

Die  $\nu_{OH}$ -Bande des Wassers liegt noch außerhalb der Banden des Tetrachlorkohlenstoffs und kann deshalb leicht und genau vermessen werden. Es können hier höchstens die bei Verwendung von Quarz- oder Lithiumfluorid-Fenstern auftretenden OH-Banden, die von Begleitstoffen dieser Fenstermaterialien herrühren, zu Verwechslungen Anlaß geben (Bild 3a), wenn diese Absorption nicht durch ein gleichartiges Fensterpaar im Vergleichsstrahlengang kompensiert wird.

Die CH-Grundschrwingungen von Chloroform und Trichloräthylen sind eng benachbart und liegen auf der  $4\nu(a)$ -Bande des Tetrachlorkohlenstoffs. Zur quantitativen Bestimmung dieser Stoffe ist deshalb die Extinktion der  $CCl_4$ -Bande ( $\log i_0/i=0.07$ ) von der Gesamtextinktion zu subtrahieren, was einige Unsicherheit verursacht.

Günstiger liegt die  $\nu_{CH}$ -Bande der gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie hier am Cyclohexan als Beispiel gezeigt wird.

Zur Identifizierung des Schwefelkohlenstoffs wird dessen  $2\nu(a)+\nu(s)$ -Bande bei  $4.61\mu$  herangezogen. Weitere Absorptionsbanden bei  $3.43\mu$  und  $3.59\mu$  sind zu schwach, um zur Gehaltsbestimmung zu dienen, und stören auch nicht den Nachweis der gesättigten Kohlenwasserstoffe, wenn nur der Schwefelkohlenstoff-Gehalt unter  $10^{-3}$  liegt. Durch eine Vordestillation ist dieser Wert immer zu erreichen.

Als Ausgangssubstanz<sup>4)</sup> für die vorliegende Untersuchung diente reiner Tetrachlorkohlenstoff DAB 6 (Höchst) (Bild 3b).

Bild 3c zeigt das Spektrogramm eines technischen Produktes, bei dem sich nach dem beschriebenen Verfahren folgende Gehalte an Fremdstoffe ergaben:

<sup>4)</sup> Für die Überlassung der Substanz sind wir den Farbwerken Höchst zu Dank verpflichtet.

Wasser .....	$3,4 \cdot 10^{-6}$ Gew.-Teile
Trichloräthylen .....	nicht vorhanden
Chloroform .....	$1,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.-Teile
Gesättigte Kohlenwasserstoffe:	nicht angebar
Schwefelkohlenstoff .....	$4,6 \cdot 10^{-4}$ Gew.-Teile

Dieselbe Substanz wurde außerdem in Kompensation gegen reinen Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen (Bild 3d), wodurch sich die Eigenabsorption des Tetrachlorkohlenstoffs heraushebt und die Absorptionsbanden der Fremdstoffe klar heraustreten.

Zur Reinigung<sup>5)</sup> wird die Substanz über eine 1,2 m lange, mit Stahlwendeln<sup>6)</sup> gefüllte Kolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1:50 fraktioniert. Die Fraktionen werden spektroskopisch auf Reinheit geprüft und unter Lichtabschluß aufbewahrt<sup>7)</sup>. Vor dem Gebrauch wird der Tetrachlorkohlenstoff etwa 2 h in einer Umlaufapparatur<sup>8)</sup> über Phosphoroxyd getrocknet und in sorgfältig getrocknete Küvetten eingefüllt. Dadurch sinkt der Wassergehalt unter die Nachweisgrenze.

*Herrn Prof. Dr. R. Mecke möchten wir unseren Dank für die Unterstützung dieser Arbeit sowie für die Überlassung von Institutsmitteln aussprechen. Unser Dank gilt ferner dem Fonds der Chemie für die Zurverfügungstellung des Spektralphotometers und der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Fräulein M. Reinhardt und Herrn L. Roselius verdanken wir wertvolle Hilfe bei den Messungen.*

Eingeg. am 17. März 1953

[A 491]

<sup>5)</sup> M. Pestemer, diese Ztschr. 63, 118 [1951].

<sup>6)</sup> „Braunschweiger Wendeln“ aus nichtrostendem Stahl, Dechema-Monographien Nr. 143-146, 1950.

<sup>7)</sup> Über photochemische Zersetzungsreaktionen des Tetrachlorkohlenstoffs vgl. G. A. Rasuwalow u. N. Ss. Wassileisskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 80, 69 [1951]; Chem. Zbl. 1952, 4118.

<sup>8)</sup> R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 55 [1948].

## Die Allotropie der Halbmetalle

Von Priv.-Dozent Dr. HEINZ KREBS, Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Mehrwertigkeit der Halbmetalle kann zu nieder- und hochmolekularen Formen führen. Die Umwandlungsbedingungen der einzelnen Phasen ineinander, die rein thermisch über Krackprozesse verlaufen, sich aber auch auf katalytischem Wege durchführen lassen, werden besprochen und gedeutet.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft der Halbmetalle, daß sie mehr als andere Elemente in verschiedenen Modifikationen auftreten. Um die Jahrhundertwende ist diese Allotropie besonders eingehend bearbeitet worden, ohne daß es gelang, ihre Ursache aufzuklären und die Umwandlungsbedingungen der einzelnen Phasen ineinander theoretisch zu deuten. Erst in neuerer Zeit sind durch die Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren und die Erforschung des festen Zustandes die theoretischen Vorstellungen entwickelt worden, die es gestatten, das Problem der Allotropie der Halbmetalle einer Lösung zuzuführen.

Die für das Folgende maßgebenden Gesichtspunkte lassen sich am leichtesten entwickeln an dem Element Selen, dessen Phasenbeziehungen daher zunächst besprochen werden sollen.

### I. Elemente der sechsten Gruppe

Selen  
Das Selen existiert bei Zimmertemperatur in fünf Modifikationen<sup>1)</sup>. Durch Reduktion bei Zimmertemperatur erhält man meist das rote amorphe Selen. Durch Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff entstehen nebeneinander zwei rote, monoklin kristallisierende Formen. Von

diesen baut sich die  $\alpha$ -Form analog zum rhombischen Schwefel<sup>2)</sup> aus gewellten  $Se_8$ -Ringern auf<sup>3)</sup>. Der  $\beta$ -Modifikation ordnet Burbank<sup>4)</sup> auf Grund einer röntgenographischen Fourieranalyse ringförmig gebaute Ketten aus 8 Selenatomen als Bauelemente zu. Uns scheint, daß die Kettenstruktur durch eine ungenaue Parameterbestimmung vorgetauscht ist, in Wirklichkeit dürften ringförmige Molekeln vorliegen.

Die vierte Modifikation, die bis zum Schmelzpunkt allein thermodynamisch stabile, ist das hexagonale Selen (Bild 1). Das Gitter besitzt dreizählige Schraubenachsen entlang der c-Achse. Die Selen-Atome, die sich um eine Schraubenachse herumwinden, besitzen die kürzesten Abstände im Gitter und bilden eine durch den Kristall sich hindurchziehende lange Kettenmolekel<sup>5)</sup>.

Die thermische Umwandlung glasigen Selens (s. unten) in das hexagonale steht in naher Verwandtschaft zur Kristallisation organischer, linear polymerisierter Produkte<sup>6,7)</sup>, z. B. den Polyamiden. Zunächst entstehen Micellen,

<sup>1)</sup> B. E. Warren u. J. T. Burwell, J. Chem. Phys. 3, 6 [1935].

