

## Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

242

E x a m e n s v o r t r a g i n C h e m i e

Thema: E l e m e n t a r e r P h o s p h o r

Gehalten von  
Ulrich Brüggemann  
am 9.12.1976

## INHALTSANGABE

- A. 1. Name und Einordnung im Periodensystem  
2. Vorkommen  
3. Darstellung
- B. Die Modifikationen des Phosphors
1. Weißer Phosphor - Molekülbau
  2. Selbstentzündung des weißen Phosphors
  3. Leuchten des weißen Phosphors
  4. Struktur von  $P_4O_6$  und  $P_4O_{10}$
  5. Löslichkeit von weißem und rotem Phosphor
  6. Roter Phosphor - Molekülbau
  7. Entzündungstemperatur von weißem und rotem Phosphor
  8. Roter Phosphor entzündet sich nicht selbst
  9. Weißer Phosphor brennt unter Wasser
  - 9a. Nachweis von Hypophosphit - Ausfällung eines Silbersolls
  10. Umwandlung von weißem in roten Phosphor
    - a. durch Hitze
    - b. katalytisch durch Jod
    - c. durch Lichtenergie
  11. Umwandlung von rotem in weißen Phosphor
  12. Reduktionskraft des roten Phosphors
  13. Schwarzer Phosphor
- C. Gefahren des Phosphors
1. Leichte Brennbarkeit
  2. Behandlung von Brandwunden
  4. Physiologische Giftwirkung
  3. Perorale Phosphorvergiftungen

Literaturverzeichnis:

# P h o s p h o r

## A. 1. Name und Einordnung im Periodensystem

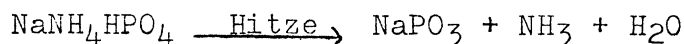
Meine Damen und Herren, ich möchte Ihnen in meinem Examensvortrag den elementaren Phosphor vorstellen.

Versuch: Im Dunkeln wird mit phosphorimprägnierter Kreide "Phosphor" an die Tafel geschrieben. Der Phosphor leuchtet auf.

Kurz zur Einordnung meines Vortrages: Ich möchte mich mit Absicht auf den elementaren Phosphor beschränken, um intensiv auf die Eigenschaften der verschiedenen Phosphormodifikationen eingehen zu können. Dies erscheint mir insofern gerechtfertigt, als sich die Phosphormodifikationen in ihren chemischen Eigenschaften mehr unterscheiden als zum Beispiel die beiden Halogene Brom und Jod. Von den Phosphorverbindungen werde ich daher nur die beiden wichtigsten Oxide  $P_4O_6$  und  $P_4O_{10}$  erwähnen, da diese bei einigen behandelten Reaktionen des elementaren Phosphor entstehen.

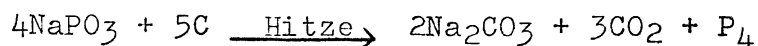
Mit dem kleinen Versuch von vorhin sind wir auch schon beim Namen: Phosphoros kommt aus dem griechischen und bedeutet Lichtträger. Aufgrund dieser Eigenschaft wurde der Phosphor auch bereits 1669 von dem Alchemisten Brand entdeckt, als er, um Gold zu gewinnen, "gold" gelben Urin zur Trockne eindampfte und dann unter Luftabschluß glühte. Was geschieht bei diesem Vorgang? Dazu wollen wir uns die erste Folie anschauen:

Urin enthält  $NaNH_4HPO_4$ . Dieses wird beim Glühen zersetzt:



Außerdem enthält Urin organische Substanzen. Diese liefern bei der Verkohlungen den zur Reduktion des

Phosphites nötigen Kohlenstoff:



Der entstandene Phosphor bewirkt dann das Leuchten; wie, das werden wir später noch kennenlernen.

Phosphor bildet mit Stickstoff, Arsen, Antimon und Wismut die 5. Hauptgruppe des Periodensystems. Wie in den anderen Hauptgruppen nimmt der metallische Charakter der Elemente von oben nach unten zu: Stickstoff ist ein echtes Nichtmetall, während der Phosphor bereits eine Modifikation bildet, die geringe elektrische Leitfähigkeit zeigt.

In ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich Phosphor und Stickstoff ziemlich: Stickstoff bildet durch  $\pi$ - Bindungen Doppel- und Dreifachbindungen aus, der Phosphor vermeidet dies; denn eine zur  $\sigma$ - Einfachbindung hinzukommende  $\pi$ - Doppelbindung würde wegen des größeren Atomrumpfes nur zu geringer Überlappung der Atomorbitale führen; die Abstoßung zwischen den Atomrümpfen würde nur unwesentlich verringert, und der Energiegewinn einer  $\pi$ - Doppelbindung wäre lächerlich klein.

Zeichnung: 2 Modelle N - N - und P - P -  $\pi$  - Bindung  
Phosphor hat die Elektronenkonfiguration  $3s^2 3p^3$  und verfügt als Element der dritten Periode noch über freie d - Orbitale; diese ermöglichen ihm im Gegensatz zum Stickstoff weitere Bindungen bis zur maximalen Koordinationszahl 6 (Stickstoff maximal 4 ).

Das soll erst einmal genügen. Weitere Eigenschaften werden wir im Verlaufe des Vortrages kennenlernen.

## 2. Vorkommen

Phosphor kommt wegen seiner starken Affinität zum

Sauerstoff in der Natur nur in Form der Phosphate vor. Ich habe Ihnen einmal eine Reihe Phosphorminerale mitgebracht. Technologisch wichtig sind davon:

der Phosphorit:  $3\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca} (\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$  und

der Apatit:  $3\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$

Lothringische und nordschwedische Eisenerze enthalten einen gewissen Prozentsatz an Phosphat, der bei der Eisenerzeugung als "Thomasmehl" - ein wichtiger Phosphatdünger, - anfällt.

Phosphatdüngung ist das Stichwort für weiteres Vorkommen von Phosphor: im ATP ist er Bestandteil des universellen Energieträgers aller Zellen, als Phosphat bildet er zusammen mit verschiedenen Zuckern das Rückgrat der Nukleinsäuren, über deren Wichtigkeit ich wohl keine weiteren Worte zu verlieren brauche.

Zähne und Knochen sowie tierische Exkremente enthalten ebenfalls hohe Mengen an Phosphat; der "Guano"-Dünger ist eine solche riesige Kotansammlung. Verwittern solche Kotablagerungen, oder aber auch Tierleichen, so werden die organischen Stoffe hauptsächlich zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zersetzt, und die Phosphatreste gehen in Phosphorit über.

Ein übles Vorkommen von elementarem Phosphor bilden die Mengen an rotem Phosphor, die durch das Wegwerfen von Zündholzschachteln gleichmäßig über unsere Natur- und Kulturlandschaft verteilt werden.

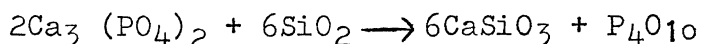
### 3. Darstellung:

Eine vernünftige Darstellung von elementarem Phosphor muß immer von der Reduktion der Phosphate ausgehen. Ich wollte Ihnen die Darstellung von Phosphor aus Knochenasche durch Reduktion mit Magnesium demonstrieren;

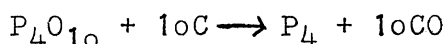
während der Vorbereitung gelang es mir jedoch nicht, die Bildung größerer Mengen Phosphin auszuschalten. Da Phosphin ein sehr starkes Gift ist, möchte ich lieber auf diesen Versuch verzichten.

Stürzen wir uns stattdessen auf die großtechnische Phosphorgewinnung (nach Abbildung 89, S. 380, aus Hollemann-Wiberg, 80. Aufl., de Gruyter, Berlin 1971):

Ausgangssubstanzen sind Phosphorit, Quarzsand und Koks. Als elektrischen Ofen benutzt man einen feuerfesten Schacht, dessen Boden mit Koks ausgekleidet ist. Dieser dient als Elektrodenmasse. Darauf gibt man das Reaktionsgemisch der Ausgangssubstanzen. In dieses Reaktionsgemisch taucht von oben ein beweglicher Kohlenstempel als Gegenelektrode, der so nah an die Bodenelektrode angenähert wird, daß ein Lichtbogen übergeht. Bei der entstehenden hohen Temperatur wird das Phosphoroxid als flüchtigere Substanz vom  $\text{SiO}_2$  freigesetzt:



Das entstandene  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  wird dann vom Kohlenstoff zum Phosphor reduziert:



Die flüchtigen Gase werden durch eine Staubkammer geleitet und der Phosphor dann - er hat einen Schmelzpunkt von  $44^\circ \text{C}$  - unter Wasser kondensiert. Durch Destillation wird er anschließend noch gereinigt und gelangt, in Stangen gegossen, als weißer Phosphor in den Handel.

#### B. Die Modifikationen des Phosphors

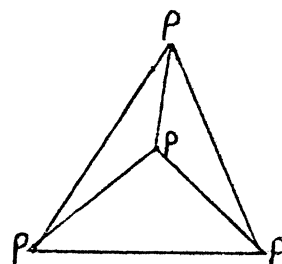
Ich habe bisher immer vom weißen Phosphor geredet; demnach sollte es auch noch anders gefärbte Phosphorarten geben. Als weitere Modifikationen - so bezeichnet

man verschiedene Formen ein und desselben Elementes - kommen noch roter und schwarzer Phosphor vor. Thermodynamisch stabilste Form ist bei Zimmertemperatur der schwarze Phosphor; allerdings ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von weißem und rotem Phosphor in die schwarze Modifikation bei Zimmertemperatur so gering, daß diese beiden als metastabile Zustände ziemlich beständig sind.

### 1. Weißer Phosphor - Molekülbau

Um die Eigenschaften des weißen und roten Phosphors im folgenden vergleichen zu können, wollen wir uns erst einmal ihren molekularen Aufbau ansehen:

Da der Phosphor aus den schon oben genannten Gründen Doppelbindungen ausweicht, ist das kleinste mögliche, stabile Molekül für Atome mit 5 Außen-  
elektronen ein Molekül mit 4 Atomen. Die 4 Atome ordnen sich zum Raumgitter eines Te-



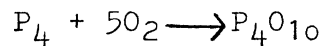
traeders an; der Phosphor ist dadurch zwar einer Doppelbindung ausgewichen, mußte aber dafür einen extrem kleinen Bindungswinkel von  $60^\circ$  in Kauf nehmen: dadurch steht das Molekül unter ungeheurer Spannung. Diese Spannung erklärt die thermodynamische Instabilität und große Reaktivität des weißen Phosphors.

### 2. Selbstentzündung des weißen Phosphor

Versuch: Etwas weißer Phosphor wird in  $\text{CS}_2$  gelöst und die Lösung auf Watte, Filterpapier und Glaswolle gegossen.

Die große Reaktivität kann zum Beispiel zur Selbstentzündung des weißen Phosphors an der Luft führen,

wenn ich nur für genügend Zusammenstöße zwischen  $P_4$  - und  $O_2$  - Molekülen Sorge. Ich erreiche es dadurch, daß ich etwas weißen Phosphor in Schwefelkohlenstoff - eines der guten Lösungsmittel für weißen Phosphor - löse und dann auf Objekte mit großer Oberfläche gebe: geknülltes Filterpapier, Watte und etwas Glaswolle. Sobald das Lösungsmittel verdampft ist, tritt Selbstentzündung ein: der Phosphor wird vom Luftsauerstoff oxidiert nach der Gleichung:



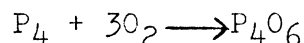
Wahrscheinlich erleichtert die Oberfläche der Objekte zusätzlich noch katalytisch die Reaktion. Durch die freiwerdende Wärme entzünden sich das Filterpapier und die Watte - auf der Glaswolle brennt nur der Phosphor.

### 3. Leuchten des weißen Phosphors

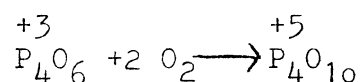
Die leichte Oxidierbarkeit hatten wir auch schon im ersten Versuch kennengelernt:

Versuch: Mit Kreide wird etwas weißer Phosphor, in Schwefelkohlenstoff gelöst, aufgesogen und mit der Kreide an die Tafel geschrieben.

Durch das Schreiben an die Tafel verteile ich den weißen Phosphor sehr fein; sobald das Lösungsmittel verdampft ist, tritt Oxidation der  $P_4$  - Moleküle durch den Luftsauerstoff ein: zuerst wird der Phosphor durch 3 Moleküle  $O_2$  zum  $P_4O_6$  oxidiert:



anschließend mit weiterem Sauerstoff zum  $P_4O_{10}$ :



Bei der zweiten Teilreaktion tritt dann - wahrscheinlich - das charakteristische namengebende Leuchten auf.

Es ist eine typische Chemolumineszenz: Bei der Oxidation wird soviel Energie frei, daß Elektronen des Phosphors vom Grundzustand auf ein höheres Energieniveau angehoben werden. Fallen sie in den Grundzustand zurück, geben sie die aufgenommene Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung, sprich Licht, wieder ab. Die genauen Vorgänge - ob zum Beispiel intermediär angeregte PO - Moleküle auftreten - sind noch nicht völlig geklärt.

#### 4. Struktur von $P_4O_6$ und $P_4O_{10}$ - Modelle

Die beiden Oxide  $P_4O_6$  und  $P_4O_{10}$  lassen sich leicht vom  $P_4$  - Tetraeder ableiten ( s. auch Hollemann - Wiberg, S. 395 und 396 ):

Bei der Bildung des  $P_4O_6$  tritt je ein Sauerstoffteilchen zwischen je 2 Phosphoratome ein: die 6 P - P - Bindungen werden gespalten und durch P - O - P - Bindungen ersetzt.

An die noch freien, nach außen zeigenden Elektronenpaare des Phosphor können nun noch 4 Sauerstoffatome angelagert werden, wodurch wir zum  $P_4O_{10}$  gelangen. Dieses Molekül ist nun hochsymmetrisch: Wie das Modell zeigt, bilden die 4 Phosphoratome ein Tetraeder, wobei jedes Phosphoratom noch einmal von 4 Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben ist.

Kommen wir zum elementaren Phosphor zurück. Ich habe hier an der Tafel eine Tabelle vorbereitet, in die ich die unterschiedlichen Eigenschaften der weißen und roten Phosphormodifikation im Laufe des Vortrages auflisten möchte ( s. Tabelle ).

Eine Eigenschaft haben wir schon gesehen: weißer Phosphor leuchtet im Dunkeln bei der Oxidation, roter Phosphor nicht.

### 5. Löslichkeit von weißem und rotem Phosphor

Im nächsten Versuch wollen wir uns das Löslichkeitsverhalten von weißem und rotem Phosphor ansehen:

Versuch: Proben von weißem und rotem Phosphor werden parallel in Reagenzgläser mit Schwefelkohlenstoff, Fett und Wasser gegeben; insgesamt also 6 Reagenzgläser.

Weißer Phosphor löst sich sehr gut in  $\text{CS}_2$ , gut in Fetten und nur spurenweise in Wasser - daher Wasser als Sperrflüssigkeit für weißen Phosphor. Dies läßt sich mit dem Molekülbau erklären: der weiße Phosphor liegt in diskreten  $\text{P}_4$  - Molekülen vor, die ziemlich unpolar sind und sich deshalb in unpolaren Lösungsmitteln als  $\text{P}_4$  - Moleküle lösen. In polaren Lösungsmitteln - etwa Wasser - ist dies nicht möglich.

Roter Phosphor dagegen ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Seine Unpolarität bedingt die Unlöslichkeit in polaren Lösungsmitteln, und die Verkettung von  $\text{P}_4$  - Molekülen zu hochmolekularen Verbindungen macht die Auflösung in unpolaren Lösungsmitteln unmöglich.

### 6. Roter Phosphor - Modell

Diese Verkettung müssen wir uns noch etwas näher anschauen, da auf ihr die wesentlichen Unterschiede zwischen roter und weißer Modifikation beruhen (s. Christen, S. 374; Sauerländer - Salle Verlag 1971):

Die rote Modifikation ist bei Zimmertemperatur stabiler. Führe ich weißem Phosphor also Energie zu - ich werde das gleich noch durchführen - , so brechen einzelne Bindungen des  $\text{P}_4$  - Tetraeters auf, und es werden neue Verbindungen zwischen verschiedenen  $\text{P}_4$  - Tetraedern gebildet; da der Bindungswinkel hierbei von  $60^\circ$  auf

120° erweitert wird, werden die einzelnen  $P_4$  - Moleküle, die ja vorher unter starker Spannung standen, ziemlich entspannt. Ich habe nur  $3P_4$  - Modelle zur Verknüpfung mitgebracht, um das Prinzip zu zeigen; auf diese Weise ist die Verkettung vieler  $P_4$  - Moleküle möglich.

#### 7. Entzündungstemperatur von weißem und roten Phosphor

Durch diese Verkettung müßten sich die beiden Modifikationen in ihrer Reaktionsfähigkeit ziemlich unterscheiden, z. B. auch in ihrer Entzündungstemperatur.

Versuch: Etwas weißer (trocken) und roter Phosphor werden auf die Enden eines Metallblocks gebracht. Dieser wird mit dem Bunsenbrenner genau in der Mitte erhitzt.

Wie wir sehen, entzündet sich nach kurzer Zeit der weiße Phosphor; um dagegen den roten Phosphor zu entzünden, muß ich schon weit höhere Temperaturen anwenden. Sogar direkte Erwärmung des Metallblocks unter dem roten Phosphor nützt nichts. Um die Sache abzukürzen, entzünde ich ihn direkt mit der Flamme. Die beiden Entzündungstemperaturen von 60° und 260° trage ich in die Tabelle ein. Die Verkettung beim roten Phosphor macht sich also ziemlich stark bemerkbar.

#### 8. Roter Phosphor entzündet sich nicht selbst

Die geringe Entzündungstemperatur von 60° ist auch dafür verantwortlich, daß der Versuch mit der Selbstentzündung überhaupt klappte. Roter Phosphor entzündet sich nicht selbst, auch in feinverteilter Form auf Filterpapier nicht.

Versuch: Roter Phosphor wird in  $CS_2$  aufgeschwemmt und auf ein Filterpapier gegossen.

Dieses Filterpapier ist, wie man so schön sagt, "unbegrenzt haltbar"; der rote Phosphor entzündet sich nicht.

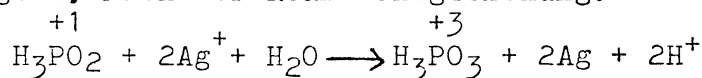
Roter Phosphor leuchtet auch im Dunkeln nicht, da er vom Luftsauerstoff nicht angegriffen wird und so auch keine Lumineszenz auftreten kann.

### 9. Weißer Phosphor brennt unter Wasser

Noch klarer wird die große Reaktivität des weißen Phosphors und seine große Affinität zum Sauerstoff im nächsten Versuch:

Versuch: In ein Reagenzglas gibt man etwas weißen Phosphor und überschichtet etwa 5 cm hoch mit Wasser. Durch ein Wasserbad wird der Phosphor zum Schmelzen gebracht (60 - 80°C genügen). Dann wird über ein Gas-einleitungsrohr elementarer Sauerstoff direkt auf den flüssigen Phosphor geleitet.

Jedesmal, wenn der Phosphor direkt mit dem Sauerstoff in Berührung kommt, flammt er auf. Sobald der Sauerstoff verbrannt ist oder nach oben diffundiert, erlischt die Flamme natürlich wieder. Weißer Phosphor brennt also sogar unter Wasser bei Zuleitung von O<sub>2</sub>. Er geht dabei in verschiedene Oxide über. Die vollständige Oxidation zu P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> gelingt dabei normalerweise nicht; es entstehen auch reduzierende Oxide, zum Beispiel Hypophosphit, was ich nachweisen kann, indem ich AgNO<sub>3</sub> zugebe. Nach der Reaktionsgleichung:



werden die Silberionen zum elementaren Silber reduziert und bleiben kolloidal als braunes Silbersol in Lösung.

Im Gegensatz dazu brennt roter Phosphor unter Wasser nicht; ein weiterer Punkt für die Tabelle.

## 10. Umwandlung von weißem in roten Phosphor

Wenn weißer und roter Phosphor 2 Modifikationen ein und desselben Elementes sind, sollten sie sich ineinander umwandeln lassen. Da die rote Modifikation die stabilere ist, ist die Umwandlung von weißem in roten Phosphor leicht:

Versuch: In ein mit Argon ausgegastetes Reagenzglas gibt man etwas trockenen weißen Phosphor und erhitzt.

### a. Umwandlung durch Hitze

Ich kann diese Umwandlung einmal durch Zuführung von Wärmeenergie erreichen. Dazu erhitze ich etwas weißen Phosphor in einem Reagenzglas, das ich vorher mit Argon ausgegast habe, um die Verunreinigung mit  $P_4O_{10}$  zu vermeiden. Dabei wandelt sich der Phosphor unter Energieabgabe in den roten Phosphor um und kondensiert als roter Phosphor an den kälteren Glaswänden. Die Erwärmung ist nötig, um die Bindungen im  $P_4$  - Molekül zu spalten; sie verknüpfen sich dann in entspannter Weise zum langkettigen roten Phosphor, wie vorhin schon am Modell demonstriert.

So ähnlich verläuft auch die großtechnische Darstellung von rotem Phosphor, der in größeren Mengen für die Reibflächen der Zündholzschachteln gebraucht wird.

### b. Katalytische Umwandlung durch Jod

Die Aufspaltung der  $P_4$  - Bindungen und Neuverknüpfung gelingt schon katalytisch in der Kälte, wenn man eine Jodschuppe zufügt.

Versuch: In einem Reagenzglas wird einem kleinen Stück weißen Phosphor eine Jodschuppe zugefügt.

Man stellt sich vor, daß das Jod in das entstehende

Netzwerk des roten Phosphors eingebaut wird. Da es nur einfach gebunden ist, kann es leichter abdissoziieren als ein im  $P_4$  dreifach gebundenes P - Atom. An den freiwerdenden Stellen können neue P - P - Bindungen geknüpft werden, das Netz des roten Phosphors wird beschleunigt gebildet.

### c. Umwandlung durch Lichtenergie

Es gibt eine dritte Möglichkeit, weißen in roten Phosphor umzuwandeln. Das sichtbare Licht hat genügend Energie, um die gespannten Bindungen des  $P_4$  aufzuknacken.

Versuch: Weißer Phosphor wird unter Chromschwefelsäure mehrere Stunden geschmolzen gehalten. Dadurch löst sich die "Dreck"-schicht an der Oberfläche des Phosphors ab. Nun wird der Phosphor in eine Pipette aufgezogen und die Pipette beidseitig zugeschmolzen (Luftabschluß). Ein Teil der Pipette wird durch Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt.

Durch diese Behandlung wurde der weiße Phosphor sehr schön wachsartig und reaktionsfähig. Ich habe Ihnen die Pipette, die einige Tage dem Licht ausgesetzt war, mitgebracht. Man sieht sehr schön die Umwandlung in roten Phosphor.

### 11. Umwandlung von rotem in weißen Phosphor

Auch die umgekehrte Umwandlung, von rotem in weißen Phosphor, ist möglich, da roter Phosphor beim Erhitzen sublimiert, in diskrete  $P_4$  - Moleküle zerfällt und diese sich an den oberen kälteren Teilen des Reagenzglases abscheiden.

Versuch: In einem Reagenzglas wird unter Argon etwas roter Phosphor erhitzt.

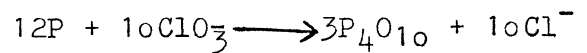
Auch hier vermeide ich durch Argon die Verunreinigung zu  $P_4O_{10}$ . Öffne ich nach dem Versuch das Reagenzglas, sodaß der entstandene weiße Phosphor mit dem Luftsauerstoff in Berührung kommt, so wird er oxidiert, und wir können im Dunkeln wieder das schon bekannte Leuchten beobachten.

### 12. Reduktionskraft des roten Phosphors

Wir haben jetzt im Verlauf der Experimente festgestellt, daß der rote Phosphor wesentlich weniger reaktiv ist als der weiße. Er hat aber immer noch eine starke Reduktionskraft, da sein Gitter nicht völlig geordnet ist und die Abgabe von Elektronen noch leicht möglich. Diese Reaktion ist Ihnen ja als Chloratschlag sicher bekannt; ich möchte ihn auch demonstrieren.

Versuch: Trockenes Kaliumchlorat und trockener roter Phosphor werden vorsichtig vermischt und durch Schlag-einwirkung zur Reaktion gebracht.

Die Gesamtreaktion lautet:



### T a b e l l e :

#### Vergleich von weißem und rotem Phosphor

	<u>Weißer Phosphor</u>	<u>Roter Phosphor</u>
Molekülbau	$P_4$	P
Bindungswinkel	$60^\circ$	$60^\circ + 120^\circ$
Selbstentzündung	+	-
Löslichkeit:		
CS <sub>2</sub>	++	-
Fette	+	-
Wasser	-	-
Lumineszenz	+	-
Entzündungstemperatur	$60^\circ C$	$260^\circ C$
Verbrennung unter Wasser	+	-
Reduktionskraft	++	+
Giftigkeit	++	-

### 13. Schwarzer Phosphor

Ich hatte bereits am Anfang erwähnt, daß es noch eine dritte Modifikation gibt: den schwarzen Phosphor. Technologisch ist er ziemlich uninteressant, auch ist er relativ schwer zu bekommen. Er wird hergestellt durch Anwendung von hohem Druck oder durch Erhitzen mit Quecksilber als Katalysator.

Chemisch gesehen ist er jedoch recht interessant, da er mit Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit etwas metallische Eigenschaften zeigt und so zu den schwereren Elementen der Gruppe, die immer mehr metallisch werden, überleitet.

Die Struktur des schwarzen Phosphors zeigt das Modell (s. auch Hollemann-Wiberg, Fig. 91, S. 383): Hier sind alle 3 Bindungen jedes Phosphoratoms auf den Bindungswinkel von  $120^\circ$  entspannt. Die 3 Bindungen sind so angeordnet, daß 2 zu den Nachbaratomen der gleichen Ebene weisen, die dritte senkrecht nach oben oder unten. Es entsteht ein Stoff aus Doppelschichten, die dem schwarzen Phosphor graphitähnliches Aussehen verleihen.

Die entspannten Bindungswinkel und die Gitterordnung bedingen die Reaktionsträgheit des schwarzen Phosphors. Die elektrische Leitfähigkeit weist jedoch darauf hin, daß das Gitter des schwarzen Phosphors doch nicht völlig geordnet sein kann; es müssen noch frei bewegliche Elektronen vorhanden sein.

### C. Gefahren des Phosphors

Damit wären die 3 Phosphormodifikationen abgehandelt. Im letzten Teil meines Vortrages möchte ich noch auf Vorsichtsmaßnahmen beim Arbeiten mit weißem Phosphor hinweisen, da der elementare Phosphor im Grundpraktikum

so gut wie nicht behandelt wird. Vorsicht ist aus zwei Gründen geboten: einmal ist weißer Phosphor leicht brennbar, zum anderen extrem giftig. 0,1g, in den Magen des Menschen gebracht, ist bereits tödlich.

### 1. Leichte Brennbarkeit

Zuerst zur leichten Brennbarkeit: brennenden Phosphor löscht man nicht mit Wasser, wie es in vielen Büchern steht; durch Wasser werden die brennenden Phosphor-tröpfchen nur noch weiter verspritzt. Nein, man deckt ihn mit Sand ab. Deshalb steht hier auch ein Eimer mit Sand - sicherheitshalber. Brennende Geräte taucht man am besten vorsichtig in ein Wasserbecken. Hier der Spülstein genügt da schon.

### 2. Behandlung von Brandwunden

Die furchtbare Wirkung von Brandwunden, verursacht durch brennenden Phosphor, dürfte ja aus dem letzten Krieg noch bekannt sein.

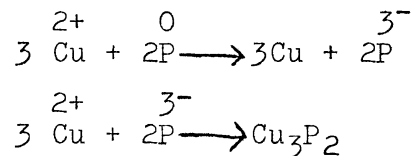
Brennende Körperteile taucht man am besten unter Wasser und kratzt dann, soweit möglich, den Phosphor aus der Wunde heraus. Dabei ist starkes Bluten zu fördern, um die Resorption von Phosphor in den Körper zu verhindern. In vielen Büchern wird eine Weiterbehandlung der Wunde mit 1%iger  $\text{CuSO}_4$  - Lsg. empfohlen. Dadurch wird der Phosphor als Kupferphosphid gebunden und unschädlich gemacht. Die Methode erscheint mir fragwürdig, da enorme Mengen Phosphor nötig sind, um eine 1%ige Kupfer-sulfatlösung zu entfärben.

Versuch: In 2 Reagenzgläser gibt man 1%ige  $\text{CuSO}_4$  - Lösung; 1 erhält zusätzlich ein paar kleine Phosphor-stangen.

Ich habe die Reagenzgläser vor Beginn des Vortrages angesetzt. Ein Vergleich mit der Blindprobe zeigt, wie

wenig die Lösung entfärbt wurde, wie wenig Phosphor also reagiert hat und unschädlich wurde.

Das ungünstige Verhältnis von Cu zu P geht auch aus der Reaktionsgleichung hervor:



Pro Mol Phosphor werden also 3 Mol Kupfer gebraucht.

