



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

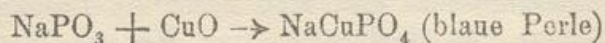
Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

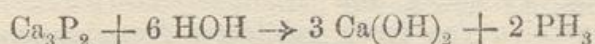
Phosphor

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

gen der Zersetzlichkeit des Ammoniums beim Erhitzen wie ein primäres Alkaliphosphat und bildet dementsprechend Metaphosphat NaPO_3 . Beim Glühen einer kleinen Probe Phosphorsalz am Platindraht erhält man einen Tropfen Metaphosphatglas, die sog. Phosphorsalzperle, welche die Eigenschaft besitzt, manche Metalloxyde unter Bildung von gefärbten Orthophosphaten zu lösen, z. B.:



Wasserfreie Phosphate werden beim Erhitzen mit Magnesium zu Phosphiden reduziert. Beim Anhauchen bildet sich dann durch die Wirkung der Feuchtigkeit Phosphorwasserstoff, leicht erkenntlich an dem lauchartigen Geruch:



Phosphor P. At.-Gew. = 31.04.

Ordnungszahl 15; Wertigkeit 3 und 5; Umwandlungswärme P, weiß in P, rot = 3.7 Kal.

	P, weiß	P, rot	P, metallisch
Dichte	1.83	2.15—2.34	2.33
Atomvolumen	17.34	14.44—13.26	13.32
Schmelzpunkt	44.2	592 unter Druck	—

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nur in Form von Phosphaten, von denen das Calciumphosphat das wichtigste ist. Hexagonal kristallisierend kommt es als Apatit $\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$ und in unreinem Zustand als Phosphorit vor. Die Phosphate sind notwendige Pflanzennährstoffe. Man findet sie daher allgemein in der Ackererde. Das Calciumphosphat bildet in der Hauptsache den mineralischen Bestandteil der Zähne und Knochen.

Eigenschaften. Der Phosphor kommt in einer weißen und giftigen Form vor, die sehr reaktionsfähig ist und außerdem in weniger reaktionsfähigen Modifikationen von roter bis schwarzer Farbe, die nicht giftig sind. Die sämtlichen Modifikationen liefern beim Verdampfen identischen Dampf, der aus P_4 -Molekülen besteht. Bei der Kondensation des Dampfes entsteht primär der weiße giftige Phosphor, als eine bei Zimmertemperatur metastabile Form. Die Umwandlung in den roten Phosphor erfolgt unter dem Einfluß von Licht schon bei Zimmertemperatur, unter dem Einfluß von Katalysatoren, wie z. B. Jodphosphor, wird die Umwandlung wenig über 100°C merklich, rasch geht die Umwandlung unterhalb vom Siedepunkt des Phosphors, im Bereich von $250\text{—}260^\circ \text{C}$ oder bei höherer Temperatur unter Druck.

Der weiße Phosphor schmilzt bei 44°C und entzündet sich an der Luft in der Nähe von 60°C . Um die Oxydation zu verhindern, bewahrt man ihn unter Wasser auf.

In Lösungsmitteln von geringer dielektrischer Konstante, also hauptsächlich organischen Flüssigkeiten, ist der weiße Phosphor im Gegensatz zu der roten und metallischen Modifikation beträchtlich löslich. Den großen Unterschieden der Löslichkeit entsprechend, zeigt der weiße Phosphor auch bei weiten den tiefsten Schmelzpunkt und Siedepunkt der verschiedenen Phosphormodifikationen. In der folgenden Tabelle sind einige Löslichkeitsdaten vom weißen Phosphor zusammengestellt.

Löslichkeit des weißen Phosphors.

Lösungsmittel	Löslichkeit in Gewichtsprozenten	Temperatur
Schwefelkohlenstoff	89.8	10
Benzol	3.1	18
Paraffin	1.55	15
Äthyläther	1.23	15.5
Äthylalkohol, absolut	0.31	Zimmertemp.
Essigsäure	0.105	15

Durch Salpetersäure und Chlorwasser wird der weiße Phosphor leicht zu Phosphorsäure oxydiert. Auffallend langsam erfolgt die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure.

