

Phosphor

Vorkommen:

Häufigkeit: 1100ppm (an 11. Stelle; vgl. N: 170ppm) in Erdkruste

irdisches Vorkommen: ca. 200 Orthophosphat-Mineralien:

Apatite: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ (X = F, Cl, OH)

z.B. Fluorapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 = \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Phosphorit = amorphes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{X})$

in Eisenmeteoriten:

reduziertes Phosphidmineral Schreibersit (Fe, Ni)P

Darstellung:



Abtrennung des giftigen SiF_4 [aus $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$]

Verluste durch "Phosphoreisen" Fe_2P [aus Fe_2O_3]

Element-Modifikationen:

viele Modifikationen, Umwandlungsmöglichkeiten (Greenwood 619)

im Festkörper: 5 kristalline Modifikationen sowie amorphe und glasartige Formen: alle ergeben P_4 -Schmelze

weißer P: tetraedrische P_4 -Moleküle:

kubische α -Form \Rightarrow hexagonale β -Form ($< -77^\circ\text{C}$ stabil)

α -Form: F_p 44°C ; Dichte 1.82g/cm^3 ; unlöslich in H_2O

sehr gut lösl. in CS_2 (880/100g), PCl_3 , POCl_3 , SO_2 , NH_3 , C_6H_6

hochgiftig (50mg letal):

Inhalieren der Dämpfe, Hautkontakt vermeiden

leuchtet an feuchter Luft im Dunkeln (Name): Chemolumineszenz

roter P: amorph, höhere Dichte (2.16g/cm^3), F_p 600°C

Darstellung: aus α -Form durch mehrtägiges Erhitzen auf 300°C

wesentlich reaktionsträger, praktisch ungiftig: sichere Handhabung durch kontrolliertes Erhitzen in verschiedene kristalline rote

Modifikationen überführbar: P-Atome dreidimensional vernetzt

Hittorfscher (violetter) P:

höhere Dichte (2.35g/cm^3)

Darstellung: Kristallisation von P aus geschmolzenem Pb

komplizierte Struktur (Röhren mit 5-eckigem Querschnitt):

abwechselnd P_8 und P_9 - Käfige durch P_2 - Gruppen verbunden

asymmetrische Einheit besteht aus 21 P-Atomen

Schwarzer P:

3 noch dichter gepackte Hochdruckmodifikationen:

orthorhombisch: 2.69 , rhomboedrisch 3.56 , kubisch 3.88g/cm^3

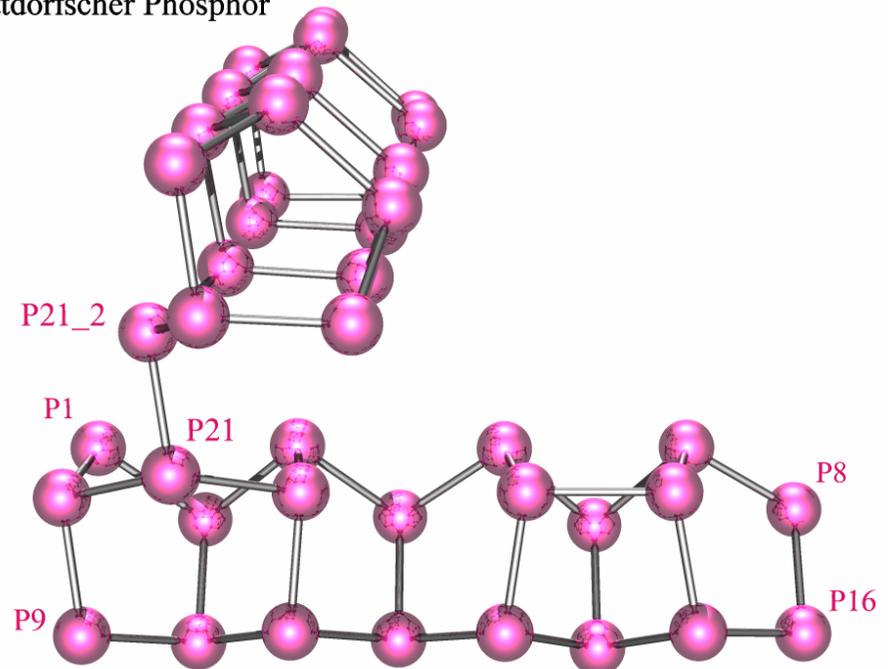
Darstellung:

P_4 {weiß, 200°C , $p=12000\text{atm}$ } \Rightarrow P_4 (schwarz)

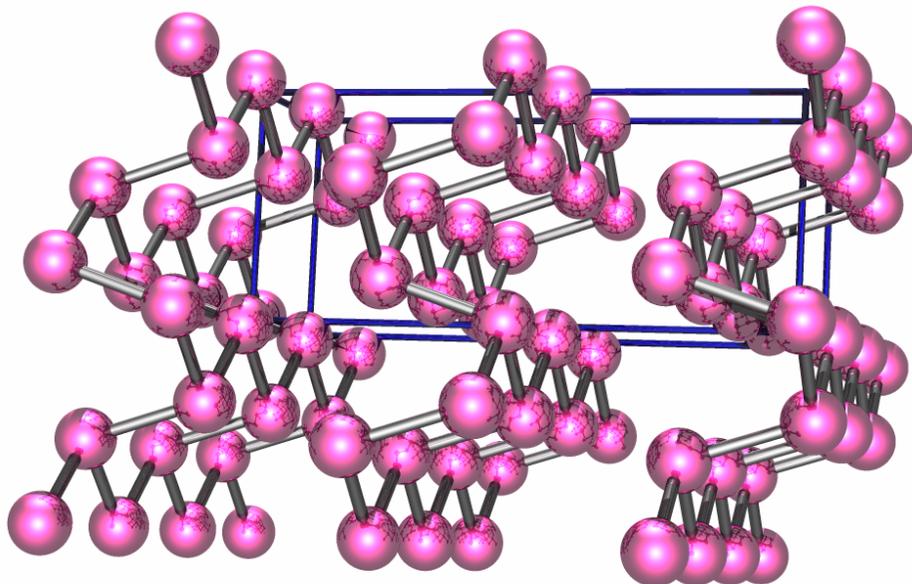
Halbleitereigenschaften stark von Verunreinigungen abhängig

stabilste Modifikation

Hittdorfscher Phosphor



Schwarzer Phosphor



© Ferdinand Belaj

Eigenschaften (Vergleich mit N):

Zwischen N und P ähnliche Beziehung wie zwischen O und S:

geringere Neigung zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$ -Bindgen:



Schalenerweiterung (Verwendung der d-Orbitale):



höhere Koordinationszahlen:



Verwendung:

90% zu P_4O_{10} verbrannt:

Weiterverarbeitung zu H_3PO_4 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Waschmittel),
Düngemittel

PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , P-organische Verbindungen, Legierungen,
Zündhölzer

© Ferdinand Belaj

6

Phosphide:

P bildet mit allen Elementen (mit Ausnahme von Sb, Bi, Edelgase)
binäre Verbindungen: enthalten P^{-3} , P_2^{-4} , P_3^{-5} ; P_7^{-3} , ... -Einheiten

Darstellung:



Metallreiche Phosphide — Monophosphide — P-reiche Phosphide

a) metallreiche Phosphide:

harte, spröde, hitzebeständige Stoffe, chemisch sehr reaktionsträge
metallischer Glanz, hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit
große Stöchiometrienzahl: z.B.: Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_{12}P_5 , Ni_5P_4

b) Monophosphide MP, kovalente Phosphide BP, B_{12}P_2 :

unterschiedliche Strukturen, die die Eigenschaften beeinflussen:

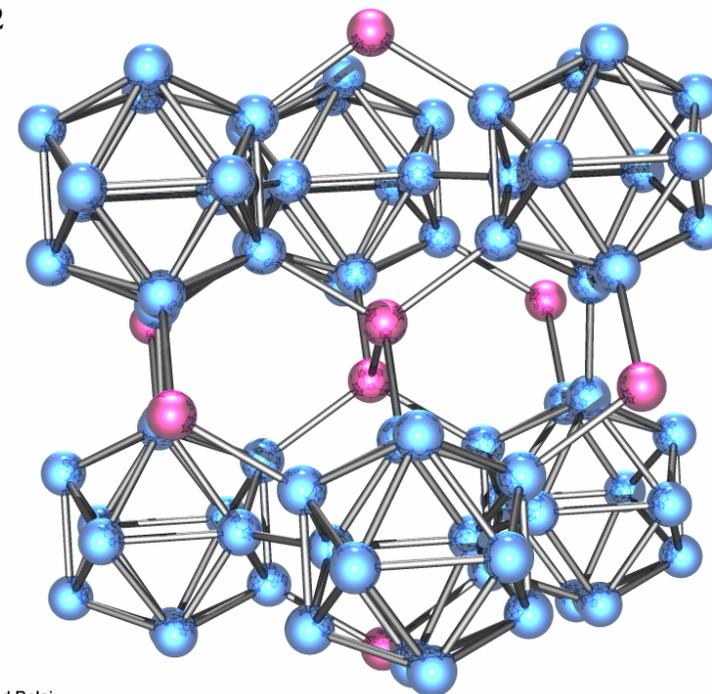
BP, AlP (Zinkblende, KZ=4), SnP (NaCl, KZ=6),

VP (NiAs, KZ=6)

© Ferdinand Belaj

7

B12P2



© Ferdinand Belaj

Phosphide:

c) Phosphorreiche Phosphide:

eher Halbleiter als metallische Leiter

zunehmende Vernetzung der P-Atome:

MP_2 (M=Fe, Ni): P_2 -Einheiten

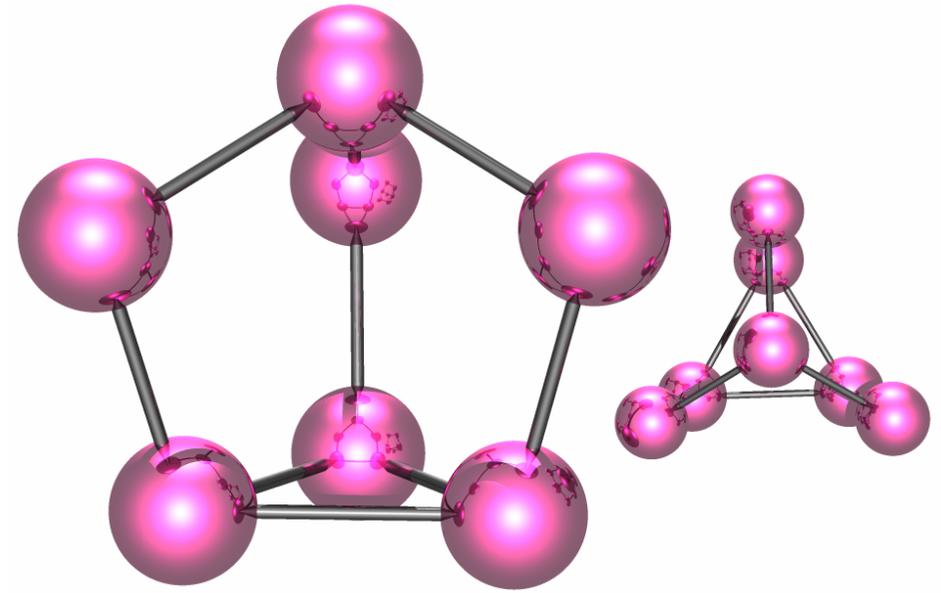
MP_3 (M=Co, Ni, Pd, Ir): P_4 -Ringe

gelbes Cs_3P_7 : Käfig wie P_4S_3 : $3P_5$ -Ringe, $1P_3$ -Ring
Valenztautomerie in P_7^{-3}

oranges K_3P_{11} : $6P_5$ -Ringe

BaP_{10} : 5-eckige Röhren: Ähnlichkeiten zu violetterm
(=Hittorf'schem) P

[P7]-3 in $Cs_3[P7]$

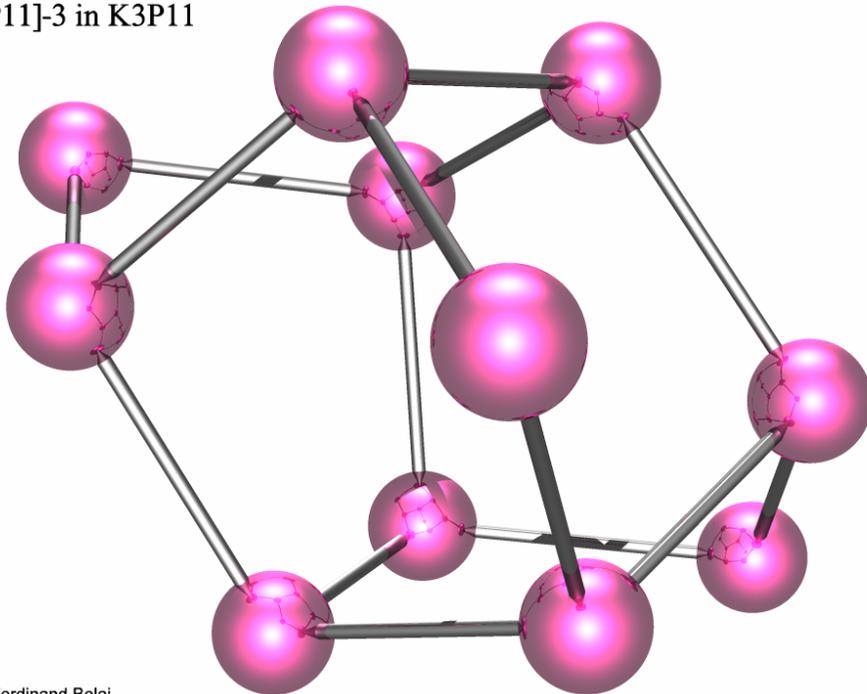


© Ferdinand Belaj

© Ferdinand Belaj

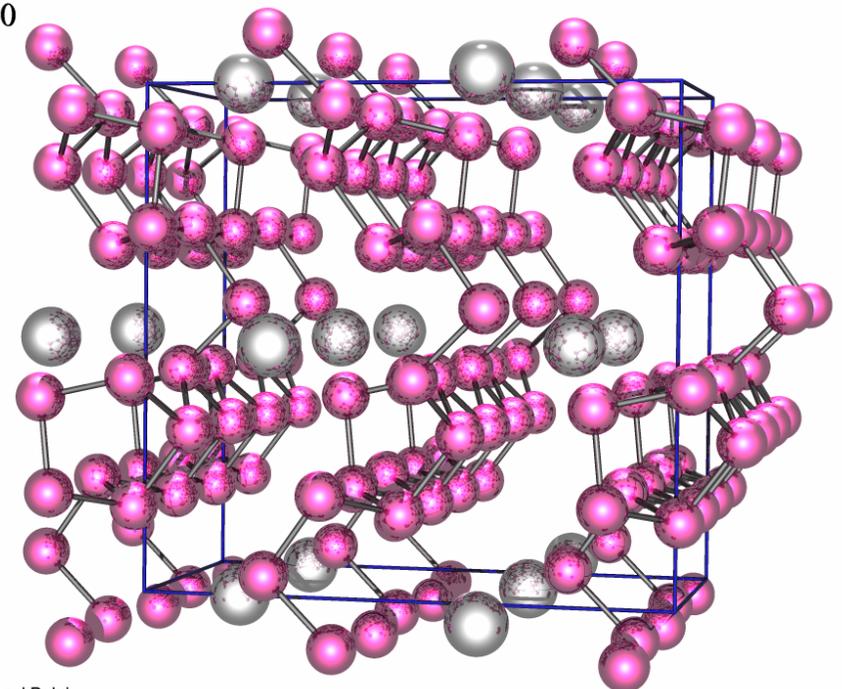
9

[P11]-3 in K_3P_{11}



© Ferdinand Belaj

BaP_{10}



© Ferdinand Belaj