

# Die Gasphase-Reduktion von Phosphorhalogeniden zu rotem Phosphor.

Von  
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 24. Dezember 1954.)

Bei der elektrischen Entladung eines Gemisches von Phosphorhalogenid oder Oxyhalogenid und Wasserstoff entsteht neben noch nicht untersuchten flüchtigen Reaktionsprodukten roter Phosphor, der mitunter durch geringe Mengen weißen Phosphors verunreinigt ist. Verwendet man dabei eine Kupferkathode, so bildet sich auf dieser ein leicht ablösbarer Überzug von Kupferphosphid.

Die Reduktion von Verbindungen des Phosphors führt meist zum Element in seiner metastabilen, weißen Modifikation. Lediglich bei der Reduktion mit Quecksilber bildet sich aus Phosphorhalogeniden bei mittleren Temperaturen roter Phosphor<sup>1</sup>. Stock und Stamm<sup>2</sup> haben eine auf Hittorf<sup>3</sup> zurückgehende Beobachtung näher untersucht und gefunden, daß sich auf über 1200° erhitzter Phosphordampf beim plötzlichen Abschrecken unter geringem Druck fast vollständig in der roten Modifikation abscheidet. Da bei diesen Temperaturen die Reduktion von Phosphorhalogeniden mit Wasserstoff möglich ist, war zu erwarten, daß diese im Abschreckrohr oder unter den Bedingungen einer elektrischen Entladung direkt zu rotem Phosphor führen würde. Einen entsprechenden Hinweis bieten auch die Untersuchungen von Besson und Fournier<sup>4</sup>. Sie beobachteten nämlich die Bildung eines scharlachroten Belages bei

<sup>1</sup> L. Wolf, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1272 (1915).

<sup>2</sup> A. Stock und E. Stamm, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3497 (1913). — A. Stock, H. Schrader und E. Stamm, ebenda **45**, 1520 (1912). — Siehe auch A. Smits und S. C. Bockhorst, Z. physik. Chem. **91**, 303 (1916).

<sup>3</sup> W. Hittorf, Pogg. Ann. **126**, 222 (1865).

<sup>4</sup> A. Besson und L. Fournier, C. r. acad. sci., Paris **150**, 102 (1910).

der stillen elektrischen Entladung eines Gemisches von Phosphortrichlorid und Wasserstoff, den sie aber nicht näher untersuchten.

Um bei der Gasentladung den Einfluß von Metallelektroden auszuschließen, wurden zunächst Versuche in der elektrodenlosen elektrischen Entladung ausgeführt. Unter diesen Bedingungen entstand bei der Gasphase-Reduktion eines Gemisches von Phosphortrichlorid und Wasserstoff roter Phosphor. Dieser schlägt sich an den Wänden der Entladungsrohre als fein verteilte, fest zusammenhängende Schicht nieder, die in unmittelbarer Umgebung der Entladungszone leuchtend tiefrot gefärbt ist. Von dieser ausgehend, treten alle Farbübergänge über scharlachrot bis orangegelb auf.

Außer Phosphortrichlorid oder Phosphortribromid wurde auch Phosphoroxychlorid denselben Bedingungen unterworfen. Es entstand dabei ebenfalls roter Phosphor, der allerdings mit gewissen Mengen sehr fein verteilten weißen Phosphors verunreinigt war. In allen Fällen war die Ausbeute an rotem Phosphor nur gering, da die Reduktion entweder nur teilweise erfolgen oder aber vielleicht zu Hydriden des Phosphors weiterlaufen dürfte, die in der Kühlfaile aufgefangen, aber nicht untersucht wurden.

Das so erhaltene Produkt erwies sich als röntgenamorph. Wie zu erwarten, entsteht also die amorphe und nicht eine der schwer zugänglichen kristallinen Modifikationen des roten Phosphors<sup>5</sup>.

Wird die Entladung zwischen Metallelektroden unter Verwendung einer Kupferkathode gezündet, so bildet sich auf dieser ein silbergrauer spröder Belag, der sich leicht ablösen läßt und auf Grund seines Röntgendiagramms<sup>6</sup>, sowie der chemischen Analyse als Kupferphosphid  $\text{Cu}_3\text{P}$  identifiziert wurde. Es ist zu erwarten, daß bei Verwendung anderer Metallkathoden entsprechende Phosphide erhalten werden können.