An feuchter Luft oxydiert sich der weiße Phosphor ziemlich rasch unter Bildung von unterphosphoriger und phosphoriger Säure. Bei Temperaturen wenig über 0°C entsteht hauptsächlich Unterphosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Gibt man zu einer Lösung von weißem Phosphor in Benzol oder Schwefelkohlenstoff verdünntes Silbernitrat, so entsteht an der Grenze der beiden Lösungen sofort ein flockiger Niederschlag von schwarzem Silberphosphid (sehr empfindliche Reaktion). Der Niederschlag zersetzt sich allmählich zu grauem, metallischem Silber und Oxyssäuren des Phosphors. Dementsprechend wird feuchtes Silbernitratpapier auch von Phosphordämpfen gebräunt¹⁾.

Charakteristisch für den weißen Phosphor ist seine Zersetzung durch heiße konzentrierte Kalilauge, wobei Phosphorwasserstoff und Hypophosphit gebildet werden.

Der rote Phosphor unterscheidet sich vom weißen Phosphor durch seine Unlöslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff und seine Indifferenz gegen Kalilauge. Er oxydiert sich nicht an der

¹⁾ Diese sehr empfindliche Reaktion rührt von Scheurer her. Ann. Ch. u. Phys. 112, 214 (1859).

Luft, leuchtet daher nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei 256°C . Von Salpetersäure wird er leicht zu Phosphorsäure, von Hypochloritlösung weitgehend zu Subphosphat oxydiert.

Den hellroten Phosphor erhält man nach Schenk¹⁾ durch stundenlanges Erhitzen einer Auflösung von weißem Phosphor in Phosphorbromür am Rückflußkühler. Der so ausgeschiedene Phosphor ist von hellroter Farbe, nicht giftig, aber von großer Reaktionsfähigkeit, wodurch er sich von dem roten Phosphor unterscheidet; so löst er sich in konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter stürmischer Entwicklung von Phosphorwasserstoff, ja noch leichter als der weiße Phosphor. Mit starkem Ammoniak übergossen färbt er sich schwarz.

Den schwarzen Phosphor erhält man, indem man roten Phosphor und Blei im zugeschmolzenen Rohr auf Rotglut erhitzt und die Masse nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei das Blei gelöst wird und der schwarze Phosphor zurückbleibt, der beim Erhitzen auf 360°C über die Dampfphase wieder in farblosen Phosphor verwandelt werden kann.

Der Phosphor kommt in vielen organischen Substanzen vor. Um ihn darin nachzuweisen, erhitzt man die Verbindung im Rohr mit rauchender Salpetersäure, wobei die organische Verbindung zerstört und der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wird, die man mittels der oben geschilderten Reaktionen nachweist.

Nachweis des weißen giftigen Phosphors nach E. Mitscherlich.²⁾

Dieser sehr empfindliche Nachweis gründet sich darauf, daß weißer Phosphor an feuchter Luft im Dunkeln leuchtet. Die Reaktion ist so empfindlich, daß man sie benützt, um Phosphor bei Vergiftungsfällen nachzuweisen.

Ausführung. Die Speisereste oder auch die feinzerschnittenen Leichenteile werden in dem ca. 1 Liter fassenden Kolben K (Fig. 27) mit so viel Wasser versetzt, bis ein dünner Brei entsteht. Dann fügt man unter Schütteln bis zur schwach sauren Reaktion, um etwa vorhandenes Ammoniak zu binden, Weinsäure hinzu, setzt das Rohr R auf und erhitzt zum Sieden. Diese Operation nimmt man in einem dunklen Raum vor. Bei Anwesenheit von nur wenigen Milligrammen Phosphor wird beim Eintreten der Dämpfe in das Kühlrohr A eine grünlich leuchtende Zone entstehen. Dies erfolgt an der Stelle, wo der Phosphordampf mit der Luft im Kühlrohr in Berührung kommt. Bei größeren Phosphormengen enthält das Destillat im Kölbchen B kleine Phosphorkügelchen, die durch schwaches Erhitzen und Umschwenken des Kölbchens zu größeren

¹⁾ Schenk, B. 36 (1903), S. 979.

²⁾ Journ. f. pr. Ch. 66 (1855), S. 238

Tröpfchen zusammenfließen; auch enthält die wässrige Lösung phosphorige Säure, die nach der Methode von Blondlot-Dusart (vgl. S. 392) nachgewiesen werden kann.

Tritt das Leuchten während der Destillation im Dunkeln auf, so ist die Anwesenheit des weißen Phosphors wahrscheinlich, aber nicht bewiesen, denn auch das Phosphorsulfür (P_4S_3), das als Ersatz für Phosphor zur Herstellung von Zündhölzern vielfach verwendet

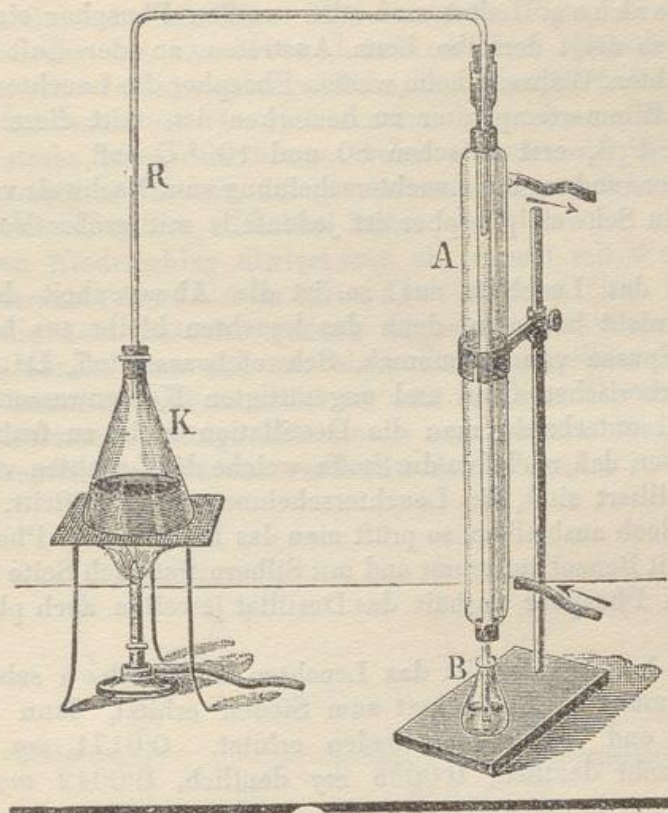


Fig. 27.

wird, leuchtet zuweilen im Mitscherlich'schen Apparat,¹⁾ namentlich, wenn man nach Mai und Schaffer der Flüssigkeit etwas Zinkoxyd zusetzt, um etwa sich bildenden H_2S , der das Leuchten verhindert, zu binden. Aber auch ohne Zusatz von Zinkoxyd leuchten,

¹⁾ I. Mai und F. Schaffer, B. B. 1903, S. 870; ferner Leo Vignon, Bull. Soc. chim. [3] 33 (1905), S. 805, und R. Schenk und E. Scharff, B. B. 1906, S. 1522. Ich möchte bemerken, daß nicht alle P_4S_3 -Präparate des Handels im Mitscherlich'schen Apparat leuchten. Eine von Kahlbaum bezogene Probe zeigte nicht das geringste Leuchten weder beim Kochen mit Wasser, noch mit konzentrierter Kochsalzlösung. Das Präparat enthielt nach G. Inhelder $P = 55.82$; $S = 44.14$, statt $P = 56.34$; $S = 43.66$.

nach unserer Erfahrung, manche Präparate, die keinen freien Phosphor enthalten. Da Phosphorsulfür schwer von Wasser benetzt wird, schwimmt es oft auf der Oberfläche der Flüssigkeit, gelangt an die Wandung des Destillierkolbens oberhalb der Flüssigkeit und kann, infolge Überhitzung in Schwefel und Phosphor zersetzt werden und ein Leuchten verursachen. In solchen Fällen ist es zu empfehlen, den Kolben nicht direkt, sondern durch Einleiten von Wasserdampf zu erhitzen.

Bemerkung Leitet man über weißen Phosphor einen Stickstoffstrom, so zeigt derselbe beim Austreten an der Luft ein deutliches Leuchten. Während beim weißen Phosphor die Leuchterscheinung schon bei Zimmertemperatur zu bemerken ist, tritt diese nach Ch. Beeli bei P_4S_3 erst zwischen 80 und $100^\circ C$ auf.

Die Verwendung der Leuchterscheinung zum Nachweis von gelbem Phosphor in Schwefelphosphor ist jedenfalls mit großer Vorsicht anzuwenden.

Bleibt das Leuchten aus, so ist die Abwesenheit des weißen Phosphors nicht bewiesen, denn das Leuchten bleibt aus bei Gegenwart von Spuren von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Dämpfen von Alkohol, ätherischen Ölen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. In diesem Fall unterbricht man die Destillation nicht zu früh, denn oft kommt es vor, daß, nachdem die Stoffe, welche das Leuchten verhindern, hindüberdestilliert sind, die Leuchterscheinung später auftritt. Sollte sie aber dann doch ausbleiben, so prüft man das Destillat auf Phosphor, indem man mit Benzol aufnimmt und mit Silbernitrat nach Seite 389 prüft.

Neben Phosphor enthält das Destillat jeweilen auch phosphorige Säure.

Nach J. Peset¹⁾ tritt das Leuchten im Kolben sehr deutlich auf, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, dann etwas erkalten läßt und wieder zum Sieden erhitzt. 0.0171 mg Phosphor leuchteten sehr deutlich, 0.0085 mg deutlich, 0.0042 mg schwach und 0.001 mg kaum mehr.

Nachweis des Phosphors und der phosphorigen Säure nach Blondlot-Dusart.²⁾

Diese schöne Methode gründet sich auf die von Dusart gemachte Beobachtung, daß phosphorwasserstoffhaltiger Wasserstoff, den man aus einer Röhre mit Platinspitze ausströmen läßt und anzündet, eine Flamme mit smaragdgrünem Kern liefert. Die grüne Farbe ist besonders deutlich zu sehen, wenn man in die Flamme eine kalte Porzellanschale hält.

¹⁾ Z. anal. Ch. 48, 35 (1909).

²⁾ L. Dusart, Compt. rend. 43 (1856), S. 1126, und Blondlot, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] 40 (1854), S. 25.

Da nun Phosphor als auch phosphorige und unterphosphorige Säure (nicht Phosphorsäure) mittels naszierenden Wasserstoffes (Zink und verdünnte Schwefelsäure) leicht zu Phosphorwasserstoff reduziert werden, so braucht man nur das entwickelte Gas aus einer Platinspitze strömen zu lassen und anzuzünden, wobei die geringste Menge Phosphor sich durch die grüne Farbe zu erkennen gibt.

Da aber organische Substanzen das Auftreten der grünen Farbe verhindern können, so trennt man zunächst den Phosphor von der organischen Substanz wie folgt: Man bringt die Phosphor enthaltende Lösung oder das bei der Mitscherlich'schen Methode erhaltene Destillat in eine Gasentwicklungsflasche, fügt phosphorfrees Zink und verdünnte Schwefelsäure (1 : 7) hinzu und leitet das entwickelte Gas in eine neutrale Silbernitratlösung, wobei ein schwarzer Niederschlag von Phosphorsilber entsteht, der bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff auch Schwefelsilber enthalten kann.

Diesen Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit Wasser rasch aus und untersucht ihn dann im Blondlot-Apparat (Fig. 28). Nachdem man die Luft aus der ganzen Apparatur mit Wasserstoff verdrängt hat, zündet man den aus einer Kaliglas- kapillare mit Platinspitze¹⁾ ausströmenden Wasserstoff an und reguliert den Gasstrom so, daß das Flämmchen wenige Millimeter hoch brennt. Nun läßt man aus dem Tropftrichter *T* etwas verdünnte Schwefelsäure 1:7 zufließen.

