

114. Die Umwandlungswärmen der Phosphor-Modifikationen

von **H. J. Rodewald**

(3. III. 60)

I. Die direkt bestimmte Umwandlungswärme: farbloser Phosphor I-farbloser Phosphor II. – Auf direktem Wege ist im Phosphor-System bisher nur die Umwandlungswärme: farbloser Phosphor I – farbloser Phosphor II bestimmt worden (BRIDGMAN¹). Bei der reversibel verlaufenden Phasenumwandlung unter Druck ist jeder Umwandlungspunkt durch ein Wertetripel (Temperatur, Druck, Volumenänderung) gekennzeichnet, aus dem sich nach CLAUDIUS-CLAPEYRON Energie und Wärmetönung der Umwandlung berechnen lassen.

Bei dem niedrigsten Messdruck (6000 Atm.) betrug nach Tab. XI der Originalarbeit von BRIDGMAN die gemessene Umwandlungstemperatur $t = -2,4^\circ\text{C}$, die gemessene Volumenänderung $\Delta V = 0,00851 \text{ cm}^3/\text{g}$, die berechnete Umwandlungsenergie $\Delta E = -18,10 \text{ mkp/g}$ und die berechnete Umwandlungswärme

$$\Delta H = -18,61 \text{ mkp/g} = -5,4 \text{ kcal/Mol P}_4 (-2,4^\circ\text{C}).$$

Diesen Wert findet man auch – auf ein Grammatom P gestellt – in den «Selected Values»².

Zur Ermittlung der Umwandlungswärme bei Normaldruck empfiehlt sich die Methode der graphischen Extrapolation. Zu diesem Zweck sind sämtliche gemessenen und berechneten Werte von BRIDGMAN in der nachstehenden Figur graphisch gegen den Messdruck aufgetragen und durch ausgezogene Linien miteinander verbunden worden. Durch graphische Extrapolation auf den Nullpunkt der Druckskala (unterbrochene Verlängerungen der ausgezogenen Kurvenzüge) ergab sich³

$$t = -78^\circ\text{C}; \quad \Delta V = 0,011 \text{ cm}^3/\text{g}; \quad \Delta E = \Delta H = -3,8 \text{ kcal/Mol P}_4.$$

Die bei Normaldruck gemessene Umwandlungstemperatur beträgt $-76,9^\circ\text{C}$; aus der nahen Übereinstimmung mit dem extrapolierten Wert -78°C lässt sich abschätzen, dass der Extrapolationsfehler nicht grösser als $\pm 5\%$ sein kann, womit sich die Umwandlungswärme: farbloser Phosphor I – farbloser Phosphor II zu

$$\Delta H = -3,8 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol P}_4 \quad (-76,9^\circ\text{C})$$

ergibt.

Nach den halbtheoretischen Ansätzen zur Behandlung thermisch-polymorpher Systeme von WINKLER⁴) kann man aus der geringen Grösse dieses Wertes in Verbindung mit der niedrigen Umwandlungstemperatur schliessen, dass die Umwandlung hauptsächlich im Einfrieren einer Rotationsschwingung der P_4 -Molekeln besteht, wie es bereits KREBS⁵) aus Symmetriegründen angenommen hat.

¹) P. W. BRIDGMAN, *Physic. Rev.* **3**, 126, 153 (1914).

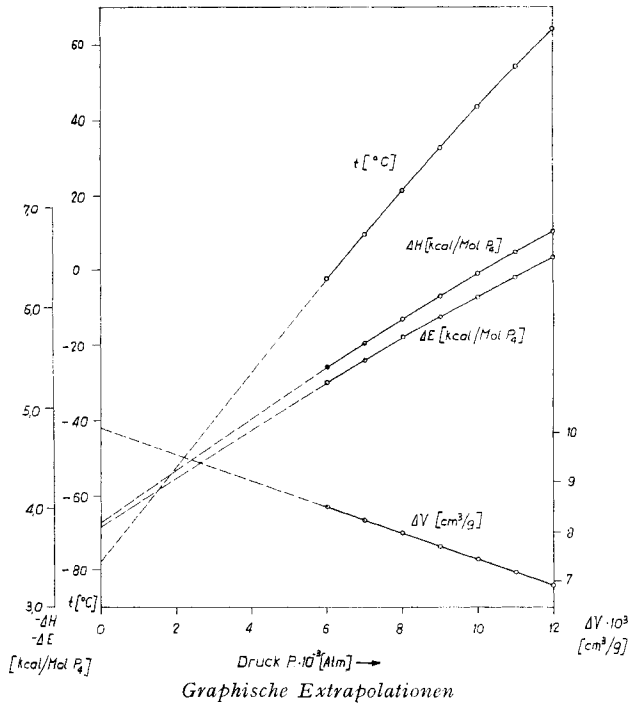
²) F. D. ROSSINI *et al.*, *Selected Values of Chemical Thermodynamical Properties*, Circ. NBS 500, Washington 1952.