<sup>2)</sup> R. D. Burbank, Acta Crystallogr. 4, 140 [1951].

<sup>3)</sup> Ders., ebenda 5, 236 [1952].

<sup>4)</sup> J. D. Bernal, Trans. Faraday Soc. 25, 375 [1929].

<sup>5)</sup> H. Krebs, Z. Metallkunde 40, 34 [1949].

<sup>6)</sup> H. Krebs, Z. Physik, 125, 768 [1949].

<sup>7)</sup> K. Neumann u. E. Lichtenberg, Z. physik. Chem. A. 184, 89 [1939].

deren Anwesenheit sich auf Debyeogrammen durch breite Linien und starke Untergrundschwärzung bemerkbar macht. Falsch liegende Kettenteile innerhalb der Micellen und insbesondere in den intermicellaren amorphen Häuten sind so stabil, daß eine Ordnung zu einem besser ausgebildeten Kristall erst durch tagelanges Tempern bei Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunktes eintritt. Dabei beobachtet man gleichzeitig ein Ansteigen der Dichte<sup>8)</sup> und eine kleine Erhöhung des Schmelzpunktes<sup>9)</sup>.

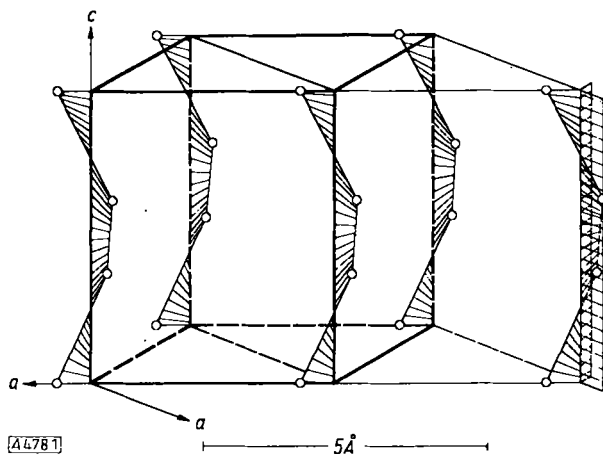


Bild 1

Selengitter, hexagonal;  $a = 4,36$ ,  $c = 4,95$  Å. Der Elementarbereich ist durch starke Umrandung hervorgehoben

Geschmolzenes Selen ist hochviskos<sup>10)</sup>. Es kristallisiert nur bei langsamer Abkühlung, bei schnellerer zeigt es im Temperaturgebiet von 35–85 °C elastisch-plastische Eigenschaften<sup>11)</sup> und erstarrt bei weiterer Abkühlung glasig. Gedehnte Proben geben ein ausgesprochenes Faserdiagramm bei der röntgenographischen Charakterisierung<sup>12)</sup>.

Dem geschmolzenen und dem glasig erstarrten Selen hat man bisher Kettenmolekeln als Bauelemente zugeordnet. Diese sollten nach *de Boer*<sup>13)</sup> miteinander verfilzt, die Kristallisation dadurch gehemmt sein. Die Anwesenheit hochgliedriger Ringsysteme und das Vorliegen eines gewissen Gehaltes an  $\text{Se}_8$ -Ringen wurde bisher nie ernstlich diskutiert. In beiden Fällen müssen Ketten oder Ringe gesprengt werden, damit eine Ordnung zu den parallel liegenden Kettenmolekeln des hexagonalen Selens möglich ist. Rein thermisch erfolgen die Krackprozesse bei genügend hoher Temperatur. 72–73 °C sind gerade ausreichend, um eine ganz langsame Kristallisation einzuleiten.

Diese Krackprozesse lassen sich durch verschiedene Zusätze erleichtern. So wird die Kristallisation des glasigen Selens katalytisch beschleunigt durch Tellur, Alkalimetall, Thallium, Schwefel- und Selen-Ionen, organische Basen und Halogen<sup>14)</sup> (Tabelle 1).

Eine Selen-Schmelze mit 5 At% Tellur erstarrt beim Abkühlen teilweise. Die Tellur-Atome, die während des Schmelzens in die Selen-Ketten bzw. -Ringe eingebaut werden, bedingen durch ihr hohes Atomvolumen schwache Stellen der Makromolekeln, die ein Aufkracken erleichtern.

Alkali- oder Thallium-Metall reagieren mit dem Selen unter Bildung von Metall- und Polyselenid-Ionen. Selen-Schmelzen werden durch diese Zusätze wesentlich dünnflüssiger. Beim Abkühlen kristallisieren sie meist sofort,

indem die Polyselenid-Ionen polymerisieren und sich unter Weiterleitung der Ladung zu den langen Ketten des Kristalls ordnen.

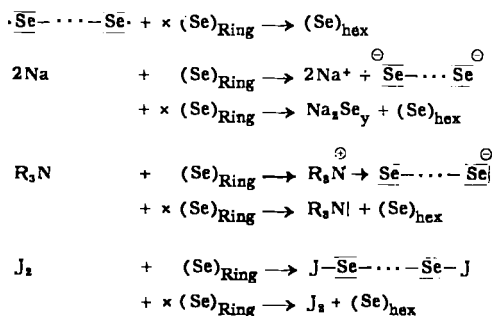
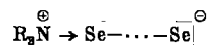


Tabelle 1  
Reaktionsmechanismen  $\text{Se}_{\text{glas}} \rightarrow \text{Se}_{\text{hex}}$ .

Ebenso kristallisiert ein Stück glasigen Selens schnell, wenn es mit einer mäßig konzentrierten wässrigen Lösung von Natriumsulfid oder -selenid in Berührung steht.

Man kann glasiges Selen ferner zur Kristallisation bringen, indem man es in Lösungen basischer Amine in organischen Medien, z. B. Benzol, eintaucht. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wächst mit der Basizität des Amins. Wir gehen wohl nicht fehl in der Annahme, die Kristallisationserleichterung in der intermediären Bildung eines den Aminoxyden analog gebauten, betainartigen Aminopolyselenids der Formel



zu sehen. Die zur Bildung der Oktettlücke am positiven Ende der gespaltenen Kette notwendige Energie wird durch die Aminopolyselenid-Bildung herabgesetzt.

Erstarrte Selen-Schmelzen mit Zusätzen von 5 At% Brom und insbesondere Chlor oder Jod kristallisieren im Laufe einiger Tage. Die Viskosität der Schmelzen nimmt ab, der Dampfdruck des Jods z. B. über einer Jod-haltigen Schmelze ist gegenüber dem freien Jod stark herabgesetzt. Man darf daher die Bildung von Ketten der Form  $\text{J} - \text{Se} - \dots - \text{Se} - \text{J}$  annehmen. Die Halogen-Selenbindung dissoziiert anscheinend leichter als eine Se-Se-Bindung, so daß die Kristallisation beschleunigt wird.

Nach *Flory*<sup>15)</sup> besteht bei linear polymerisierten Produkten Proportionalität zwischen  $\log \eta$  und  $\sqrt{Z}$  ( $Z$  = Kettenlänge). So ließ sich aus der Abhängigkeit der Viskosität der Selen-Schmelzen vom Jod-Gehalt ein durchschnittlicher Polymerisationsgrad von ca. 100 für das reine geschmolzene Selen abschätzen<sup>16)</sup>. Berücksichtigt man, daß die Schmelzen nicht mehr als 30–40%  $\text{Se}_8$ -Ringe enthalten können, so ergibt sich als obere Grenze für den Polymerisationsgrad des hochpolymeren Anteils größenordnungsmäßig 500.

