

М. Я. КРАФТ и В. П. ПАРИНИ

О ПРИРОДЕ КРАСНОГО ФОСФОРА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 28 XII 1950)

Несмотря на то, что красный фосфор известен весьма давно, до настоящего времени нет единого взгляда на его строение. Наиболее определенно высказался о красном фосфоре Д. И. Менделеев ⁽¹⁾: „Должно думать, что при переходе белого (фосфора) в красный происходит полимеризация“. Это предположение Д. И. Менделеев сделал на том основании, что красный фосфор нерастворим в обычных растворителях и имеет очень малую упругость пара, в отличие от белого фосфора.

В настоящей статье мы не имеем возможности дать хотя бы краткий обзор литературы по красному фосфору из-за ее обилия. Отметим только три наиболее характерные его особенности.

1. Превращение белого фосфора в красный значительно облегчается примесью различных веществ, из которых наиболее известны иод и бром, вернее, конечно, соответствующие галоидные соединения фосфора ⁽²⁾. Весьма вероятно, что аналогичную роль при обычном термическом превращении белого фосфора в красный играет вода или, может быть, легко образующиеся из него кислоты (фосфористая, фосфорноватистая и т. д.).

2. Описано очень большое число разных „видов“ красного фосфора (почти каждый исследователь, работавший с красным фосфором, описывал какой-либо „новый вид“ его: пурпурный и рубиново-красный ⁽³⁾, фиолетовый ⁽⁴⁾, фосфор Вольфа ⁽⁵⁾, фосфор Шенка, Педлера ⁽⁶⁾ и т. д. и т. п.).

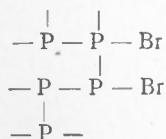
3. Несмотря на обилие разных видов красного фосфора, все они имеют одно общее свойство, которое до настоящего времени обычно формулировалось как „способность давать твердые растворы с тем растворителем, из которого его получают“ ⁽⁷⁾.

Эта „способность давать твердые растворы“ у красного фосфора очень велика. Как пример приведем фосфор Шенка, который получается при нагревании раствора желтого фосфора в трехбромистом фосфоре; при этом получается красный фосфор, содержащий до 47—48% трехбромистого фосфора, причем последний связан столь прочно, что не может быть отмыт никакими растворителями. При действии на него воды образуются: бромистый водород и „новый вид“ красного фосфора, который содержит элементы воды и около 90% фосфора.

Если сопоставить все эти данные и бесспорно справедливую мысль Д. И. Менделеева, то легко притти к следующему представлению о природе красного фосфора ⁽⁸⁾. Красный фосфор является полимером белого и содержит вполне определенные конечные группы, роль которых в фосфоре Шенка играют атомы галоида (бром, иод), а в обычном красном фосфоре, повидимому, гидроксильные группы. Так как

фосфор является трехвалентным элементом, то полимер его должен обладать пространственным расположением атомов и, следовательно, как это и наблюдается, не растворяться в обычных растворителях.

Схематически строение красного фосфора, например фосфора Шенка, можно изобразить следующим образом:



Такое представление о строении красного фосфора имеет аналогию и в области соединений мышьяка, в части которых, как это показано одним из нас (^{9,10}), также имеется ряд связей между многими атомами мышьяка. Подобное представление о строении красного фосфора хорошо объясняет многообразие разных „видов“ его: полимеры могут отличаться и разной степенью полимеризации и разными конечными группами. Интересно, что с этой точки зрения красный фосфор уже не может считаться простым веществом — несмотря на то, что он может содержать 99% фосфора, он все-таки является не простым веществом, а очень сложным соединением фосфора. В пользу взгляда об адсорбционном характере „примесей“ в красном фосфоре обычно приводится возможность избавления от этих примесей термическим путем. Например, при нагревании фосфора Шенка до довольно высокой температуры отгоняется трехбромистый фосфор, при нагревании красного фосфора, содержащего элементы воды, таковая удаляется и т. д. Эти доводы нам не представляются убедительными, так как при пиролизе соединений с приведенной выше схематической структурой никаких других соединений нельзя и ожидать. Совершенно очевидно, что при этом должно происходить отщепление, например, трехбромистого фосфора и образовываться новое, возможно, еще более высокомолекулярное соединение.