³) Entgegen der Erwartung schneiden sich die ΔH - und die ΔE -Kurve der Figur nicht im Nullpunkt der Druckskala. Das ist in der Unsicherheit des Extrapolationsverfahrens begründet. Beide Kurven wurden nämlich von zwei Personen getrennt extrapoliert und dann erst in die Fig. übertragen.

⁴) H. G. F. WINKLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **276**, 169 (1954).

⁵) H. KREBS, *Z. anorg. allg. Chem.* **266**, 175 (1951); *Angew. Chem.* **65**, 293 (1953).

Der von BICHOWSKY & ROSSINI⁶⁾ angegebene Wert $\Delta H = -1,27$ kcal/Grammatom P (-80°C) ist offensichtlich viel zu gross, denn er unterscheidet sich nur unwesentlich von dem von BRIDGMAN¹⁾ bei 6000 Atm. und $-2,4^\circ\text{C}$ erhaltenen Wert. – Hart an den Fehlergrenzen unseres Werts liegt der von ZERNIKE⁷⁾ extrapolierte Wert $-4,2$ kcal. Die Zuverlässigkeit dieses Autors muss aber wegen seines hypothetischen Umwandlungsdrucks von minus (!) 8000 Atm. (*l. c.* S. 32, Fig. 10–12) angezweifelt werden.



II. Die tensiometrischen Umwandlungswärmen. – 1. Die Sublimationswärme des farblosen Phosphors I. Während die Schmelzwärme des farblosen Phosphors I von mehreren Seiten übereinstimmend zu $0,6$ kcal/Mol P_4 bestimmt worden ist, weichen die in der Literatur verzeichneten Werte für seine Sublimationswärme im Maximum um 40% voneinander ab. Zur Gewinnung eines Bestwerts wird hier – vor allem wegen der grossen Breite der Messbereiche und der Dichte der Messpunkte – von: a) den von JOLIBOIS⁸⁾ im Temperaturbereich $145\text{--}312^\circ\text{C}$ gemessenen 27 Dampfdrücken des flüssigen, farblosen Phosphors, und b) den von SMITS & BOKHORST⁹⁾ im Bereich $169\text{--}409^\circ\text{C}$ gemessenen 17 Dampfdrücken derselben Phase ausgegangen. Diese schmiegen sich im $\ln p\text{-}1/T$ -Diagramm zwischen 185 und 356°C so dicht an die gemeinsame, mittlere Ausgleichende an, als wenn sie von ein und demselben Experimentator stammen würden ($\Delta \ln p = \pm 0,005$):

$$\Delta F^\circ = -R T \ln p_{\text{at}} = 12300 - 22,2 T \quad (185\text{--}356^\circ\text{C}; \bar{T} = 270^\circ\text{C}). \quad (1)$$

⁶⁾ F. R. BICHOWSKY & F. D. ROSSINI, *The Thermochemistry of Chemical Substances*, 3. Aufl., New York 1951.

⁷⁾ J. ZERNIKE, *Chemical Phase Theory*, Deventer, Antwerpen, Djakarta 1957.

⁸⁾ A. JOLIBOIS, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **149**, 287 (1909); **157**, 382 (1910).

⁹⁾ A. SMITS & S. C. BOKHORST, *Z. physikal. Chem.* **97**, 248 (1916).

