

das Mittel 33.930 gebildet und hieraus nach Abzug von 3×1.008 für die H-Atome das Atomgew. $P = 30.906$ abgeleitet. G. P. BAXTER, G. JONES (*l. c.* S. 138/9; *l. c.* S. 300; *l. c.* S. 98/100) erheben nicht nur Einwände gegen die dabei benutzten Auswertungsmeth., die mit willkürlichen Annahmen und empir. Konstt. belastet seien, sie bezweifeln auch, daß der Phosphorwasserstoff genügend rein gewesen ist; er habe vor allem H und mutmaßlich auch NH_3 enthalten. In Erwiderung auf diese Kritik beharrt jedoch G. TER GAZARIAN (*J. Chim. phys.* 9 [1911] 101/2) auf der Exaktheit der von ihm ermittelten Dichte des PH_3 .

In besserer Übereinstimmung mit den neuesten Befunden steht dagegen die Messung von M. RITCHIE (*Pr. Roy. Soc. A* 128 [1930] 551/79). Für das aus Phosphoniumjodid durch Behandlung mit verd. KOH-Lsg. erhaltene und durch fraktionierte Dest. gereinigte PH_3 wird die Dichte bei 1, $3/4$, $1/2$ und $1/4$ Atm ermittelt. Das Normallitergew. des PH_3 ergibt sich zu $L = 1.5307$ g, der Kompressibilitätsfaktor zwischen 0 und 1 Atm zu $1 + \lambda = 1.0091$. Nach der Formel $M = 32 L [(1 + \lambda)_0] / [L_0(1 + \lambda)]$ folgt mit den Sauerstoffwerten $L_0 = 1.4290$ und $(1 + \lambda)_0 = 1.0009$ für PH_3 das Molgew. $M = 34.000$ und hieraus das Atomgew. $P = 30.977$, M. RITCHIE (*l. c.*).

Bildung und Darstellung

Bildung

Vgl. hierzu auch die Umwandlungen der Formen des Phosphors ab S. 227.

Weißer Phosphor und Phosphordampf. Bldg. von weißem P bei der Zers. von PH_3 bei 20 Torr durch Belichtung mit der Hg-Lampe, D. BERTHELOT, H. GAUDECHON (*C. r.* 156 [1913] 1243/5). Phosphorstickstoff zerfällt beim Erhitzen auf $760^\circ C$ in P-Dampf und N_2 , A. STOCK, H. GRÜNEBERG (*Ber.* 40 [1907] 2573/8), s. auch H. MOUREU, B. ROSEN, G. WETROFF (*C. r.* 209 [1939] 207/9). Bei der Red. von PCl_3 im Zn-Lichtbogen bildet sich weißer Phosphor, ebenso beim Schütteln von PCl_3 mit Na-Amalgam, A. STOCK, A. BRANDT, H. FISCHER (*Ber.* 58 B [1925] 643/57, 652, 656). Bldg. von weißem P durch Rk. zwischen PJ_3 und Te bei $100^\circ C$, E. MONTIGNIE (*Bull. Soc. chim. France* 1948 180/1). Bei der Red. von Alkaliphosphaten mit Kohle bei höheren Temp. entweicht stets P-Dampf, L. HACKSPILL, A. BOYER (*C. r.* 230 [1950] 1437/8). In Gemischen aus $Mg_3P_2O_7$ mit der genügenden Menge Kohle verflüchtigen sich innerhalb einer Std. bei $1000^\circ C$ 2.5%, bei $1050^\circ C$ 12.5%, bei $1100^\circ C$ 32% des Gesamt-P. Bei 900° bis $975^\circ C$ entweichen in 1 bis 3 Std. 0.25 bis 0.60% des gesamten Phosphors, K. D. JACOB, D. S. REYNOLDS (*J. Assoc. offic. agric. Chemists* 11 [1928] 128/32); H_2 enthält nach dem Überleiten über P_2O_5 , HPO_3 , Alkali- oder Erdalkaliphosphate bei 800° bis $900^\circ C$ Phosphordampf, aus dem weißes oder rotes P kondensiert werden kann, P. VILLARD (*C. r.* 191 [1930] 1035/8). Bldg. von weißem P bei der Rk. von Tri-n-butylborat mit PCl_3 bei $25^\circ C$ im Laufe von 20 Std. neben Butylchlorid, B_2O_3 und P-Oxiden, G. CHAINANI, W. GERRARD (*J. chem. Soc.* 1960 3168/70).