Для подтверждения изложенного представления о природе красного фосфора мы испытали два пути.

1. Возможность замещения атомов брома в фосфоре Шенка органическими радикалами при обработке его магни- и цинкорганическими соединениями (магнийиодметил или этил- и диэтилцинк). При этом в случае справедливости наших представлений должен был образоваться новый „вид“ фосфора, содержащий органические радикалы, наличие которых можно было легко доказать. Эксперименты в этом направлении результатов не дали, так как оказалось, что фосфор Шенка, несмотря на то, что он содержал очень большое количество галоида (мы работали с красным фосфором, содержащим до 49,7% Br), при комнатной температуре не реагировал с указанными реактивами.

2. Полимеризация желтого фосфора в растворах с применением в качестве растворителей разных галоидалкилов. Так как термическая полимеризация фосфора требует применения сравнительно высоких температур, мы применяли метод фотополимеризации. Все опубликованные до сих пор работы по фотополимеризации фосфора в растворах характеризуются случайным подбором растворителей и отсутствием серьезных попыток установить строение продукта полимеризации: часть авторов (¹¹) ограничивалась констатацией образования красного фосфора, а другие (¹²) только устанавливали факт связывания выпадающим красным фосфором элементов растворителя, причем аргументом в пользу адсорбционного характера получаемых веществ служили переменный состав их и отщепление растворителя при нагревании (^{13,14}). Убедительность этих аргументов, конечно, сомнительна.

Мы рассчитывали, что при применении в качестве растворителя галоидалкилов должны образоваться „новые виды“ красного фосфора, в которых в роли конечных групп будут участвовать органические радикалы, т. е. должны возникнуть связи типа $C-P$, в наличии которых легко убедиться, подвергая полученный красный фосфор гидролизу или окислению. В последнем случае, очевидно, атомы фосфора, не связанные с органическими радикалами, должны дать фосфорную кислоту, а связанные перейдут в соответствующие алкил- или арилфосфиновые кислоты. В случае же образования твердых растворов или адсорбционных соединений могла образоваться только фосфорная кислота.

Методика, которой мы пользовались, состояла в следующем. Приготавлился насыщенный раствор желтого фосфора в соответствующем галоидалкиле. Растворимость его при температуре 20° в этих растворителях невелика (в C_2H_5J 6,2%; в $n-C_4H_9J$ 4,1%; в $C_5H_{11}J$ 3,4%; в C_6H_5J 5%; в C_6H_5Br и C_6H_5Cl 1,9%).

Полученные растворы просушивались P_2O_5 и после фильтрования запаивались в атмосфере азота в стеклянные ампулы. Облучение производилось ртутной лампой ПРК-2 в течение 200—300 час. Выпавшие осадки красного фосфора отфильтровывались и подвергались многократной экстракции сперва дихлорэтаном, затем сероуглеродом и, наконец, эфиром. Полученные образцы красного фосфора высушивались в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Результаты этих опытов, а также и анализ полученных красных фосфоров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворитель	Его колич. в г	Желтый фосфор в г	Выход красного фосфора в г	Содержание в %		
				Р	Ј	С
C_2H_5J	260	16,0	7,2	72,8	9,4	1,72
C_4H_9J	145	6,0	7,0	82,5	9,1	3,58
$C_5H_{11}J$	220	7,4	8,0	—	8,3	3,44
C_6H_5J	177	8,7	6,0	78,4	5,6	5,54
C_6H_5Br	103	2,0	0,5	—	—	8,12
C_6H_5Cl	104	2,5	0,1	—	—	—

Все полученные вещества аморфны и нерастворимы ни в каких растворителях. На воздухе постепенно окисляются и делаются влажными. Цвет их от красно-коричневого (N_2N_2 1 и 2) до оранжево-красного. Чрезвычайно показательное отношение полученных образцов красного фосфора к воде: при кипячении их с водой они гидролизуются с образованием не содержащего галоид красного фосфора и соответствующей галоидоводородной кислоты. Для полного гидролиза достаточно кипячения с водой в течение 1,5 час. Указанное относится и к препарату, полученному в иодбензоле, что явно указывает на то, что иодбензола как такового в препарате нет. Препараты, полученные в результате гидролиза, имеют более светлую окраску и содержат углерод. Например, при гидролизе образца красного фосфора, полученного полимеризацией в иодбензоле, получен красный фосфор, содержащий 5,78% С. Для доказательства того, что в полученных образцах красного фосфора атомы углерода связаны с фосфором, все они (кроме двух последних, из-за малого их количества) были окислены азотной кислотой. Выделение из полученных смесей с фосфорной кислотой алкил- и арилфосфиновых кислот довольно сложно из-за того, что большинство из них хорошо растворимо в воде. Легче всего