Wir glauben, daß dieser hochpolymere Anteil nicht aus offenen Ketten, sondern aus zwar kettenförmig angeordneten, aber in sich geschlossenen ringförmigen Gebilden besteht. Lägen nämlich offene Ketten des Polymerisationsgrades  $\sim 500$  vor, so hätten wir die hohe Konzentration freier radikalartiger oder ionogener Enden von 0,4%. Das müßte zu einer schnellen Kristallisation unterkühlter Schmelzen führen. Das glasige Selen ist aber selbst bei 60–70 °C tagelang beständig, obwohl das Selen bei dieser Temperatur plastisch ist, die Molekeln also eine gewisse Beweglichkeit besitzen. Somit wird man zu der Annahme einer Ringstruktur auch des hochpolymeren Anteils geführt, deren Entstehung folgendermaßen zu deuten ist.

<sup>8)</sup> K. Tanaka, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. 17, 59 [1937].

<sup>9)</sup> E. Berger, Z. anorg. Chem. 85, 75 [1914].

<sup>10)</sup> S. Dobinski u. J. Wesolowski, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lett. A. [1937] 7.

<sup>11)</sup> Vgl. nachfolgenden Artikel von H. Specker.

<sup>12)</sup> J. A. Prins u. W. Dekeyser, Physika 4, 900 [1937].

<sup>13)</sup> F. de Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 151 [1943].

<sup>14)</sup> H. Krebs, Z. anorg. Chem. 265, 156 [1951].

<sup>15)</sup> P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1057 u. 1085 [1940].

<sup>16)</sup> H. Krebs u. W. Morsch, Z. anorg. Chem. 263, 305 [1950].

Ein thermisch aufgekrackter Ring besitzt zwei äußerst reaktionsfähige radikalartige Enden (evtl. ionogene), die mit einem oder zwei benachbart liegenden Ringen unter Weiterleitung des radikalartigen Zustandes an ein oder zwei nun neue Endatome reagieren. Diese setzen sich mit weiteren Ringen um, so daß zunächst eine ständig wachsende Kette entsteht. Mit der Größe der Kette wächst infolge der Knäuelgestalt die Wahrscheinlichkeit, daß das reaktionsfähige Ende mit Selen-Atomen der eigenen Kette reagiert. Dadurch entsteht ein hoch- oder niedergliedriger Ring, der abgestoßen wird, so daß sich die Se-Kette entsprechend verkürzt. Der zurückbleibende radikalartige Endzustand wandert so lange durch die Schmelze, bis er mit dem anderen Ende der eigenen Kette unter Bildung eines Ringes reagiert. Die Ringe sind stabil und reichern sich in der Schmelze an. So bleibt die Zahl der radikalartigen Enden gering, und sie ist im wesentlichen durch das Ausmaß der thermischen Dissoziation bedingt. Im Gegensatz zu den organischen kettenförmigen Hochpolymeren kommt hier als Gleichgewichtszustand Ringbildung zustande.

Hochmolekulare Ringgebilde dürften auch die wesentlichen Bestandteile der hochpolymeren Phosphornitrilchloride und -fluoride sein<sup>17)</sup>.

## Schwefel

Mit Sicherheit kennt man drei kristalline Modifikationen des Schwefels, zunächst den rhombischen und den monoklinen, die sich bei 95,6 °C ineinander umwandeln. Ferner wurde von Muthmann<sup>18)</sup> eine zweite monokline Modifikation entdeckt, die bei allen Temperaturen instabil ist. Das Gitter des rhombischen Schwefels baut sich aus S<sub>8</sub>-Ringen auf<sup>3)</sup>. Aber auch die beiden monoklinen Formen müssen aus S<sub>8</sub>-Ringen bestehen, da die Umwandlungen so leicht erfolgen, daß eine Aufspaltung der Ringe unmöglich ist.

Verwickelt ist das Verhalten des geschmolzenen Schwefels. Bild 2 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität einer

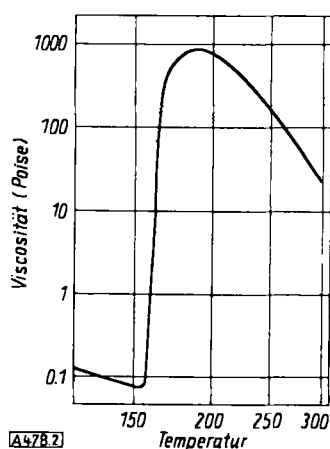


Bild 2

Viskosität des geschmolzenen Schwefels; nach Bacon und Fanelli<sup>19)</sup>

Schwefel-Schmelze (logarithmischer Maßstab) von der Temperatur<sup>19)</sup>. Bei 160 °C tritt eine plötzliche Erhöhung der Viskosität ein, d. h. die Molekülgröße steigt sprunghaft. In Analogie zum Selen (s. weiter oben) nehmen wir auch hier die Bildung hochmolekularer Ringe an<sup>20)</sup> und nicht von offenen Ketten, wie dies meist in der Literatur

angegeben wird. Nach Specker<sup>11)</sup> ist der Polymerisationsgrad ca. 2000–5000.

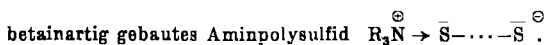
Die plötzliche Vermehrung hochmolekularer Ringe könnte man wohl folgendermaßen zu deuten versuchen<sup>20)</sup>:

Die Zahl der Bindungen bleibt bei der Umwandlung der S<sub>8</sub>-Ringe in hochpolymere Ringsysteme konstant. Energetisch ändert sich daher nicht viel. Die Lage des Gleichgewichtes wird somit im wesentlichen durch ein Entropieglied bestimmt. Mit wachsender Temperatur werden die hochpolymeren Ringe begünstigt, da in ihnen die einzelnen S-Atome eine größere Beweglichkeit besitzen, ihre Entropie somit größer ist. Unterhalb 160 °C sind diese hochmolekularen Ringe in der Schmelze aus S<sub>8</sub>-Molekülen gelöst. Mit steigender Temperatur nimmt die Zahl der hochmolekularen Ringe stetig zu, so daß schließlich die Löslichkeit im geschmolzenen S<sub>8</sub> überschritten wird; es fällt eine Phase aus, die wesentlich aus hochpolymeren Molekülen besteht und S<sub>8</sub>-Ringe quasi als Weichmacher enthält. Da in einem Einstoffsystem nur eine Phase beständig sein kann, so wandelt sich plötzlich die gesättigte Lösung von hochmolekularem Schwefel in flüssigem S<sub>8</sub> um in eine Schmelze von hochmolekularen Schwefel-Ringen, die noch S<sub>8</sub>-Ringe gelöst enthält<sup>21)</sup>.

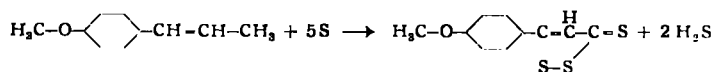
Die Viskosität von Schwefel-Schmelzen<sup>19)</sup> ist im Temperaturgebiet von 215–300 °C ca. zehnmal größer als die von Selen<sup>10)</sup>. Der Polymerisationsgrad ist somit bei Schwefel-Schmelzen<sup>11)</sup> höher als bei Selen-Schmelzen<sup>16)</sup>. Man ist daher geneigt, anzunehmen, daß die größere Stärke der Bindung zwischen den Schwefel-Atomen auch zu einem höheren Polymerisationsgrade führt. Das Umgekehrte findet sich bei Selen-Schmelzen mit einigen Atomprozenten Tellur, die eine niedrigere Viskosität zeigen als Schmelzen reinen Selen, weil die Se-Te-Bindung schwächer ist als die Se-Se-Bindung<sup>14)</sup>.

