

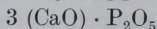
Phosphor P₄.

Atomgewicht 30,79. Molekulargewicht 123,16.

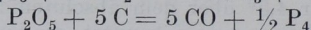
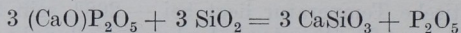
320. Der Phosphor kommt nicht in freiem Zustande in der Natur vor; seine wichtigste Verbindung ist der phosphorsaure Kalk Ca₃(PO₄)₂, den man in großen Mengen im Hennegau, Florida und Algier findet. Dieses Salz macht auch 86 % der Zusammensetzung der anorganischen Masse des Skeletts der Wirbeltiere aus.

Phosphor erhält man

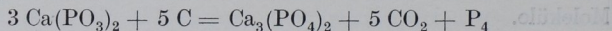
1. Durch Erhitzen von phosphorsaurem Kalk mit Sand (Kiesel-säureanhydrid) und Kohle im elektrischen Ofen. Ebenso wie eine Säure der Vereinigung von Wasser mit einem Anhydrid entstammt, ebenso kann man ein Salz als aus der Verbindung eines Metalloxyds mit einem Anhydrid entstanden betrachten. Phosphorsaurer Kalk Ca₃(PO₄)₂ kann man also auch schreiben:



Bei der Darstellung des Phosphors verdrängt SiO₂, Kiesel-säureanhydrid, P₂O₅, und dieses wird durch die Kohle reduziert. Man erhitzt in einer feuerfesten Retorte mit dem Lichtbogen. Die Reaktion geht nur bei sehr hoher Temperatur vor sich (1200—1400°).



2. Durch Reduktion von Calciummetaphosphat oder Phosphor-säure mit Kohlenstoff (Holzkohle). Die Erklärung der Reaktion wird später gegeben (vgl. Phosphorsäure).



Man mischt eine Lösung von Monocalciumphosphat oder Phosphorsäure mit gepulverter Holzkohle. Der Brei wird sorgfältig getrocknet und dann in einer Retorte erhitzt. Erreicht die Temperatur 650—800°, so destilliert der Phosphor ab, und sein Dampf wird in kaltem Wasser niedergeschlagen; so erhält man den weißen Phosphor.

321. Er ist ein kristallinischer, durchscheinender Körper, schwach gelblichweiß gefärbt. Unterhalb von +10° ist er spröde. Oberhalb

von $+20^{\circ}$ wird er weich wie Wachs und schmilzt bei 44° . In Wasser ist er unlöslich, ganz leicht löst er sich in Ölen und besonders in Schwefelkohlenstoff auf. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist er flüchtig und verbreitet einen eigentümlichen lauchartigen Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei $+287^{\circ}$. Seine Dampfdichte, ebenso wie die kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen geben dem Molekül die Formel P_4 . Weißer Phosphor hat also dieselbe Zusammensetzung wie sein Dampf. Er ist ein außerordentlich giftiger Körper. Einatmen des Dampfes verursacht eine schwere Erkrankung der Kieferknochen (Phosphornekrose).

Die chemische Wirksamkeit des weißen Phosphors ist sehr groß. Er oxydiert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam an der Luft. Diese langsame Oxydation, wobei Ozon entsteht, ist von einer Lichterscheinung begleitet, der Phosphoreszenz des Phosphors. Diese Lichterscheinung tritt nicht in komprimierten Sauerstoff ein; ebenso verhindern sie gewisse Körper, wie Terpentin und Alkohol. Die langsame Oxydation ist von Wärmeentwicklung begleitet, die allmählich die Temperatur des Phosphors auf 45° erhöht. Bei dieser beginnt die Verbrennung (vgl. 13), die außerordentlich glänzend verläuft, und bei der Phosphorsäureanhydrid entsteht. Infolge der so leichten Oxydationsfähigkeit des Phosphors muß man ihn unter Wasser aufbewahren. Auch in der Kälte verbindet sich weißer Phosphor mit den Halogenen; in der Wärme mit Schwefel und allen Metallen.

322. Der weiße Phosphor stellt nicht die beständige Modifikation des Phosphors dar. Er strebt nach einer Umwandlung in roten Phosphor, dessen Molekül viel komplizierter als das des weißen Phosphors ist. Die Umwandlung ist bei gewöhnlicher Temperatur so langsam, daß weißer Phosphor sich fast unbeschränkt lange aufbewahren läßt, bei höherer Temperatur jedoch wird sie viel schneller. Bei 260° braucht sie mehrere Tage, bei 400° verläuft sie explosionsartig. Durch Licht wird sie schwach katalysiert, dagegen sehr energisch durch Jod. Schmilzt man weißen Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre und wirft ein Körnchen Jod hinein, so tritt eine heftige Umsetzung ein und roter Phosphor entsteht.

Wenn bei der Darstellung des weißen Phosphors kein roter entsteht, so liegt dies an der schnellen Abkühlung, der man den Phosphordampf zu seiner Kondensation unterwirft. Die Dampfmoleküle P_4 werden auf gewöhnliche Temperatur gebracht, bevor sie Zeit zur Umwandlung in roten Phosphor haben, und so kann man die unbeständige Form herstellen (vgl. plastischen Schwefel).

Der rote Phosphor ist kein chemisches Einzelwesen und keine wohl definierte allotropische Modifikation. Zweifelsohne gibt es mehrere verschiedene Arten von rotem Phosphor. Ihr Molekül ist wahrscheinlich um so größer, je höher die Temperatur ist, bei der sie entstanden sind. Bei niedriger Temperatur hergestellt mit Hilfe eines Katalysators, wozu am besten PBr_3 verwendet wird, besitzt der rote Phosphor eine reine starke Rotfärbung. Bei hoher Temperatur gewonnen, wie es bei dem technischen Produkt der Fall ist, ist er tief rot violett gefärbt.

Man stellt roten Phosphor durch mehrtägiges Erhitzen von weißen Phosphor auf 280° bei Ausschluß der Luft dar. Die erkaltete Masse wäscht man mit einer Kalilösung, die nur den weißen Phosphor angreift (vgl. 324).

Der rote Phosphor ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und an der Luft unveränderlich. Er ist geruchlos und ohne Giftwirkung. Seine chemische Wirksamkeit ist viel geringer als die des weißen Phosphors. Sie ist um so größer, je kleiner das Molekül der Modifikation ist; der reinrote Phosphor ist viel reaktionsfähiger als der violette.

Die Zahl der das Molekül des roten Phosphors bildenden Atome ist unbekannt, da man das Molekulargewicht dieser allotropischen Modifikation des Phosphors nicht bestimmen konnte, weil der Körper weder flüchtig noch löslich ist. Auf 260° erhitzt verwandelt sich der rote Phosphor in Dampf, und dieser Dampf besteht aus P_4 Molekülen des weißen Phosphors.

Daher entzündet sich auch der rote Phosphor bei dieser Temperatur. Die durch die Verbrennung des Dampfes erzeugte Wärme ruft fortschreitend die gänzliche Umwandlung des gesamten roten Phosphor hervor.

Roter Phosphor wird vielfach amorpher Phosphor genannt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich in Wirklichkeit nicht um eine amorphe Modifikation handelt, sondern um einen schlecht kristallisierten Körper. Zugunsten dieser Anschauung spricht die allgemeine Beobachtung, daß, wenn ein Körper in mehreren Modifikationen vorkommt, von denen eine amorph ist, diese die wenigst beständige und am meisten lösliche ist. Bei den Modifikationen des Phosphors beobachtet man aber gerade das Gegenteil. Übrigens hat man auch roten Phosphor in Kristallen erhalten.

Die Umwandlung des weißen in roten Phosphor ist von einer Energieentwicklung begleitet, die je nach der Modifikation des entstehenden roten Phosphors schwankt, aber im Mittel 3710 Kalorien für ein Grammatom beträgt.

Da der rote Phosphor weniger chemische Energie enthält als der weiße, so entwickelt die Verbrennung des ersten weniger Wärme als die des zweiten.

Weißer Phosphor wird zur Herstellung von Phosphorzündhölzchen, von Phosphorsäure und Phosphorsäureanhydrid verwendet. Roter Phosphor bildet die Hauptbestandteile der Masse, mit der die Reibfläche der schwedische Zündhölzer enthaltenden Schachteln bestrichen ist. Ihr Kopf besteht aus Schwefelantimon und chlorsaurem Kali, die in einem Schleim von arabischem Gummi verteilt sind. Das Streichen des Zündholzes an der Reibfläche entwickelt genügend Wärme, um örtlich den roten Phosphor in weißen zu verwandeln, dieser entzündet sich und überträgt die Flamme auf den Kopf des Zündhölzchens.

Die jährliche Produktion von Phosphor beträgt ungefähr 3000 Tonnen.

Entdeckt wurde der Phosphor von Brandt im Urin im Jahre 1669.