleicht ist die altbekannte Dichtevergrößerung beim Erhitzen des gewöhnlichen roten Phosphors ebenfalls auf den allmählichen Übergang in den »Dampf«-Phosphor zurückzuführen. Letzterer wäre dann identisch mit dem »pyromorphen« Phosphor Jolibois.

Andrerseits ist es auch nicht ausgeschlossen, daß hier, auch bei der Änderung der Dichte und des Dampfdruckes, die Strukturänderung, der Übergang von der feinverteilten in die kompakte Form<sup>1)</sup>, eine Rolle spielt.

Wir kommen jetzt auf Versuchsreihe E zurück. Das plötzliche Aufhören der Bildung des roten Phosphors aus dem Dampf unterhalb eines gewissen Drucks läßt sich allein durch Gleichgewichtsverschiebungen, welche der Wechsel des Drucks in der Zusammensetzung des Dampfes hervorrufen könnte, nicht erklären. Die Erscheinungen deuten vielmehr darauf hin, daß die Diskontinuität durch die Erreichung eines Sättigungsdrucks bedingt wird und zwar des Sättigungsdrucks des sich abscheidenden roten Phosphors.

Welcher Art ist das Gleichgewicht zwischen rotem Phosphor und dem Dampf, den er bei höheren Temperaturen abgibt? Die meisten Autoren und merkwürdigerweise alle, die sich in letzter Zeit mit dem Verhältnis des roten zum farblosen Phosphor beschäftigt haben, nehmen an, daß es sich bei der »Verdampfung« des roten Phosphors um einen ähnlichen Vorgang wie z. B. bei der Verdampfung des Wassers, d. h. um ein einfaches Gleichgewicht zwischen den Molekülen der festen und gasförmigen Phase handele<sup>2)</sup>). Diese Auffassung, gegen welche auch sonst mancherlei, z. B. die auffallende, bei einfachen Verdampfungsvorgängen beispiellose Langsamkeit des Übergangs von rotem Phosphor in Dampf und umgekehrt, spricht, ist unhaltbar geworden, seitdem die Verschiedenheit der Moleküle des farblosen Phosphors von denjenigen des roten — wenigstens der aus dem Dampf entstehenden roten Modifikation — bewiesen ist<sup>3)</sup>). Es unterliegt ja keinem Zweifel, daß auch der aus rotem Phosphor gebildete Dampf größtenteils P<sub>4</sub>-Moleküle enthält.

<sup>1)</sup> Vergl. die jüngsten Untersuchungen Kohlschüters (z. B. A. 400, 301 [1913]).

<sup>2)</sup> Dagegen äußerten Schaum (A. 300, 205 [1898]) und im Anschluß an ihn Schenck (Abeggs Handbuch d. anorg. Chemie III, 3, S. 388 [1907]) bereits — allerdings auf Grund der falschen Arctowskischen Beobachtungen — die Vermutung, daß der Dampf des roten Phosphors nicht so einfach zusammengesetzt sei.

<sup>3)</sup> Vergl. Stock, Schrader und Stamm, B. 45, 1523 [1912].

Es muß vielmehr angenommen werden, daß der rote Phosphor zunächst als solcher verdampft, also einen aus Molekülen von rotem Phosphor bestehenden Dampf bildet und daß diese Moleküle dann zum Teil weiter unter Bildung von Molekülen  $P_4$  und  $P_2$  dissoziieren. Wie weit bei niedrigeren Temperaturen, etwa 300—400°, die Moleküle  $P_2$  an der Bildung des roten Phosphors beteiligt sind, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Vielleicht vollzieht sich diese Bildung auch bei den genannten Temperaturen auf Grund der beiden Reaktionen:



Die Dissoziation des Phosphordampfes in  $P_2$  kann hier nur außerordentlich klein sein; der dissozierte Anteil berechnet sich aus der Dissoziationswärme z. B. für 120 mm Druck (für welchen sie bei 1000° ca. 24 % beträgt)

und	300°	320°	340°	360°
zu	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-4}\%$ .

Aber gerade die geringe  $P_2$ -Konzentration gäbe in Verbindung mit kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten eine vollkommene Erklärung für die langsame Bildung des roten Phosphors aus dem Dampf. Jedenfalls ist es wohl sicher, daß die Langsamkeit der Bildung und der Verdampfung des roten Phosphors durch kleine Reaktionsgeschwindigkeiten zu erklären ist und daß die eigentliche Verdampfung, d. h. die Bildung des Dampfes von unverändertem roten Phosphor, ebenso schnell vor sich geht wie bei andren Stoffen. Die Tension (im genauen Sinne!) des roten Phosphors ist offenbar sehr klein, viel kleiner als der gemessene Dampfdruck. Daß roter Phosphor auch in Dampfform existiert, kann als bewiesen gelten (s. o.). Was die Geschwindigkeit der beiden oben formulierten Reaktionen I und II anbelangt, so wissen wir, daß die Polymerisation von  $P_2$  zu  $P_4$  schon bei hohen Temperaturen verhältnismäßig langsam geht, denn sonst wäre es nicht möglich, die Dissoziation bei schueller Abkühlung teilweise zu erhalten; bei 300—400° wird ihre Geschwindigkeit daher sehr klein sein. Andrerseits muß Reaktion II von links nach rechts ziemlich schnell verlaufen, denn sonst würde man beim Abschrecken von überhitzen Phosphordampf nicht so viel roten Phosphor bekommen.

