

*Phosphor,
Arsen, Antimon, Bismut*

Phosphorus mirabilis

Entdeckt **1669** (vor 354 Jahren) durch
Henning Brandt.

⇒ **Hamburger Apotheker** und **Alchimist**;
war auf der **Suche** nach dem **Stein des Weisen**;
sollte Silber in Gold umwandeln können.

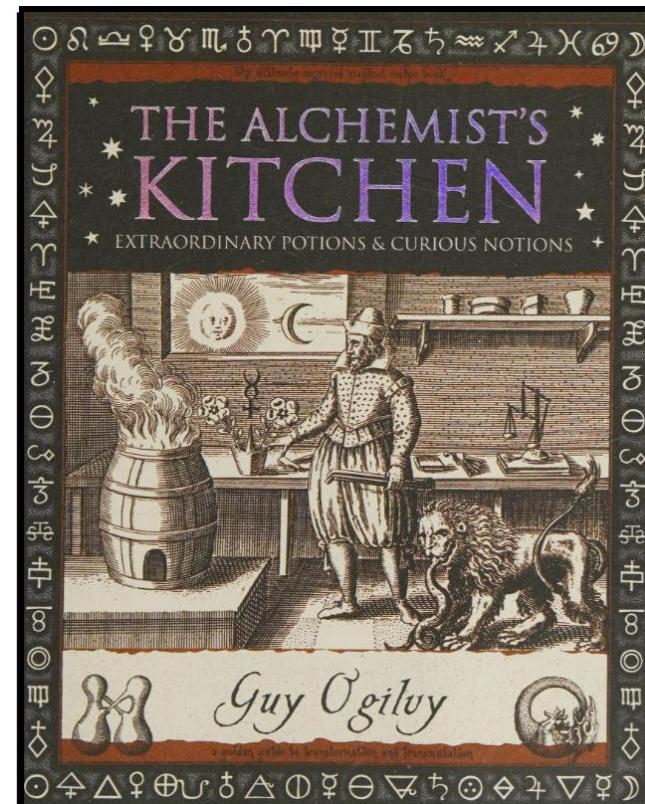
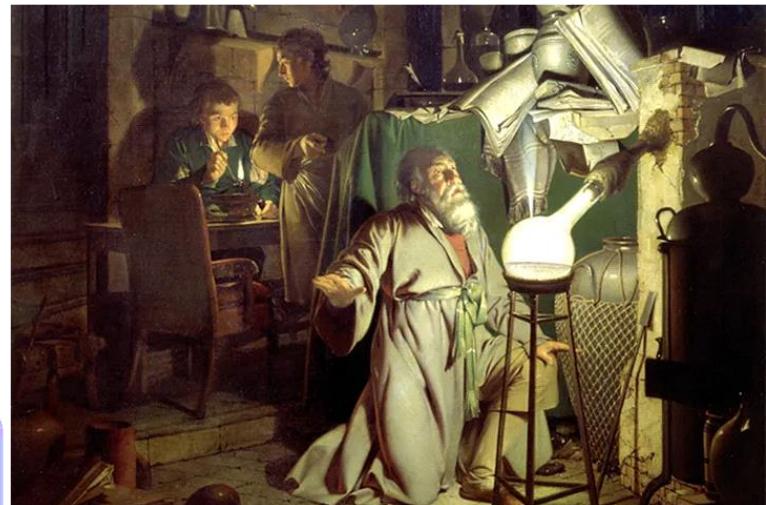
⇒ Aus **5000** Liter Urin.

- Step 1: Boil urine to reduce it to a thick syrup.
- Step 2: Heat until a red oil distills up from it and draw that off.
- Step 3: Allow the remainder to cool, where it consists of a black spongy upper part and a salty lower part.
- Step 4: Discard the salt and mix the red oil back into the black material.
- Step 5: Heat that mixture strongly for 16 h.
- Step 6: First white fumes come off, then an oil, then phosphorus.
- Step 7: The phosphorus may be passed into cold water to solidify.

⇒ Urin enthält $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ ⇒ beim **Glühen** mit
Kohlenstoff (durch **Verkohlung** organischer Substanzen)
Phosphatanion reduziert zu weissem Phosphor **P₄**.

⇒ Name **phosphorus** (griech.) **lichttragend**.

⇒ **Das 13. Element ...**



Phosphor Mineralien

Vorkommen von Phosphor: gebunden als **Metallphosphate**

- ⇒ Calciumphosphat **Apatit** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$
- ⇒ **Phosphorit** $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- ⇒ Eisenphosphat **Vivianit** (Blaueisenerz) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$
- ⇒ Aluminiumphosphat **Wavellit** $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$



Fluorapatit, Morocco



Blauer Apatit, Brasilien

Phosphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Frankreich)



Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Ukraine)



Wavellit $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (Frankreich)



Arsen, Antimon, Bismut

Vorkommen:

Arsen: kommt nur **selten gediegen** vor; meistens in Form von **Metallarseniden**

- ⇒ Arsenopyrit **Fe[AsS]**
- ⇒ Rotnickelkies (Nickelin) **NiAs**

Antimon: **selten gediegen**, meistens als **Antimonsulfide** oder **Metallantimonide**

- ⇒ Grauspiessglanz **Sb₂S₃**
- ⇒ Antimonsilberblende (Pyrostilpnit) **Ag₃SbS₃**
- ⇒ Kupferantimonglanz (Chalkostibit) **CuSbS₂**

Bismut: **selten gediegen**; kommt **nicht in anionischer Form** vor, sondern als **Bi³⁺**

- ⇒ Bismutglanz (Bismutinit) **Bi₂S₃**
- ⇒ Kupferbismutglanz (Emplektit) **CuBiS₂**
- ⇒ Bismutit **(BiO)₂CO₃**

Elementares Arsen (Tschechische Republik)



Arsenopyrit Fe[AsS] mit Fluorapatit (Portugal)



Rotnickelkies (Nickelin) NiAs (Deutschland)



Elementares Antimon (Malaysia)

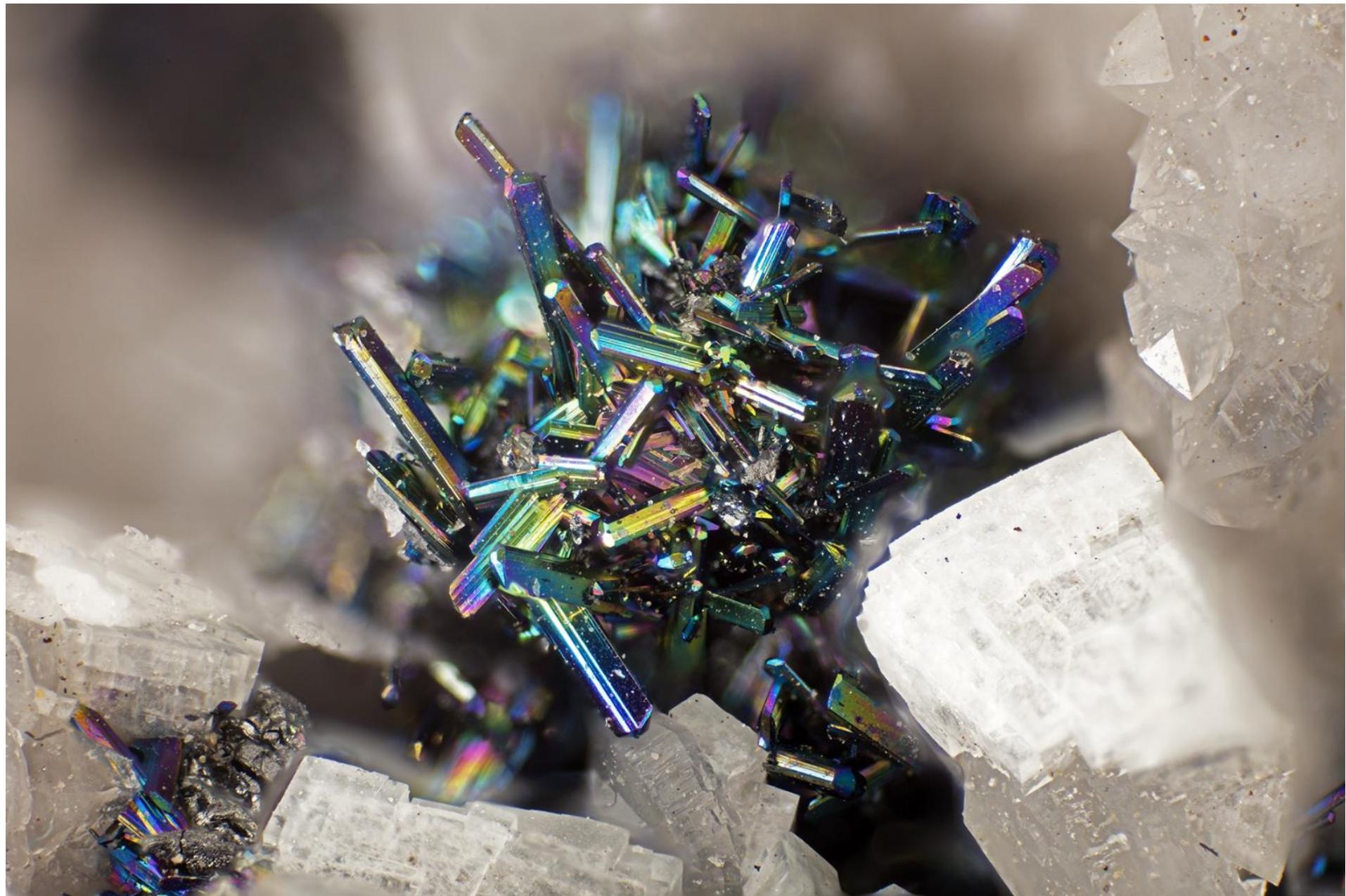


R050654

Antimonsilberblende Ag_3SbS_3 (Deutschland)



Kupferantimonglanz CuSbS₂, Dolomit CaMg(CO₃)₂, Quarz SiO₂



Elementares Bismut (Deutschland)



Bismutglanz Bi_2S_3 (Tschechische Republik)

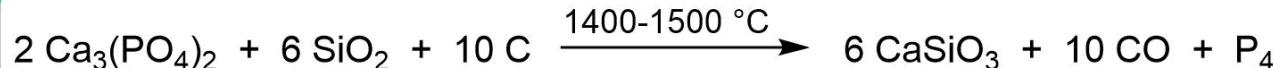


Kupferbismutglanz CuBiS₂ mit Bismutit (BiO)₂CO₃ (Deutschland)

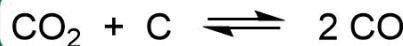


Technische Gewinnung von Phosphor

Weisser Phosphor: durch elektrothermische Reduktion von Apatit mit Kohle in Gegenwart von Kies (SiO_2) bei 1400-1500 °C.



Als Oxidationsprodukt bildet sich CO (nicht CO_2 !) aufgrund des Boudouard-Gleichgewichtes:



Das Boudouard-Gleichgewicht liegt bei hohen Temperaturen auf die Seite von CO \Rightarrow Bildung von CO ist endotherm (172.5 kJ/Mol).

Die Schlacke (CaSiO_3) bindet auch die meisten durch das Erz eingeschleppten Komponenten und einen Teil des Fluorids (vom Fluorapatit).

Das Eisen (mit dem Apatit eingeschleppt) wird in Ferrophosphor (annähernd Fe_2P) umgewandelt.

Pro Tonne hergestelltem Phosphor werden eingesetzt:

- 8.0 Tonnen Phosphaterz, z. B. Fluorapatit
- 2.8 Tonnen Kies (SiO_2)
- 1.25 Tonnen Koks (Kohlenstoff)

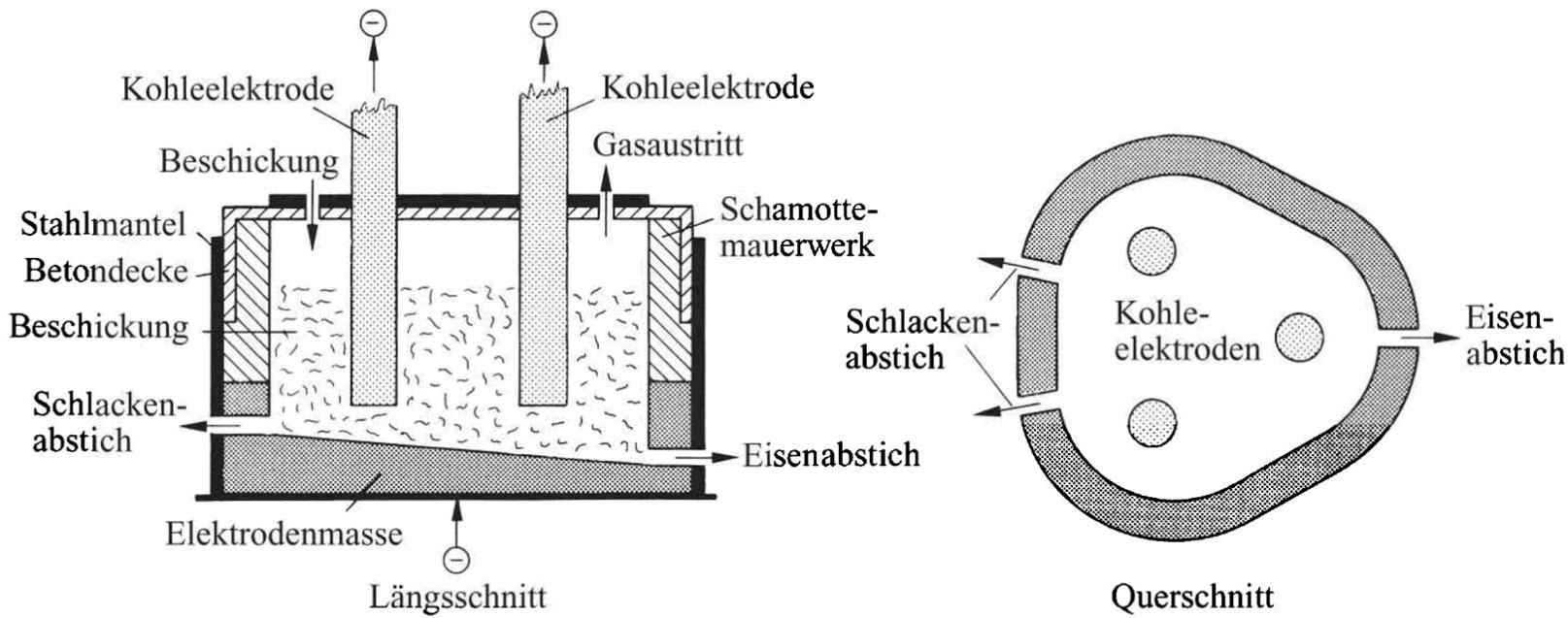
Als Nebenprodukte werden erhalten:

- 7.7 Tonnen Silikatschlacke (CaSiO_3)
- 0.15 Tonnen Ferrophosphor (Fe_2P)
- 2500 m³ Abgas (zu 85 % CO)

Stromverbrauch: 13 kWh pro kg Phosphor; ein Ofen mit einer Leistung von $70 \cdot 10^3 \text{ kW}$ kann 5.4 Tonnen Phosphor in der Stunde liefern.