Schreckt man hoch erhitze Schwefel-Schmelzen ab, so kann man den niedermolekularen Anteil mit Schwefelkohlenstoff herauslösen. Zurück bleibt ein Pulver, das bis ca. 110 °C beständig<sup>22)</sup> und in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Analog zum Selen läßt sich auch hier die Phasenumwandlung zur bei Zimmertemperatur thermodynamisch stabilen Modifikation, dem rhombischen Schwefel, der löslich ist, katalytisch beschleunigen.

Man braucht hochmolekularen Schwefel nur einige Minuten mit einer wässrigen Natriumsulfid-Lösung in Berührung zu bringen, um ihn löslich zu machen<sup>23)</sup>. Aus dem gleichen Grunde können Alkalisulfid-Lösungen Schwefel unter Bildung von Polysulfiden lösen. Ferner versteht man so die Empfindlichkeit der Polyschwefelwasserstoffe gegenüber Spuren von Alkali<sup>24)</sup>. Hochmolekularer Schwefel löst sich schnell in Schwefelkohlenstoff oder Benzol, falls diese geringe Mengen organischer Basen enthalten<sup>25)</sup>. Sicherlich verläuft die Reaktion wieder intermediär über ein



Dieses Zwischenprodukt sollte generell Schwefel reaktionsfähig machen und z. B. seine Einführung in organische Substanzen erleichtern. Dies ist in der Tat der Fall. Z. B. erleichtert es die Vulkanisation des Gummis<sup>26)</sup> oder die Bildung des Trithions aus Anethol und rhombischem Schwefel<sup>22)</sup>.



Die Darstellung gelingt bei Gegenwart eines Amins, z. B. Tributylamin, schon in siedendem Toluol (110°) statt durch Zusammenschmelzen der Komponenten bei 220 °C<sup>26)</sup>.

<sup>21)</sup> A. Schmith u. W. B. Holmes, Z. physik. Chem. 54, 255 [1906].

<sup>22)</sup> H. Krebs u. E. F. Weber, unveröffentlicht.

<sup>23)</sup> Gmelin, 7. Auflage Bd. 1 S. 352.

<sup>24)</sup> F. Fehér u. M. Baudler, Z. anorg. Chem. 258, 132 [1949].

<sup>25)</sup> Vgl. z. B. M. Bögemann, in Handb. d. Katalyse 7 II S. 569ff.

<sup>26)</sup> B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 560, 210 [1948].

<sup>17)</sup> O. Schmitz-Du Mont, ebenda 243, 113 [1939].

<sup>18)</sup> W. Muthmann u. Bruhns, Z. Kristallogr. Petrogr. 17, 336 [1890].

<sup>19)</sup> R. F. Bacon u. R. Fanelli, J. Amer. Chem. Soc. 65, 639 [1943].

<sup>20)</sup> H. Krebs, unveröffentlicht.

## Tellur

Über das Tellur liegen bisher nur wenige Beobachtungen vor.

Tellur-Schmelzen werden beim Abkühlen zunächst plastisch, um dann plötzlich zu kristallisieren<sup>27)</sup>. Es entsteht eine dem hexagonalen Selen isomorphe Phase, die die einzige kristalline Modifikation des Tellurs darstellt.

Durch Kondensation von Tellur-Dämpfen auf mit flüssiger Luft gekühlte Flächen konnten *R. Suhrmann* und *W. Berndt*<sup>28)</sup> amorphes Tellur herstellen. Sie beobachteten je nach Dicke der Schicht bei 25–30 °C eintretende Kristallisation zur hexagonalen Phase.

All diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit einer durch die Schwäche der Bindung zwischen Tellur-Atomen bedingten leichten Aufspaltungsmöglichkeit von Tellur-Ringen.

## II. Elemente der fünften Gruppe

Die an den Elementen Schwefel, Selen und Tellur gefundenen Gesetzmöglichkeiten lassen sich auf die Elemente der fünften Gruppe übertragen. Infolge ihrer Dreiwertigkeit sind die Phasenbeziehungen jedoch verwickelter.

### Phosphor

Der weiße Phosphor besteht aus tetraederförmig gebauten  $P_4$ -Molekeln. Oberhalb –68 °C bis zu seinem Schmelzpunkt kristallisiert er kubisch<sup>29, 30)</sup>, und es liegt nahe, die hohe Symmetrie des Gitters durch eine Rotation der  $P_4$ -Molekel zu deuten.

Bei Temperaturen über 200 °C geht weißer Phosphor langsam in roten über. Letzterer ist röntgenamorph und wird bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 1°/min oberhalb 450 °C in exothermer Reaktion kristallin<sup>31)</sup>. Die Röntgeninterferenzen dieser Produkte sind wie beim Selen zunächst verbreitert und werden bei weiterer Temperung bis kurz unterhalb des Schmelzpunktes des roten Phosphors immer schärfer. Nach Wochen sind sie schließlich identisch mit den meist schwach verbreiterten Linien, die an dem aus geschmolzenem Blei erhältlichen kristallinen *Hittorfschen* Phosphor gefunden werden<sup>32)</sup>. Die Analogie zur Kristallisation des Selen zeigt sich ferner darin, daß die Dichte bei der Temperung von 2,10 auf 2,37 steigt<sup>33, 34)</sup>. Außerdem erhöht sich der Schmelzpunkt von ca. 580° auf 610 °C<sup>35, 36)</sup>. *Warren* und Mitarbeiter<sup>37)</sup> haben röntgenographisch gezeigt, daß im roten amorphen und im roten kristallinen Phosphor jedes Phosphor-Atom von drei anderen im Abstand von 2,28 Å umgeben ist.

Bei der Umwandlung des weißen Phosphors mit seinem anormalen und instabilen Valenzwinkel von 60° dürfte zunächst ein ungeordnetes räumliches Netzwerk entstehen, in dem die Phosphor-Atome unter möglicher Innenehaltung ihrer normalen Valenzwinkel von ca. 100° sich gegenseitig abzusättigen suchen<sup>38)</sup>. Es entsteht ein Skelett von Phosphor-Atomen mit Hohlräumen und Spannungen, die sich in anormalen Bindungslängen und -winkeln äußern, sowie in Atomen, deren Valenzen aus sterischen Gründen

nicht alle abgesättigt sind (Bild 3). Alle diese Störungen verursachen die hohe Reaktionsfähigkeit soeben entstandener roter Phosphor-Proben. Je höher und je länger der rote Phosphor erhitzt wird, desto mehr werden instabile Stellen abgebaut, es tritt eine gewisse Ordnung und Stabilisierung ein. Bei genügender Temperatursteigerung erhalten die im amorphen Netzwerk dreifach gebundenen

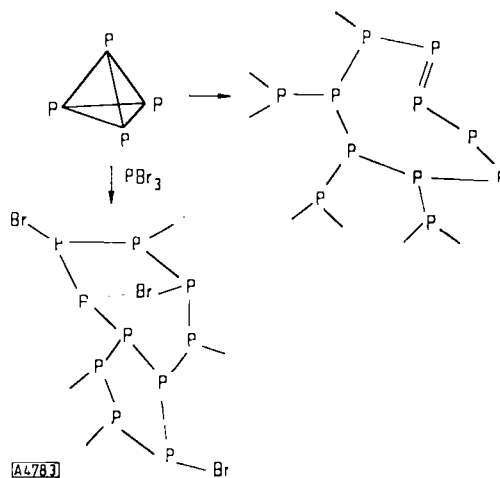


Bild 3  
Netzstruktur von rotem, amorphem und von *Schenckschem* Phosphor

Atome eine genügende Beweglichkeit, so daß ein geordnetes Netzwerk, ein Kristallgitter, entstehen kann. Zunächst entstehen Mizellen und schließlich kleine Kristalle mit scharfen Interferenzen.