Neuere Untersuchungen empfehlen das Auswaschen mit schwefelfreiem Tetrachlorkohlenstoff. Das ist aber auch eine Teufelsmethode, da  $\text{CCl}_4$  ebenfalls resorbiert wird und ebenfalls ein starkes Lebergift ist. Es empfiehlt sich nur für die Behandlung von kleinen, lokalisierten Phosphorwunden.

### 3. Perorale Phosphorvergiftungen

Phosphor ist relativ gut fettlöslich. Er gelangt entweder - bei Verbrennungen - über das Unterhautfettgewebe oder aber - beim Schlucken - über den Magen in die Leber.

In der Gerichtsmedizin macht man sich das bekannte Leuchten des weißen Phosphors zumutze, um Phosphorvergiftungen eindeutig festzustellen, die sogenannte Mitscherlich - Probe.

Versuch: In einen kleinen Erlenmeyer - Kolben gibt man etwas weißen Phosphor und Wasser. Auf den Erlenmeyer kommt als Rückflußkühler ein langes Glasrohr ( ca. 80 cm). Dann wird bis zum Kochen des Wassers erhitzt.

Man gibt also den Mageninhalt des Vergifteten in Wasser und kocht das Ganze unter Rückfluß. Ich habe diesen Fall einmal simuliert, indem ich den Mageninhalt eines

Schweines geringe Mengen Phosphor zufügte. Man sieht im Dunkeln sehr schön das aufsteigende Leuchten.

#### 4. Physiologische Giftwirkung

Wie wirkt nun der Phosphor als Gift ?

Er gelangt in die Leber und dringt dort, als fettlöslicher Stoff, über die Membranen der Zellen, die vorwiegend aus Lipiden bestehen, in die Zellen ein; dort gelangt er weiter in die Mitochondrien und legt dort als stark reduzierender Stoff die Zellatmung lahm. Dadurch wird die Energieversorgung der Leber gestoppt, und sie kann ihre vielfältigen Aufgaben nicht mehr erfüllen; der Körper wird mit nicht mehr kontrollierten Giftprodukten überschüttet; je nach Phosphormenge stirbt der Vergiftete qualvoll in einigen Tagen.

Phosphor ist das Gegenteil des "ehrlichen" Giftes HCN: Während Blausäure entweder zum Tode führt oder aber völlig abgebaut werden kann, behalten Phosphorvergiftete, die dem Tode mühsam entgangen sind, immer mehr oder weniger schwere Defekte zurück.

Sollte ein Schüler einmal durch Versehen Phosphor geschluckt haben, so empfiehlt sich folgendes: erst einmal ihn mit  $\text{CuSO}_4$  - Lösung zum Erbrechen bringen. Dann so schnell wie möglich ins Krankenhaus. Dort drängen Sie darauf, daß dem armen Kerl mit einem Schlauch Paraffinöl in den Magen gepumpt wird. Paraffinöl löst den dort befindlichen Phosphor auf, wird aber nicht resorbiert, sondern mit dem gelösten Phosphor ausgeschieden. Der Schüler wird sich eines furchtbaren Durchfalles erfreuen, aber er wird auch den Phosphor wieder los.

Die folgende Anekdote ist einem klinischen Bericht angelehnt:

Ist er ein schlauer Kerl, wird er einen durchsichtigen

Nachttopf verlangen und mit diesem des Nachts über den Krankenhausflur rudern. Der ausgeschiedene Phosphor kommt mit Sauerstoff in Berührung - und leuchtet. Der ganze Nachttopf wird in einem gespenstischen Licht erstrahlen. Eine Panik unter den Krankenschwestern ist ihm sicher.

Mit diesem Tip im Fall des Falles  
Schließ ich den Vortrag: Das war alles.

LITERATUR :

1. Hollemann - Wiberg : Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71. - 80. Aufl. , de Gruyter - Verlag, Berlin 1971
2. Christen: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, 3. Aufl., Sauerländer - Salle - Verlag, Frankfurt a.M.
3. Stapf / Rossa : Chemische Schulversuche : Teil 1, Nichtmetalle, Verlag Harri Deutsch, Thun, 1976
4. Kühn - Bisett : Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe, Verlag Moderne Industrie
5. Braun, Dönhardt : Vergiftungsregister; Georg Thieme Verlag, 1970
6. Möschlin : Klinik und Therapie der Vergiftungen, Georg Thieme Verlag, 1974
7. Gmelin : Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System - Nr. 16, Teil A bis C; Verlag Chemie, 1965