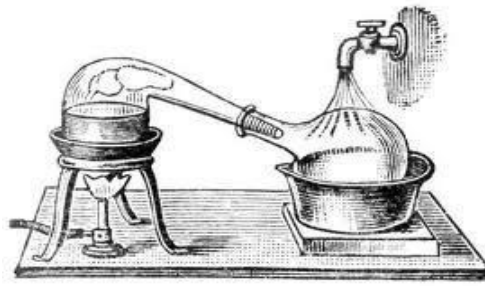


# Aqua



# labor

## Herstellung von Phosphortrichlorid



### Eigenschaften des Produktes:

$\text{PCl}_3$  ist an der Luft stark rauchende, ätzende, giftige Flüssigkeit. Sein Geruch ist unangenehm, verursacht Hustenreiz. Schmelzpunkt:  $-112\text{ }^\circ\text{C}$ , Siedpunkt:  $74\text{--}78\text{ }^\circ\text{C}$ . Molgewicht:  $137,33\text{ g}$ , Dichte:  $1,57\text{ g/cm}^3$ .

Es reagiert leicht mit Halogene, Schwefel, Sauerstoff, während dem sich P(V)-Verbindungen bilden. Beim Kontakt mit Wasser zerfällt es. Im Äther, im Chloroform, Kohlenstoffdisulfid, löst es sich gut. Es ist eine wichtige Chemikalie in der chemische Industrie, die Kunststoffindustrie benutzt es, es bekommt in Anschlag als ein Schmiermittelzusatz, aber es wird in erster Linie zur Herstellung von Säuerchloriden, organischen Phosphorverbindungen benutzt, woraus man vorwiegend Pflanzenschutzmittel (Glyphosat, Diazinon, Phosphonate) produziert wird.

In der Industrie wird das Produkt durch direkte Chlorierung vom weissen Phosphor hergestellt. Seine Produktionsmenge ist mehr hunderttausend Tonnen pro Jahr.

Da für Hobbychemiker die Besorgung vom weissen Phosphor heutzutage wegen seiner Gefährlichkeit und problematischer Übertragbarkeit umständlich ist, gehen wir in beiden Fällen in unserem Rezept aus rotem Phosphor aus.

Das einfachste und wirksamste Verfahren wäre, wenn man roter Phosphor in inerte Lösungsmittel suspendieren und chlorieren würde, aber die vollständige Trennung des Lösungsmittels (Tetrakohlenstoff, Chloroform stb.) von dem Produkt ist problematisch und zeitaufwendig. Damit man es vorbeugt, chlorieren wir direkt den Phosphor ohne Lösungsmittel bzw. reagieren Phosphorpentachlorid mit rotem Phosphor.



### Erforderliche Geräte:

250 ml Kolben, Magnetrührstäbchen, Heizrührer, Heizhaube, Dimroth-Kühler, Trockenrohr, Destillationsauflage, Thermometer, 2 Stück 100 ml Kolben, 250 ml Dreihalskolben, Gaseinleitungsrohr, Chlorentwickler-Apparat (man soll Zweihalskolben benutzen), Glaspfropfen mit Hahn,  $\text{CO}_2$ - Flasche, Gaswaschflasche mit Fritte.



### Erforderliche Chemikalien, Gefahrquellen:



Chlor



Phosphorpentachlorid



## roter Phosphor

Es ist erforderlich unter wirksamer Abzug zu arbeiten, Gummihandschuhe und Schutzbrille zu tragen.



### Durchführung:

#### a) aus Phosphorpentachlorid:

Man misst 62,5 g (0,1 mol)  $\text{PCl}_5$  und 7 g (0,1 mol+10%) trockenen roten Phosphor in einem 250 ml-er Kolben ein, der ein grosses Magnetrührstäbchen enthält. Man montiert auf dem Kolben einen Rückflusskühler der mit einem Kalziumchlorid-Trockenrohr geschützt ist. Man erhitzt den Kolben in einer Heizhaube und später, wenn die Mischung schon mischbar ist, schaltet man die Rührung ein und kocht 10 Minuten lang. Danach nimmt man von dem Kolben den Dimrothkühler herab und wechselt man für eine gründlich getrocknete Destillationsauflage aus. Auf dem Vacuumanschluss der Destillationsbrücke schließt man Chlorkalzium Trockenrohr an und man beginnt mit der Destillation. Das Hauptdestillat wird zwischen  $72-76\text{ }^\circ\text{C}$  aufgefangt.



Aqua-labor

Roter Phosphor



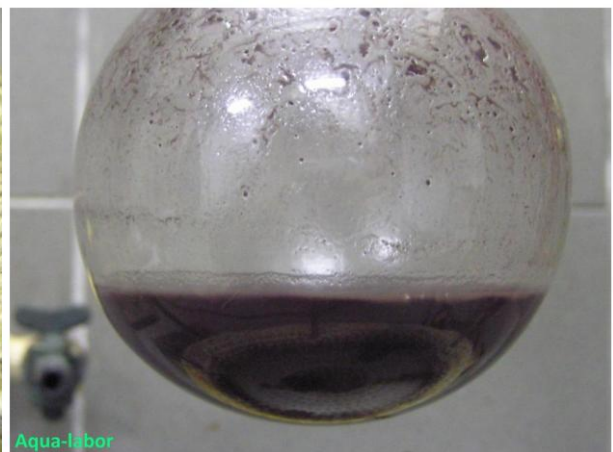
Aqua-labor

roter Phosphor gemischt mit Phosphorpentachlorid



Aqua-labor

die Mischung rasch verflüssigt



Aqua-labor

Phosphor-trichlorid mit überschüssiger Phosphor

#### a) Chlorierung von rotem Phosphor

Man misst in einem 250 ml-er Dreihalskolben einige Löffel rotem Phosphor, der vorhergehend sorgfältig getrocknet wurde. Der Kolben wird mit einem Thermometer, einem Gaseinleitungsrohr -der bis der untere Drittel des Kolbens läuft-, und einer Destillationsauflage versorgt. Man soll den Apparat vor dem Experiment gründlich abtrocknen. Der Auffangkolben wird im kalten Wasser gekühlt und auf dem Vacuumanschluss der Destillationsbrücke des Tropfrohrs schließt man Chlorkalzium Trocknungsrohr damit man die nasse Luft aufhalten kann. Die Dämpfe, die durch den Trocknungsrohr durchgekommen sind, führt man durch einen PVC-Rohr ab, und wird in Falle geleitet.

Vor der Chlorentwicklung spült man den Apparat mit trockenem Kohlendioxid bis es sauerstofffrei wird, und man fängt an zu erhitzen des Phosphors mittels einer Heizhaube. Nachdem die Luft aus dem System augetrieben wurde, beginnt man mit der Entwicklung des Chlorgases, mit einer Geschwindigkeit von höchstens 2-3 Blasen pro Sekunde. Das Chlor wird zweimal gewaschen. Zum erstemal wäscht man mit normalem, Gaswaschflasche als Blasenzähler, dann mit Glasfritte schwefelsauerem Gaswäscher und danach führt man in langsamer Strömung<sup>[1]</sup> über den Phosphor.

Ob man das Chlor aus der Flasche gewinnt, oder mit Gasentwickler entwickelt, man soll in das System einen Hahn einfügen, der als eine Anschlussmöglichkeit zur Einleitung von Kohlendioxid dient. Die Temperatur vom Phosphor soll man auf 280°C halten<sup>[2]</sup>.



Chlorierungsapparat



Anschluss für CO<sub>2</sub> Spülung



Sublimationstemperatur des Phosphores



Wenn die Chlorströmung zu schnell ist, der Phosphor sofort beginnt zu glühen.

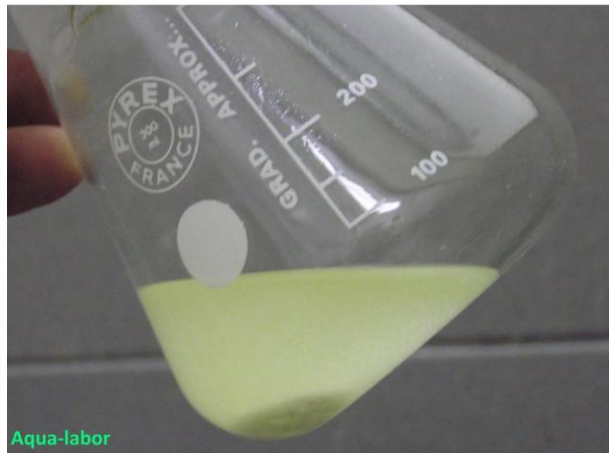
Wenn im Kolben nur noch eine kleine Menge Phosphor ist, tastet man die Heizung aus, nach der Abkühlung beendet man die Chlorentwicklung und man spült das System chlorfrei mit trockenem Kohlendioxid.



Die Flüssigkeit, die im Auffang angelagert ist, enthält Phosphorpentachlorid, deshalb gibt man zu das Rohrprodukt eine kleine Menge roten Phosphor und gewinnt man das Produkt durch die Destillation, die in der vorige Methode beschrieben ist.