Solche thermischen Formierungsprozesse erklären zwanglos die bereits erwähnte Erhöhung des Schmelzpunktes und die Zunahme der Dichte sowie die außerdem beobachtete Abnahme des Dampfdruckes<sup>34, 36, 39)</sup> und der Reaktionsfähigkeit<sup>33)</sup>.

Beim Schmelzen und insbesondere beim Verdampfen müssen die hochmolekularen Bestandteile des roten Phosphors in kleinere Teile abgebaut werden. Ein niedermolekulares Gebilde läßt sich mit Einfachbindungen bei Innenehaltung der normalen Valenzwinkel von ca. 100° nicht konstruieren. Daher bildet sich beim Erhitzen in der Dampfphase oder in der Schmelze die tetraederförmige  $P_4$ -Molekel.

Die Auffassung des roten Phosphors als hochpolymere Substanz läßt auch verstehen, wie die Umwandlung weiß in rot erfolgt und wie sie sich katalytisch beeinflussen läßt. Die Analogie zum Schwefel und zum Selen ist sehr weitgehend (Tabelle 1).

Die Beeinflussung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch Einbau von Arsen in das amorphe Netzwerk ist noch nicht untersucht. Erstarrte Phosphor-Arsen-Schmelzen 1:1 kristallisieren jedenfalls schon bei 320 °C, wobei allerdings eine neue Phase entsteht, die strukturell vielleicht dem schwarzen Phosphor nahesteht<sup>40)</sup>.

Durch basische Amine wird die Umwandlungstemperatur um ca. 50 °C herabgesetzt<sup>38)</sup>. Die Halogene Chlor, Brom und Jod erleichtern alle die Umwandlung. Der Einfluß von Chlor ist gering, der von Jod sehr ausgeprägt. Mit Brom, das als Phosphortribromid zugesetzt wird, verläuft die Reaktion immerhin schon bei 100 °C (Bild 2).

Das *Schencksche*<sup>41)</sup> Verfahren zur Erzeugung roten Phosphors durch Kochen des weißen in Phosphortribromid ist danach auf eine katalytische Wirksamkeit des Phosphortribromids zurückzuführen. *Schenck* hat nun festgestellt, daß die nach seiner Methode hergestellten Phosphor-Produkte je nach den Herstellungsbedingungen 10

<sup>27)</sup> *M. Toepler*, *Wiedemanns Ann.* 53, 363 [1894].

<sup>28)</sup> *R. Suhrmann* u. *W. Berndt*, *Z. Physik* 116, 17 [1940].

<sup>29)</sup> *D. Vorländer*, *W. Selke* u. *G. Kreiss*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 58 1802 [1925].

<sup>30)</sup> *T. Sugawara*, *Y. Sakamoto* u. *E. Kanda*, *Science Repts., Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A* 1, 29 [1949].

<sup>31)</sup> *W. L. Roth*, *T. W. De Witt* u. *A. J. Smith*, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2881 [1947].

<sup>32)</sup> *H. Krebs* u. *I. Pakula*, unveröffentlicht.

<sup>33)</sup> *W. L. Ipatieff*, *A. Frost* u. *A. W. Wedensky*, *Bull. Soc. Chim. France* 49, 670 [1931].

<sup>34)</sup> *P. Jolibois*, *C. R. heb. Séances Acad. Sci.* 149, 287 [1909]; 151, 382 [1910], Thèses 1398 Faculté des Sciences, Paris 1910.

<sup>35)</sup> *A. Stock* u. *E. Stamm*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 46, 3510 [1910].

<sup>36)</sup> *A. Smits* u. *S. C. Bokhorst*, *Z. physik. Chem.* 91, 249 [1916].

<sup>37)</sup> *R. Hultgren*, *N. S. Gingrich* u. *B. E. Warren*, *J. Chem. Physics* 3, 351 [1935].

<sup>38)</sup> *H. Krebs*, *Z. anorg. Chem.* 266, 175 [1951].

<sup>39)</sup> *Troost* u. *Hautefeuille*, *Ann. Chimie Physic* (6) 2, 145 [1874].

<sup>40)</sup> *W. Klemm* u. *J. v. Falkowski*, *Z. anorg. Chem.* 266, 343 [1948].

<sup>41)</sup> *R. Schenck*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 36, 981 [1903].

bis 30 At% Brom enthalten. In der Literatur findet sich die Ansicht verbreitet, daß dieses Brom als Phosphortribromid im gelösten Zustand enthalten sei. Das Phosphortribromid läßt sich aber nicht extrahieren; durch Kochen mit Wasser kann vielmehr nur das Brom gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. Da die Produkte röntgenamorph sind, darf man wohl schließen, daß diese Brom-haltigen Produkte in Wirklichkeit nichts anderes darstellen als Mischpolymerisate\*) des Phosphors mit Brom (Bild 3).

Es gibt noch viele solcher Mischpolymerisate des Phosphors, von denen einige kurz aufgezählt seien (Tabelle 2):

Polymerisat	Mischpolymerisat
$P_4$ fest flüss. gasf.	$P_4 + PBr_3 \rightarrow$ rot, <i>Schenck</i> $P_4 + H_2O \rightarrow$ rot-violett $P_4 + H_2O + \text{Licht} \rightarrow$ weiß-gelb- braun-rot Phosphorsuboxyd ( $P_4O$ ) Phosphorwasserstoff, fest
$As_4$ fest — gasf.	$As_4 + J_2, Br_2 \rightarrow$ rot-braun $As_4 + CS_2 + \text{Licht} \rightarrow$ rot-braun $As_{aq} \xrightarrow{\text{Red}}$ — $\rightarrow$ braun
$Sb_4$ — — gasf.	$SbH_3 + O_2, Cl_2 \xrightarrow{-90^\circ}$ gelb $\xrightarrow{-80^\circ}$ schwarz $Sb_{aq} \xrightarrow{\text{Red}}$ schwarz $SbCl_3 \xrightarrow{\text{Elektrol.}}$ explosiv
$Bi_4$ — — — gasf.	— — — $Bi_2 \text{ gasf. } \xrightarrow{-180^\circ}$ krist. schw.

Tabelle 2  
Übersicht der Phasen in der fünften Gruppe

1) Bei Gegenwart von Jod dargestellte rote Phosphorproben enthalten dieses Element chemisch gebunden<sup>42)</sup>.

2) Bei Anwesenheit von Wasser umgewandelter Phosphor enthält bis zu 10% die Elemente des Wassers, Wasserstoff und Hydroxyl<sup>34)</sup>.

3) Die unter dem Einfluß des Lichtes auf Phosphor, der unter Wasser aufbewahrt ist, oberflächlich gebildeten weißen, gelben und roten Produkte können bis zu 12% Wasser enthalten<sup>43)</sup>.

4) Das sogenannte Phosphorsuboxyd von *Michaelis* dürfte ein Mischpolymerisat aus Phosphor mit etwa 20 bis 30 At% Sauerstoff sein.