Mit abnehmendem Druck und steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht  $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ , zugunsten von  $P_2$ , das Gleichgewicht  $xP_2 + yP_4 \rightleftharpoons P_{2x+4y}$ , zuungunsten des roten Phosphors. Wenn beide Gleichgewichte an der Bildung des roten Phosphors beteiligt sind, erklärt sich manche zunächst merkwürdige Erscheinung, z. B. folgender von Troost und Hautefeuille<sup>1)</sup> beschriebene Ver-

---

<sup>1)</sup> C. r. 76, 221 [1873].

such: Der mittlere Teil eines luftleeren Rohres enthielt roten Phosphor und wurde auf  $500^\circ$  erhitzt, während die beiden Enden auf  $324^\circ$  und  $350^\circ$  gehalten wurden. Nach 90 Minuten hatte sich in dem  $350^\circ$  warmen Stück ein gleichmäßiger, durchsichtiger, orangefarbener Beschlag von rotem Phosphor, in dem  $324^\circ$  warmen dagegen nur etwas farbloser Phosphor abgesetzt. Dies wäre unverständlich, wenn in dem vom roten Phosphor entwickelten Dampf nur Gleichgewicht zwischen Molekülen des roten Phosphors und  $P_4$ -Molekülen herrschte. Steigende Temperatur muß ein solches Gleichgewicht zu Ungunsten des roten Phosphors verschieben; die (wahre) Tension des letzteren vergrößert sich beim Erhitzen: also dürfte sich bei dem Versuche von Troost und Hautefeuille der rote Phosphor nur im kälteren Rohrteile ( $324^\circ$ ) abscheiden. Der (bei 120 mm Druck) in  $P_2$  dissozierte Anteil des Phosphordampfes berechnet sich (s. die oben angeführten Zahlen) für  $324^\circ$  zu etwa  $2.7 \cdot 10^{-4}\%$ , für  $350^\circ$  zu etwa  $6.4 \cdot 10^{-4}\%$ . Der große Unterschied dieser Werte macht es verständlich, daß der Sättigungsdruck des roten Phosphors bei  $350^\circ$  erreicht wurde, bei  $324^\circ$  aber noch nicht.

Die hier gegebenen Erklärungen sind vorläufig zwar nur Hypothesen; aber Hypothesen, welche neue Wege für weitere messende Versuche weisen und sich durch die exakte Untersuchung der in Frage kommenden Gleichgewichte prüfen lassen müssen.

So manche Unstimmigkeiten in der bisherigen Literatur bedürfen der Aufklärung. Eine von ihnen sei noch kurz erwähnt. Wir fanden, daß bei  $300^\circ$  die Bildung des roten Phosphors aus Phosphordampf bei einem Drucke des letzteren von etwa  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$  Atmosphäre aufhört. Infolgedessen müßte der über rotem Phosphor bei  $300^\circ$  entstehende Dampfdruck den gleichen Wert erreichen. Nun hat Jolibois die Dampfdrucke verschiedener Arten roten Phosphors bei  $300^\circ$  gemessen<sup>1)</sup> und sie viel niedriger gefunden, nämlich zu 0—70 mm. Eine kritische Betrachtung der von Jolibois gemessenen Drucke zeigt aber, daß diese — mindestens für die niedrigeren Temperaturen — sicher erheblich zu klein sind. Jolibois hat den Phosphor viel zu kurze Zeit auf konstante Temperatur erhitzt und nicht die Enddrucke bestimmt, welche bei längerem Erwärmen zu erhalten sein werden<sup>2)</sup>. Seine Druckmessungen müssen zunächst nachgeprüft werden.

<sup>1)</sup> I. e. S. 23 ff.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Tabelle I (S. 29). Gemessener Druck bei  $401^\circ$ : 370 mm, nach 10 Minuten 396 mm (+ 26 mm), nach weiteren 10 Minuten 429 mm (+ 33 mm). Obwohl also von einer Druckkonstanz keine Rede ist, wird die Temperatur jetzt für neue Messungen erhöht. Andre Beispiele: Tabelle I: