

Elementmodifikationen des Phosphors und Trends in der Hauptgruppe

Das Element Phosphor zeigt ausgeprägte *Allotropie*, d.h. es kommt in mehreren Bauvarianten (Elementmodifikationen) vor. Die bekannteste Elementmodifikation ist der weiße Phosphor (P_4).

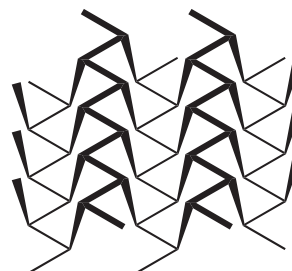
Strukturformel und Doppelbindungsregel:

Die Bekanntheit von P_4 resultiert daraus, dass bei den chemischen Reaktionen, bei denen elementarer Phosphor entsteht, stets diese Modifikation anfällt. Es ist aber nicht die thermodynamisch stabile Modifikation. Die Umwandlung in das thermodynamisch stabile schwarze Phosphor ist jedoch aufgrund der hohen Aktivierungsenergie bei Standardbedingungen nicht möglich. Es handelt sich also um einen Stoff.

P_4 (weißer Phosphor) ist wegen des geringen Bindungswinkels (60° : Ringspannung!) sehr reaktiv. Weiterhin ist es giftig und brandgefährlich: Er muss unter Wasser gelagert werden. Verdunstet das Wasser, so kommt es zur spontanen Selbstentzündung, insbesondere dann, wenn der Stoff fein verteilt vorliegt. Lösversuche scheinen zuerst erfolgreich, allerdings nur bis das Löschwasser verdunstet oder abgeflossen ist. Das nun bis in kleinste Rillen verteilte, trockene Pulver entzündet sich auch Stunden später von selbst erneut. Phosphorbrand-

bomben waren unter der Zivilbevölkerung im Krieg besonders gefürchtet.

Die thermodynamisch stabile Modifikation bei Raumtemperatur ist der schwarze Phosphor. Sie ist ähnlich gebaut, wie die stabilsten Elementmodifikationen von Arsen, Antimon und Bismut. In all diesen Fällen liegen gewellte Sechsering-Strukturen vor.



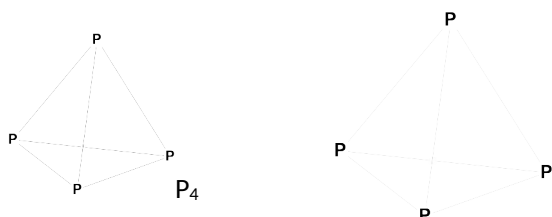
In der Hauptgruppe gleichen sich von oben nach unten die Abstände an!

Abstände in der stabilsten Elementmodifikation				
	schwarzer P	graues As	graues Sb	Bi
kürzester Abstand zwischen Atomen von zwei Doppelschichten	360 pm	312 pm	336 pm	353 pm
kürzester Abstand zwischen Atomen derselben Doppelschicht	225 pm	252 pm	291 pm	307 pm
van-der-Waals-Abstand (doppelter v.d.W.-Radius)	358 pm	370 pm	412 pm	414 pm

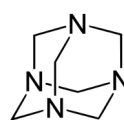
Oktetaufweitung: Als Element der dritten Periode besitzt Phosphor in seiner Außenschale leere 3d-Atomorbitale. Sie können ebenfalls bei der Ausbildung von Atombindungen genutzt werden. Hybridisierungen unter d-Orbitalbeteiligungen sind die Regel. Insgesamt sind so mehr als vier Atombindungen zu Bindungspartnern möglich.