5) Der feste Phosphorwasserstoff, der in seiner Zusammensetzung schwanken kann.

Bei der thermischen Formierung frisch bereiteten, roten amorphen Phosphors beobachtet man Farbtöne von hellrot, dunkelrot und violett. Wieweit eine unterschiedliche geometrische Anordnung der Atome für diese Farbunterschiede verantwortlich gemacht werden kann, läßt sich heute noch nicht sagen. Im Modell kann man unter Innehaltung der pyramidalen Anordnung der Valenzen eine

ganze Reihe von Gittern konstruieren. Es soll mehrere kristalline Phasen des hochpolymeren Phosphors geben<sup>31)</sup>, aber nur zwei sind eindeutig gefaßt und beschrieben worden.

1) Der rote *Hittorfsche* Phosphor, der in einem ausgesprochenen Schichtengitter monokliner Symmetrie kristallisiert. Die Elementarzelle enthält ca. 84 Phosphor-Atome<sup>32)</sup>.

2) Der schwarze Phosphor, den *Bridgman* erstmals<sup>44)</sup> unter Anwendung eines Druckes von 12000 atm. bei 200 °C darstellte. Er läßt sich auch katalytisch aus der weißen Phase gewinnen<sup>45)</sup>. Das Raumgitter der schwarzen Modifikation besteht aus Atomen, die in Schichten miteinander vernetzt sind<sup>37)</sup>. Bis 550 °C ist der schwarze Phosphor die thermodynamisch stabile Phase, über 550° der *Hittorfsche*.

## Arsen

Im Arsen sind die Bindungen zwischen den Atomen schwächer als beim Phosphor. Die Umwandlungen verlaufen daher leichter.

So ist das dem weißen Phosphor analog gebaute und darstellbare gelbe Arsen nur bis 20 °C beständig. Durch Kondensation von Arsen-Dämpfen auf Flächen, deren Temperatur nicht über 200 °C betragen darf, entsteht die dem amorphen roten Phosphor entsprechende amorphe Phase des Arsens<sup>46)</sup>. In ihr ist jedes beliebig herausgegriffene Atom von drei anderen umgeben, wie durch Röntgenanalyse festgestellt werden konnte<sup>47)</sup>. Diese Phase wandelt sich bei 270 °C in die rhomboedrisch kristallisierte Modifikation des metallischen Arsens um. Zunächst entsteht ein gestörtes Gitter, in dem die Arsen-Atome sich nur unvollkommen in Netzen anordnen, die aus gewellten Sechseringen bestehen. Bei 460 °C verschwinden diese Störungen schon weitgehend im Laufe einer Stunde<sup>20)</sup>.

Die Phasenumwandlungen des Arsens lassen sich ebenfalls katalytisch beeinflussen. So wandelt sich z. B. amorphes Arsen bei Gegenwart von Dämpfen von Arsentribromid, -chlorid und insbesondere -jodid schon bei 200 °C in kristallisiertes um<sup>20)</sup>.

Lösungen von gelbem Arsen in Schwefelkohlenstoff geben analog zum Verhalten des weißen Phosphors bei Bestrahlung rotbraune Produkte, die schwefelhaltig sind. Mit kleinen Mengen Jod oder Brom entstehen gleichgefärbte Stoffe<sup>48)</sup>. Wenn auch eingehende Untersuchungen nicht vorliegen, so dürfte wohl die Annahme berechtigt sein, daß es sich wieder um Mischpolymerisate handelt.

Das braune Arsen dürfte ein Mischpolymerisat mit Sauerstoff und Hydroxyl-Gruppen sein.

## Antimon

Die Umwandlungspunkte der Modifikationen des Antimons liegen wesentlich tiefer als die der entsprechenden Phasen des Phosphors und Arsens, da die Festigkeit der Atombindungen beim Übergang von der 3. zur 4. Periode stark abnimmt.

So entsteht eine tetraederförmig gebaute  $Sb_4$ -Molekel lediglich bei höherer Temperatur durch Verdampfen unter Aufkrackung der Bindungen des rhomboedrischen hochpolymeren Antimons. Sie ist nur gasförmig beständig. Eine dem weißen Phosphor und dem gelben Arsen analoge Phase existiert nicht<sup>20)</sup>.

Kondensiert man Antimon-Dämpfe auf etwas gekühlte Flächen, so entsteht ein unregelmäßiges Netzwerk, das amorphe Antimon. Es entspricht in seinem Aufbau dem

\*) Der Begriff Mischpolymerisat wird hier in etwas übertragenem Sinne gebraucht. Man bleibt in Übereinstimmung mit den Begriffen der organischen Chemie, daß Mischpolymerisate nur zwischen bi- und polyfunktionellen Monomeren möglich sind, wenn man genauer sagt: der *Schencksche* Phosphor ist ein Mischpolymerisat aus Phosphoratomen und Phosphormonobromidradikalen.

<sup>42)</sup> B. C. Brodie, J. prakt. Chem. 58, 338 [1853].

<sup>43)</sup> J. W. Retgers, ebenda 5, 211 [1894].

<sup>44)</sup> P. W. Bridgman, Physic. Rev. (2) 48, 899 [1935].

<sup>45)</sup> H. Krebs u. R. Weitz, unveröffentlicht.

<sup>46)</sup> H. Stöhr, Z. anorg. Chem. 242, 138 [1939].

<sup>47)</sup> H. Richter u. G. Breitling, T. Naturforsch. 6a, 721 [1951].

<sup>48)</sup> H. Erdmann u. von Unruh, Z. anorg. Chem. 32, 449 [1902].

amorphen roten Phosphor und dem amorphen Arsen. Die Umwandlungstemperatur in die dem rhomboedrischen Arsen isomorphe kristallisierte Phase liegt bei  $-5$  bis  $+20$  °C<sup>49)</sup>.

Außer dem amorphen und rhomboedrischen Antimon gibt es keine anderen festen Phasen.

Das sogenannte „gelbe“ und das „explosive“ Antimon stellen Mischpolymerisate mit Wasserstoff bzw. Halogen dar<sup>20)</sup>. Dies läßt sich folgendermaßen begründen:

Das gelbe Antimon entsteht aus Antimonwasserstoff durch Oxydation mittels Sauerstoff oder Chlor bei  $-90$  °C. Die Produkte enthalten 10–15 At% Wasserstoff, der beim Erhitzen als Antimonwasserstoff entweicht. Sie lösen sich bei  $-50$  °C in kolloider Form und nicht molekular in Schwefelkohlenstoff. Bei weiterem Stehen bildet sich ein roter, unmittelbar darauf schwarz werdender Niederschlag<sup>50, 51)</sup>. Da auch beim Phosphor und Arsen ganz analoge Mischpolymerisate in allen Farbtönen von weiß, gelb, braun, rot und schwarz bekannt sind, so ist die gelbe Farbe der betrachteten Antimon-Modifikation kein Beweis für eine niedermolekulare Sb<sub>4</sub>-Form.

Schwarze Mischpolymerisate des Antimons erhält man ferner durch Hydrolyse von Antimon-Magnesium-Legierungen und durch Reduktion von Antimonsalzlösungen.

Über die Struktur des explosiven Antimons liegen in der Literatur eine Reihe von Untersuchungen vor<sup>52–58)</sup>. Es entsteht bekanntlich durch Elektrolyse von konzentrierteren wäßrigen Lösungen des Antimontrichlorids, -bromids oder -jodids bei niedriger Stromdichte und tiefen Temperaturen. Es ist schwarz-glänzend und enthält je nach den Herstellungsbedingungen z. B. 7–20 At% Chlor. Man hatte bisher angenommen, daß Antimontrichlorid mit abgeschieden wird und das Gitter des rhomboedrischen metallischen Antimons so stark stört, daß es amorph wird.