!!! Die Gewinnung von weissem Phosphor ist sehr Energie-intensiv !!!

Technische Gewinnung von Phosphor



⇒ **Kohleelektroden:** Durchmesser **1.3 - 1.5 m**, flüssiger **Ferrophosphor** wird am tiefsten Punkt abgelassen; etwas höher die **spezifisch leichte Ca-Silikatschlacke**; **CO** und **Phosphordampf** verlassen den Ofen.

⇒ **Kondensation des Phosphors** in zwei Stufen: im ersten Turm mit Wasser bei **50 - 60 °C**; Phosphor fällt **flüssig** an; im zweiten Turm mit Wasser bei **10 - 25 °C**; fester Phosphor; wird **unter Wasser aufbewahrt**.

⇒ **CO** wird als **Energieträger** weiterverwertet. **Ca-Silikatschlacke** findet Verwendung im **Straßenbau**.

⇒ In USA: **Ferrophosphor** enthält **7 - 14 % Vanadium**; wird zu **Vanadiumchlorid** verarbeitet; stellt die **zweitwichtigste Vanadiumquelle der USA** dar.

Technische Gewinnung von Phosphor



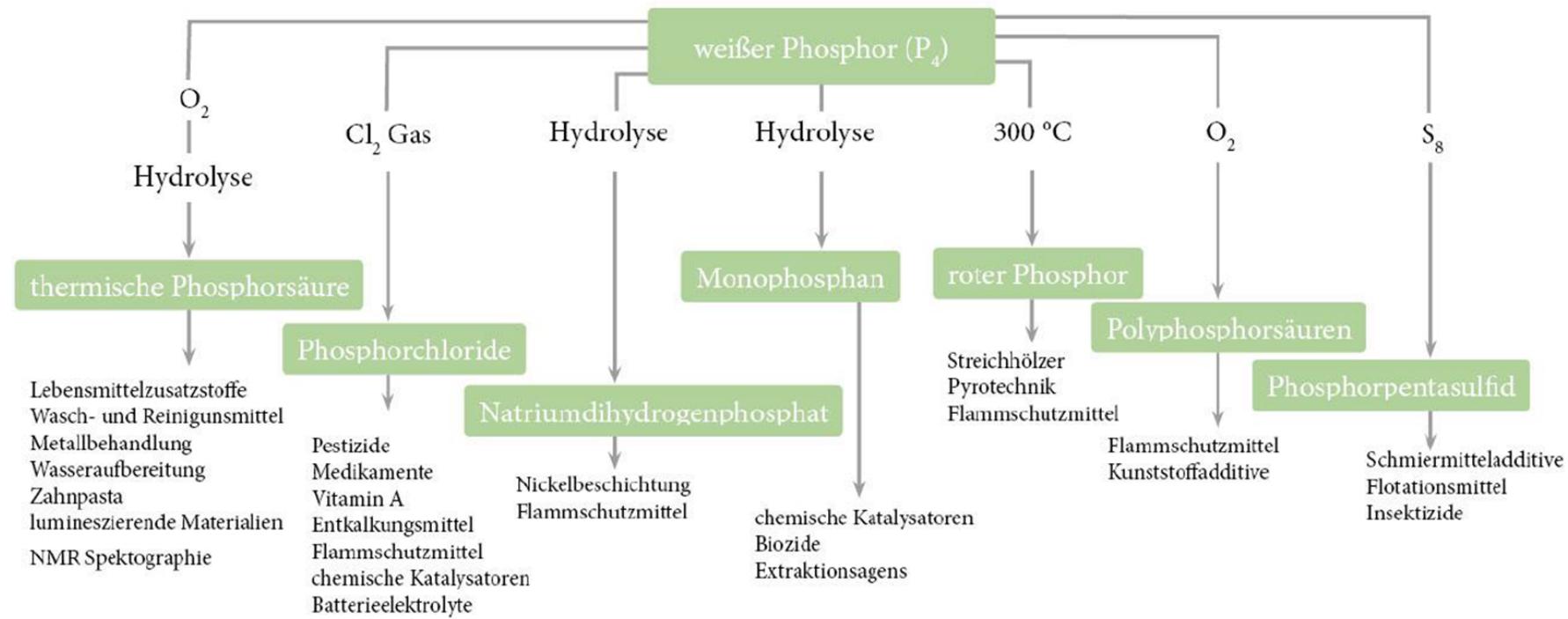
Kleiner elektrischer Ofen mit drei Elektroden (zwei sichtbar).

Technische Verwendung von weissem Phosphor

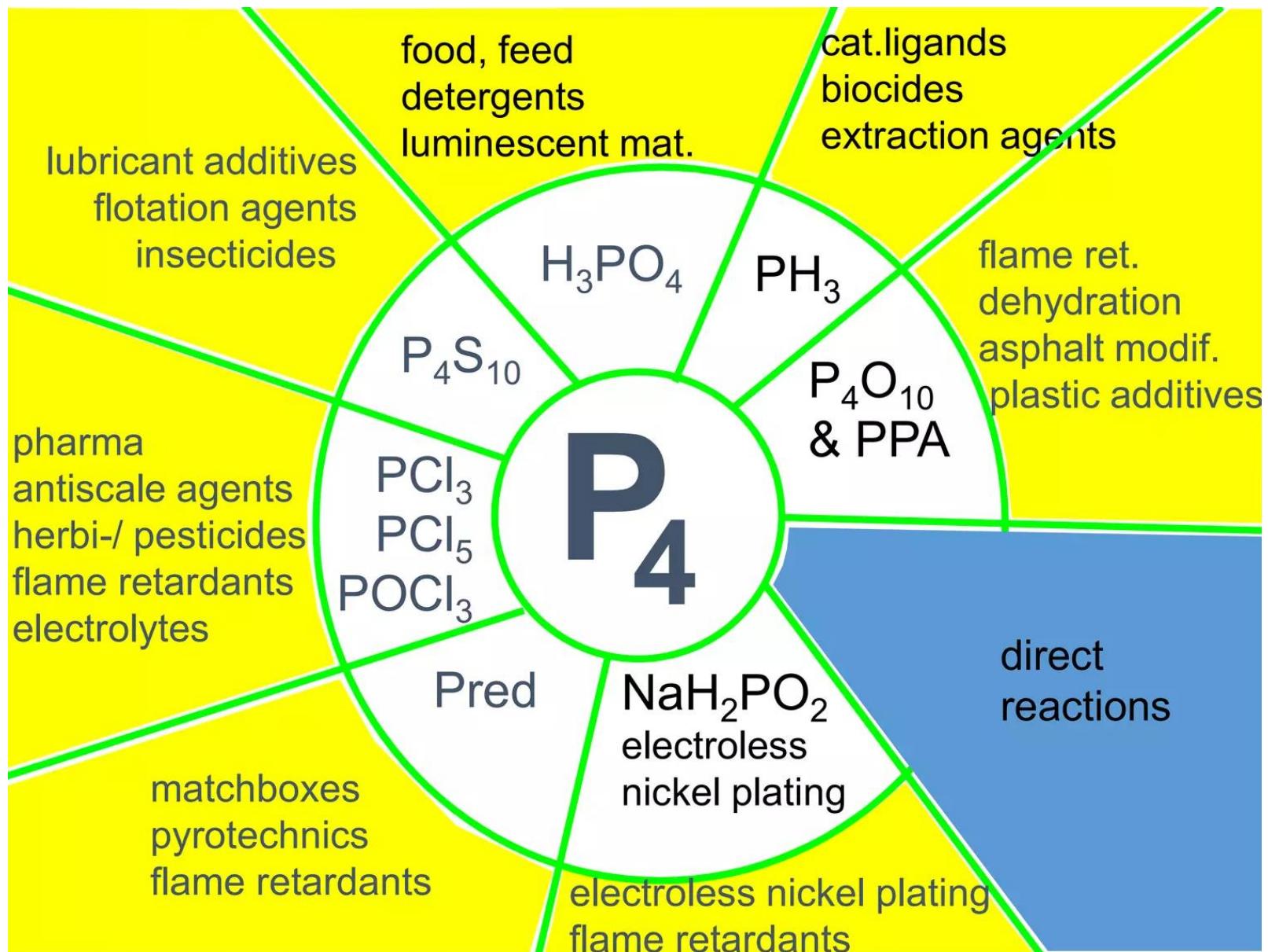
Vergleich der **P₄-Produktion** in einigen Ländern (2014 - 2016):

	USA	China	Kasachstan	Vietnam
Kapazität in kt P ₄	80	1.900*	120**	45
Produktion in kt P ₄	80	750*-900**	80***-120	38

Verwendung von P₄:



Technische Verwendung von weissem Phosphor



Technische Gewinnung von P_{rot}, As, Sb, Bi

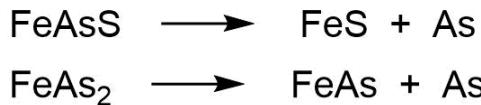
Roter Phosphor: aus weissem Phosphor in einer exothermen Reaktion:



In Kugelmühlen bei 350 °C; nach **Tempern** und **Abkühlen** wird der rote Phosphor **in Wasser** zu einer **Suspension** vermahlen, **abfiltriert** und **getrocknet**.

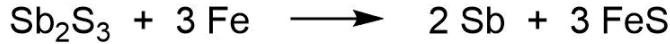
Weltproduktion etwa **6000 Tonnen**; etwa doppelt so teuer wie weisser Phosphor.

Arsen: durch **Erhitzen** von Arsenkies **FeAsS** oder **FeAs₂** unter **Luftausschluss** auf **650 - 700 °C**, wobei Arsen **absublimiert** und in kalten Vorlagen aufgefangen wird.



Reinigung erfolgt durch **Sublimation**.

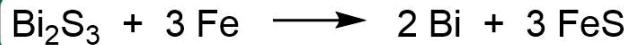
Metallisches Antimon: aus **Sb₂S₃**; wird mit **Eisen** verschmolzen, wobei neben Antimon FeS gebildet wird:



Bismuth: aus **oxidischen** Erzen durch **Reduktion mit Kohle**:



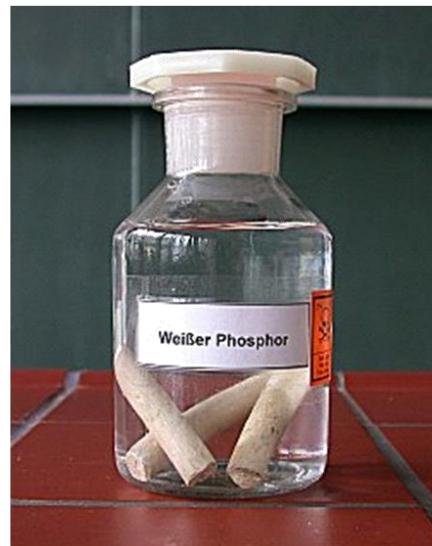
⇒ Aus **sulfidischen** Erzen durch Entschwefelung mit **Eisen**:



Allotrope Formen des Phosphors



Weisser Phosphor



Roter Phosphor



Schwarzer Phosphor

Allotrope Formen des Phosphors

Phosphor kommt in verschiedenen **Modifikationen** vor:



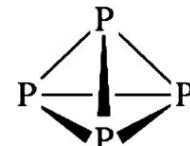
Thermodynamische Stabilität bei Raumtemperatur nimmt zu

Weisser Phosphor: P_4 -Moleküle; bei RT **weiche farblose Masse**; Schmp.: 44.25 °C, Sdp.: 280.5 °C.

⇒ Nur **spurenweise in Wasser löslich**; wird unter Wasser aufbewahrt.