Phosphoroxide

Phosphor(III)-oxid, P_4O_6 : Die Struktur leitet sich ausgehend von P_4 ab, indem sich zwischen die P-P-Bindungen noch jeweils ein O-Atom schiebt, so dass P-O-P-Bindungen vorliegen:

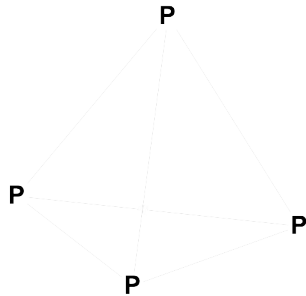
Adamantan, $C_{10}H_{16}$

Diese Struktur gleicht der von Adamantan und wird deshalb auch **Adamantan-Struktur** genannt. Ein weiteres Molekül mit Adamantan-Struktur ist das Urotropin:

Urotropin (Hexamethylentetramin), $C_6H_{12}N_4$

Phosphor(III)-oxid ist das Anhydrid der Entsprechend hydrolysiert es in kaltem Wasser nach folgender Reaktionsgleichung:

Phosphor(V)-oxid, P_4O_{10} : Diese Verbindung wird traditionell auch **Phosphorpentoxid** genannt und ist das Verbrennungsprodukt von Phosphor, wenn ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht. Aufbauend auf der Adamantan-Struktur vom P_4O_6 leitet sich die Struktur von P_4O_{10} ab, in dem jedes Phosphoratom noch mit einem weiteren O-Atom verbunden ist. Mit der Überschreitung der Oktettregel resultiert also die Struktur:



P_4O_{10} besitzt auch ein Adamantan-Grundgerüst!

P_4O_{10} ist extrem wasserziehend und dient als Trockenmittel und zur Darstellung von Säureanhydriden. **Es selbst hydrolysiert dabei über Zwischenstufen letzten Endes zu ortho-Phosphorsäure:** Diese Zwischenstufen kann man bei vorsichtiger Zugabe auch erhalten. Man kann den P_4O_{10} -Käfig zum Ring aufschneiden, indem man zwischen 2 P-Atomen die Verbrückung hydrolysiert. Zwischen den anderen beiden P-Atomen verfährt man ebenso. Dadurch kommt man zur **Tetrameta-phosphorsäure (Rkt.gl. 1)**. Schneidet man den Ring an zwei Stellen auf, so resultiert die **Diphosphorsäure (Rkt.gl. 2)**. Eine weitere Hydrolyse liefert die **ortho-Phosphorsäure (Rkt.gl. 3)**. Insgesamt ergibt sich also:

Rkt.gl. 1

Rkt.gl. 2

Rkt.gl. 3

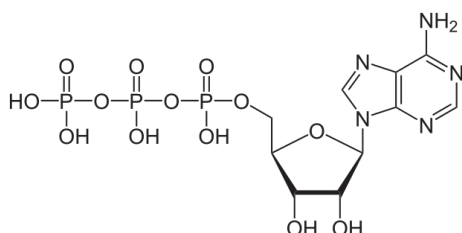
Brutto:

Beispiel: Rktgl. zur Herstellung von
Essigsäureanhydrid aus Essigsäure:

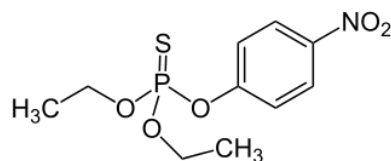
Phosphorsäureester und ihre Derivate

Phosphorsäureester (auch **Alkylphosphate**) sind Ester der Orthophosphorsäure. Sie können als *organische Phosphate/Organophosphate* bezeichnet werden, gehören aber nicht zur Gruppe der *Organophosphorverbindungen*, da keine Kohlenstoff-Phosphorbindung vorliegt. Bei den Estern der Orthophosphorsäure unterscheidet man Monoester, Diester und Triester. *Allgemeine Strukturformeln:*

Auch von *meta*- und *poly*-Phosphorsäuren gibt es entsprechende Ester, z.B. das physiologisch besonders wichtige **Adenosintriphosphat (ATP)**, die „Energiewährung“ der Zellen. Von größerer Bedeutung sind auch die von der **Thiophosphorsäure** ($\text{S}=\text{P}(\text{OH})_3$) abgeleiteten **Thiophosphorsäureester**, die häufig biozide und neurotoxische Eigenschaften zeigen.