KELLEY¹⁰⁾ erhielt dagegen – auf einem nicht näher angegebenen Wege, aber offenbar aus den unter b) genannten Messwerten – folgende Gleichung für die freie Energie des Verdampfungsprozesses des flüssigen, farblosen Phosphors:

$$\Delta F^\circ = 12520 - 22,65 T \quad (280^\circ\text{C}).$$

Bei der sich auf diese Gleichung stützenden Angabe für die Sublimationswärme in den «Selected Values»²⁾ (13,12 kcal/Mol P₄ bei 25°C) ist die Änderung des Wärmeinhalts im Bereich 25–280°C vollständig vernachlässigt worden, obwohl die für deren Berechnung erforderlichen Temperaturfunktionen schon seit langem bekannt sind. – ZERNIKE⁷⁾ nennt für die Sublimationswärme des farblosen Phosphors I ohne Quellenangabe einen Wert von 18,37 kcal.

Zur Sublimationswärme B₁ des farblosen Phosphors I gelangt man durch Reduktion der aus Gl. (1) entnommenen Verdampfungswärme von 270°C auf Schmelztemperatur (44,1°C), Addition der Schmelzwärme und erneute Reduktion von Schmelztemperatur auf die Bezugstemperatur von 25°C. Der Umstand, dass der mit 44–97°C angegebene Gültigkeitsbereich der von YOUNG & HILDEBRAND¹¹⁾ ermittelten Temperaturfunktion der spezifischen Wärme des flüssigen, farblosen Phosphors hier notgedrungen überschritten werden musste, hat auf das Endergebnis einen sehr geringen Einfluss.

$$B_1 = 12,3 + 10^{-3} \int_{44+273}^{270+273} (C_{L_1} - C_G) dT + 0,6 + 10^{-3} \int_{25+273}^{44+273} (C_{S_1} - C_G) dT;$$

$$B_1 = 14,0 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol P}_4 \quad (25^\circ\text{C}).$$

Es ist gute Übereinstimmung mit dem in neuerer Zeit von DAINTON & KIMBERLEY¹²⁾ nach einer Isotopenmethode *direkt* bestimmten B₁-Wert (14,04 kcal/Mol P₄ bei 25°C) und dem von uns aus den fünf Überführungsmessungen in Wasserstoff von CENTNERSZWER¹³⁾ berechneten Temperaturinkrement (14,2 kcal/Mol P₄ bei 30°C) zu konstatieren. Beim Vergleich mit dem letztgenannten, *dynamischen* Wert ist allerdings Vorsicht geboten, da der Verdampfungskoeffizient des farblosen Phosphors nach einer Untersuchung von RAMTHUN & STRANSKI¹⁴⁾ rätselhafterweise nur 0,57 betragen soll, obwohl die sich ablösenden Partikel der Gasphase mit den Bausteinen des Kristallgitters der verdampfenden Substanz identisch sind (s. dazu METZGER¹⁵⁾).

2. *Die Sublimationswärme des roten Phosphors.* Zur Ermittlung der Sublimationswärme der roten Modifikation stehen mehrere Meßserien von SMITS & BOKHORST⁹⁾ zur Verfügung, die aber alle voneinander abweichende Ergebnisse liefern, da jede Serie für ein anderes bzw. anders vorbehandeltes Muster gilt. Nur die im höchsten Temperaturbereich (504–589°C) erhaltene Serie Nr. 5 unterscheidet sich nach Angabe der Autoren dadurch von den anderen, dass sie *unabhängig* von dem jeweils verwendeten Ausgangsmaterial reproduzierbar ist.

Diese Serie dürfte daher für den kristallinen Grundzustand des roten Phosphors repräsentativ sein, denn nach den röntgenographisch fundierten Untersuchungen von KREBS⁵⁾ weist der rote Phosphor bei seiner Entstehung gewöhnlich ein stark verspanntes, fehlerhaftes Netzwerk mit höherer freier Energie, höherem Dampfdruck, grösserer Reaktionsfähigkeit usw. auf, das sich

¹⁰⁾ K. K. KELLEY, Bull. US. Bur. of Mines 1935, Nr. 383.

¹¹⁾ F. E. YOUNG & J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. 64, 839 (1942).

¹²⁾ F. S. DAINTON & H. M. KIMBERLEY, Trans. Farad. Soc. 46, 912 (1950).

¹³⁾ M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. 85, 99 (1913).

¹⁴⁾ H. RAMTHUN & I. N. STRANSKI, Z. Elektrochem. 67, 819 (1957).

¹⁵⁾ F. METZGER, Helv. 16, 323 (1943).

erst oberhalb 450°C zum kristallographisch regelmässigen Gitter mit der geringsten freien Energie formiert. Die Unkenntnis bzw. Nichtbeachtung dieser Tatsache hat bei der Dampfdruckmessung des roten Phosphors und anderer Hauptvalenzgitter bildender Substanzen zu sehr widersprechenden Ergebnissen und Ansichten geführt (s. z. B. SMITS¹⁶). Die oft verdächtigten Reinheitsunterschiede der einzelnen Muster dürften dabei zwar auch eine Rolle gespielt haben, die aber bei thermisch aus farblosem Phosphor hergestellten Mustern wegen der an sich sehr guten Reinigungsfähigkeit des Ausgangsprodukts nicht überschätzt werden darf.

Die neun Messwerte der Serie Nr. 5 liefern bei der Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Gleichung für die freie Energie des Sublimationsprozesses:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln p_{\text{at}} = 25600 - 37,1 T \quad (504-589^\circ\text{C}; \bar{T} = 547^\circ\text{C}). \quad (2)$$

Der mittlere, quadratische Fehler beträgt $\Delta \ln p = \pm 0,02$.

Abgesehen von der Bezugstemperatur besteht Übereinstimmung mit der von KELLEY¹⁰) auf einem nicht näher angegebenen Wege «aus Daten von SMITS und Mitarbeitern» ermittelten Gleichung

$$\Delta F^\circ = 25600 - 37,11 T \quad (417^\circ\text{C})$$

und der von KUBASCHEWSKY & EVANS¹⁷) unter Bezugnahme auf KELLEY¹⁰) genannten Gleichung

$$\log p_{\text{mm}} = -5600/T + 11,00 \quad (25^\circ\text{C bis Schmelzpunkt}).$$

Es ist aber unzulässig, den Gültigkeitsbereich einer zweigliedrigen Dampfdruckgleichung unnötigerweise und erheblich über den Temperaturbereich, in dem die zugrunde liegenden Dampfdrucke gemessen worden sind, auszudehnen, wie man es bei KUBASCHEWSKY oft findet. Genau genommen gibt die Neigung der ausgleichenden Geraden im $\ln p-1/T$ -Diagramm nur die Wärmetönung bei der *mittleren* Temperatur des betreffenden Messbereichs wieder.

Die von KELLEY¹⁸) angegebenen Temperaturfunktionen für die Molwärmen erlauben die Reduktion der aus Gl. (2) zu entnehmenden Sublimationswärme B_2 auf die Bezugstemperatur 25°C:

$$B_2 = 25,6 + 10^{-3} \int_{25+273}^{547+273} (4 C_{S_2} - C_G) dT = 30,6 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol P}_4 \quad (25^\circ\text{C}).$$

Die Übereinstimmung mit dem von STEPHENSON¹⁹) bei einer u. W. noch unveröffentlichten Neubestimmung erhaltenen Wert

$$B_2 = 30,840 \text{ kcal/Mol P}_4 \quad (25^\circ\text{C})$$

ist in Anbetracht des grossen Reduktionsbereiches sehr befriedigend, wenn auch über die experimentellen Unterlagen dieses Vergleichswerts nichts Näheres zu erfahren war. – Der sich aus Angaben in den «Selected Values»²⁾ ergebende Wert $B_2 = 4 (4,85 + 2,50) = 29,40 \text{ kcal/Mol P}_4$ (590°C) muss dagegen bei Berücksichtigung der hohen Bezugstemperatur als erheblich zu gross bezeichnet werden. Es handelt sich hier möglicherweise um einen Druckfehler bei dem ersten Summanden (3,85 anstatt 4,85?), denn die Grösse des zweiten Summanden entspricht den experimentellen Ergebnissen von SMITS & BOKHORST⁹).

3. Die Sublimationswärme des schwarzen Phosphors. In der folgenden Tabelle sind sämtliche, bis jetzt gemessene Sublimationsdrucke des schwarzen Phosphors enthalten. Die benutzten Muster sind einheitlichen Ursprungs und unterscheiden sich nur in der Art der Vorbehandlung.

Eine kritische Sichtung des experimentellen Materials ist hier besonders vonnöten, da den in der letzten Spalte aufgeführten Begleitumständen und der auf S. 881 erwähnten Mindesttemperatur für die Formierung des Kristallgitters bisher noch keine Beachtung geschenkt worden ist

¹⁶) A. SMITS, Die Theorie der Allotropie, Leipzig 1938.

¹⁷) O. KUBASCHEWSKY & E. L. EVANS, Metallurgical Thermochemistry, London 1956.

¹⁸) K. K. KELLEY, Bull. US. Bur. of Mines 1949, Nr. 476.

¹⁹) Erwähnt bei J. S. KANE, Thesis 1955, Radiation Lab., Univ. of California.

und da sich die Autoren selbst einer Auswertung ihrer Messungen enthalten haben. KELLEY¹⁰⁾ erhielt aus den beiden Messwerten von BRIDGMAN²⁰⁾ (Nr. 1 und 2 in Tab.) folgende Gleichung für die freie Energie des Sublimationsprozesses

$$\Delta F^\circ = 33100 - 45,48 T \quad (453^\circ\text{C}),$$

und KUBASCHEWSKY & EVANS¹⁷⁾ zitieren dieses Ergebnis folgendermassen:

$$\log p_{\text{mm}} = -7240/T + 12,85 \quad (25^\circ\text{C bis Schmelzpunkt})$$

(zu der unzulässigen Erweiterung des Gültigkeitsbereichs siehe S. 881).

Den SMITS'schen Daten ist aber u. E. wegen der unbestritten grossen Erfahrungen dieses Verfassers auf dem Gebiet der Dampfdruckmessung, wegen der sorgfältigen Reinigung der (beim Original-BRIDGMAN-Verfahren stets mit Kohlenwasserstoffen verunreinigten) Prüfsubstanz und wegen des oberhalb von 500°C liegenden Messbereichs gegenüber den BRIDGMAN'schen Daten der Vorrang zu geben. Der schwarze Phosphor tritt nämlich ebenso wie der rote Phosphor gewöhnlich in Form schlechtgeordneter Netzwerke mit höherer freier Energie auf, die, wie sich der Beschreibung der experimentellen Schwierigkeiten von SMITS u. Mitarb.²⁾ entnehmen lässt, erst oberhalb von 500–550°C dem kristallinen Grundzustand zustreben.

Sublimationsdrücke des schwarzen Phosphors

Nr.	Temp. [°C]	Druck [Atm.]	Autor	Bemerkung
1	357,1	0,03	BRIDGMAN ²⁰⁾	} Prüfsubstanz im Ausgangszustand } Dampfdruck nicht konstant <i>Dampfdruck korrigiert</i> } Dampfdruck nicht konstant <i>Dampfdruck nicht korrigiert</i> } Keine Angabe über Korrektur <i>Dampfdruck korrigiert</i> } Dampfdruck nicht korrigiert } Prüfsubstanz geringt
2	445,2	0,77	„	
3	515	8,5	SMITS <i>et al.</i> ²¹⁾	
4	552	20,7	„	
5	553	19,3	„	
6	566	28,7	„	
7	567	28,6	„	
8	578	38,7	„	
9	580	38,8	„	

Von den SMITS'schen Messwerten kommen für die Ermittlung der Sublimationswärme des schwarzen Phosphors nur die ausdrücklich als konstant bleibend und korrigiert bezeichneten Werte in Betracht. Das sind Nr. 4 und Nr. 8 in der Tabelle, die folgende Gleichung für die freie Energie des Sublimationsprozesses ergeben:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln p_{\text{at}} = 33600 - 46,7 T \quad (552-578^\circ\text{C}; \bar{T} = 565^\circ\text{C}). \quad (3)$$

Dieser Gl. (3) gehorcht auch der Wert Nr. 7, der also offenbar korrigiert ist. Unter der Voraussetzung, dass die noch unbekannte Temperaturfunktion der Molwärme des schwarzen Phosphors von der des roten Phosphors nicht sehr verschieden ist, wird die der Gl. (3) entnommene Sublimationswärme auf die Bezugstemperatur von 25°C reduziert:

$$B_3 = 33,6 + 10^{-3} \int_{25+273}^{565+273} (4 C_{S_3} - C_G) dT = 38,7 \pm 2 \text{ kcal/Mol P}_2 \text{ (25}^\circ\text{C)}.$$

Die zum überwiegenden Teil durch die geringe Anzahl der Messpunkte bedingte Unsicherheit dieses Wertes lässt eine Wiederholung der Dampfdruckmessungen als sehr wünschenswert erscheinen. Dafür bietet sich insbesondere der von PÄTZ²²⁾ bei 12000 Atm. nach einem modifi-

²⁰⁾ P. W. BRIDGMAN, J. Amer. chem. Soc. 36, 1344 (1914).

²¹⁾ A. SMITS, G. MEYER & R. P. BECK, Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 78, 992 (1915).

²²⁾ K. PÄTZ, Z. anorg. allg. Chem. 285, 29 (1956).

zierten BRIDGMAN-Verfahren hergestellte, schwarze Phosphor an, der sich durch gute Kristallinität und das Fehlen der beim Originalverfahren unvermeidbaren Verunreinigungen auszeichnet.

4. *Vergleich mit tensiometrischen Umwandlungswärmen der Literatur.* Aus den hier erhaltenen Sublimationswärmern der drei Phosphor-Modifikationen ergeben sich folgende tensiometrische Werte für die Umwandlungswärmen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Farblosler - roter Phosphor:} \quad \Delta H_{12} = B_1 - B_2 = -16,6 \pm 0,8 \\ \text{Roter - schwarzer Phosphor:} \quad \Delta H_{23} = B_2 - B_3 = -8,1 \pm 2,5 \\ \text{Farblosler - schwarzer Phosphor:} \quad \Delta H_{13} = B_1 - B_3 = -24,7 \pm 2,3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{kcal/Mol P}_4 \\ (25^\circ\text{C}) \end{array}$$

Für den letzten Wert kennt die Literatur keinen tensiometrischen Vergleichswert. Für ΔH_{23} hat JACOBS²³⁾ aus den von BRIDGMAN²⁰⁾ gemessenen Dampfdrucken beider Modifikationen graphisch einen Wert

$$-19,1 \text{ kJ} = -4,6 \text{ kcal} \quad (350^\circ\text{C})$$

ermittelt, der ausserhalb der Fehlergrenzen des obenstehenden ΔH_{23} -Wertes liegt. Führt man die Auswertung jedoch nicht graphisch, sondern rechnerisch durch, erhält man aus denselben Daten den merklich höheren Wert

$$-23,9 \text{ kJ} = -5,7 \text{ kcal} \quad (350^\circ\text{C}),$$

der innerhalb der Fehlergrenzen des obigen ΔH_{23} -Wertes liegt.

Interessant ist der Vergleich, den JACOBS²³⁾ zwischen seinem tensiometrischen ΔH_{23} -Wert und seinem reaktionskalorimetrischen ΔH_{23} -Wert zieht und bei dem er eine befriedigende, zahlenmässige Übereinstimmung feststellt ($-19,1$ gegenüber $-17,5$ kJ). Beide Masszahlen sind nämlich in zwei verschiedenen Masseinheiten auszudrücken (die Sublimationswärmern gelten a priori für 1 Mol P_4 , während JACOBS seine reaktionskalorimetrischen Werte auf 1 Grammatom P gestellt hat) und gelten für zwei verschiedene Substanzpaare (BRIDGMAN führte je zwei Dampfdruckmessungen mit Original-BRIDGMAN-Phosphor und mit rotem Handelsphosphor durch; der reaktionskalorimetrische Wert gilt aber für Original-BRIDGMAN-Phosphor und «Laboratory Red», obwohl ein – allerdings weniger gut in den Vergleich passender – Wert für roten Handelsphosphor zur Verfügung stand). Auf die kalorimetrischen Ergebnisse seiner Vorgänger nimmt JACOBS überhaupt keinen Bezug, entlehnt aber von ihnen die Bromierungswärme des farblosen Phosphors.

Für die Umwandlungswärme: farblosler – roter Phosphor lieferte die Auswertung der Dampfdruckmessungen von TROOST & HAUTEFEUILLE²⁴⁾ durch BICHOWSKY & ROSSINI⁶⁾ $-16,8$ kcal/Mol P_4 , in guter Übereinstimmung mit unserem ΔH_{12} -Wert. Ältere, aus denselben Messungen von GIRAN²⁵⁾ ermittelte Werte ($-11,4$ bzw. $-14,8$ kcal) sind ohne Bedeutung, da sie nach einem unzulänglichen Auswertungsverfahren gewonnen worden sind und dem Autor nur zur groben Orientierung dienen sollten.