Roter Phosphor. Bldg. von rotem P, der mit weißem verunreinigt ist, durch Zers. von PH_3 im elektr. Lichtbogen, B. LEPSIUS (*Ber.* 23 [1890] 1642/6, 1644). Bldg. durch photochem. Zerfall des PH_3 im UV, H. W. MELVILLE (*Nature* 129 [1932] 546; *Proc. Roy. Soc. A* 138 [1932] 374/95, A 139 [1933] 541/57), durch therm. Zers. des PH_3 in Ggw. von W oder Mo, H. W. MELVILLE, H. I. ROXBURGH (*J. chem. Soc.* 1933 586/95). Bei der Zers. von gelb gefärbtem $P_{12}H_6$ (offenbar ein Adsorbat, vgl. „Phosphor“ Tl. C) bildet sich bei $135^\circ C$ unter Gasentw. zunächst orangefarbenes P_9H_2 , welches beim Erhitzen oberhalb $260^\circ C$ weiterhin H_2 abgibt und bei 340° bis $360^\circ C$ in fast reinen roten Phosphor übergeht, der nur sehr wenig H enthält, A. STOCK, W. BÖTTCHER, W. LENGGER (*Ber.* 42 [1909] 2847/53). Bldg. von rotem neben geringen Mengen an weißem P bei der Gasphasenred. von P-Halogeniden mit H_2 unter dem Einfluß elektr. Entladung, V. GUTMANN (*Monatsh. Chem.* 86 [1955] 98/100). Die Rk. von PCl_3 mit H_3PO_2 gibt roten Phosphor, A. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] 8 [1873] 359/72, 368). Beim Erhitzen von 12 g H_3PO_3 mit 12 g PCl_3 im Einschlußrohr auf $150^\circ C$ bildet sich reiner roter Phosphor, A. MICHAELIS, K. v. AREND (*Liebigs Ann.* 325 [1902] 361/7, 366). Die Red. von P-Halogeniden mit Hg bei Temp. bis zu $240^\circ C$ führt zu rotem Phosphor, L. WOLF (*Ber.* 48 [1915] 1272/80). Aus einer H_2 -Luftflamme scheidet sich rotes P ab, wenn einem der Gase PCl_3 -Dampf zugeführt wird, W. D. BANCROFT, H. B. WEISER (*J. phys. Chem.* 18 [1913/14] 213/63, 257). Bei der Red. von PCl_5 in der umgekehrten Chlorknallgasflamme, wobei PCl_5 mit dem Cl_2 in die Flamme sublimiert wird, bildet sich roter Phosphor, F. MEYER, H. KERSTEIN (*Ber.* 47 [1914] 1036/49, 1046). Bei der therm. Zers. von NaH_2PO_2 bildet sich PH_3 , das sich in geringer Menge zu rotem P zersetzt, J. C. MERLIN (*Bull. Soc. chim. France* 1955 927/30). Bei der Elektrolyse einer $NaPO_3$ -Schmelze scheidet

sich an der Ni-Kathode P ab (keine Angabe, ob rot oder weiß), M. TZENTNERSHVER, J. SZPER (*Bull. intern. Acad. Sci. Cracovie* 1931 A 264/8 [franz.] nach C. A. 1933 28).

Schwarzer Phosphor. Bei der Red. von Pb-Hypophosphit durch H_2 bei 283°C und 299 at bildet sich nach W. IPATIEW, W. NIKOLAJEW (*Ber.* 59 [1926] 1423/6) schwarz gefärbter Phosphor.

Darstellung im Laboratorium

Zur Umwandlung der Formen des P vgl. S. 227. Zur techn. Darst. s. S. 80.

Darstellungsmethoden. Über erste Darstt. von P aus Urin und aus Knochenasche s. „Geschichtliches“ in „Phosphor“ Tl. A. Abänderung der histor. Rezepte: Fälln der Phosphate des Urins mit Pb-Nitrat und Erhitzen des erhaltenen Pb-Phosphats mit Kohle unter Bldg. von P, Pb und CO, J.-A. GIOBERT (*Ann. Chim. [Paris]* 12 [1792] 15/27).