### Experimenteller Teil.

Von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreiter Wasserstoff wurde durch Phosphorhalogenid hindurchgeleitet.  $\text{PCl}_3$  wurde mittels Kältemischung auf  $-10^\circ$  gekühlt, so daß sein Dampfdruck etwa 25 Torr betrug<sup>7</sup>.  $\text{PBr}_3$ , dessen Dampfdruckdaten nicht bekannt sind, wurde auf  $40^\circ$  erwärmt, um genügende Mengen der elektrischen Entladung zuzuführen, während  $\text{POCl}_3$  bei Raumtemperatur belassen wurde. Im übrigen war die Versuchsanordnung für die elektrodenlose elektrische Entladung mit einem 25-Watt-Sender ähnlich, wie kürzlich an anderer Stelle beschrieben<sup>8</sup>. Der dabei entstehende rote Phosphor haftet relativ fest an der inneren Glasoberfläche der Entladungsrohre. Da es beim Versuch des Abkratzens mitunter zur Selbstentzündung

<sup>5</sup> W. L. Roth, T. W. de Witt und A. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2881 (1947).

<sup>6</sup> H. Haraldsen, Z. anorg. Chem. **240**, 337 (1939).

<sup>7</sup> Landolt-Börnstein, II. Erg.-Bd., S. 1299.

<sup>8</sup> V. Gutmann, H. Nowotny und G. Ofner, Z. anorg. Chem., im Druck.

kommen kann, war auf die Anwesenheit von farblosem Phosphor zu schließen. Bei weiteren Versuchen wurde daher nach Beendigung der Entladung zunächst mit 7%iger Natronlauge extrahiert, dann mit Wasser gewaschen und im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Das so erhaltene Produkt ist beim Reiben nicht mehr selbstdentzündlich. Es ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sowie in Wasser und Mineralsäuren, mit Ausnahme von heißer Salpetersäure. Zur Analyse wurde in Salpetersäure gelöst und P mit Ammoniummolybdatlösung gefällt (gef. P 99,8, 99,7%). Ein nicht mit NaOH behandeltes Produkt enthielt 99,3% P und geringfügige Mengen Chlorid. Vermutlich sind diese auf geringe Mengen adsorbiertes Phosphorhalogenid bzw. Oxyhalogenid zurückzuführen.

Bei der Untersuchung der Reduktion unter Verwendung einer zwischen Metallelektroden gezündeten elektrischen Entladung wurde eine vertikale Entladungsrohre verwendet. Von oben war eine Eisenhohlelektrode mit Messingdüse eingeführt, durch die das Reaktionsgemisch unter verminderter Druck einströmen konnte. Diese Elektrode stellte den Hochspannungspol dar. Weiter unten war seitlich ein Kupferstab als Kathode derart eingeführt, daß der Elektrodenabstand etwa 15 bis 20 mm betrug. Bei 900 V flossen etwa 40 bis 50 mA. Es wurde stets mit Wasserstoffüberschluß gearbeitet, wobei in der Entladungsrohre Drücke zwischen 10 und 30 Torr aufrechterhalten wurden. Alle flüchtigen Anteile, sowie allenfalls unzersetztes Phosphorhalogenid, wurden in einer Kühlfaule mit flüssiger Luft ausgefroren. Ließ man nach Versuchsende den reichlich gebildeten HCl verdampfen, so blieb eine farblose Flüssigkeit zurück, in der sich zahlreiche, intensiv gelb gefärbte Teilchen befanden, die noch nicht untersucht wurden.

An der Kupferkathode entstand ein silbriggrauer, spröder, kristalliner Überzug, der sich leicht ablösen ließ. Sein Röntgendiagramm stimmte mit dem des  $Cu_3P$  überein. Zur Analyse wurde in  $HNO_3$  gelöst und nach dem Eindampfen und Aufnehmen in verd. HCl Cu als Sulfid gefällt. P wurde als Molybdat bestimmt (gef. P 13,3, 13,1%, Cu 86,5, 86,4%, ber. für  $Cu_3P$ : P 13,99%).

Herrn Prof. Dr. A. Klemenc danke ich bestens für die Förderung der Untersuchung und Herrn Dipl.-Ing. H. Ponahlo für die Ausführung der Röntgenaufnahmen.