осуществляется выделение *i*-амилфосфиновой кислоты: она довольно плохо растворяется в воде и поэтому при выпаривании смеси кислот, полученной после окисления, сразу выделяется в кристаллическом состоянии; перекристаллизовывают ее из воды; т. пл. 160°. Гофман (¹⁵) указывает т. пл. 159°.

Найдено %: С 39,64; Н 8,52
 $C_5H_{13}PO_3$. Вычислено %: С 39,44; Н 8,61

Для выделения этил-, *n*-бутил- и фенилфосфиновых кислот смеси их с фосфорной кислотой нейтрализуют углекислым натрием, упаривают досуха и сушат при 150°. Из полученных смесей солей экстрагируют абсолютным спиртом натриевую соль алкил- или арилфосфиновой кислоты. После отгонки спирта полученную натриевую соль растворяют в воде и действием уксуснокислого свинца осаждают свинцовую соль фосфиновой кислоты. Так как этил- и бутилфосфиновые кислоты очень легко растворяются в воде, то анализу подвергались их свинцовые соли.

Этилфосфиновый свинец:

Найдено %: С 7,64; Н 1,80
 $C_2H_5PO_3Pb$. Вычислено %: С 7,61; Н 1,60

n-бутилфосфиновокислый свинец:

Найдено %: С 14,17; Н 2,79
 $C_4H_9PO_3Pb$. Вычислено %: С 13,98; Н 2,67

Аналогично была выделена и фосфиновая кислота из продуктов окисления красного фосфора, полученного полимеризацией фосфора в иодбензоле. Для выделения свободной кислоты ее свинцовую соль обрабатывают сероводородной водой, отфильтровывают и упаривают досуха. Кристаллизуют из смеси бензол — эфир. Так как окисление проводилось концентрированной азотной кислотой, то была получена *m*-нитрофенилфосфиновая кислота. Перекристаллизована из смеси бензол — эфир; т. пл. 132—133°.

Анализ свинцовой соли:

Найдено %: С 17,70; Н 0,96; N 3,50
 $C_6H_4O_5PPb$. Вычислено %: С 17,63; Н 0,99; N 3,43

Приведенные здесь опыты, как нам представляется, хорошо подтверждают высказанное выше предположение о том, что красный фосфор является полимером белого, содержащим определенные конечные группы (или атомы). Роль таковых могут играть гидроксильные группы или атомы галоида и т. д. С этой точки зрения красный фосфор, несмотря на то, что он может содержать выше 99% Р, строго говоря, не может рассматриваться как простое вещество, так как является сложным высокомолекулярным соединением.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
28 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Менделеев, Основы химии, 1947, 2, стр. 168. ² R. Schenck, Ber., 36, 979, 4202 (1903). ³ В. Ипатьев, А. Введенский и А. Фрост, ЖОХ, I, № 5, 63 (1931). ⁴ J. Bösecken, Chem. Weekblad, 4, 200 (1907). ⁵ L. Wolf, Ber., 48, 127 (1915). ⁶ A. Pedler, Trans. Chem. Soc., 57, 599 (1890). ⁷ Ф. Эфранг, Неорганическая химия, 1932, 1, стр. 98. ⁸ М. Крафт, Диссертация, 1945. ⁹ М. Крафт и И. Башук, ДАН, 65, 609 (1949). ¹⁰ М. Крафт и В. Катышкина, ДАН, 66, 207, 393 (1949). ¹¹ A. Lottermoser, Journ. pr. Chem., (2) 78, 368 (1908). ¹² A. Michaelis u. M. Pitsch, Ann., 310, 45 (1899). ¹³ R. Schenck, Ber., 37, 115 (1904). ¹⁴ P. Royen, Zs. anorg. allg. Chem., 229, 97, 369 (1936). ¹⁵ A. Hofmann, Ber., 9, 303 (1873).