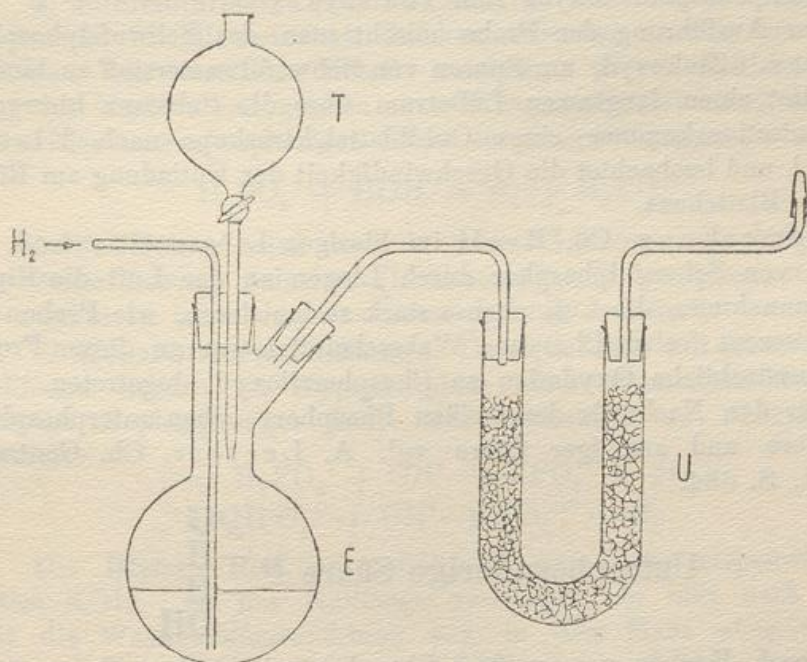


Fig. 28.

¹⁾ Man verwendet hierzu ein Zylinderchen aus Platinfolie.

Wenn die Flamme im Dunkeln, beim Hineinhalten einer Porzellanschale, kein grünes Leuchten gibt, so ist der Wasserstoff phosphorfrei und man kann zur eigentlichen Untersuchung schreiten. Man spült den schwarzen Silberniederschlag durch den Tropftrichter *T* vollständig in den Kolben *E*. Enthält der Niederschlag Phosphor, so leuchtet der Flammenkern deutlich grün, ganz besonders wenn man eine Porzellanschale in die Flamme hält. Etwa mitgeführter Schwefelwasserstoff wird von den im U-Rohr *U* befindlichen, mit konzentrierter Kalilauge getränkten Bimssteinstücken zurückgehalten.

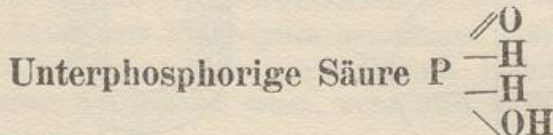
Da sowohl die Mitscherlichsche als auch die Blondlot-Dusartsche Methode außer weißem Phosphor noch Phosphorsulfür anzeigen, so war es wichtig, eine Methode ausfindig zu machen, nach der weißer Phosphor auch bei Gegenwart von Phosphorsulfür mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. R. Schenk und E. Scharff¹⁾ benützen die Eigenschaft des weißen Phosphors, die Luft zu ionisieren, was Phosphorsulfür, selbst wenn es leuchtet, nicht tut, um den weißen Phosphor nachzuweisen.

Die nämlichen Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, können auch den Nachweis desselben nach der Methode von Schenk und Scharff verhindern. Die Ionisation der Luft entsteht nach Schenk bei der Oxydation des zunächst gebildeten, flüchtigen Phosphortrioxys zum Pentoxyd.

Zur Ausführung der Probe mischt man das Schwefelphosphorpräparat mit Zinkoxyd, um Spuren von Schwefelwasserstoff zu binden, und leitet einen langsamen Luftstrom über die Substanz hinweg in die Ionisationskammer eines Goldblattelektroskops nach Elster-Geitel und beobachtet die Geschwindigkeit der Entladung am Rückfall des Blättchens.

Bemerkung. Ch. Beeli im hiesigen Laboratorium fand, daß Proben von Schwefelphosphor durch Liegen an der Luft die Eigenschaft annahmen, die Luft ebenso stark zu ionisieren, wie Proben mit ca. 1 Prozent freiem Phosphor. Wahrscheinlich war an diesen Proben eine oberflächliche Oxydation zu Phosphortrioxyd eingetreten.

Für den Nachweis des weißen Phosphors neben unterphosphoriger Säure und arseniger Säure vgl. A. Leclère, Ch. Centralbl. 1912, I, S. 684.



Durch Kochen von weißem Phosphor mit starken Basen erhält man unterphosphorigsaure Salze neben gasförmigem Phosphorwasserstoff:

¹⁾ B. 39, 1522 (1906).