Die  $\text{PCl}_5$ - und gelber Phosphorablagerungen können später gefährliche Verstopfungen verursachen



rohes Phosphortrichlorid



#### Reinigung:

Wenn das Ziel die Herstellung einem sehr reinen Produkt ist, kann man das Hauptdestillat mit Füllkörper kolonne noch einmal destillieren. Der Siedepunkt des reinen  $\text{PCl}_3$  ist  $74,5^\circ\text{C}$ .



reines Produkt



#### Wichtige Bemerkungen:

<sup>[1]</sup> Die zu schnelle Chlorströmung und die Abweichung von der geschriebenen Temperatur verschlimmt stark die Ausbeutung von  $\text{PCl}_3$  und es bildet sich großenteils  $\text{PCl}_5$ ! Man merkt es so, dass falls eine zu schnelle Chlorentwicklung erglüht der Phosphor unter dem Einleitungsrohr oder das sich gebildete  $\text{PCl}_5$  erscheint als weisser Rauch und Ablagerung auf der Wand der Kühler und auch in Auffangskolben.

<sup>[2]</sup> Das Experiment ist ungeeignet für Herstellung von einem größeren Menge Phosphortrichlorid, weil das sich als Nebenprodukt bildende  $\text{PCl}_5$  sitzt sich im Kühler an und nach einer längeren Zeit kann es den Kühler verstopfen. Zwischendurch kann der Überdruck den Apparat zersprengen! Deshalb soll man solche Glasbestandteile benutzen, die einen grossen Innendurchmesser haben.



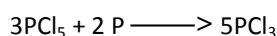
#### Entsorgung:

Der Apparat, den man zur Chlorierung benutzte, soll in der Abzugskabine mit dünnflüssiger Kupfer(II)sulfat-Lösung aufgegossen werden, bis nächsten Tag stehen lassen, dann soll man in der Nähe von Abflussöffnung der Kabine zertrennen und behutsam! mit Wasser ausspülen. Man soll Gummihandschuhe und Schutzbrille tragen. Den sich gebildeten Abfall soll man mit Lauge neutralisieren, den untransformierten roten Phosphor soll man ausfiltern und die neutrale Flüssigkeit soll man in den Abfluss gießen.



### Theoretischen Hintergrund und Erfahrung:

Phosphorpentachlorid reagiert mit rotem Phosphor schon auf mildes Wärmen geneigt:



Es bildete sich 63,16 g  $\text{PCl}_3$ , was eine Ausbeutung von 92% bedeutet.

Roter Phosphor wandelt auf Sublimationstemperatur ( $280\text{C}^\circ$ ) mit genügendem Tempo in Phosphortrichlorid um, wenn man keinen Überschuss an Chlor hat:



Während der Reaktion, vornehmlich falls einer Überschuss an Chlor bildet sich Phosphorpentachlorid, das man anhand der obigen Reaktion mit rotem Phosphor in  $\text{PCl}_3$  rückwandeln.

Phosphortrichlorid wird nicht durch direkte Chlorierung vom roten Phosphor in der Industrie hergestellt. Die Ursache dafür: Wegen der Langsamkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist der Prozess langatmig ist sogar der Vorbehalt des Sublimationstemperatur des Phosphors ist energieintensiv.

Die Unwirtschaftlichkeit krönt der Fakt auch, dass roter Phosphor wird von Anfang an aus weissem Phosphor hergestellt und diese Methode ist auch zeit- und energieintensiv. Das neue Produkt ist wegen der unvermeidbaren Bildung vom  $\text{PCl}_5$ -Nebenprodukt nicht sauber, es braucht weitere Phosphorbehandlung und Destillation.

Die vorgeführte Methode ist eher für Herstellung in kleineren (Labor)Mengen oder für Edukation oder Demonstration geeignet, weil das Ergebnis von der 4 Stunden-Chlorierung nur 78,3 g  $\text{PCl}_3$  ist, was mit einer Syntheseleistung von 0,15 mol  $\text{PCl}_3$ /Stunde sehr gering ist.



### Literatur:

Römpp: Vegyészeti lexikon. Műszaki könyvkiadó Budapest, 1972.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus\\_trichloride](http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus_trichloride)

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>

Lengyel Béla: Általános és szerves kémiai praktikum Tankönyvkiadó Budapest, 1990. (399.S.)

Than Károly: A kísérleti chemia elemei II. A M. Tud. Akadémia Könyvkiadó Hivatala Bizománya, Budapest, 1906.(394. S.)

G. Jander- E. Blasius:Lehrbuch der analytischen und preparativen anorganischen Chemie S. Hirzel Verlag Leipzig 1962 (381. S.)



**Zeitaufwand:**

14. Dezember 2008. Zur Durchführung des Experimentes nötige Zeit: a) 3/4 Stunde, b) 6 Stunden.