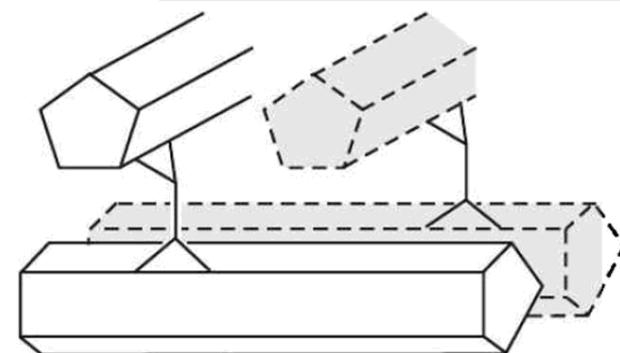
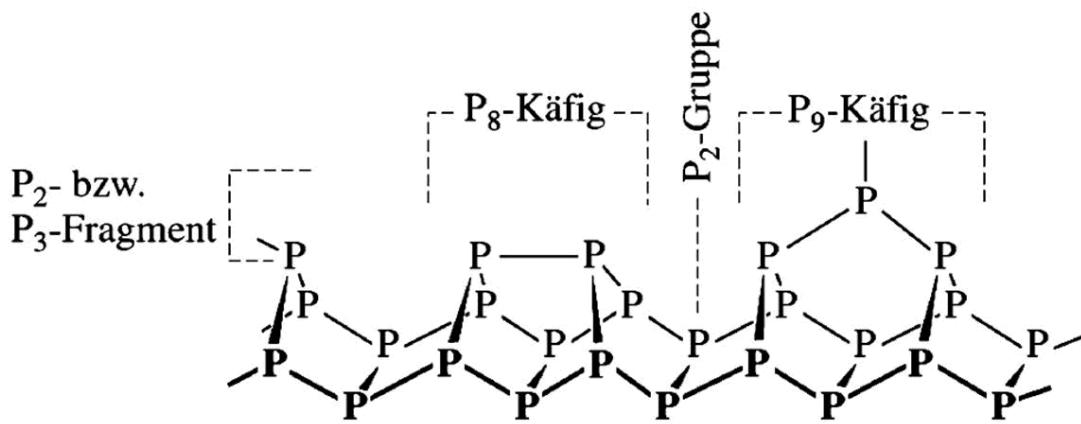
⇒ **Gut löslich in CS_2 , Benzol oder Tetrahydrofuran.**

⇒ **P_4 -Tetraeder.**



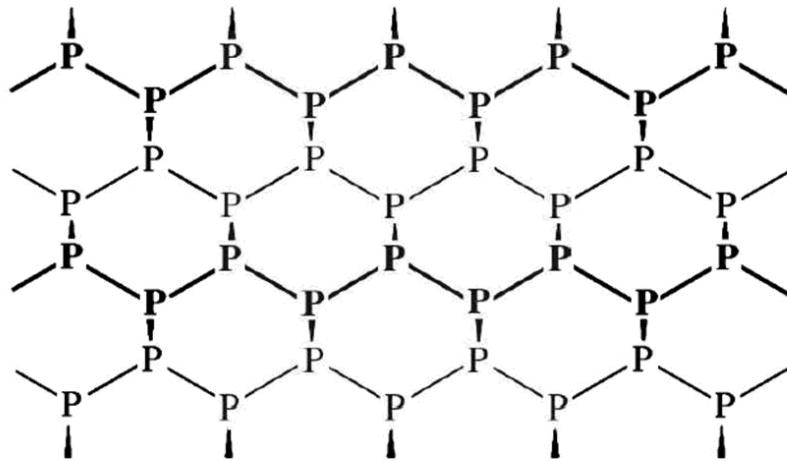
Violetter Phosphor: Hittorf'scher Phosphor

⇒ aus P_4 bei 550 °C (zwei Wochen); bildet **violette tafelförmige** Kristalle; **unlöslich** in CS_2 .

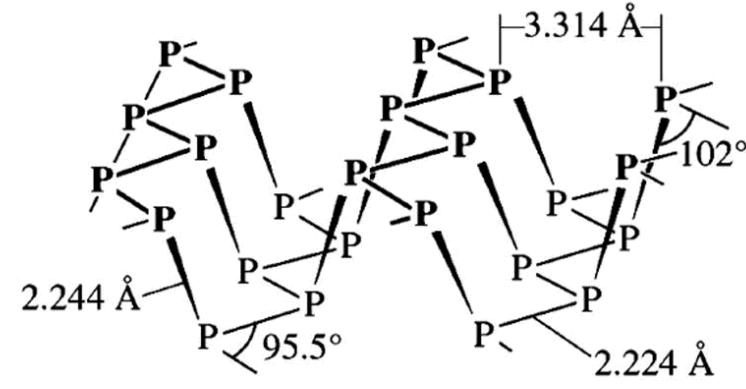


Allotrope Formen des Phosphors

Schwarzer Phosphor: durch Erhitzen von P_4 mit **Katalysator** auf **380 °C**.
⇒ **Metallische** Modifikation des Phosphors ⇒ leitet den elektrischen Strom.



Sicht von oben

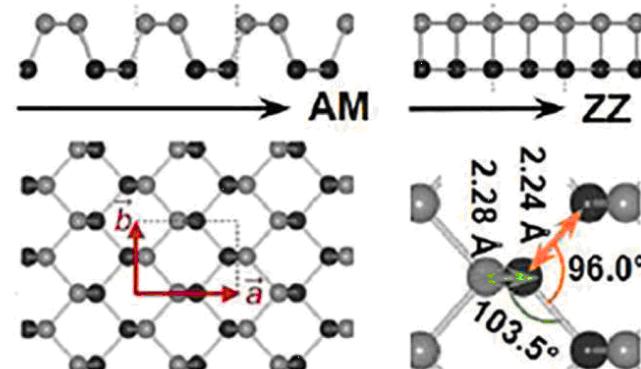


Sicht von der Seite

⇒ **Parallel übereinander liegende gewellte Schichten; spaltbar** parallel zu den Schichten wie Graphit.

⇒ **Phosphoren:** Material bestehend aus **einer einzigen Schicht** vom schwarzen Phosphor; durch **Exfolierung** von schwarzem Phosphor.

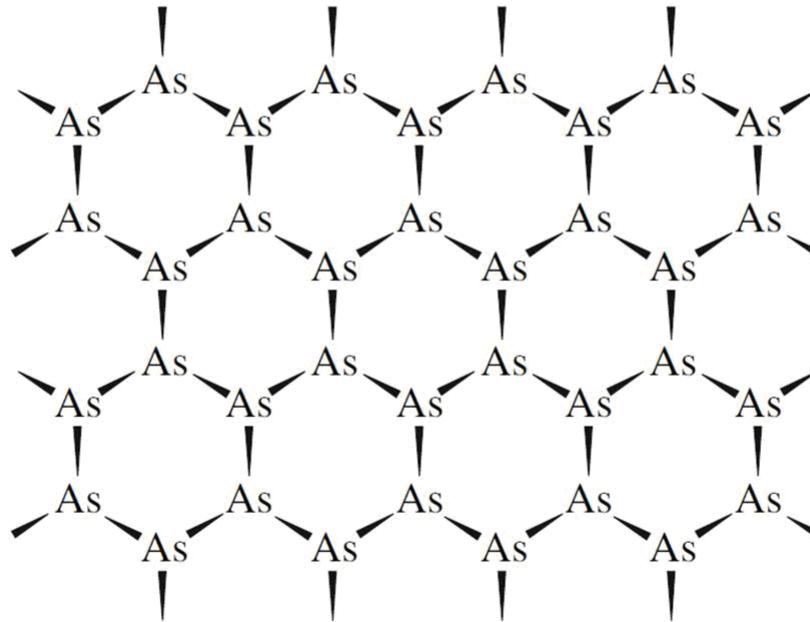
⇒ **Zweidimensionaler Supraleiter.**



Strukturen von Arsen, Antimon und Bismut

Arsen: gelbes Arsen; durch Abschrecken von Arsendampf mit flüssiger Luft; besteht aus tetraedrischen **As₄-Molekülen** (wie P₄); nicht metallisch, viel **instabiler** als P₄; geht bereits bei Raumtemperatur in graues Arsen über.

- ⇒ **Graues Arsen:** stabile Modifikation; dichte Packung aus **gewellten Schichten** bestehend aus miteinander **kondensierten sechsgliedrigen Ringen** in **Sesselform**.
- ⇒ **Metallische Eigenschaften** ⇒ leitet den elektrischen Strom.

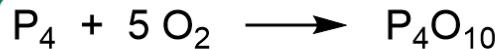


Antimon und Bismut: eine stabile feste Modifikation aus **Sb₄** oder **Bi₄**-Molekülen **existiert nicht!**
⇒ **Stabile** Modifikationen mit **Struktur analog** der vom **grauen Arsen**.

Eigenschaften von Phosphor

Weisser Phosphor (P_4):

→ Im allgemeinen **sehr reaktiv**; hohe **Affinität zu Sauerstoff**; **brennt** an Luft; dabei **schmilzt** er schnell; Gefahr durch **Siedeverzüge**:

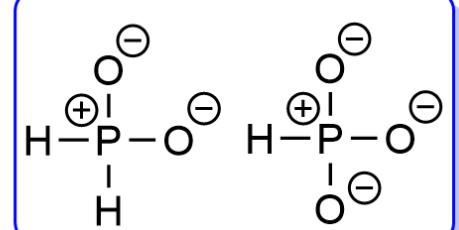
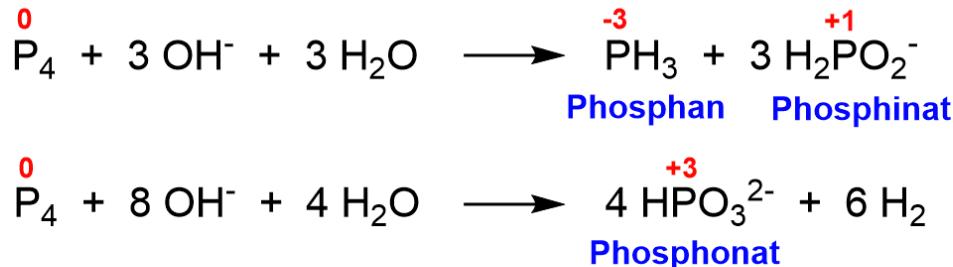


⇒ P_4O_{10} entsteht im **angeregten Zustand** ⇒ relaxiert unter **Lichtemission** ⇒ **Leuchten** des Phosphors.

⇒ P_4 brennt sogar unter Wasser! Phosphorbrand nicht mit Wasser löschen!!!

→ **P₄** ist allgemein ein **Reduktionsmittel**; bildet mit vielen Elementen **binäre Verbindungen**.

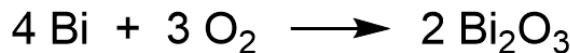
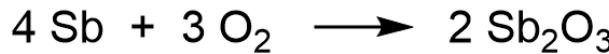
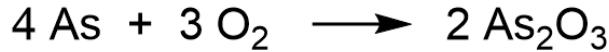
→ Im Alkalischen disproportioniert **P₄** zu **PH₃** und **Phosphinat** oder wird oxidiert zu **Phosphonat** unter Bildung von **H₂**:



Violetter Phosphor: deutlich **weniger reaktiv** als P_4 ; entzündet sich erst **oberhalb 400 °C** an Luft;

Eigenschaften und Verwendung von As, Sb, Bi

- ⇒ Arsen, Antimon und Bismut sind **an Luft** bei Raumtemperatur **stabil**.
- ⇒ Beim **Erhitzen** **verbrennen** sie unter Bildung von **Oxiden**, z.B.:



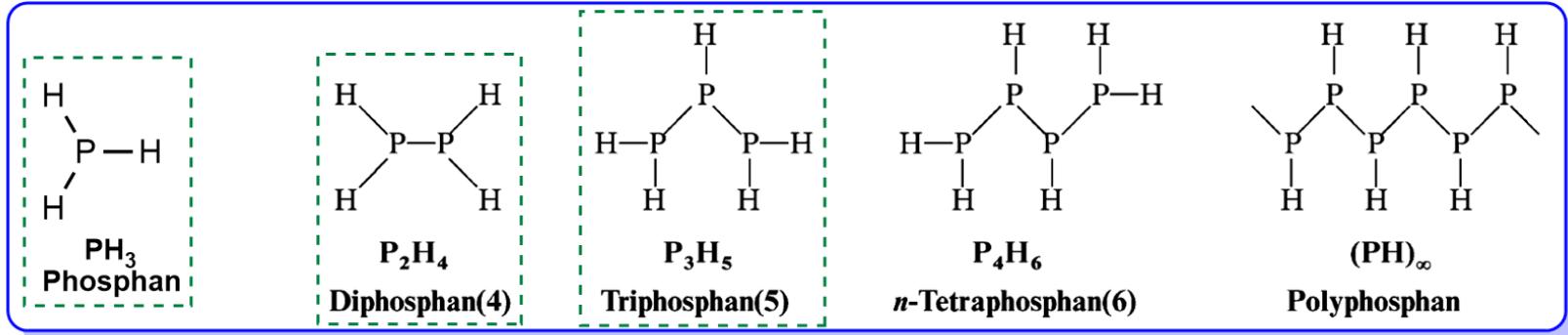
- ⇒ As, Sb und Bi bilden mit den **Halogenen**, **Chalkogenen** und weiteren Elementen **binäre Verbindungen**.

Verwendung:

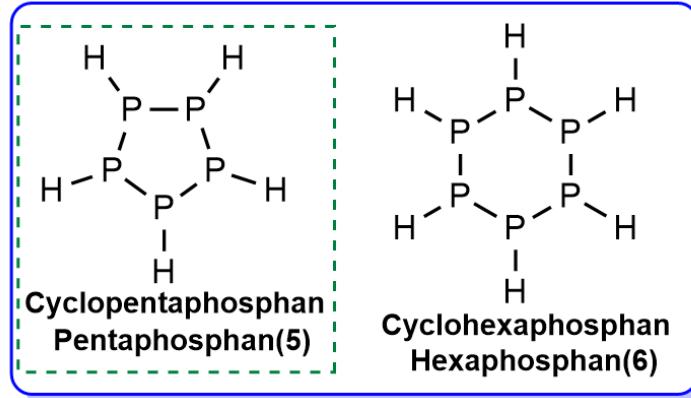
- ⇒ **Arsen**: **Legierungsbestandteil**; Herstellung der **Halbleiter** GaAs und InAs; As_2O_3 wird zur **Unkraut-** und **Schädlingsbekämpfung** sowie **Holzkonservierung** eingesetzt.
- ⇒ **Antimon**: Bestandteil von **Legierungen**, vor allem mit Blei und Zinn (zum **Härten**), zur Herstellung von **Halbleitern** (AlSb, GaSb, InSb).
- ⇒ **Bismut**: zur Herstellung **leichtschmelzender Legierungen**, Bi-Verbindungen sind Bestandteil **pharmazeutischer Präparate**, Bi dient als **Wärmeübertragungsmittel** in der Kerntechnik, als **Katalysator** in der Kunstfaserproduktion und wird im Bereich der **Photo-** und **Thermoelektrizität** verwendet.

Wasserstoffverbindungen des Phosphors

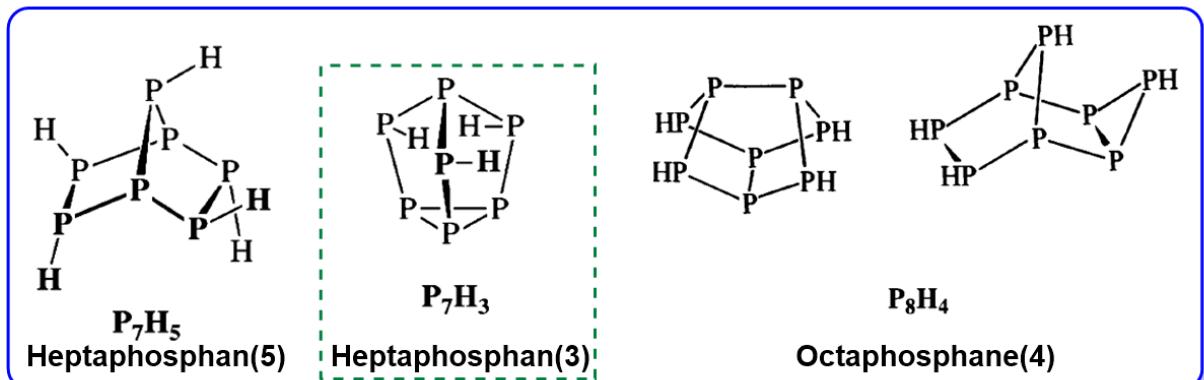
Phosphane: PH_3 und kettenförmige Polyphosphane, auch verzweigte Ketten:



Monozyklische Polyphosphane:



Polyzyklische Polyphosphane:



Wasserstoffverbindungen EH_3 , E = N, P, As, Sb, Bi

Alle Verbindungen EH_3 sind mit **Ausnahme** von NH_3 endotherme Verbindungen.

Schmp. und **Sdp.** von NH_3 deutlich **höher** als die von $\text{PH}_3 \Rightarrow$ H-Brückenbindungen.

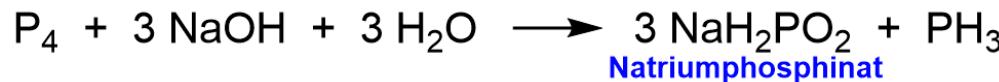
Winkel am **N (sp³-Hybrid)** deutlich **größer** als Winkel am **P, As, Sb** (p-Charakter der Bindungen).

Thermische Stabilität nimmt ab

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Name [†]	Ammonia (azane)	Phosphane (phosphine)	Arsane (arsine)	Stibane (stibine)	Bismuthane
Melting point / K	195.5	140	157	185	206
Boiling point / K	240	185.5	210.5	256	290 [‡]
$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{bp}) / \text{kJ mol}^{-1}$	23.3	14.6	16.7	21.3	–
$\Delta_fH^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–45.9	5.4	66.4	145.1	277 [‡]
Dipole moment / D	1.47	0.57	0.20	0.12	–
E–H bond distance / pm	101.2	142.0	151.1	170.4	–
$\angle\text{H}–\text{E}–\text{H} / \text{deg}$	106.7	93.3	92.1	91.6	–

Phosphan PH_3

Technische Darstellung: Disproportionierung von P_4 in NaOH bei erhöhter Temperatur:

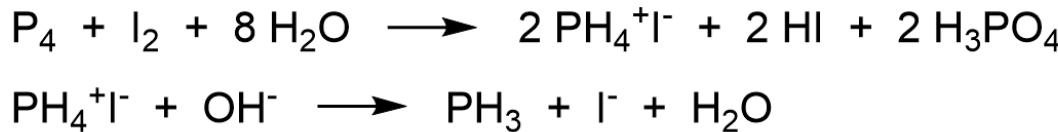


Alternativ durch **Hydrolyse** von Kalziumphosphid **Ca₃P₂** oder aus **PCl₃** und eine **Hydridquelle**:



→ Verunreinigt durch Diphosphan **P₂H₄**; Trennung durch **Destillation**.

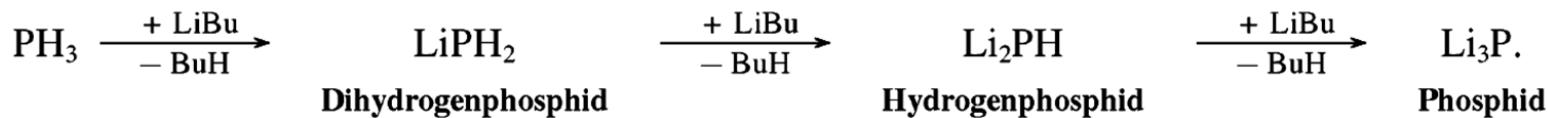
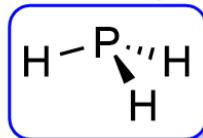
Laborsynthese von reinem PH₃:



Farbloses, giftiges, knoblauchartig riechendes Gas, Schmp.: -133.8 °C, Sdp.: -87.7 °C.

Das PH_3 -Molekül ist **pyramidal** gebaut:

PH₃ entzündet sich an Luft bei 150 °C.

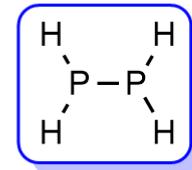


Verwendung: bei **Herstellung** von lichtemittierenden Dioden; **Dotierung** von Silizium.

P₂H₄, AsH₃, SbH₃, BiH₃

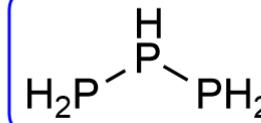
Diphosphan P₂H₄:

Analog zu Hydrazin N₂H₄; Synthese durch **Hydrolyse** von **Ca₂P₂** (enthält zu [S-S]²⁻ **isoelektronische Ionen** [P-P]⁴⁻):



Farblose Flüssigkeit; Struktur analog N₂H₄, Phosphoratome **pyramidal** umgeben, **gauche-Konformation** um die **P-P-Bindung**.

P₂H₄ ist an Luft **selbstentzündlich** (hypergol); an **Licht** sowie **oberhalb -30 °C** langsame **Disproportionierung** in PH₃ und **wasserstoffärmeren Phosphanen**, z.B.:

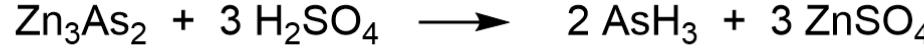


Arsan **AsH₃**, Stiban **SbH₃**, Bismutan **BiH₃**:

Aus den Trichloriden **ECl₃** (E = As, Sb, Bi) und einer **Hydridquelle**:



Alternativ für **AsH₃**:

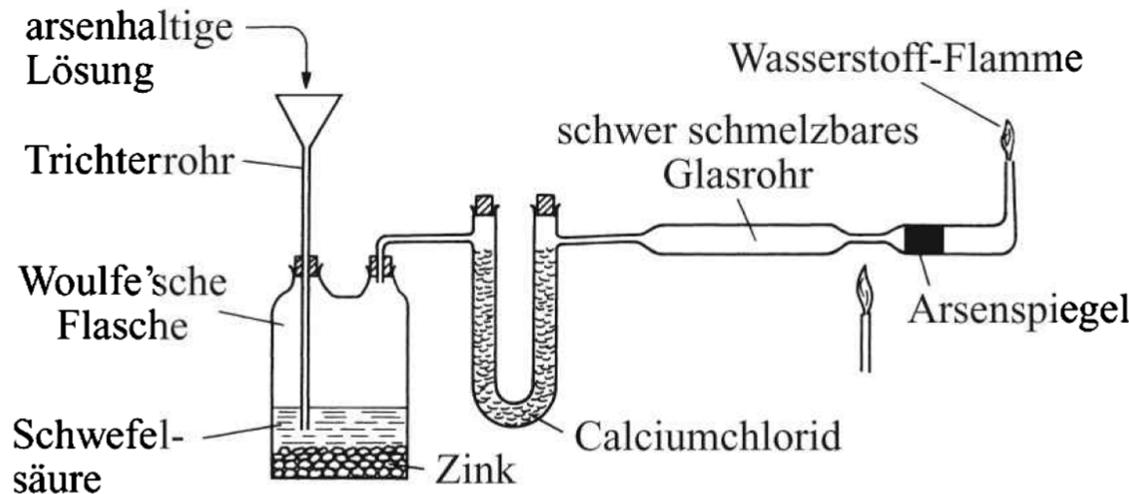


AsH₃: farbloses, giftiges, knoblauchartig riechendes Gas.

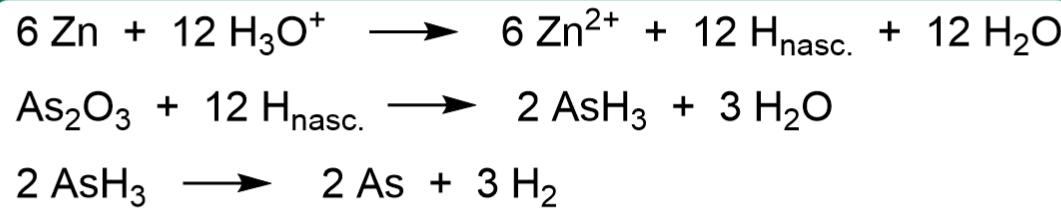
BiH₃ ist **instabil** und **zerfällt** bereits bei tiefen Temperaturen.

Marshsche Probe

AsH_3 spielt bei der **Marshschen Probe** eine wichtige Rolle \Leftrightarrow **Nachweis von Arsen** in der **Gerichtsmedizin** bei Vergiftungsdelikten mit **Arsenik As_2O_3** :

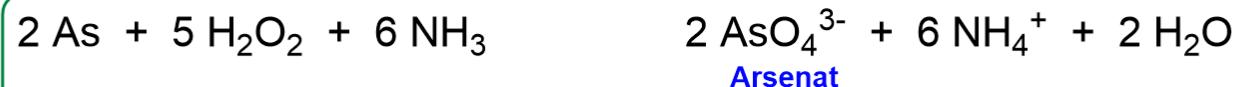


Basiert auf die **Reduktion** von As_2O_3 zu AsH_3 mit **naszierendem Wasserstoff** in saurer Lösung und der **thermischen Zersetzung** von AsH_3 unter Bildung eines **Arsen-Spiegels**:



Sb_2O_3 verhält sich **analog** und ergibt über intermediäre Bildung von SbH_3 einen **Sb-Spiegel**.

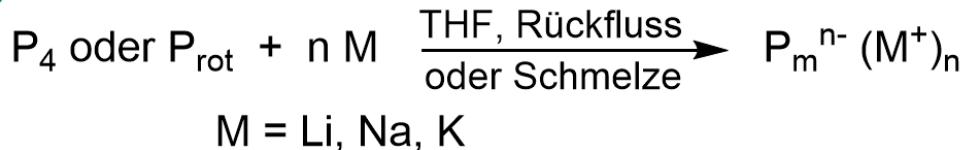
Unterscheidung **As / Sb**: der **As-Spiegel löst sich in $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$** Lösung:



Polyanionen des Phosphors

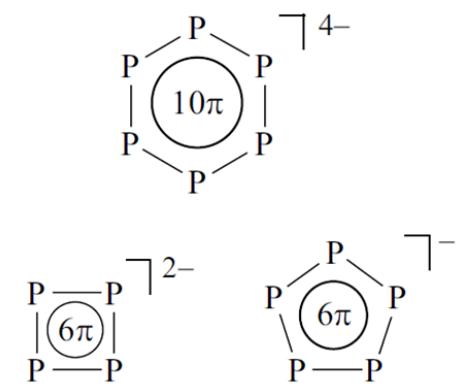
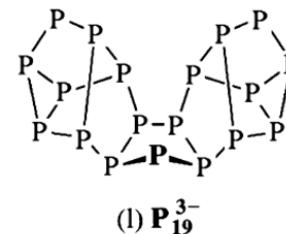
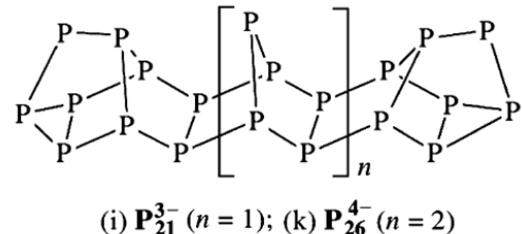
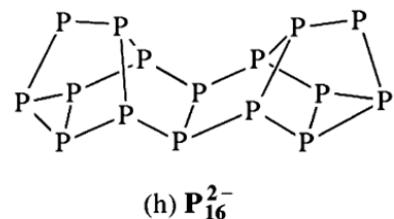
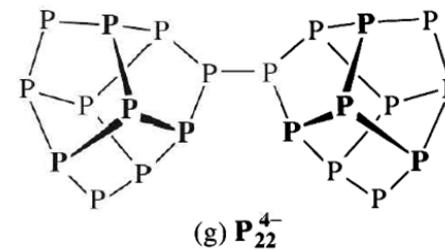
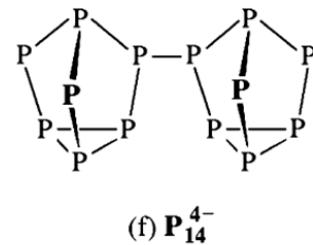
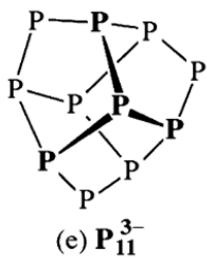
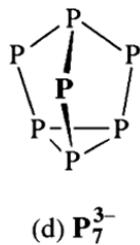
Anionen des Phosphors - **(Poly)phosphide** - leiten sich formal durch **Deprotonierung** der entsprechenden **Polyphosphane** mit **Basen**.

Alternative **einfache Synthese** ist die Reaktion von **P₄** oder **P_{rot}** mit reduzierend wirkenden **Metallen**, z. B.:



Einfachstes Phosphidanion ist **P³⁻**.

