

Über die Allotropie des Phosphors

von

Rud. Wegscheider und Felix Kaufler.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

Der eine von uns hat in einer ungefähr gleichzeitig erscheinenden Abhandlung¹ die Kennzeichen untersucht, welche zur Unterscheidung von chemischer Isomerie (beziehungsweise Polymerie) und von Polymorphie dienen können. Es ist nicht ohne Interesse, die dort gegebenen Gesichtspunkte auf die Allotropie des Phosphors anzuwenden, zumal die Meinungen darüber, ob gelber und rother Phosphor polymorphe Formen sind, auseinander gehen. Die beiden Möglichkeiten sind unter anderem bereits von Lehmann² gegen einander abgewogen worden. Insbesondere hat er auch auf die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten von gelbem und rothem Phosphor (z. B. gegen Brom) aufmerksam gemacht. Ostwald³ nimmt Polymorphie, Schaum⁴ dagegen chemische Polymerie an.

Schaum stützt sich dabei auf die Versuche von Arcowski.⁵ Dieser hat bei der Sublimation von käuflichem rothem Phosphor ein Sublimat erhalten, welches aus gelbem und rothem Phosphor bestand und sich bald völlig in rothen Phosphor verwandelte. Bei Anwendung von mit Schwefelkohlenstoff ausgekochtem rothem Phosphor erhielt er dagegen bloß ein

¹ Monatshefte für Chemie, 22 [1901].

² Molecularphysik, II, 192 (Leipzig, Engelmann, 1889).

³ Lehrbuch der allg. Chemie, II², 359; Grundlinien der anorg. Chemie, 358 (Leipzig, Engelmann, 1900).

⁴ Liebigs Ann., 300, 221 (1898).

⁵ Z. für anorg. Chemie, 12, 226 (1896).

Sublimat von rothem Phosphor. Schaum nimmt an, dass der käufliche rothe Phosphor gelben enthielt, und sieht demgemäß in den Versuchen von Arctowski einen Beweis dafür, dass die Dämpfe von gelbem und rothem Phosphor verschieden seien. Arctowski selbst hält es nicht für sicher, dass sein käuflicher rother Phosphor gelben enthalten habe. Ostwald¹ hält eine Überprüfung der Versuche Arctowskis für nothwendig.

Immerhin ist die Verschiedenheit der Dämpfe von gelbem und rothem Phosphor durch die Versuche Arctowskis auch dann nicht bewiesen, wenn sein käuflicher rother Phosphor gelben enthielt. Es ist denkbar, dass durch Verstäubung der vorhandenen festen oder geschmolzenen Substanz Keime an die Stellen gelangten, an welchen die Condensation stattfand. Wenn nun die Keime in einen Falle beide Phosphorformen enthielten, im anderen Falle dagegen nur rothen Phosphor, so ist die Verschiedenheit des Sublimats auch dann erklärlich, wenn man annimmt, dass die Dämpfe von gelbem und rothem Phosphor identisch sind.

Da somit die Verschiedenheit der Dämpfe der beiden Phosphorformen nicht bewiesen ist und ebensowenig ein Beweis für die Verschiedenheit von Schmelzen und Lösungen vorliegt, steht von dieser Seite aus der Annahme von Polymorphie beim Phosphor nichts im Wege.

Ebenso sind mit der Annahme von Polymorphie folgende bisher nicht bestrittene Thatsachen vereinbar: 1. Die durch chemische Reactionen erzeugten Abkömmlinge von gelbem und rothem Phosphor sind identisch. 2. Die stabile Form (der rothe Phosphor) hat den höheren Schmelzpunkt, die geringere Löslichkeit und die geringere Dampfspannung.

Das von Schaum bevorzugte Kennzeichen zur Unterscheidung polymorpher und isomerer Körper² (Umwandlungsfähigkeit im trockenen Zustande bei Ausschluss von Lösungsmitteln) scheint beim Phosphor für Polymorphie zu sprechen, wenn auch die Verhältnisse in dieser Beziehung noch keines-

¹ Z. für physikal. Chemie, 28, 176 (1899).