III. Die reaktionskalorimetrischen Umwandlungswärmen. – GIRAN²⁵⁾ ist gleichzeitig der einzige Forscher, dessen reaktionskalorimetrische Umwandlungswärmen miteinander wie auch mit den entsprechenden tensiometrischen Umwandlungswärmen einigermassen harmonieren. Die Gründe für die im übrigen zu konstatierenden Abweichungen liegen in den ungleich grösseren, methodischen und

²³⁾ R. B. JACOBS, J. chem. Phys. 5, 945 (1937).

²⁴⁾ L. TROOST & P. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. 2, 145 (1874).

²⁵⁾ H. GIRAN, Ann. Chim. Phys. 30, 203 (1903); C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 136, 550, 677 (1903).

experimentellen Schwierigkeiten der reaktionskalorimetrischen Methode, die wiederum zur Folge haben, dass subjektive Momente die Ergebnisse viel stärker beeinflussen können als auf anderen Gebieten der Messtechnik. Das gilt nicht nur für die Arbeit von JACOBS²³⁾, sondern auch für die unter starkem Zeitdruck angefertigte Dissertation von DUUS²⁶⁾.

1. Aus den Verbrennungswärmen ermittelte Umwandlungswärmen.

$$\Delta H_{12} \left\{ \begin{array}{l} - 17,6 \text{ kcal (GIRAN}^{25)}); \\ - 109,5 \text{ kcal (von GIRAN}^{25}) \text{ aus den wohl ältesten, kalorimetrischen Messungen von FAVRE}^{27}) \text{ berechnet);} \\ - 66,7 \text{ kcal (hier errechnet aus der von TROOST \& HAUTEFEUILLE}^{24}) \text{ gemessenen Verbrennungswärme des roten Phosphors und dem aus «Selected Values»}^{2)} \text{ entlehnten Wert für die Verbrennungswärme des farblosen Phosphors);} \\ - 81,4 \text{ kcal (DUUS}^{26})).$$

Für ΔH_{23} ergibt sich aus den Messungen von DUUS²⁶⁾ ein Wert von $-6,6$ kcal, der noch in die Fehlergrenzen des hier ermittelten, tensiometrischen Wertes fällt. Fast viermal grösser als der tensiometrische Wert ist dagegen der aus denselben Messungen erhaltene Wert für ΔH_{13} ($-88,0$ kcal).

2. Aus den Bromierungswärmen ermittelte Umwandlungswärmen.

ΔH_{12} : $-17,8$ kcal (GIRAN²⁵⁾); $-23,7$ kcal (DUUS²⁶⁾); $-69,1$ kcal (JACOBS²³⁾ unter Entlehnung des Werts für die Bromierungswärme des farblosen Phosphors von DUUS und OGIER).

Für ΔH_{23} ermitteln DUUS²⁶⁾ und JACOBS²³⁾ in scheinbarer Übereinstimmung miteinander die viel zu hohen Werte $-21,4$ bzw. $-22,5$ kcal. Die entsprechenden Werte für ΔH_{13} errechnen sich aus den Messungen derselben Autoren zu $-45,1$ bzw. $-91,6$ kcal.

In den «Selected Values»²⁾ wird für ΔH_{13} der Wert $-10,3$ kcal/Grammatom P (= $-41,2$ kcal/Mol P_4) angegeben, der durch Addition des GIRAN'schen Werts für ΔH_{12} ($-4,4$ kcal/Grammatom P) und der Differenz der Bromierungswärmen der JACOBS'schen Formen Nr. 1 und Nr. 4 ($\Delta H_{23} = -5,9$ kcal/Grammatom P) entstanden zu sein scheint. Die Unzuverlässigkeit des zweiten Summanden erfordert eine Revision der mit Hilfe des ΔH_{13} -Werts durchgeführten Rechnungen z. B. in der theoretischen Arbeit von PAULING & SIMONETTA²⁸⁾.