Beispiele für Polyphosphidanionen:



Hans-Georg von Schnering
(1931-2010)

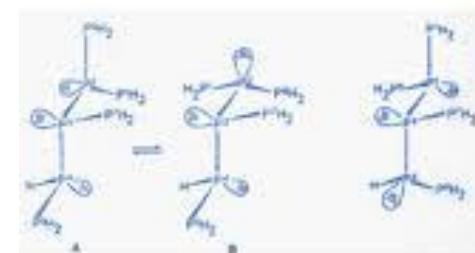
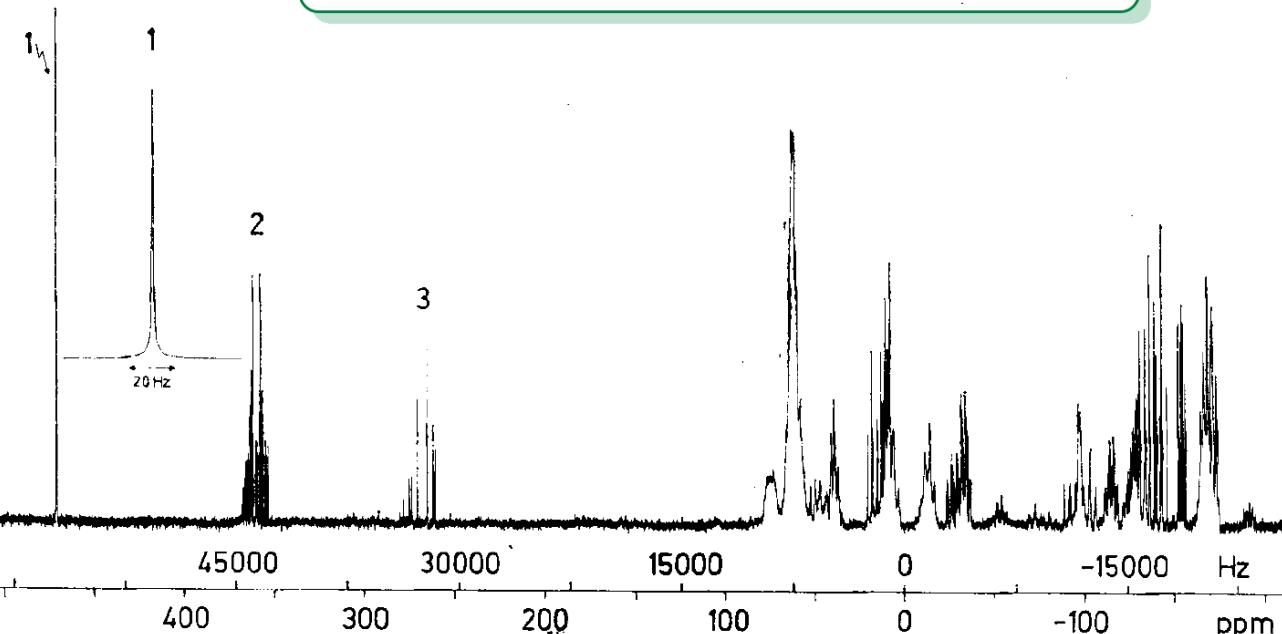
Polyanionen des Phosphors

Beiträge zur Chemie des Phosphors. 172 [1]

Existenz und Charakterisierung des Pentaphosphacyclopentadienid-Anions, P_5^- , des Tetraphosphacyclopentadienid-Ions, P_4CH^- , und des Triphosphacyclobutenid-Ions, $P_3CH_2^-$

M. BAUDLER*, D. DÜSTER und D. OUZOUNIS

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität



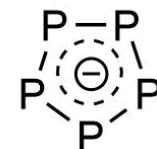
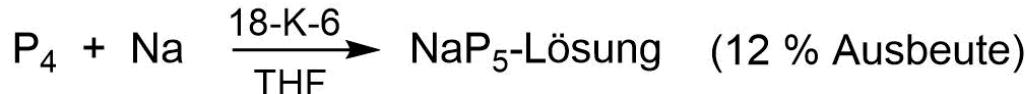
Marianne Baudler
(1921-2003)

Abb. 1 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des eingeengten Filtrats der im Abschn. Experimentelles beschriebenen Umsetzung von weißem Phosphor mit Natrium, in Diglyme bei $24^\circ C$ (121,497 MHz); die nicht gekennzeichneten Signalgruppen sind den polycyclischen Phosphiden Na_3P_{21} , Na_2P_{16} , Na_2HP_7 und Na_3P_{19} (in der Reihenfolge abnehmender Konzentration) zuzuordnen.
Offset: Spreizung eines hochaufgelösten ^{31}P -NMR-Spektrums von 1 (ohne 1H -Entkopplung).

Das Pentaphospholidanion P_5^-

M. Baudler (1988)

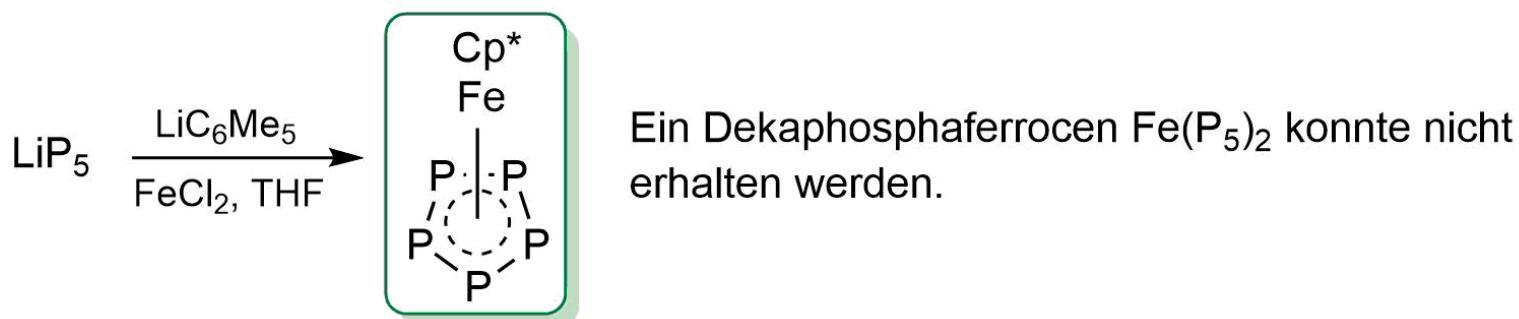
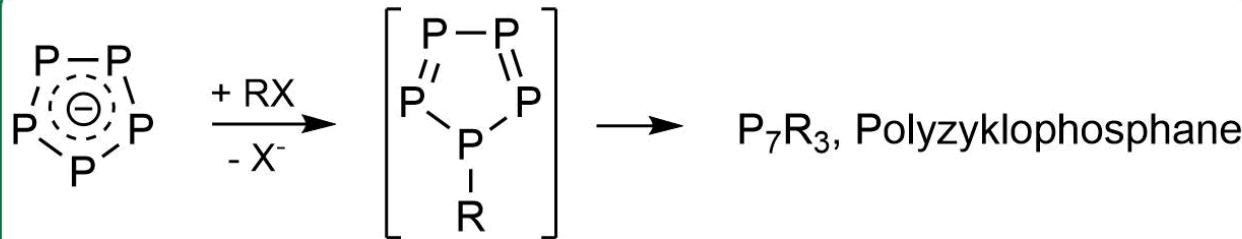
Erzeugung einer reinen NaP_5 -Lösung!



Pentaphospholid
 $\delta^{31}\text{P} = +467.2$

Kronenether erhöht die Bildungstendenz von NaP_5 ; beschleunigt die Abscheidung der Polyphosphide.

Lösungen **goldorange**; extrem **oxidationsempfindlich**; 10^{-2} M Lösung **bei RT 7 - 10 Tage** stabil.



Das P₉⁺ Kation

Ingo Krossing (2012)

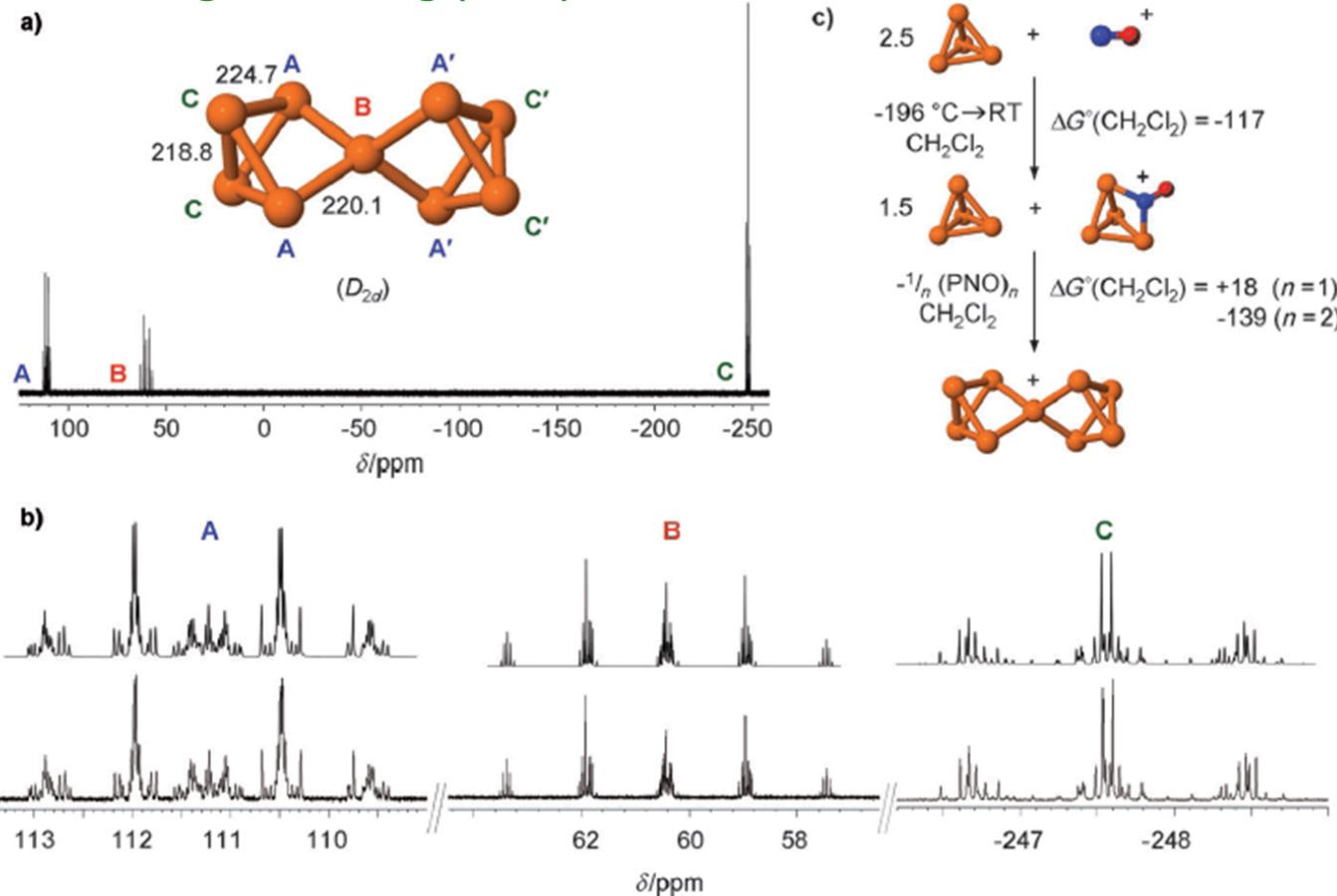


Table 1: Calculated (PBE0/aug-cc-pVTZ-J) and experimental $J(\text{PP})$ coupling constants in Hz.

	Calculated	Experimental
$^1J(\text{A}_2\text{B}) = ^1J(\text{A}'_2\text{B})$	-312.5	-240.8
$^1J(\text{A}_2\text{C}_2) = ^1J(\text{A}'_2\text{C}'_2)$	-163.9	-143.5
$^2J(\text{BC}_2) = ^2J(\text{BC}'_2)$	15.6	9.8
$^3J(\text{A}_2\text{C}_2') = ^3J(\text{A}'_2\text{C}'_2)$	-11.1	-7.3
$^2J(\text{A}_2\text{A}'_2)$	24.8	26.8
$^4J(\text{C}_2\text{C}'_2)$	-0.6	-0.1

⇒ Begünstigt durch UV-Licht

⇒ $\text{A}_2\text{A}'_2\text{BC}_2\text{C}'_2$ Spin-system

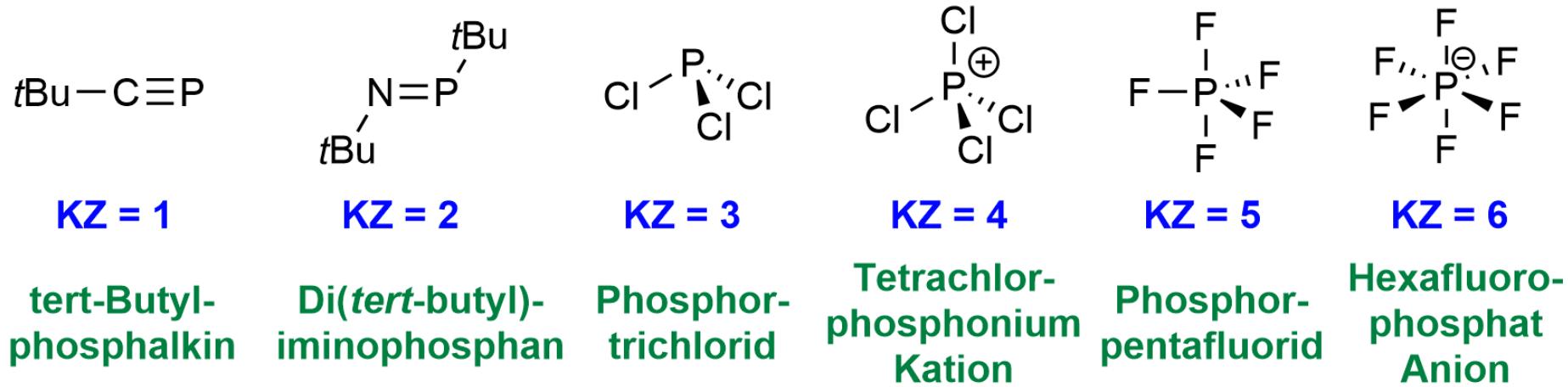
⇒ Isoliert als orangegelber Feststoff

Phosphor - das „magische“ Element

Phosphor kann in Verbindungen **alle Oxidationszahlen von -3 bis +5** annehmen:

-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
PH ₃	P ₂ H ₄	LiP	P ₄	H ₃ PO ₂	P ₂ F ₄	P ₄ O ₆	H ₄ P ₂ O ₆	P ₄ O ₁₀

Phosphor kann in Verbindungen **alle Koordinationszahlen von 1 bis 6** annehmen:



Halogenverbindungen des Phosphors

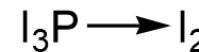
Phosphorfluoride sind alle gasförmig.

Elektronegativitätsdifferenz zwischen Phosphor und dem Halogen nimmt zum Iod hin ab.

Binäre P,I-Verbindungen weisen eine fast unpolare P-I Bindung auf.

Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
PX₃^{a,f} Phosphor-trihalogenide (Trihalogenphosphane)	PF₃^e Farbloses Gas Smp. -151.5 °C Sdp. -101.2 °C $\Delta H_f =$ -946.3 kJ mol ⁻¹	PCl₃ Farblose Flüssigk. Smp. -93.6 °C Sdp. -76.1 °C $\Delta H_f =$ -319.9 kJ mol ⁻¹	PBr₃ Farblose Flüssigk. Smp. -41.5 °C Sdp. 173.2 °C $\Delta H_f =$ -198.9 kJ mol ⁻¹	PI₃ Rote Kristalle Smp. 61.2 °C Sdp. > 200°/Zers. $\Delta H_f =$ -45.6 kJ mol ⁻¹
P₂X₄ Diphosphor-tetrahalogenide (Tetrahalogendiphosphane)	P₂F₄^b Farbloses Gas Smp. -86.5 °C Sdp. -6.2 °C	P₂Cl₄ Farblose Flüssigk. Smp. -28 °C Sdp. ~180 °C	P₂Br₄^b (Als Zwischenprodukt nachgewiesen)	P₂I₄^b Hellrote Krist. Smp. 125.5 °C $\Delta H_f =$ -82.73 kJ mol ⁻¹
PX₅^{c,d} Phosphor-pentahalogenide (Pentahalogen-phosphorane)	PF₅^e Farbloses Gas Smp. -93.7 °C Sdp. -84.5 °C $\Delta H_f =$ -1596.8 kJ mol ⁻¹	PCl₅ Farblose Kristalle Smp. 167 °C ^g Sblp. 150 °C $\Delta H_f =$ -444 kJ mol ⁻¹	PBr₅ Rotgelbe Kristalle Zers. 84 °C $\Delta H_f =$ -46 kJ mol ⁻¹	»PI ₅ « Schwarzbraune Krist. Zers. 41 °C

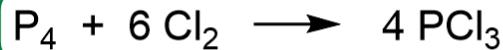
Problemfall PI₅: Phosphor hat die **Oxidationszahl 3**; Lewis-Säure-Base Addukt von PI₃ und I₂.



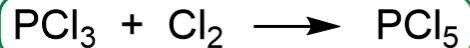
Phosphortrichlorid PCl_3

Technische Gewinnung von PCl_3 :

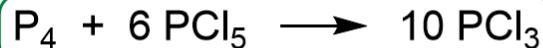
Aus **weissem Phosphor** und Cl_2 in **exothermer** Reaktion:



Nebenreaktion: **Bildung** von PCl_5 :



PCl_5 wird entfernt durch **Komproportionierung** mit P_4 :



Praktische Durchführung: P_4 in **vorgelegtes** PCl_3 ;

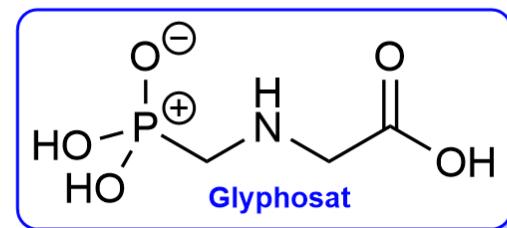
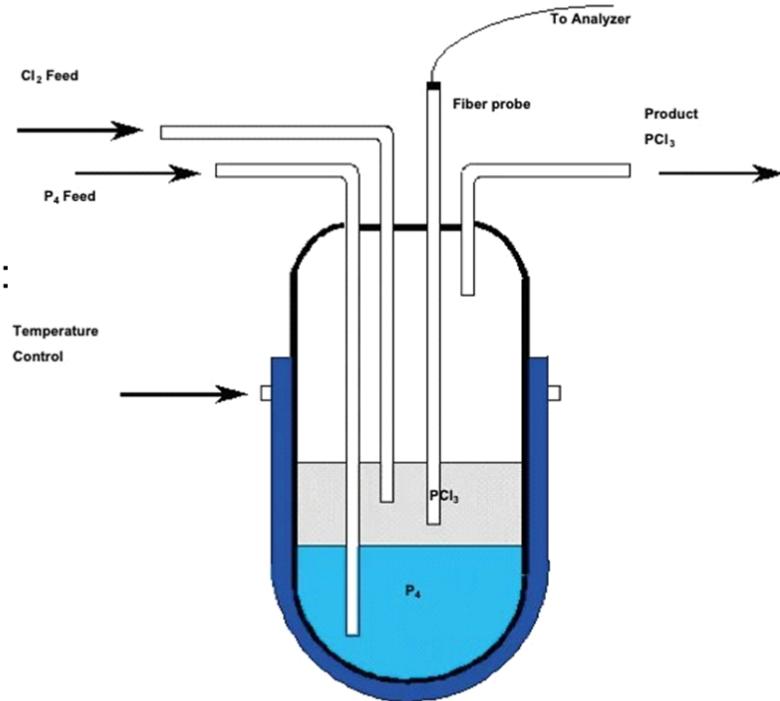
Cl_2 wird **eingeleitet**; durch die Reaktionswärme
destilliert das PCl_3 ab.

Alternativ: **Verbrennen** von P_4 in Cl_2 -Atmosphäre;

Produkt muss aufgearbeitet werden.

Technisches PCl_3 hat eine **Reinheit > 99.7 %** und ist **frei von** P_4 .

Verwendung: Synthese von **Phosphoriger Säure** H_3PO_3 und **Phosphoroxychlorid** POCl_3 ;
Synthese von **Phosphonaten** und PCl_5 ; wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung
von **Glyphosat**.



Phosphortrichlorid PCl_3

PCl_3 : farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Schmp.: -93.6 °C, Sdp.: 75 °C.

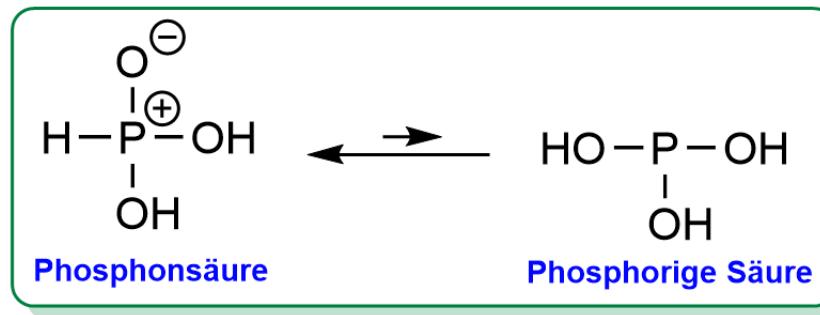
Das Molekül ist **pyramidal** gebaut.

PCl_3 hydrolysiert unter Bildung von **Phosphonsäure**:

X	a / pm	α / °
F	156	96.5
Cl	204	100
Br	222	101
I	243	102

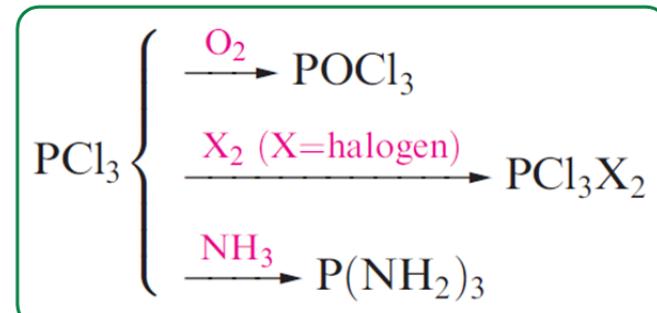


Phosphonsäure steht im **Gleichgewicht** mit **Phosphoriger Säure**; das Gleichgewicht liegt auf der **Seite der Phosphonsäure**:



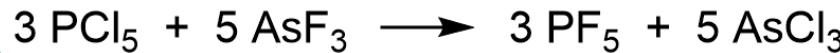
PCl_3 kann zu **P(V)-Verbindungen** oxidiert werden.

Die **Cl-Atome** in PCl_3 sind **leicht** durch andere **elektronegative Reste** substituierbar.



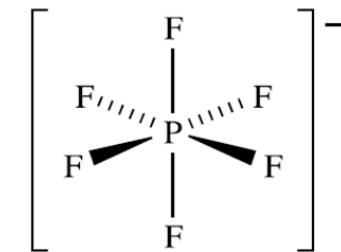
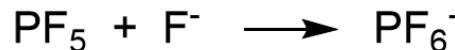
Phosphorpentafluorid PF_5

PF_5 : Durch **Fluorierung** von PCl_5 mit Arsentrifluorid AsF_3 :



⇒ Farbloses hydrolyseempfindliches Gas.

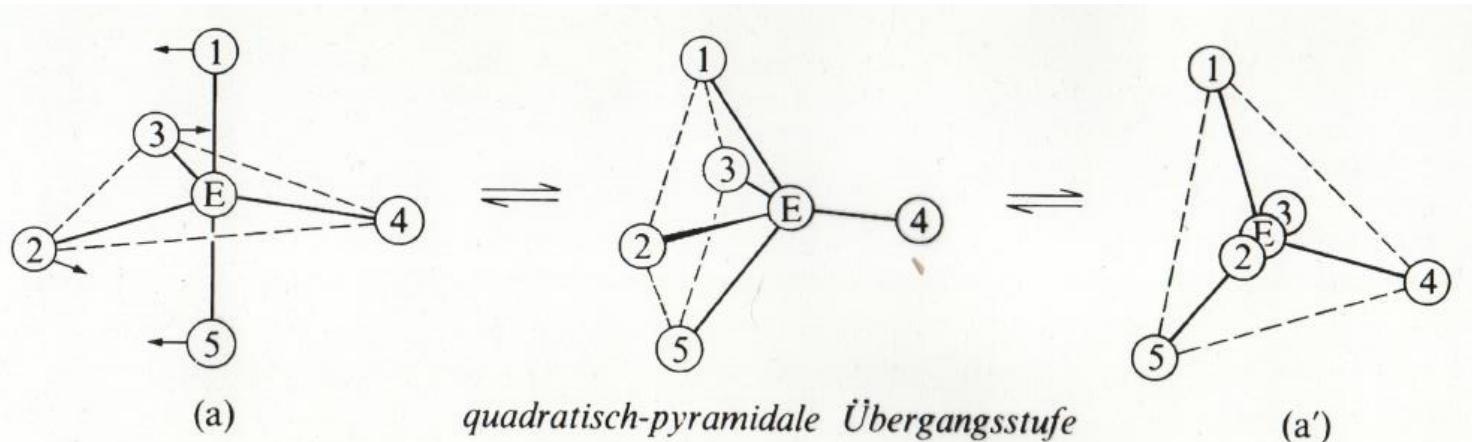
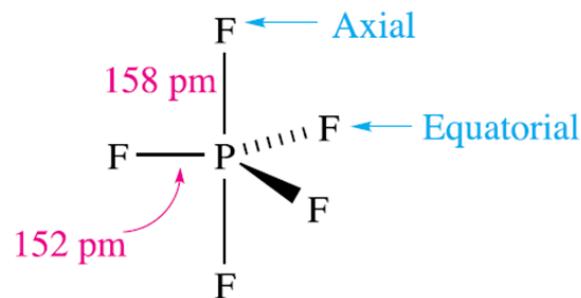
⇒ Starke Lewis-Säure.



⇒ Im PF_5 ist der Phosphor **trigonal bipyramidal** von 5 F-Atomen umgeben; das Molekül ist **hoch dynamisch** ⇒ **Pseudorotation**.

Vorgänge, bei denen **Eduktmoleküle** durch **Aneinandervorbeischwingen** in **isomeren Produktmolekülen** übergehen, bezeichnet man als **Pseudorotationen**.

Berry-Pseudorotation (bei PF_5):

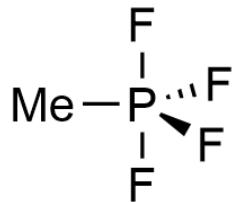


Moleküle EX₅ – Struktur und Dynamik

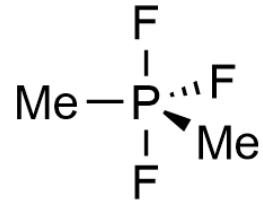
Trigonal-bipyramidale Moleküle EX₅ (PF₅, PCl₅, AsF₅, Fe(CO)₅)

Apicophilie: das Bestreben eines Atoms oder eines Restes **die axialen (apicalen) Positionen** bei einer **trigonal bipyramidalen Anordnung** der Substituenten um ein Zentralatom anzunehmen.

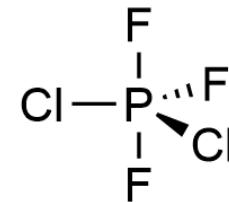
Apicophilie-Reihe (Auszug): e⁻ < Ph < Me < NMe₂ < SMe < Cl < OPh < CF₃ < F



fluktuierend



starr



starr

Die Halogenide PCl_5 und PBr_5

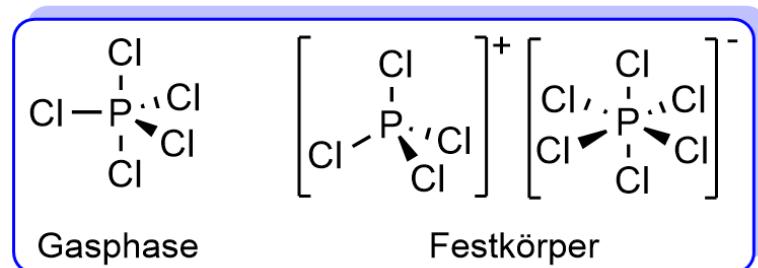
Technische Gewinnung von PCl_5 : durch **Chlorieren** von PCl_3 mit Cl_2 :



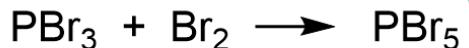
Kontinuierliches Verfahren; erfolgt in mit **Blei** ausgekleideten **Türmen**; **PCl₃** (von oben) und **Cl₂** (von unten) werden **gegeneinander** eingeführt; das entstehende **PCl₅ sinkt** zum Boden und wird ausgetragen.