Für die Annahme eines Mischpolymerisates aus Antimon und Chlor sprechen folgende Gründe:

- 1) Das explosive Antimon ist röntgenamorph<sup>57, 58)</sup>.
- 2) Es entsteht nur mit Chlor, Brom oder Jod, deren Bindung mit dem Antimon der Atombindung nahesteht. Antimonsalze der Fluorwasserstoffsäure und komplexer Sauerstoffsäuren führen bei der Elektrolyse zu kristallinem Antimon.
- 3) Mischpolymerisate zwischen Phosphor und Jod<sup>42)</sup> bzw. Brom<sup>59)</sup> können ebenfalls „explodieren“.
- 4) Der Stoff ist diamagnetisch<sup>58)</sup>.
- 5) Das explosive Antimon ist ein elektrischer Halbleiter, kein metallischer Leiter<sup>56)</sup>.

Zur Stützung dieses Strukturvorschlages wurde von uns in Zusammenarbeit mit Herrn R. Thees<sup>60)</sup> die Atomverteilung im explosiven Antimon röntgenographisch neu bestimmt. Dabei ergab sich, daß die Netzstruktur des kristallinen Antimons in kleinen Bereichen erhalten bleibt. Jedes beliebig herausgegriffene Antimon-Atom ist von drei anderen in erster und von sechs anderen in zweiter Sphäre umgeben, sofern man innerhalb der Schicht bleibt. Die Atomabstände sind fast die gleichen wie in der kristallinen Modifikation. Der gegenseitige Abstand der Netze ist je-

doch ziemlich aufgeweitet. Im kristallinen Antimon beträgt der kürzeste Abstand zwischen zwei Atomen benachbarter Netze 3,37 Å, im explosiven dagegen 3,73 Å.

Vermutlich besitzen auch die anderen Formen des amorphen Antimons einen netzartigen Aufbau. Deutet man von Richter und Mitarbeitern<sup>61, 62)</sup> mitgeteilte röntgenographische Messungen am amorphen Arsen in entsprechender Weise, so kann man auch hier eine Netzstruktur verbunden mit einer Aufweitung des Abstandes der Netze um fast den gleichen Betrag annehmen. Die von den Autoren gegebene Auslegung ihrer Versuche durch eine im allgemeinen kettenförmige Assoziation der Arsen-Atome, halten wir für nicht zutreffend.

## Wismut

Die Atombindungen zwischen den Wismut-Atomen sind schon recht schwach. So ist es verständlich, daß eine dem weißen Phosphor entsprechende Modifikation nicht existiert und auch amorphe Formen unbekannt geblieben sind. Selbst bei der Kondensation von Wismut-Dämpfen, die allerdings aus Bi<sub>2</sub>-Molekeln bestehen, auf mit flüssiger Luft gekühlte Flächen, entsteht gleich kristallines Wismut<sup>63)</sup>, das isomorph mit dem rhomboedrischen Arsen und Antimon ist. Mischpolymerisate sind ebenfalls nicht bekannt.

## III. Elemente der vierten Gruppe

Auf die Elemente dieser Gruppe soll nicht näher eingegangen werden, da die vorliegenden experimentellen Beobachtungen noch zu spärlich sind.

Die Elemente Kohlenstoff, Silicium und Germanium bilden amorphe Formen. Die Vierwertigkeit dieser Elemente bedingt höhere Umwandlungstemperaturen als bei den benachbart stehenden Elementen Phosphor und Arsen. Die Temperaturen, bei denen Kristallisation eintritt, fallen, wie zu erwarten, mit wachsendem Atomvolumen (Tabelle 3).

Umwandlungstemperaturen in °C

Cam	→ Graph.	1000–3000		
Si <sub>am</sub>	→ Si <sub>krist.</sub>	650–750	P ~ 400	S ~ 110
Ge <sub>am</sub>	→ Ge <sub>krist.</sub>	350–400	As ~ 270	Se ~ 72
(Sn <sub>kub.</sub>	→ Sn <sub>tetr.</sub>	13,2)	Sb ~ 20	Te ~ 25

Tabelle 3

Umwandlungstemperaturen amorph → kristallin

Man wird dem amorphen Germanium, das man durch Kondensation von Germanium-Dampf auf gekühlte Flächen erhalten kann, die Struktur eines amorphen Raumnetzwerkes zuordnen können. Röntgenographisch konnten Fürst, Glocker und Richter<sup>63, 64)</sup> in völliger Analogie zur kristallinen Phase die Koordinationszahlen 4 und 12 der ersten und zweiten Sphäre bei fast gleichen Abständen nachweisen. Beim Schmelzen bricht das Netzwerk zusammen. Es entsteht eine mehr metallartige Phase, bei der jedes Germanium-Atom von acht anderen in einem um etwa 10% aufgeweiteten Abstand umgeben ist<sup>65)</sup>.

Über die katalytische Beeinflussbarkeit der Kristallisationsgeschwindigkeiten ist wenig bekannt.

<sup>49)</sup> R. Suhrmann u. W. Berndt, Z. Physik 115, 17 [1940].

<sup>50)</sup> A. Stock u. O. Guttman, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 898 [1904].

<sup>51)</sup> A. Stock u. W. Siebert, ebenda 38, 3837 [1905].

<sup>52)</sup> E. Cohen u. W. E. Ringer, Z. physik. Chem. 47, 1 [1904].

<sup>53)</sup> E. Cohen u. Th. Strengers, ebenda 52, 129 [1905].

<sup>54)</sup> E. Cohen, ebenda 50, 291 [1905].

<sup>55)</sup> C. W. Stillwell u. L. F. Audrieth, J. Amer. Chem. Soc. 54, 478 [1932]; Chem. Rev. 8, 335 [1933].

<sup>56)</sup> C. C. Coffin, Proc. Roy. Soc. [London], 152, 47 [1935]; Can. J. Res. 13 A, 120 [1935].

<sup>57)</sup> R. Glocker u. H. Hendus, Z. elektr. Chem. 48, 327 [1942].

<sup>58)</sup> H. Hendus, Z. Physik 119, 265 [1942].

<sup>59)</sup> A. C. Christomanos, Z. anorg. Chem. 41, 279 [1904].

<sup>60)</sup> H. Krebs u. R. Thees, unveröffentlicht.

<sup>61)</sup> S. Geiling u. U. H. Richter, Acta Crystallogr. 2, 305 [1949].

<sup>62)</sup> H. Richter u. G. Breiling, Z. Naturforsch. 6 a, 721 [1951].

<sup>63)</sup> O. Fürst, R. Glocker u. H. Richter, ebenda 4 a, 540 [1949].

<sup>64)</sup> H. Richter u. O. Fürst, ebenda 6 a, 38 [1951].

<sup>65)</sup> H. Hendus, ebenda 2 a, 505 [1947].

<sup>66)</sup> R. Suhrmann u. G. Barth, Z. Physik 103, 133 [1936].