² Liebigs Ann., 300, 218 (1898).

wegs geklärt sind. So haben Michaëlis und v. Arend¹ erst kürzlich gezeigt, dass der auf Stangen von gelbem Phosphor unter Wasser entstehende Überzug, welcher als rother Phosphor gilt, auch Phosphorsuboxyd enthält. Übrigens ist das Schaum'sche Kennzeichen nach den Erörterungen, die der eine von uns gegeben hat, nicht als ausschlaggebend zu betrachten.

Bei dieser Sachlage ist es von Interesse, noch andere Gesichtspunkte in Betracht zu ziehen, und zwar auch solche, welche bloß Wahrscheinlichkeitsgründe liefern können.

Ein Wahrscheinlichkeitsgrund für das Vorliegen von Isomerie (insbesondere bei anorganischen Körpern) kann darin erblickt werden, dass die beiden festen Formen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit dieselben chemischen Umwandlungen erleiden. Das trifft bekanntlich bei den beiden Formen des Phosphors in hohem Maße zu. Hinsichtlich der Entzündlichkeit besteht ein großer Unterschied, der auch technische Wichtigkeit besitzt. Der Unterschied im Verhalten gegen Brom ist so auffallend, dass er von Merz und Weith² als Vorlesungsversuch vorgeschlagen wurde. In diesen Verhältnissen wurde schon seit langem ein Grund für die Annahme einer chemischen Verschiedenheit der beiden Phosphorformen erblickt, nach unserer Meinung nicht mit Unrecht. Der Unterschied zwischen den Formen des Phosphors und Schwefels in dieser Beziehung ist in die Augen springend.

Als ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen Polymorphie und Isomerie hat der eine von uns die Geschwindigkeit der Aggregatzustandsänderungen bezeichnet. Wenn keine chemischen Veränderungen eintreten, stellt sich der dem Gleichgewichte entsprechende Dampfdruck mit großer Geschwindigkeit ein. Beim rothen Phosphor trifft das nicht zu; im Gegentheile erfolgt die Bildung des Dampfes von rothem Phosphor sehr langsam.³ Auch der Dampfdruck des gelben Phosphors geht nur langsam auf den des rothen Phosphors zurück, wenn es zur Abscheidung des letzteren kommt.⁴ Diese Erscheinungen

¹ Liebigs Ann., 314, 274 (1901).

² Ber. der Deutsch. chem. Ges., 6, 519 (1873).

³ S. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II², 356.

⁴ Ebendort, S. 357.

können so gedeutet werden, dass die beiden Phosphorformen chemisch verschieden sind, und dass der Dampf in allen Fällen ganz überwiegend gelber Phosphor ist. Dann würde die Langsamkeit, mit der sich der Dampfdruck des rothen Phosphors einstellt, darauf zurückzuführen sein, dass beim Übergang von Phosphordampf zu rothem Phosphor und umgekehrt immer eine (langsam verlaufende) chemische Umwandlung eintritt, während dies beim Übergange von Phosphordampf zum gelben Phosphor nicht der Fall ist.

Nimmt man diese Auffassung an, so würde man Ostwald¹ nicht beistimmen können, wenn er sagt, die Frage sei müßig, ob der Phosphordampf Dampf des gelben oder des rothen Phosphors sei. Auch Schaum hält diese Frage für zulässig; er nimmt in Hinblick auf die Versuche von Arctowski an, dass bei niederen Temperaturen die beiden Dämpfe verschieden sind.²

Wir wollen den Betrachtungen über die Natur des Phosphordampfes keine große Bedeutung beimessen. Dagegen scheint uns allerdings das Verhalten der Schmelze und der Lösungen des gelben Phosphors einen wichtigen Wahrscheinlichkeitsgrund dafür zu geben, dass die beiden Phosphorformen nicht polymorph, sondern chemisch verschieden (isomer oder polymer) sind.