IV. Schlussbemerkung. – Die Sublimations- und Umwandlungswärmen lassen sich sehr übersichtlich in einem Enthalpie-Temperatur-Diagramm anordnen, das auch über die Phasenexistenzgebiete, jedoch nicht über alle phasenkinetischen Beziehungen zwischen den einzelnen Phosphor-Modifikationen Auskunft gibt. Wegen der über das Phosphor-System hinausreichenden thermodynamischen Konsequenzen ist dieses Diagramm an anderer Stelle²⁹⁾ diskutiert worden.

Der ALUMINIUM-INDUSTRIE-AKTIEN-GESELLSCHAFT, Zürich, sei an dieser Stelle für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit gedankt, die im Jahre 1956 durchgeführt worden ist. Herrn Dr. K. RAST, Lübeck, verdanken wir viele förderliche Diskussionen.

²⁶⁾ H. C. DUUS, Thesis 1924, Mallinckrodt Lab., Harvard University.

²⁷⁾ M. FAVRE, J. Pharm. Chim. [3] 24, 241 (1853).

²⁸⁾ L. PAULING & M. SIMONETTA, J. chem. Physics 20, 29 (1937).

²⁹⁾ H. J. RODEWALD, Zur Genesis des Diamanten, Schaffhausen, März 1960.

ZUSAMMENFASSUNG

Die einzige, direkt bestimmte Umwandlungswärme im Phosphor-System ist die der Umwandlung: farbloser Phosphor I – farbloser Phosphor II

$$\Delta H = -3,8 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol P}_4 \quad (-76,9^\circ \text{C}).$$

Für die Sublimationswärmen des farblosen (I), roten und schwarzen Phosphors werden folgende Werte gefunden:

$$\left. \begin{array}{l} B_1 = 14,0 \pm 0,3 \\ B_2 = 30,6 \pm 0,5 \\ B_3 = 38,7 \pm 2 \end{array} \right\} \text{ kcal/Mol P}_4 \quad (25^\circ \text{C}).$$

Beim Vergleich der sich daraus ergebenden, tensiometrischen Umwandlungswärmen mit den entsprechenden kalorimetrischen Umwandlungswärmen der Literatur sind beträchtliche Diskrepanzen festzustellen, die auf die Unzuverlässigkeit der kalorimetrischen Messungen zurückgeführt werden müssen.

ALUMINIUM-INDUSTRIE-AKTIEN-GESELLSCHAFT, Zürich

115. Zur Geschichte der symmetrischen Formeln des Squalens und der Carotinoide

von P. Karrer

(23. III. 60)

Die sog. «symmetrischen» Formeln der Carotinoide (in deren Mitte zwischen 2 je eine CH_3 -Gruppe tragenden C-Atomen 4 – statt wie in einer normalen Isoprenkette 3 – Kohlenstoffatome stehen) wurden im Jahre 1930 am Lycopin und Carotin begründet¹⁾. Im selben Jahr konnten wir auch für den Kohlenwasserstoff Squalen eine symmetrische Formel beweisen¹⁾²⁾. Da die neuere Forschung gezeigt hat, dass Squalen der Grundkörper der meisten Steroide und verwandter Verbindungen ist, leiten sich grösste Gruppen von Naturstoffen von Polyisoprenkohlenwasserstoffen ab, welche – in dem oben definierten Sinn – «symmetrische» Struktur haben. Diese Tatsache rechtfertigt es wohl, dass die Geschichte dieser «symmetrischen» Formeln, welche der sog. «Isoprenregel», wie sie ursprünglich formuliert wurde («regelmässige Aneinanderlagerung von Isoprenmolekeln»)³⁾ nicht folgen, in der wissenschaftlichen Literatur richtig wiedergegeben wird.

In einem kürzlich gehaltenen Vortrag⁴⁾ hat L. Ruzicka über die Aufklärung der Squalenstruktur ausgeführt:

«The aliphatic triterpene squalene, first isolated in 1916 by TSUJIMOTO from the liver oil of sharks, has been the object of extensive investigations by HEILBRON

¹⁾ P. KARRER, A. HELFENSTEIN, H. WEHRLI & A. WETTSTEIN, *Helv.* 13, 1084 (1930).

²⁾ P. KARRER & A. HELFENSTEIN, *Helv.* 14, 78 (1931).

³⁾ L. RUZICKA, J. MEYER & M. MINGAZZINI, *Helv.* 5, 345 (1922).

⁴⁾ History of the Isoprene Rule, *Proceedings chem. Soc.* 1959, 348.