Es würde an dieser Stelle zu weit führen, auf die Strukturen der hochpolymeren Formen des Se, Te, As, Sb u. Bi näher einzugehen und ihre „metallischen“ Eigenschaften zu deuten. Darüber soll gesondert berichtet werden<sup>87)</sup>.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Halbmetalle den hochpolymeren organischen Stoffen nahe verwandt sind. Atombindungen halten die Atome zusammen, wobei sich hoch- oder niedermolekulare Ringe, ebene Netze oder Raumnetzwerke bilden können. Da die Festigkeit der Bindungen mit steigendem Atomvolumen abnimmt, sind Umwandlungsvorgänge um so leichter möglich, je höher das Atomvolumen ist. Solche leicht eintretenden Phasenumwandlungen sind gerade für die Halbmetalle charakteristisch, und wir verstehen damit das Auftreten so vieler

<sup>87)</sup> H. Krebs, diese Ztschr. 64, 613 [1952].

Modifikationen bei den Halbmetallen. Die Erkenntnisse, die man durch die Röntgenanalyse und durch das Studium der Chemie der hochpolymeren organischen Verbindungen gewonnen hat, gaben nun den Schlüssel zur Lösung des alten Problems der Allotropie der Halbmetalle.

*Herrn Prof. Dr. B. Helferich gilt mein herzlichster Dank für die Förderung, die er diesen Arbeiten zuteil werden ließ. Für finanzielle Unterstützung danke ich dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unter anderem ERP-Mittel zur Verfügung stellte, und der Gesellschaft von Freunden und Förderern der Rhein. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn e.V.*

Eingeg. am 10. November 1952 [A 478]

## Anorganische Hochpolymere

Von Privat-Dozent Dr. rer. nat. H. SPECKER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Es wird eine kurze Einführung in die Theorie der Hochelastizität gegeben; die Folgerungen aus dieser Theorie für rein anorganische Verbindungen erweisen sich als fruchtbar. Dabei zeigte sich, daß zur grundlegenden Kenntnis des hochelastischen bzw. plastischen Zustandes die besprochenen anorganischen Verbindungen als besonders einfache Modellsubstanzen vorteilhaft herangezogen werden können. Unter diesem Gesichtspunkt wurde das deformationsmechanische Verhalten des plastisch-elastischen Schwefels, abgeschreckter Schwefel-Phosphor-Schmelzen, des glasigen Selen und des hochpolymeren Phosphornitrilchlorids untersucht.

Aus der Vielzahl der anorganischen Hochpolymeren sollen hier nur diejenigen besprochen werden, die bei mittleren Temperaturen elastisch-plastische Eigenschaften zeigen und im ungedehnten Zustand röntgenamorph sind. Dabei steht die Frage im Vordergrund, inwieweit durch Untersuchung des plastisch-elastischen Zustandes auf die Struktur und Molekülgröße dieser Verbindungen geschlossen werden kann. Diese Untersuchungsmethode scheint zunächst dem Anorganiker fern zu liegen und der technischen Chemie organisch-plastischer Massen vorbehalten zu sein. Doch darf darauf hingewiesen werden, daß auch bei vielen Silicaten aus dem deformationsmechanischen Verhalten die Bindungen und Struktur erschlossen werden können; die Sprödigkeit und Härte des Quarzes, die elastische Biegsamkeit des Glimmers und die plastische Verformung des Talkes ergeben in diesen Silicaten ein genaues Abbild der verschiedenen Bindungsarten und bestätigen die auf röntgenographischem Wege gefundene Struktur.

Von den anorganischen Hochpolymeren mit kautschukelastischen Eigenschaften interessieren vor allen Dingen der elastisch-plastische Schwefel, das hochpolymere Phosphornitrilchlorid, das wegen seiner überraschend großen Ähnlichkeit mit dem natürlichen Kautschuk auch „anorganischer Kautschuk“ genannt wird, und das glasige Selen. Einige andere Hochpolymere sind für die vergleichende Chemie anorganischer hochpolymerer Verbindungen von Interesse.

### Die Theorie der Hochelastizität

Die strukturellen Untersuchungen der typischen Hochelastika haben ergeben, daß man es immer mit Stoffen zu tun hat, die im wesentlichen aus langkettigen Molekülen mit mehr oder weniger großer innerer Drehbarkeit bestehen. Für die Erscheinung der Hochelastizität hat sich die statistisch-kinetische Betrachtungsweise heute allgemein durchgesetzt; sie wurde erstmalig von Wöhlisch<sup>1)</sup> ausgesprochen, später besonders von K. H.

Meyer<sup>2)</sup> exakt formuliert und schließlich von W. Kuhn<sup>3)</sup> zu einer umfassenden Theorie ausgebaut.

Die Tendenz eines gedehnten Kautschukfadens, seine ursprüngliche Länge wieder anzunehmen, beruht auf dem Bestreben der einzelnen geknäuelten Moleküle, aus einer unwahrscheinlichen Anordnung in eine wahrscheinlichere überzugehen (Entropieänderung). Demgegenüber ändert z. B. ein gedehnter Stahldraht seine innere Energie, indem bei gleichbleibendem Ordnungszustand der Teilchen lediglich eine Verschiebung aus dem Minimum ihrer Potentialmulden stattfindet, in dem sie sich im Gitter befinden.

Unter gewissen vereinfachenden Annahmen über die innere Drehbarkeit der Kettenmoleküle eines kautschukelastischen Stoffes läßt sich nach Kuhn ein quantitativer Ausdruck für die Entropieänderung bei einer bestimmten Dehnung ableiten, der unter Benutzung allgemein gültiger thermodynamischer Beziehungen für den ideal kautschukelastischen Körper zu einem formelmäßigen Zusammenhang zwischen elastischer Kraft und dem Molekulargewicht der Kettenmoleküle führt. Diese quantitativen Beziehungen besitzen strenge Gültigkeit nur bei der Betrachtung der einzelnen idealen Knäuelmoleküle, bei denen von einer Beeinflussung durch fremde Moleküle usw. abgesehen werden kann. Dieser Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul idealer kautschukelastischer Hochpolymerer und Molekulargewicht wird durch die Formel

$$E = \frac{aRT \cdot \rho}{M}$$

(Definition des E-Moduls: s. W. Kuhn, diese Ztschr. 52, 289 [1939]).

zum Ausdruck gebracht, wobei  $\rho$  die Dichte des Körpers bedeutet. Nun erhält man aus dem Elastizitätsmodul nicht das Molekulargewicht  $M$  der ganzen Kettenmoleküle, sondern das sog. Netzbogengewicht, d. h. das Gewicht der Kettenstücke zwischen zwei Fixpunkten des Netzwerkes. Der Faktor  $a$  ist etwas unsicher und wird von Kuhn mit 3 angegeben. Jenckel<sup>4)</sup> fand experimentell bei vernetzten Polystyrolen 1,3 statt 3. P. J. Flory<sup>5)</sup> dagegen fand an vernetztem Polyisobutylen den Zahlenfaktor 3 bestätigt. Trotz dieser gewissen Unsicherheit wird man zur Anwendung dieser Beziehung für die annähernde Bestimmung des Molekular-

<sup>1)</sup> K. H. Meyer, Kolloid-Z. 59, 208 [1932], Helv. Chim. Acta 18, 570 [1934].

<sup>2)</sup> W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 [1934]; 76, 258 [1936]; diese Ztschr. 52, 289 [1939].

<sup>3)</sup> E. Jenckel, Kolloid-Z. 126, 106 [1952] (Diskussionsbemerkung).

<sup>4)</sup> P. J. Flory, J. Polymer Sci. 4, 225 [1949].

<sup>5)</sup> E. Wöhlisch, Verh. d. physik. med. Ges., Würzburg N. F. 51, 53 [1926].