Zur Verbesserung der Darst. aus Knochenasche durch Red. von daraus gewonnenem H_3PO_4 mit Kohle wird die Knochenasche nur mit soviel H_2SO_4 behandelt, daß $CaHPO_4$ entsteht; bei der Red. dieser Verb. mit Kohle wird eine höhere Ausbeute erzielt als bei der H_3PO_4 -Red., J. JAVAL (*Ann. Chim. Phys.* [2] 14 [1820] 207/10). Über Best. der Menge H_2SO_4 , welche zur vollständigen Zersetzung von Ca-Phosphat nötig ist, s. A. F. FOURCROY, L. N. VAUQUELIN (*Trommsdorff* 6 II [1799] 272/82). Über Darst. von P durch Erhitzen eines bis zur Sirupdicke eingedampften Filtrats eines H_2SO_4 -Aufschlusses von Knochenasche mit Holzkohlenpulver in einer Retorte s. auch FUNCKE (*Arch. Apoth.-Vereins Brandes* 3 [1823] 204/8). Zur Vermeidung der gleichzeitigen Bldg. von P-Wasserstoff wird das saure Ca-Phosphat zunächst mit ~1% Kohle vermischt, durch Glühen von H_2O und H_2SO_4 befreit und dann erst unter Kohlezusatz P abdestilliert, T. LEYKAUF (*J. prakt. Chem.* 21 [1840] 316/9, 317). Erhitzen einer konz. H_3PO_4 -Lsg. (D = 1.70 bis 1.93) mit Kohlepulver unter Hindurchleiten eines elektr. Stroms s. L. DILL (*Elektrochem. Z.* 7 [1900/01] 70/1). Beim Erhitzen eines eingedampften H_2SO_4 -Aufschlusses von Knochenasche mit Kohle in einem Porzellanrohr beginnt die P-Entw. bei 740°C. Die Dämpfe werden unter H_2O nach Filtration der Gase durch eine feinkörnige Schicht kondensiert; der Hauptanteil des P geht bei ~960°C über; die Rk. endet mit einer Gesamtausbeute von 92% bei ~1170°, W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* 18 [1905] 132/6, 401/2). Vgl. R. MÜLLER (*Diss. Dresden T.H.* 1904, S. 1/87). Der öfters auftretende As-Gehalt von P ist wahrscheinlich auf Verwendung von As-haltigem H_2SO_4 zurückzuführen, H. WACKENRODER (*J. prakt. Chem.* 2 [1834] 340/2), C. WITTSTOCK (*Ann. Phys. Chem.* [2] 31 [1834] 126/8).

Erhitzen von Knochenasche mit Kohle in einem trocknen Strom von HCl oder von Cl_2 , CARMANTRAND (*C. r.* 38 [1854] 864/8; *Arch. Sci. phys. natur.* 26 [1854] 178/80; *J. prakt. Chem.* 62 [1854] 238/41; *Dinglers polytechn. J.* 132 [1854] 373/6). Vgl. hierzu S. 47.

Knochen werden mit verd. HNO_3 behandelt; die Lsg. wird mit Pb-Acetat gefällt, filtriert und der getrocknete Nd. bis zur Rotglut erhitzt. Dann wird (~17 Gew.-%) Holzkohlenpulver zugefügt und aus einer Steingutretorte destilliert; auf natürliches Phosphat als Ausgangsprod. wird hingewiesen, M. DONAVAN (*Phil. Mag.* [4] 2 [1851] 202/9; *J. prakt. Chem.* 54 [1851] 103/13). Aus einem HNO_3 -Aufschluß wird das Ca mit K_2SO_4 als $CaSO_4$ gefällt und zum Filtrat $HgNO_3$ zugesetzt. Das erhaltene Hg-Phosphat wird mit Kohle erhitzt, wobei zuerst Hg, später P aufgefangen wird, A. NICOLLE (*Pharm. J.* [3] 19 [1888] 148). Erhitzen von Fe-Pyrophosphat mit Kokspulver auf Rotglut und Auffangen der Dämpfe unter H_2O , MINARY, SOUDRY (*Chem. News* 11 [1865] 174/5).

Darst. von P durch Erhitzen von Phosphaten mit Al-Pulver, A. ROSSEL (*Bull. Soc. chim. France* [3] 11 [1894] 200/4), A. ROSSEL, L. FRANCK (*Ber.* 27 [1894] 52/5). $NaPO_3$, hergestellt durch Schmelzen von NH_4NaHPO_4 , wird mit Al-Pulver gemischt und erhitzt. Schon bei Rotglut beginnt die Masse unter Entw. von P-Dämpfen zu glimmen. Ebenso können Salze anderer P-Säuren zersetzt werden, auch die entsprechenden Ca- und Mg-Salze, L. FRANCK (*Chemiker-Ztg.* 22 [1898] 236/45, 237). Vgl. hierzu auch A. MORESCHI (*It.P.* 270742 [1928], *Zus.-P.* zu 258335 [1928] nach C. 1934 II 3025).

Beinschwarz (schwarzgebrannte Knochen) wird mit dem halben Gew. feinen Sandes und etwas Kohlenpulver in einer Tonretorte mit einer in H_2O tauchenden Vorlage bis zur Weißglut erhitzt. Das entweichende CO verbrennt mit einer P-Flamme und in der Vorlage scheidet sich Phosphor ab, F. WÖHLER (*Ann. Phys. Chem.* [2] 17 [1829] 178/9). Beim Erhitzen dieser Mischung im Porzellanrohr beginnt die P-Entw. bei 700°C; der Hauptanteil geht zwischen 1200 und 1300°C über, die Umsetzung ist bei einer Gesamtausbeute von ~92% bei 1450°C beendet, W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* 18 [1905] 132/6, 401/2), vgl. M. NEUMANN (*Z. angew. Chem.* 18 [1905] 289/92). Erhitzen einer kleinen Menge eines Gemisches von Knochenasche mit SiO_2 und Kohle in der Aushöhlung einer Lichtbogenkohle im elektr. Lichtbogen im H_2 -Strom und Nachweis des gebildeten P durch Ausbildung einer grünen

Flamme (Vorlesungsvers.), W. HEMPEL (*l. c.*), vgl. M. NEUMANN (*l. c.*). Weitere einfache Anordnungen zur Demonstration der P-Darst. im elektr. Ofen s. beispielsweise W. FRANCK (*Z. physik. chem. Unterr.* **35** [1922] 132), H. RHEINBOLDT (*Z. physik. chem. Unterr.* **45** [1932] 257/61, **46** [1933] 97/105, 98), K. KELLERMANN (*Z. physik. chem. Unterr.* **47** [1934] 17/8), W. ALBACH (*Z. physik. chem. Unterr.* **50** [1937] 244).

Reinigung. Durch Dest. im H_2 -Strom, BLONDLOT (*C. r.* **60** [1865] 830/1), durch 2malige Dest. mit H_2O -Dampf im CO_2 -Strom wird As-freies P erhalten, E. NOELTING, W. FEUERSTEIN (*Ber.* **33** [1900] 2684/5). Zur Vermeidung der störenden H_2O -Kondensation wird die Vorlage durch Eintauchen in erwärmte $CaCl_2$ -Lsg. auf $105^\circ C$ gehalten, A. STOCK (*Ber.* **41** [1908] 1593/607, 1595). Beim Auffangen der Dämpfe einer P-Dest. im H_2 -Strom in einer Vorlage mit H_2O und zerstoßenem Eis kondensiert das P als weiße auf dem H_2O schwimmende Schicht, I. REMSEN, E. H. REISER (*Chem. News* **48** [1883] 201/2; *Ber.* **16** [1883] 1095). Zur weiteren Reinigung wird der Phosphor einer mehrmaligen Dest. und damit kombinierten Krist. im Hochvak. unterworfen (Anordnung der besonders konstruierten App. s. im Original), A. SMITS, H. L. DE LEEUW (*Z. physik. Chem.* **77** [1911] 367/79, 368). Die Vak.-Dest. bei $\sim 150^\circ C$ ergibt ebenfalls ein wasserklares Prod., T. W. DEWITT, S. SKOLNIK (*J. Am. Chem. Soc.* **68** [1946] 2305/9). Reindarst. durch Sublimation von rotem P bei 300 bis $380^\circ C$ und Kondensieren des Dampfes zu weißem P, das dann noch 2mal bei 150 bzw. $140^\circ C$ destilliert wird, T. C. HARMAN, J. I. GENCO, W. P. ALLRED, H. L. GOERING (*J. electrochem. Soc.* **105** [1958] 731/5, 733).

Zur Darst. eines violettgefärbten, einheitlichen Prod. wird rotes P des Handels zunächst geschlämmt. Die größeren Teile werden abgesaugt, mit einer 30%igen wss. $NaOH$ -Lsg. 1 Std. bis zum Sdp. erhitzt, danach 3mal mit Wasser ausgewaschen und $\frac{3}{4}$ Std. mit 5%igem HNO_3 gekocht. Nach Auswaschen mit kaltem und sd. Wasser und mit absol. Alkohol werden mit absol. Äther die Alkoholreste abdestilliert, F. COHEN, J. OLIE (*Z. physik. Chem.* **71** [1910] 1/27, 1). Käufliches rotes P wird in Portionen von 3 g mit jeweils 750 cm^3 H_2O bis zum Verschwinden der sauren Rk. extrahiert. 10 g hiervon werden zuerst mit 150 cm^3 95%igem Alkohol, dann mit absol. Alkohol jeweils unter Rückfluß ausgekocht. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller wird der Phosphor im Soxhletschen App. 10 Std. mit CS_2 extrahiert, T. WEYL (*Ber.* **39** [1906] 1307/14, 1312). Ein reiner, schwarzviolett gefärbter Phosphor bleibt zurück, wenn die hellrot gefärbten Bestandteile, die chemisch leichter reagieren, mit Bromatlg. oxydiert werden, H. REMY, H. FALIUS (*Z. anorg. Chem.* **306** [1960] 211/5).

Entfernung von rotem aus weißem Phosphor durch Einw. einer mit H_2SO_4 versetzten konz. wss. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, F. WÖHLER (*Liebigs Ann.* **45** [1843] 249/50), eventuell in einer Schüttelmaschine, wobei das fl. P zu feinen durchsichtigen Kügelchen erstarrt, A. MICHAELIS, M. PITTSCH (*Ber.* **32** [1899] 337). Vgl. hierzu J. W. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **5** [1894] 211/30, 215). Reinigung durch Schmelzen unter H_2O , Filtrieren durch Leder und Behandeln mit wss. NH_3 und Chromsäure, J. B. READMAN, T. PARKER, A. E. ROBINSON (*J. Pharm. Chim.* [5] **25** [1892] 562). Über Reinigung von Rohphosphor mit Chromschwefelsäure s. ferner F. TORELLI (*Progr. Ind. chim. Ital.* **1932** 393/401).

Durch Erhitzen von geschmolzenem P unter Umrühren unter einer Schicht von frisch bereitetem $NaOBr$ am H_2O -Bad werden rotes P und andere Verunreinigungen, besonders fein verteilte As-Verbindungen, gelöst, G. DENIGÈS (*J. Pharm. Chim.* [5] **25** [1892] 237/8). Reinigung durch Lösen in mit 84%igem Äthanol übersichtetem CS_2 , Rühren, Zusatz von wss. KOH -Lsg. und Erhitzen bis zur Umwandlung des CS_2 in Xanthogenat. Das erhaltene P ist wasserhell, R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **12** [1837] 357/69, 363). Reinigung durch fraktionierte Vak.-Dest. unter reinem N_2 und unter Lichtausschluß sowie durch Krist. aus Benzol, L. WOLF, K. RISTAU (*Z. anorg. Chem.* **149** [1925] 403/12).

Zur Entfernung von weißem aus rotem Phosphor wird vielfach das weiße P mit CS_2 herausgelöst. Um in Gemischen mit max. 25% weißem P eine bessere Reinigung zu erzielen, wird das Gemisch mit etwas CS_2 digeriert und dann mit einer $CaCl_2$ -Lsg. vom spezif. Gew. 1.356 bis 1.383 (38° bis $40^\circ Be$) übergossen. Es bilden sich 2 Schichten, oben die P- CS_2 -Lsg., darunter die $CaCl_2$ -Lsg., in der das rote P zu Boden sinkt. Durch 3malige derartige Behandlung werden P-Gemische beliebiger Zus. von den geringsten Spuren weißen Phosphors gereinigt, E. NICKLÈS (*C. r.* **42** [1856] 646/8; *J. prakt. Chem.* **69** [1856] 274/6). Rotes P des Handels kann von seinen Verunreinigungen (weißes P, Säuren des P) befreit werden durch 2std. Kochen des unter Wasser fein zerriebenen Präp. in Portionen von 10 g mit jeweils 200 cm^3 10%iger Sodalslg. unter dem Rückflußkühler im Ölbad, T. WEYL (*Ber.* **39** [1906] 1307/14, 1312). Über Abtrennung von Resten weißen Phosphors durch Tieftemp.-Dest. s. W. L. ROTH, T. W. DE WITT, A. J. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **69** [1947] 2881/5); über die hierzu verwendete App. s. S. SKOLNIK, G. TARBUTTON, W. E. BERGMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **68** [1946] 2310/4).