Wenn die beiden Phosphorformen im Verhältnisse der Polymorphie stehen, so müssen ihre flüssigen Formen identisch sein. Dann sind concentrirtere Lösungen von gelbem Phosphor stark übersättigte Lösungen von rothem Phosphor; ebenso kann geschmolzener gelber Phosphor als stark überkalteter flüssiger rother Phosphor betrachtet werden. Wenn das richtig ist, so ist zu erwarten, dass gelber Phosphor in geschmolzenem Zustande oder in concentrirter Lösung durch Einsaat von rothem Phosphor leicht in letzteren übergeführt werden kann. Denn die Übersättigungs- oder Überkältungserscheinungen flüssiger Körper können im allgemeinen durch Einsaat der zugehörigen festen Körper leicht aufgehoben werden. Wenn

¹ Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl., II², 359.

² Liebigs Ann., 300, 221 (1898).

nun flüssiger (gelöster oder geschmolzener) gelber Phosphor durch rothen Phosphor thatsächlich nicht zum Krystallisieren gebracht wird, obwohl er für rothen Phosphor übersättigt ist, so ist daraus der Schluss auf chemische Verschiedenheit der beiden Phosphorformen zu ziehen.

Ein hieher gehöriger Versuch ist bereits von Schaum ausgeführt worden; er gibt an, dass geschmolzener weißer Phosphor bei 207° (im Nitrobenzoldampfe) nicht durch Animpfen in rothen Phosphor überführbar ist.

Wir haben einige Versuche angestellt, welche zeigen, dass Lösungen und Schmelzen des gelben Phosphors sich bei nicht zu hoher Temperatur nicht so verhalten, wie es von Lösungen und Schmelzen des rothen Phosphors zu erwarten ist.

Eine gesättigte Lösung von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff, welche durch Filtrieren über Asbest von Verunreinigungen befreit worden war, wurde mit rothem Phosphor geimpft und unter Luftabschluss im Freien stehen gelassen; die Temperatur schwankte etwa zwischen 0 und 10° . Innerhalb zweier Tage bildete sich eine geringe Menge gelber Flocken. Die Lösung wurde nunmehr im Dunkeln gehalten und erlitt dann innerhalb 31 Tage keine sichtbare Veränderung. Die Ausscheidung der gelben Flocken scheint unter Mitwirkung des Lichtes erfolgt zu sein; denn sie schritt nicht weiter fort, als das Licht ausgeschlossen wurde. Jedenfalls hat die Einsaat von rothem Phosphor innerhalb eines Monats keine Krystallisation von rothem Phosphor bewirkt. Wohl aber krystallisierte, als die Temperatur sank, gelber Phosphor in ziemlich reichlicher Menge aus. Hieraus ergibt sich, dass nicht etwa die Zähigkeit der Lösung dem Krystallisieren hinderlich war; nur die Krystallisation des rothen Phosphors stieß trotz der Einsaat auf Hindernisse.

Bei einem zweiten Versuche wurde geschmolzener gelber Phosphor benützt. Die Schmelze wurde mit rothem Phosphor geimpft und in einer Kohlensäureatmosphäre auf höhere Temperatur erhitzt. Zuerst wurde die Temperatur 8 Stunden auf 100° gehalten, dann 10 Stunden auf 145 bis 156° , dann 9 Stunden auf 195 bis 202° . Die Einsaat von rothem Phosphor blieb unverändert; aber eine Ausscheidung von rothem Phosphor

trat nicht ein. Als aber hierauf 2 Stunden auf 245 bis 256° erhitzt wurde, wurden sehr bedeutende Mengen von rothem Phosphor gebildet. Bei Temperaturen bis 200° ist also gelber Phosphor gegen eine Einsaat von rothem Phosphor recht unempfindlich.

