

Die Struktur baut sich aus zwei Grundbausteinen auf: einer P_8 -Gruppe, in der die Atome wie im As_4S_4 [2] angeordnet sind, und einer P_9 -Gruppe. Diese sind abwechselnd über je zwei weitere Phosphoratom linear verknüpft (Abb. 1). Dabei bilden sich unendlich lange, röhrenförmige Gebilde mit fünfeckigem Querschnitt, die an den Stellen der P_8 -Gruppen etwas nach „unten“ durchgebogen sind. Durch diese Art der Verknüpfung entstehen an den Seiten der Röhre zwei ebene Zickzack-Ketten von Phosphoratom (in Abb. 1 die Atome 1 bis 8 und 9 bis 16). Dieses Bauprinzip war schon früher im roten Phosphor vermutet [3] und in ähnlicher Art im $HgPbP_{14}$ [4] gefunden worden.

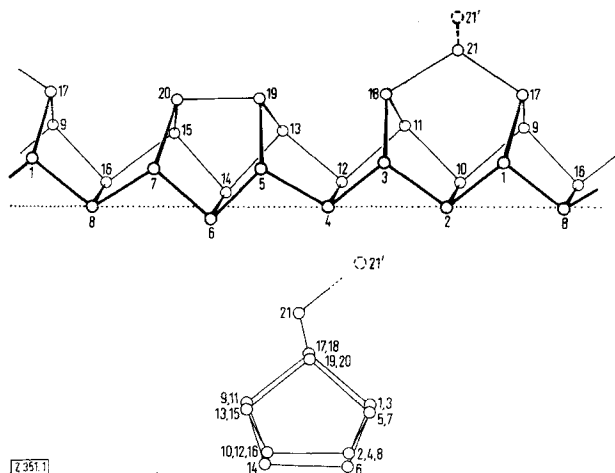


Abb. 1. Ausschnitt aus einer Röhre des Hittorfschen Phosphors. unten: Projektion in Richtung der Röhrenachse, oben: perspektivisches Bild.

Die Röhren liegen in ebener Packung parallel nebeneinander und bilden Schichten. Je zwei solcher Schichten (z.B. aAaA und bBbB in Abb. 2) sind über die Atome 21 der P_9 -Gruppen so miteinander verbunden, daß die Röhrenrichtungen in beiden Schichten einen Winkel von $89,6^\circ$ miteinander bilden. Wie in Abb. 2 gezeigt, sind jeweils nur die mit a und A gekennzeichneten Röhren der einen Schicht mit den Röhren b bzw. B der zweiten Schicht verbunden. Eine Doppelschicht besteht also aus zwei ineinandergestellten, aber nicht durch chemische Bindungen verknüpften Systemen.

In Richtung der c-Achse liegen diese Doppelschichten auf Lücke übereinander und werden nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten.

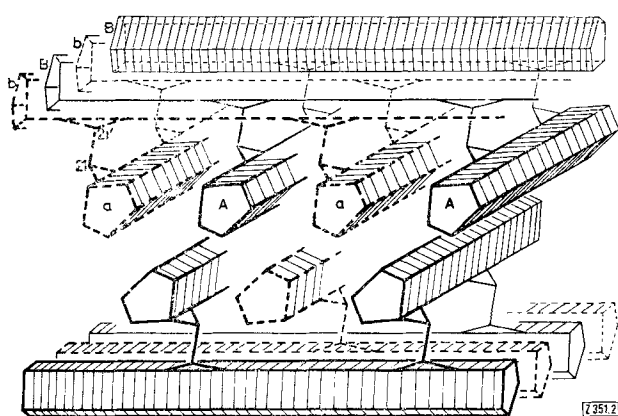


Abb. 2. Schematische Darstellung der Struktur des Hittorfschen Phosphors. Die Röhren sind durch fünfeckige Prismen dargestellt, von denen in der oberen Schicht zum Teil nur eine Kante gezeichnet ist, damit man die Verknüpfung der beiden Hälften einer Doppelschicht über die Atome 21 und 21' erkennen kann.

Das Mittel der Bindungslängen beträgt 2,215 kX, das Mittel der Bindungswinkel $100,9^\circ$. Die vom Mittel am stärksten abweichenden Werte sind:

Abstand	21–21'	2,174 kX
	19–20	2,294 kX
Winkel	5–6–7	$84,5^\circ$
	13–14–15	$86,5^\circ$
	17–21–18	$115,9^\circ$

Der R-Wert beträgt 5,8 %.

Die relativ verwickelte Struktur des Hittorfschen Phosphors ist wohl durch die Schwierigkeit bedingt, alle drei pyramidalen Valenzen des Phosphors unter Einhaltung des normalen Valenzwinkels von etwas über 100° abzusättigen. Bei der Kompliziertheit der Struktur ist es zu verstehen, daß beim Erhitzen des weißen Phosphors zunächst glasige Produkte entstehen und sich erst bei längerem Tempern die geordnete hochpolymere Kristallstruktur bildet.

Eingegangen am 28. September 1966, ergänzt am 26. Oktober 1966 [Z 351]

[1] W. Hittorf, Ann. Physik Chem. (Pogg. Ann.) [2] 126, 193, 215 (1865).

[2] T. Ito, N. Morimoto u. R. Sadanaga, Acta crystallogr. 5, 775 (1952).

[3] I. Pakulla, Dissertation, Universität Bonn, 1953; H. Krebs, K. H. Müller, I. Pakulla u. G. Zürn, Angew. Chem. 67, 524 (1955).

[4] H. Krebs u. Th. Ludwig, Z. anorg. allg. Chem. 294, 257 (1958).

Darstellung von Phosphortribromid aus den Elementen

Von Dr. F. Schröder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

Zur Darstellung von PBr_3 aus den Elementen wird entweder weißer Phosphor oder/und ein Lösungsmittel benötigt [1, 2]; außerdem ist der apparative Aufwand meist beträchtlich [2]. Uns gelang die Umsetzung roten Phosphorpulvers mit Brom zu PBr_3 ohne Lösungsmittel in folgender Anordnung: Dreihalsrundkolben (1 Liter) mit Tropftrichter, Rückflußkühler mit Trockenrohr, kräftigem KPG-Rührer. Gepulverter roter Phosphor (2 mol) wird sehr langsam gerührt und anfangs langsam, später schneller, tropfenweise mit 3 mol Brom versetzt. Das entstehende PBr_3 kann noch suspendierten Phosphor enthalten und wird abdestilliert. Bis zum Auftreten des flüssigen PBr_3 kann mit Wasser gekühlt werden. Spülung der Apparatur mit gereinigtem Stickstoff und vorherige Trocknung des Phosphors vermeidet die Bildung geringer Mengen P_2O_5 .

Eingegangen am 11. Oktober 1966 [Z 346]

[1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1965, System Nr. 16, Teil C.

[2] Inorg. Synth. 2, 147 (1946).

Eine neue Methode zur Darstellung von Alkali- und Erdalkalihydroxometallaten

Von Prof. Dr. R. Scholder und Dr. F. Schwochow

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Hydroxometallate oder – allgemeiner – ternäre Hydroxide von schwächer basischen Metallen mit den stark basischen Alkali- und Erdalkalimetallen wurden bisher wohl ausschließlich aus wäßriger Lösung dargestellt. Dabei ist zur Verschiebung des Gleichgewichts gemäß