Bsp.: Adenosintriphosphat (ATP) – die Energiewährung des Körpers

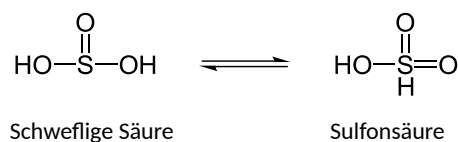


Bsp.: Parathion, ein wichtiges Insektizid

Phosphonsäure (H_3PO_3) und ihre Ester

Von der Phosphonsäure gibt es zwei Tautomere, wobei das Gleichgewicht auf Seite der Phosphonsäure (enthält P-H-Bindung) liegt. **Merke:** Völlig analoge Verhältnisse liegen auch bei der Schwefligensäure/Sulfonsäure vor.

zum Vergleich:

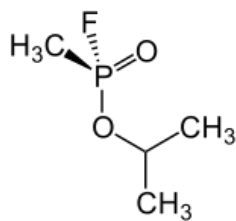


„Phosphonsäure“ $\rightleftharpoons$ „Phosphorige Säure“

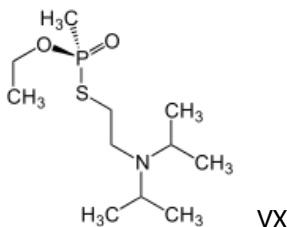
Kennzeichen von Tautomerie(allgemein):

Von beiden Tautomeren gibt es Ester mit 1-3 org. Resten. Allgemein werden alle diese Vertreter und dem Begriff **Phosphonsäureester** zusammengefasst.

- allgemeine Formel von Phosphorigsäureestern: $\text{P}(\text{OR})_3$. Auch hier liegen keine P-C-Bindungen vor.
- allgemeine Formeln von **Phosphonsäureestern** (im engeren Sinn): **$\text{R-P}(\text{O})-(\text{OR})_2$** . **Im Gegensatz zu den anderen Verbindungen liegen hier also P-C-Bindungen vor.** Damit sind Phosphonsäure-Ester *Organophosphorverbindungen*. Wie auch bei den Thiophosphorsäureestern gehören zu den Phosphonsäureestern zahlreiche Insektizide, Akarizide (Zecken- und Milbenbekämpfungsmittel) aber auch Nervenkampfstoffe wie Sarin und VX.



Sarin



VX

Bonus: Verbindungshalbleiter der 5. Hauptgruppe

- Anwendungsbeispiel: III-V-Verbindungshalbleiter.**

Sehr bekannt sind **Elementhalbleiter** wie Germanium und Silicium.. Sie besitzen in der Regel 4 Außenelektronen. Die Außenelektronen sind im Grundzustand vollständig in kovalenten Bindungen *lokalisiert*. Durch Erwärmen können diese Bindungen aufgebrochen werden. Es entstehen dadurch delokalisierte Elektronen. Wie bei Halbleitern allgemein üblich, nimmt mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit zu. Es gibt allerdings auch **Verbindungshalbleiter**. Sie besitzen auch im Mittel 4 Außenelektronen. Dazu gehören die **III-V-Halbleiter** und die **II-VI-Halbleiter**.

-

Elementhalbleiter	Verbindungshalbleiter	Organische Halbleiter
Si, Ge, Se, α -Sn, B, ...	III-V: GaP, GaAs, InP, InAs, GaSb, GaN, AlN, InN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ II-VI: ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, $\text{Hg}(1-x)\text{Cd}(x)\text{Te}$, BeSe, BeTe, HgS	Tetracen, Pentacen, Phthalocyanine, ...

Galliumarsenid (GaAs) ist ein bedeutender Halbleiterwerkstoff. Die Herstellung von **Einkristallen** erfolgt aus einer Schmelze der beiden Elemente Gallium und Arsen durch *Tiegelziehen*. Es werden *Wafer* mit einem Durchmesser von 150 mm hergestellt. Die genauen Leitereigenschaften lassen sich durch das gezielte *Dotieren* mit Fremdatomen festlegen. GaAs kristallisiert in **Zinkblendenstruktur**. Diese ist identisch mit der Diamantstruktur, nur dass hier die Atome der Elementarzelle aus unterschiedlichen Atomarten bestehen.

Zinkblendenstruktur (ZnS-Struktur):

Diamant-Struktur