Es scheint uns schwierig, mit diesen Versuchsergebnissen die Annahme in Einklang zu bringen, dass die Schmelzen von gelbem und rothem Phosphor identisch seien. Denn eine solche Unempfindlichkeit einer überkalteten, dünnflüssigen Schmelze gegen Einsaat ist in Fällen, wo chemische Verschiedenheit von Schmelze und Einsaat sicher ausgeschlossen ist, unseres Wissens nie beobachtet worden. Vielmehr scheint der Verlauf des Versuches darauf hinzudeuten, dass der rothe Phosphor zuerst in der Schmelze des gelben Phosphors gebildet werden muss, ehe er sich abscheiden kann, und dass diese Bildung bei 200° und darunter sehr langsam verläuft. Bei 250° dagegen erhält man rothen Phosphor, weil seine Bildungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur bereits erheblich ist.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so ist zu erwarten, dass die Bildung von rothem Phosphor auch bei niedrigerer Temperatur eintritt, wenn man den Versuch genügend lange fortsetzt. Das ist in der That der Fall.

Als wir 11 g gelben Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre unter Lichtabschluss und nach Einsaat einer Spur rothen Phosphors 24 Stunden auf 150 bis 160°, dann 21 Stunden auf 165 bis 170° erhitzten und den Kolbeninhalt dann in Schwefelkohlenstoff auflösten und über Glaswolle filtrierten, blieben 0·14 g rother Phosphor ungelöst. Das erhaltene Product war in mäßig concentrirter Kalilauge unlöslich und entwickelte damit keinen Phosphorwasserstoff. Bei 100° trat weder Schmelzen, noch Entzündung ein. Bei der Destillation im Kohlendioxydstrome trat Umwandlung in gelben Phosphor ein, der durch seine Entzündlichkeit und Schmelzbarkeit identifiziert wurde. Hiedurch ist das in Schwefelkohlenstoff Ungelöste als rother Phosphor charakterisiert. Die Analyse stimmte allerdings nicht gut, weil während des Erhitzens des Phosphors Theile des Stöpsels abbröckelten und in den geschmolzenen Phosphor fielen; diese blieben dann beim ungelösen.

0·0830 g wurden mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oxydiert. Dabei blieb ein kleiner Rückstand. Die Lösung lieferte 0·2683 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 89·99% Phosphor.

Diese Versuche scheinen uns darauf hinzudeuten, dass die Lösungen und Schmelzen von gelbem Phosphor nicht zugleich Lösungen und Schmelzen des rothen Phosphors sind. Daraus folgt dann, dass die beiden Formen des Phosphors nicht polymorph, sondern chemisch verschieden sind. Dieser Schluss kann nur durch die Annahme vermieden werden, dass die an rothem Phosphor übersättigten Lösungen und seine überkalteten Schmelzen auch bei Gegenwart der festen Phase eine außerordentlich geringe Krystallisationsgeschwindigkeit haben. Wir glauben, letztere Annahme nicht machen zu sollen, weil sie, soviel uns bekannt ist, ohne Analogie dastehen würde. Die geringe Krystallisationsgeschwindigkeit könnte nicht auf der Beschaffenheit der flüssigen, sondern nur auf der der festen Phase beruhen. Denn dieselbe Schwefelkohlenstofflösung, welche trotz Einsaat keinen rothen Phosphor abschied, gab bei sinkender Temperatur eine Krystallisation von gelbem Phosphor, war also nicht in einem Zustande, der die Krystallisation irgendwie erschweren könnte.

Somit scheinen uns drei Gründe für die chemische Verschiedenheit (Isomerie, eventuell Polymerie) des gelben und rothen Phosphors zu sprechen: 1. Das Verhalten der Schmelzen und Lösungen des gelben Phosphors bei Einsaat von rothem; 2. der große Unterschied beider Formen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeiten; 3. vielleicht auch die langsame Einstellung des Gleichgewichtsdampfdruckes bei rothem Phosphor.

Wir legen insbesondere den beiden ersten Gründen Wert bei, verhehlen uns aber nicht, dass die Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie keine scharfe ist. Infolgedessen ist gerade in zweifelhaften Fällen die Abwägung der Gründe für die zwei Möglichkeiten nicht frei von Willkür.
