

„Phosphor bleibt spannend“

Vortrag zum Anorganischen Kolloquium

Greil Sebastian

21.12.2006

„Phosphor bleibt spannend“ veröffentlicht 2006 in der
Angewandten Chemie von Arno Pfitzner

Gliederung

1. Einführung
2. Bisher bekannte Formen des Phosphors
3. Neu entdeckte Strukturen
4. Ausblick

Historisches

- Entdeckung des elementaren Phosphors (weiß) 1669 durch *Hennig Brandt*
→ leuchtet im Dunklen
- 1675 verkauft *H. Brandt* seine Erfindung an *J. D. Krafft*
- 1865 Entdeckung des violetten (hittorfschen) Phosphors durch *Johann Wilhelm Hittorf*
- 1867 Entwicklung des Herstellungsverfahrens aus Phosphatgestein von *Aubertin* und *Boblique*

Herstellung

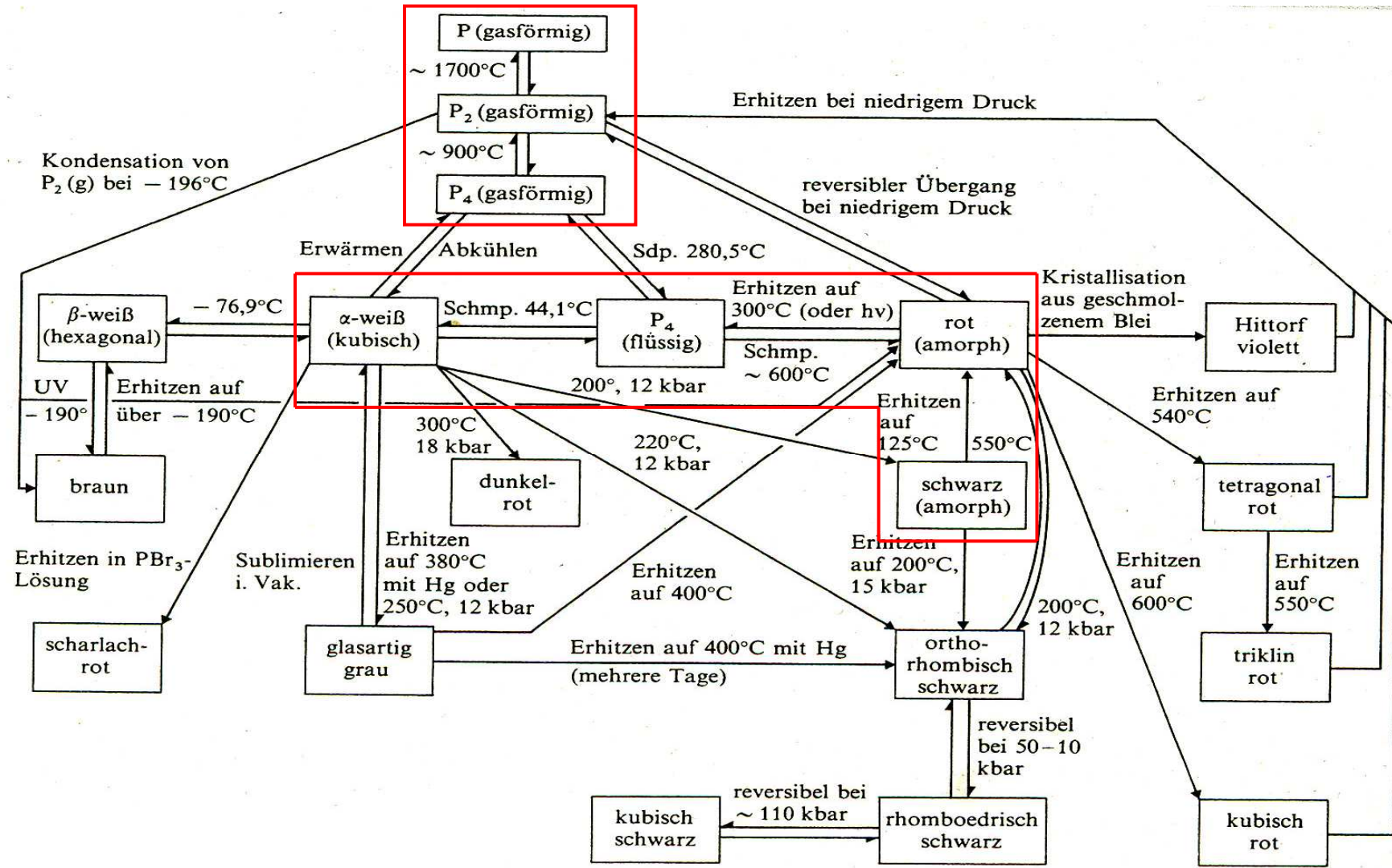
Seit Ende des 19. Jahrhunderts elektrothermische Herstellung aus Phosphaten im trockenen Aufschluss:



$\Delta H = +1543 \text{ kJ/kg}$

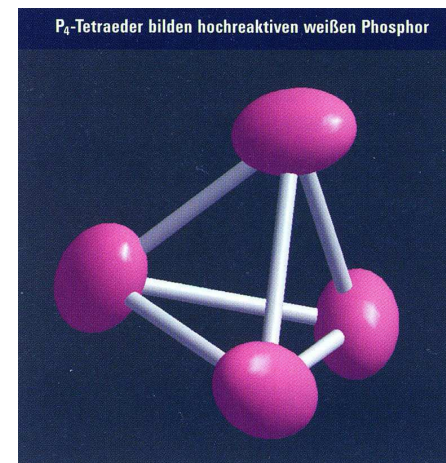
Stromverbrauch etwa 13 kWh/kg Phosphor

Phosphormodifikationen



Weißer Phosphor P₄

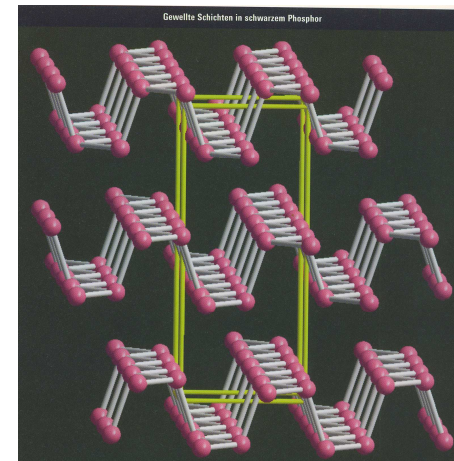
- weiße, wachsartige Substanz, die im Dunklen leuchtet
- Tetraedrische Struktur, gespannte Bindungswinkel von 60°
→ reaktivste Modifikation
- Giftig
- Verwendung in Streichholzköpfen und im Militär (Brand- und Nebelbomben)
- 3 Modifikationen:
 - α -form (kubisch)
 - β -Form (hexagonal) ab -77 °C
 - neu entdeckt: γ -Form
- Unter hohem Druck (1,2 GPa)
Umwandlung in schwarzen Phosphor



[2]

Schwarzer Phosphor

- Bei RT stabilste Modifikation
- eine amorphe und drei kristallinen Formen
- Gewellte Phosphorschichten
- Ungiftig, unlöslich, nahezu unbrennbar und sehr reaktionsträge
- Leitet den elektrischen Strom; Halbleiter



[2]

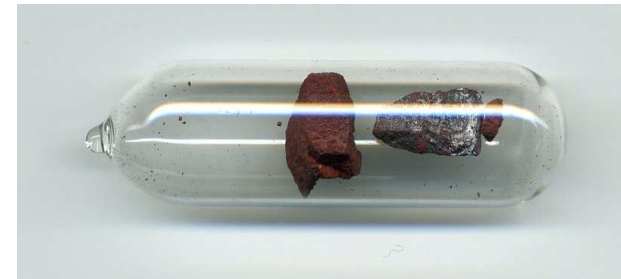
Roter Phosphor

- aus weißem Phosphor durch mehrstündiges Erhitzen bei ca. 360 °C
- mehrere amorphe und kristalline Formen, alle sind polymer
- liegt tiefrot entweder als Pulver oder in kompakten Stücken vor
- ungiftig, relativ reaktionsträge und schwer brennbar
- Wird industriell genutzt, jedoch Struktur noch ungeklärt
- Durch Rekristallisation in geschmolzenem Blei Überführung in violetten Phosphor

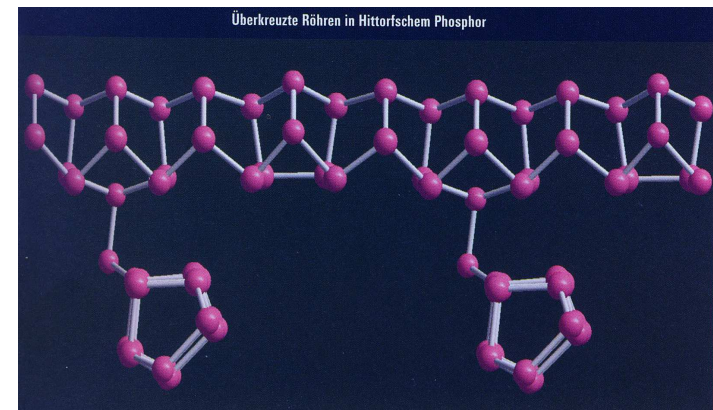


Violetter (Hittorfscher) Phosphor

- entsteht beim ein- bis zweiwöchigen Erhitzen von weißem Phosphor auf ca. 550 °C oder durch Rekristallisation aus rotem Phosphor
- Nichtleitendes Polymer, ungiftig, relativ reaktionsträge
- Aufklärung der Struktur 1969 durch *Thurn* und *Krebs*
- Pentagonale Röhren aus kovalent gebundenen Phosphoratomen



(Links roter Phosphor, rechts violetter)

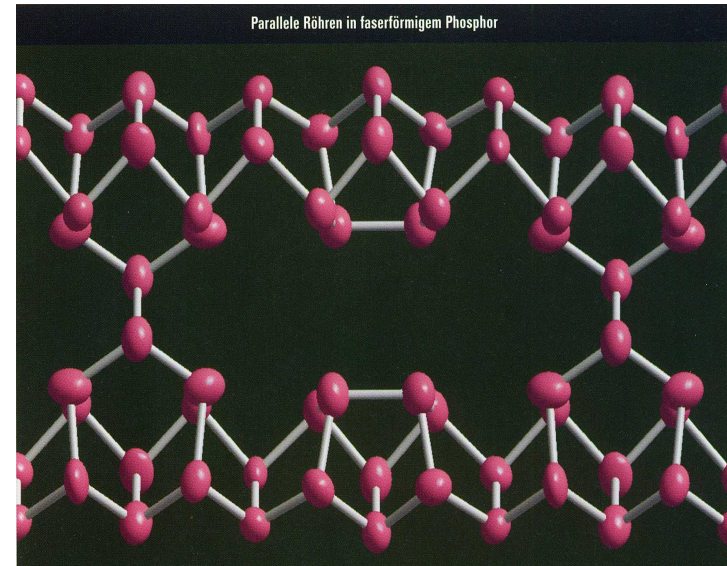


Neu entdeckte Phosphorstrukturen

- Faserförmiger Phosphor
- Phosphor – Nanoröhren
- Weißer Phosphor; γ -Form

Faserförmiger Phosphor

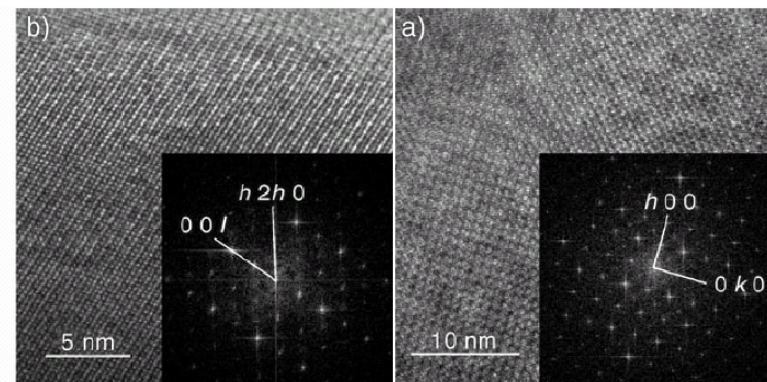
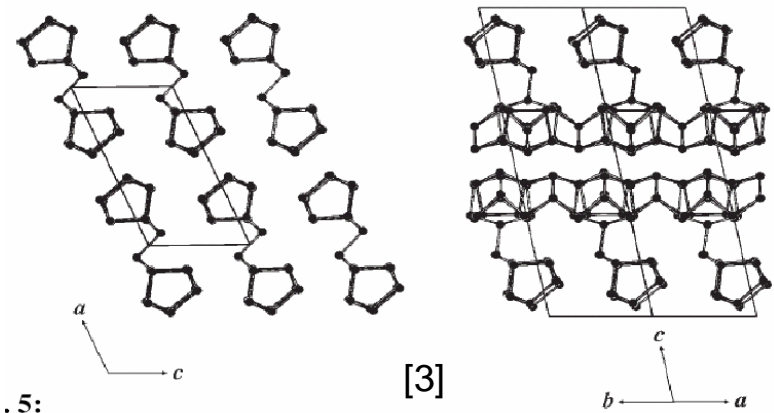
- 1969 bereits von *Thurn* und *Krebs* postuliert
- Nebenprodukt bei der Bildung von violetter Phosphor
- Bündel aus feinen, parallel liegenden Fasern
- Parallelanordnung der Doppelröhren ähnlich dem violetten Phosphor



[2]

Violetter Phosphor – Faserförmiger Phosphor

- Beide sind sich relativ ähnlich und äußerlich kaum unterscheidbar
- Farbe: hellrot bis violett
- Aber: Faserförmiger Phosphor bildet unter mechanischer Belastung dünne Fäden
↔ violetter Phosphor bildet Plättchen
- Unterscheidung auch in Pulverdiffraktogrammen und im Transmissionselektronenmikroskop
- beide sind energetisch gleichwertig



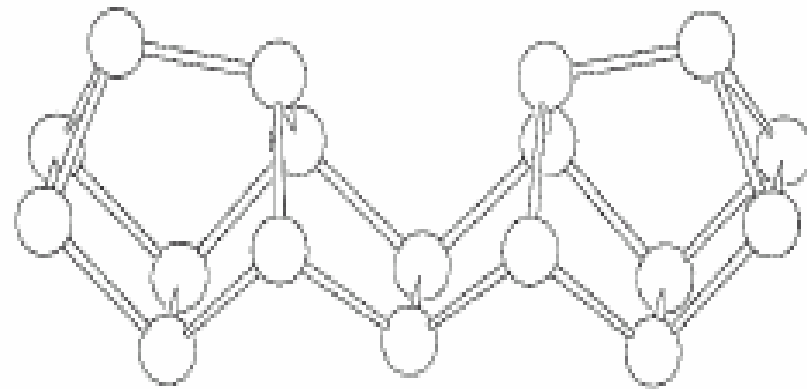
Faserförmiger P.

Violetter P.

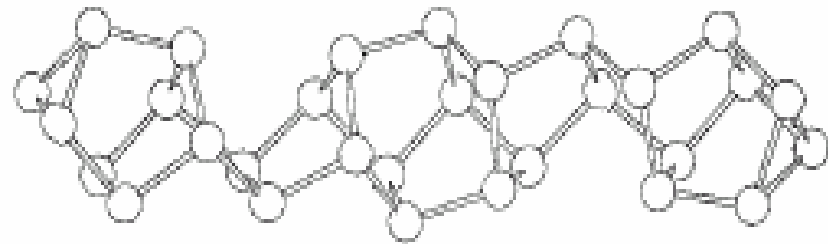
[3]

Phosphor - Nanoröhren

- Häser und Böck schlugen bereits Alternativstrukturen vor
- Bei der Synthese von Ionenleitern fand man $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$
→ Bestätigung der postulierten Struktur
- Aber: CuI-Templat noch enthalten
→ Konnte durch Cyanid herausgelöst werden und man erhielt polymeren Phosphor



P₈-Einheiten verknüpft mit P₂-Einheiten

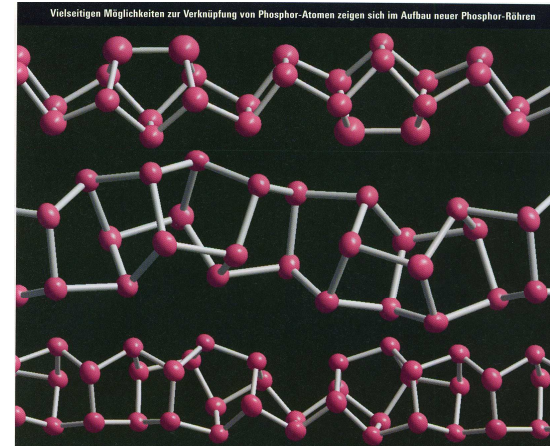


P₁₀-Einheiten verknüpft mit P₂-Einheiten

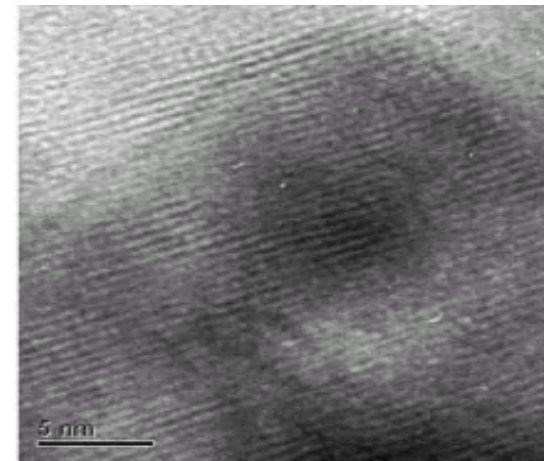
Phosphor - Nanoröhren

Experimentell:

- elementarer Phosphor wird mit stöchiometrischen Mengen an CuI versetzt und in HT-Synthese werden die CuI – Addukte erhalten
 - $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$
 - $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$
 - $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$
- Entfernung des CuI-Templats
- Dunkelrotes/braunes Produkt mit Fasern dünner als 1nm, an Luft relativ stabil



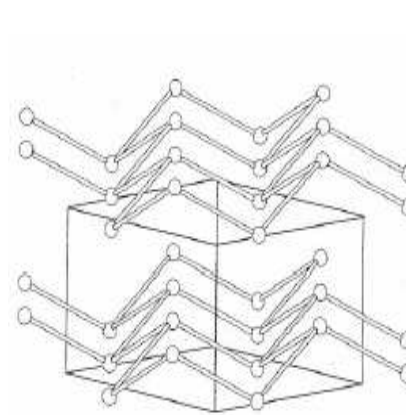
[2]



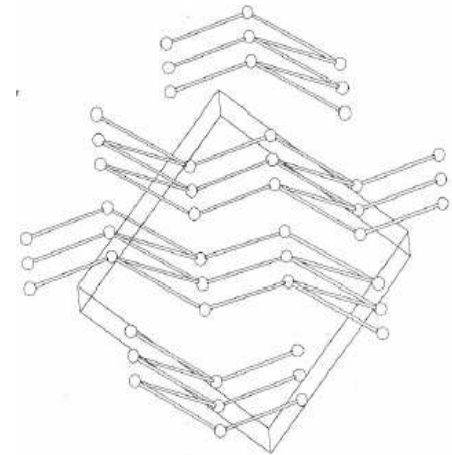
[4]

γ -Phosphor

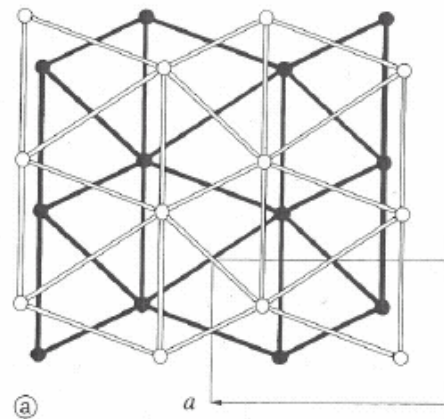
- Dritte Modifikation von weißem Phosphor
- Entdeckt bei NMR-Untersuchungen bei 108 K
- Bildung bei schneller Abkühlung von weißem Phosphor und anschließender langsamer Erwärmung
- Stabil bis 160 K
- Die Struktur wie bei β -Phosphor hexagonal, aber bei γ -Phosphor weniger planar



γ -Phosphor



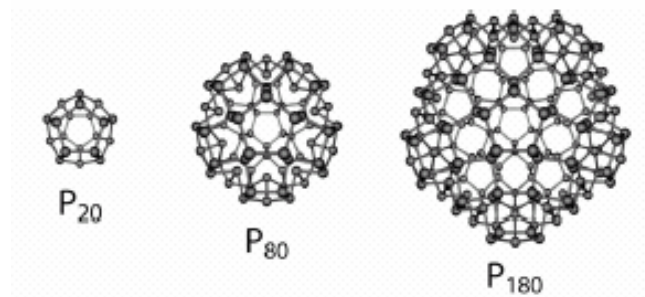
β -Phosphor



[7]

Ausblick

- Suche nach räumlichen Phosphorstrukturen ähnlich den Fullerenen



- Aufklärung der Struktur des roten Phosphors und der gezielten Synthese
- Verfahren mit festen LM auch bei anderen Elementen

Literaturverzeichnis

- [1] A. Pfitzner, *Angew. Chem.* **2005**, 118, 714-715
- [2] A. Pfitzner, *Blick in die Wissenschaft* **2006**, 18, 4-9
- [3] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7788-7792
- [4] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 116, 4324-4327
- [5] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Section B*, **1969**, 25, 125
- [6] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 258-286
- [7] H. Okudera, R. E. Dinnebier, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 259-264
- [8] <http://www.uniterra.de/rutherford/ele015.htm>
- [9] <http://www.lawa.lu.ch/phosphor-word.pdf>
- [10] Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter, **1995**