PCl₅: farbloser kristalliner Festkörper;

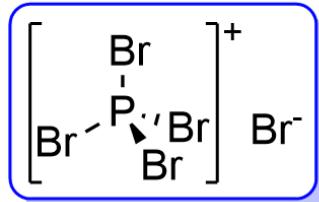
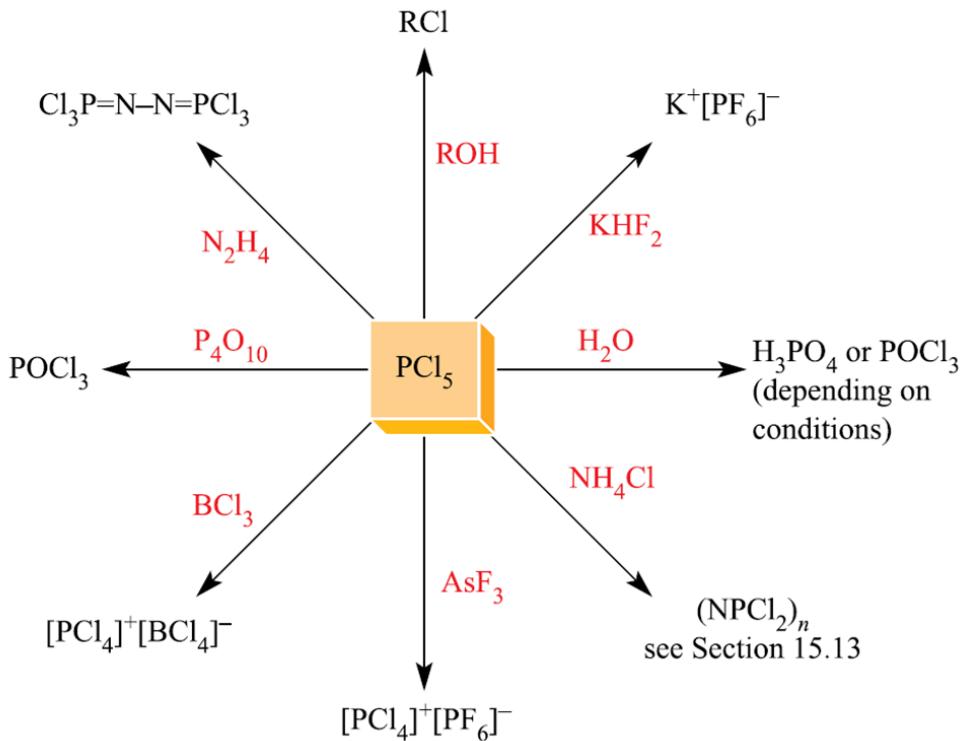
Struktur: in der **Gasphase** PCl_5 Moleküle mit **trigonal bipyramidaler Struktur**; im **festen Zustand ionisch** (PCl_4^+ Kationen und PCl_6^- Anionen).



PBr₅: Durch **Bromierung** von **PBr₃**:



Rotgelbe hydrolyseempfindliche Kristalle,
Struktur **ionisch** als Tetrabromophosphonium
Bromid $\text{PBr}_4^+ \text{Br}^-$.



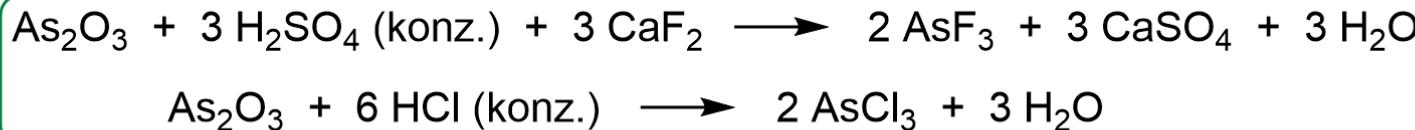
Die Halogenide von Arsen, Antimon und Bismut

- ⇒ Alle **EX₃**-Halogenide bekannt und charakterisiert.
- ⇒ Von den **EX₅**-Halogeniden nur die **Pentafluoride** sowie **AsCl₅** und **SbCl₅** bekannt.

+III EX ₃	AsF ₃ ^d Farblose Flüssigkeit ^e -6.0°/628°/-959.5 kJ mol ⁻¹	AsCl ₃ ^d Farblose Flüssigkeit ^e -16.2°/130.2°/-305.0 kJ mol ⁻¹	AsBr ₃ ^d Farblose Kristalle 31.1°/221°/-197.0 kJ mol ⁻¹	AsI ₃ ^d Rote Kristalle 140.4°/~400°/-58.2 kJ mol ⁻¹
	SbF ₃ Farblose Kristalle -290°/~345°/-915.5 kJ mol ⁻¹	SbCl ₃ Farblose Kristalle 73.4°/223°/-382.2 kJ mol ⁻¹	SbBr ₃ ^d Farblose Kristalle 96.0°/288°/-259.4 kJ mol ⁻¹	SbI ₃ ^d Rubinrote Tafeln 170.5°/401°/-100.4 kJ mol ⁻¹
	BiF ₃ Farblose Kristalle 649°/900°/-900 kJ mol ⁻¹	BiCl ₃ Farblose Kristalle 233.5°/441°/-379 kJ mol ⁻¹	BiBr ₃ Gelbe Kristalle 219°/462°/-276 kJ mol ⁻¹	BiI ₃ Schwarzbraune Subst. 408.6°/~542°/-150 kJ mol ⁻¹
+V EX ₅	AsF ₅ ^f Farbloses Gas -79.8°/-53.2°/-948.9 kJ mol ⁻¹	AsCl ₅ ^f Farblose Substanz Zers. > -50 °C	AsBr ₄ ⁺ AlBr ₄ ⁻ /AsF ₆ ⁻ Zers. -78 °C	AsI ₄ ⁺ AlCl ₄ ⁻ Zers. -78 °C
	SbF ₅ ^f Farbloses Öl 8.3°/141°/-908.8 kJ mol ⁻¹	SbCl ₅ ^f Gelbe Flüssigkeit 2.8°/140°/-438.5 kJ mol ⁻¹	SbBr ₄ ⁺ Sb(OTeF ₅) ₆ ⁻ stabil SbBr ₆ ^{-g}	- - -
	BiF ₅ Farblose Kristalle 151°/230°/-887.0 kJ mol ⁻¹	-	-	-

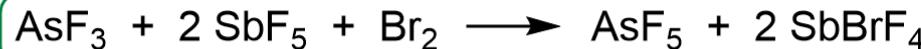
Die Halogenide von Arsen, Antimon und Bismut

AsCl₃, AsBr₃, AsI₃: Synthese aus den **Elementen**; alternativ lassen sich **AsF₃** und **AsCl₃** ausgehend von **As₂O₃** herstellen:

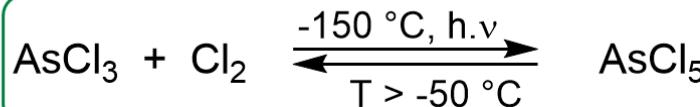


Das entstehende **H₂O** muss **entfernt** werden; **AsF₃** und **AsCl₃** **hydrolysieren** sehr leicht. AsF₃ und AsCl₃ sind **Moleküle** mit **trigonal pyramidaler Struktur**.

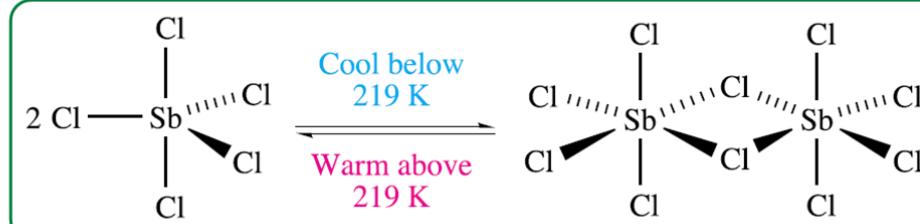
Das einzige **bei Raumtemperatur stabile** Arsenpentahalogenid ist **AsF₅**. Synthese entweder **aus den Elementen** oder ausgehend von **AsF₃**:



AsCl₅ erhält man durch **photochemische Chlorierung** von **AsCl₃** bei -105 °C; **oberhalb -50 °C zersetzt** sich AsCl₅ in AsCl₃ und Cl₂:



AsF₅, SbF₅ und SbCl₅ sind **starke Lewis Säuren**.

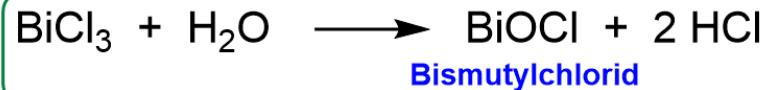


Bismut-Halogenide

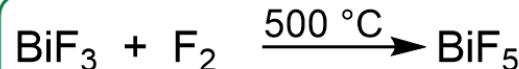
BiF_3 , BiCl_3 , BiBr_3 und BiI_3 sind gut charakterisierte Verbindungen.

Alle sind **Festkörper** bei **Raumtemperatur**. In der **Gasphase** liegen sie als **Moleküle** mit **trigonal pyramidaler Struktur** vor. Im **Festkörper** bilden sie Strukturen mit **höher koordinierten Bi-Atomen**.

Durch **Hydrolyse** gehen sie in **schwerlösliche Bismutylhalogenide** über, z. B.:

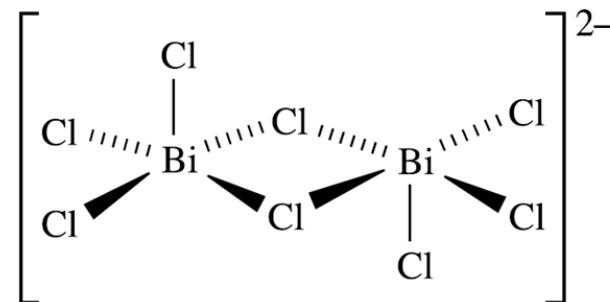
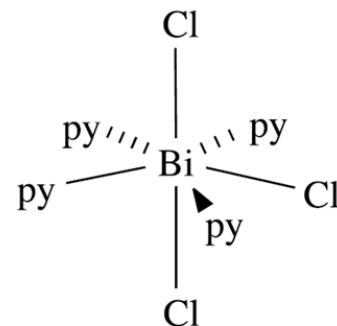


BiF_5 \Rightarrow einziges bekannte Bi(V)-Halogenid \Rightarrow entsteht aus BiF_3 und F_2 bei **500 °C**:



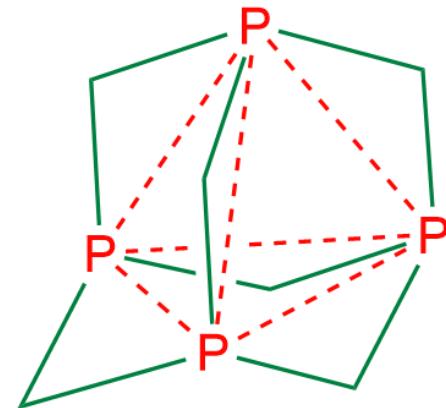
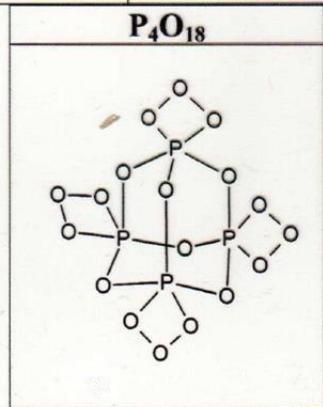
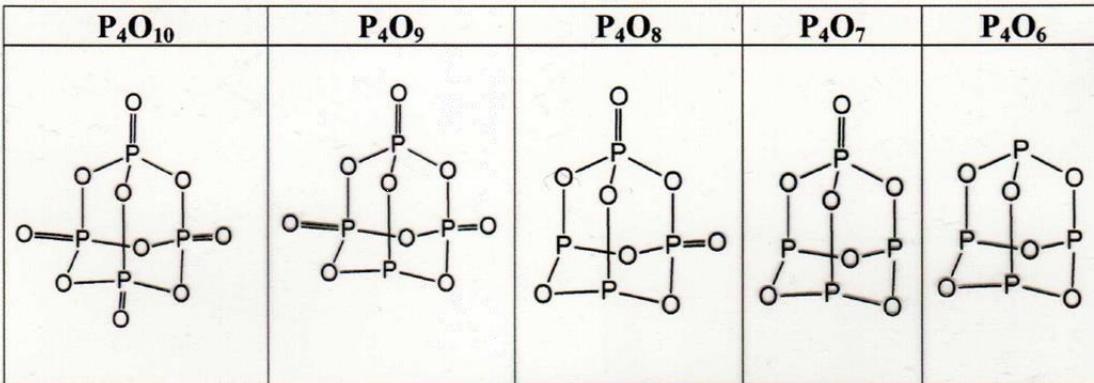
BiF_5 ist ein **starkes Fluorierungsmittel**.

Das Bismutatom in BiCl_3 weist **Lewis-sauren Charakter** auf: BiCl_3 bildet **Addukte** mit **Lewis-Basen** wie **Pyridin** oder Cl^- Ionen:



Binäre P,O-Verbindungen

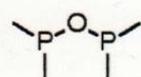
Phosphoroxide und –ozonide



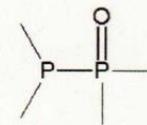
allgemeine Struktur:

- leitet sich vom P_4 -Tetraeder ab
- Adamantanstruktur
- keine Isomere
→ große Elektronegativitätsdifferenz zwischen P und O

begünstigt



statt

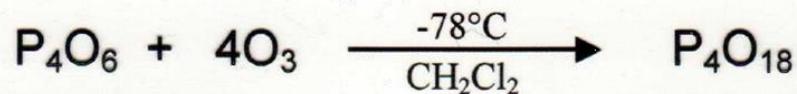


Darstellung:

- kontrollierte Oxidation von weißem Phosphor
(→ P_4O_6/P_4O_{10}) oder P_4O_6 (→ $P_4O_7 - P_4O_9$)
- Reduktion von P_4O_{10} mit rotem Phosphor
(Komproportionierung)

Das Phosphoroxid-Ozonid P_4O_{18}

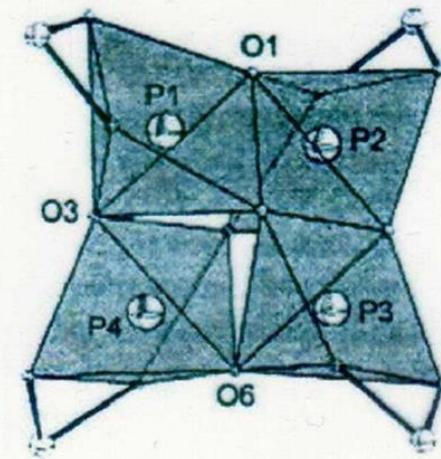
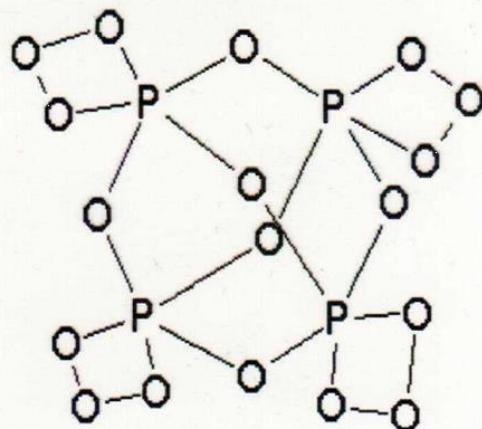
Synthese:



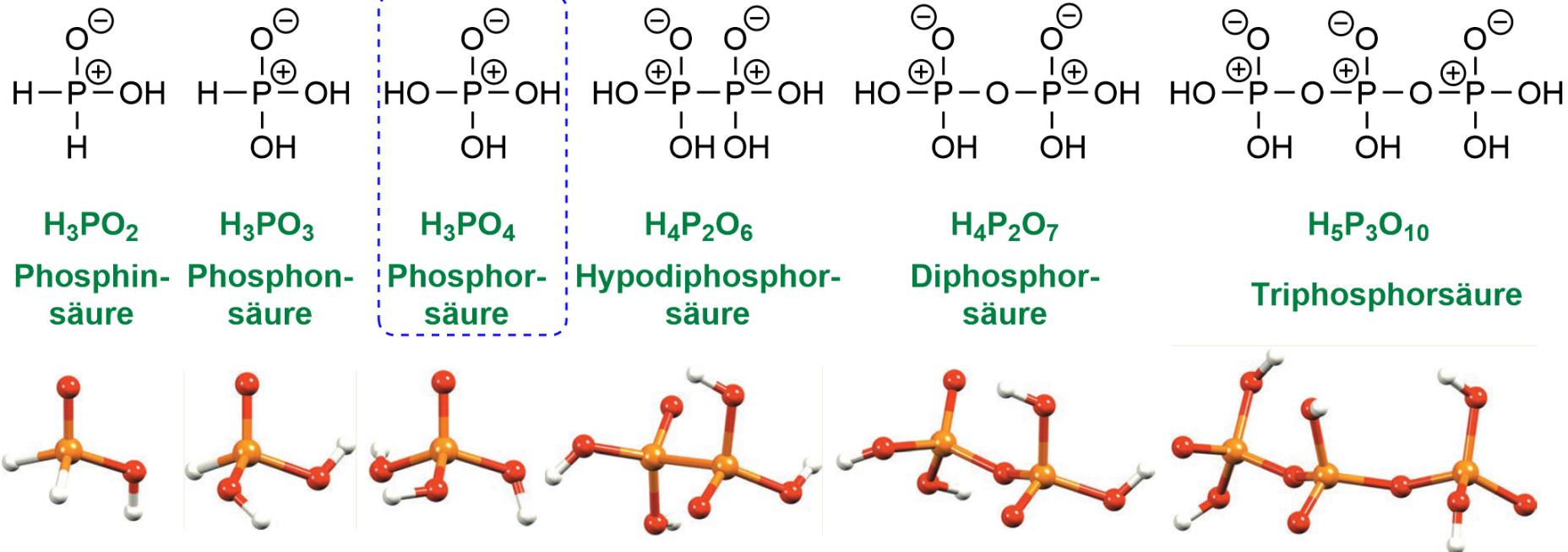
Eigenschaften:

- farblose Kristalle
- zersetzt sich im Lösungsmittel bei $-35^\circ C$ langsam unter O_2 -Abgabe
- ohne Lösungsmittel: bei $-35^\circ C$ explosionsartige Zersetzung

Struktur:



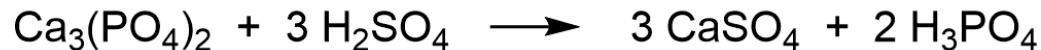
Oxosäuren des Phosphors



Phosphorsäure H₃PO₄

Technische Gewinnung

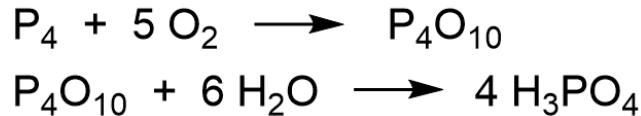
⇒ Aufschlussverfahren (Aufschlussphosphorsäure)



Abtrennung vom CaSO₄ erfolgt nach zwei Methoden:

- Bildung von **CaSO₄ · 2 H₂O (Gips)**, welches angetrennt wird.
- Bildung von **CaSO₄ · 0.5 H₂O (Hemihydrat)**, welches weiter verarbeitet wird.

⇒ Thermisches Verfahren (thermische Phosphorsäure)



Die Hydrolyse von P₄O₁₀ erfolgt mit **verd. H₃PO₄**.

Zwei technische Ausführungen der Synthese:

- **IG-Verfahren** (I.G. Farben), **Verbrennung** und **Hydrolyse** erfolgen in **einem** Turm.
- **TVA-Verfahren** (Tennessee Valley Authority), **Verbrennung** und **Hydrolyse** erfolgen in **zwei** getrennten Türmen.

Es wird **sehr reine** Phosphorsäure erhalten.

Phosphorsäure H_3PO_4

H_3PO_4 : bei RT **farblose, klare, harte, geruchlose**, in **Wasser** sehr **leicht lösliche Kristalle**, Schmp.: 42.3 °C.

⇒ **Mittelstarke dreibasige nicht-oxidierende Säure**, bildet **Dihydrogenphosphate** (z. B. NaH_2PO_4), **Hydrogenphosphate** (z. B. Na_2HPO_4) und **Phosphate** (z. B. Na_3PO_4).

Verwendung: Ausgangsprodukt für Mono- Di- und Oligophosphate für **Düngemittel**, **Waschmittel**, **Flammenschutzmittel**; **Korrosionsschutz** von Metallteilen (Zinkphosphat-Überzüge), **Polieren** von Aluminiumteilen, **Stabilisierung** tonhaltiger Böden, **Bestandteil** einiger **Getränke**.

⇒ **Superphosphat**: Gemisch aus $Ca(H_2PO_4)_2$ und $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (Gips).

⇒ **Diammoniumphosphat als Festdünger**: $(NH_4)_2HPO_4$.

⇒ **Leunaphos**: $(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4$.

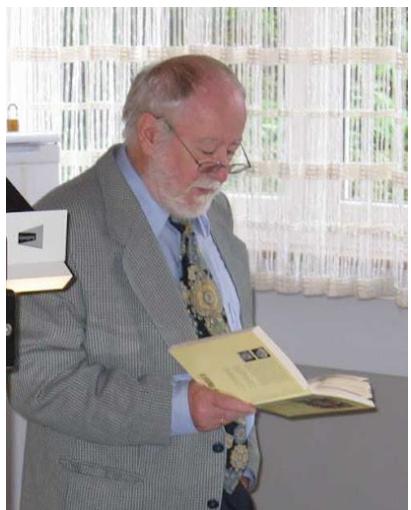
⇒ **Nitrophoska**: $(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4 + KNO_3$.

⇒ **Nitrophosphate**: $NH_4NO_3 + CaSO_4 + CaHPO_4$.

Sulfide des Phosphors

P_4S_{10}	P_4S_9	P_4S_8	P_4S_7	P_4S_6	P_4S_5	P_4S_4	P_4S_3

Sulfide des Phosphors



Roger Blachnik

Neue P_4S_6 -Isomere: δ - P_4S_6 , ε - P_4S_6

seit 1999 bekannt (H. Nowottnik, R. Blachnik)

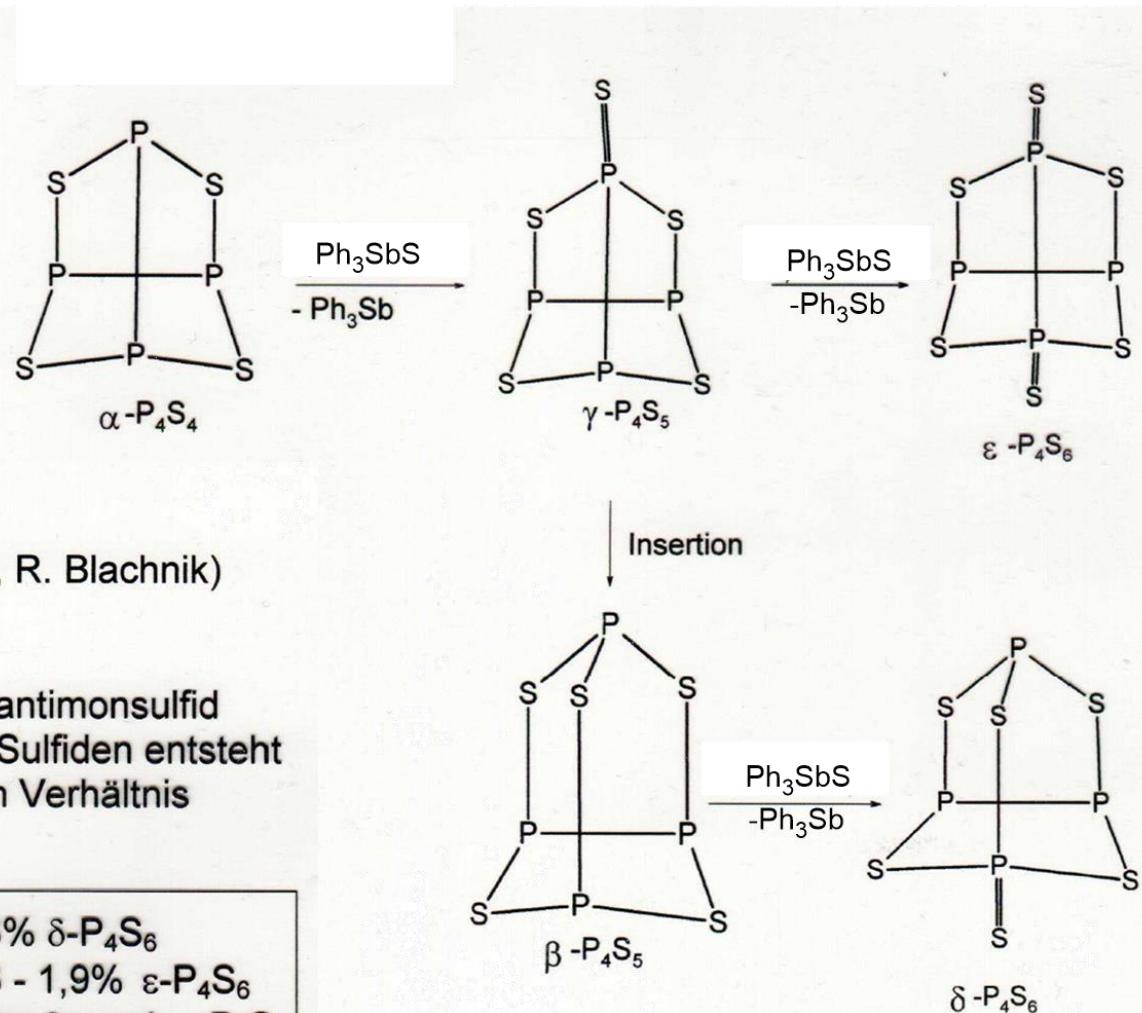
Darstellung:

- Reaktion von α - P_4S_4 mit Triphenylantimonsulfid
→ Gemisch aus verschiedenen Sulfiden entsteht
- Art des Phosphorsulfids hängt vom Verhältnis α - P_4S_4 zu Ph_3SbS ab

Verhältnis 1 : 0,3 → 3,3% δ - P_4S_6

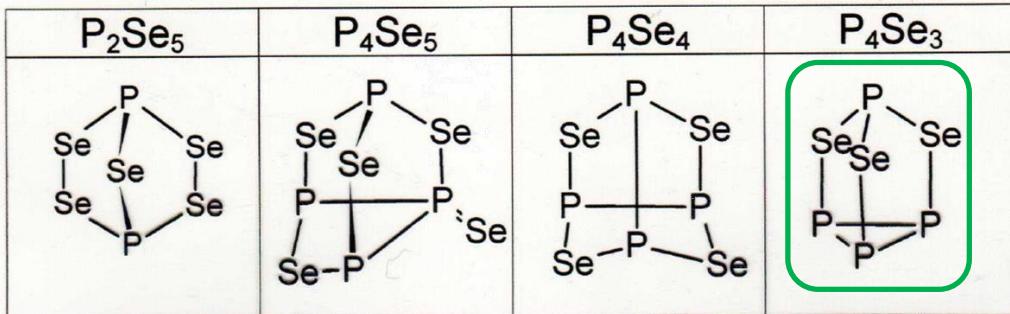
Verhältnis 1 : 2 → 1,3 - 1,9% ε - P_4S_6

Verhältnis > 1 : 3 → weder δ - noch ε - P_4S_6



Selenide des Phosphors

Phosphorselenide



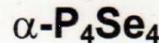
- keine molekularen Isomere, im Gegensatz zu den Phosphorsulfiden
- geringe Tendenz zur Ausbildung von Strukturfragmenten mit exocyclisch einfach koordiniertem Selen
- starke Neigung zur Ausbildung von Gläsern

Stabilität:

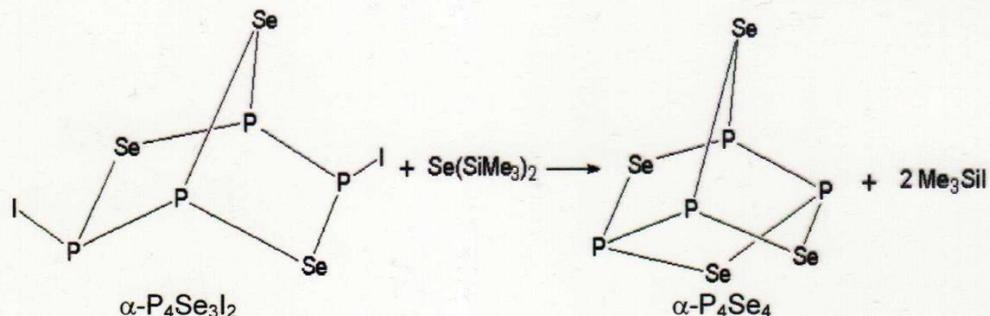
$T < -40^\circ C \rightarrow$ molekulares $\alpha\text{-}P_4Se_4$

$T > -40^\circ C \rightarrow \alpha\text{-}P_4Se_4$ (polymer)

\rightarrow Röntgenstrukturanalyse schwierig



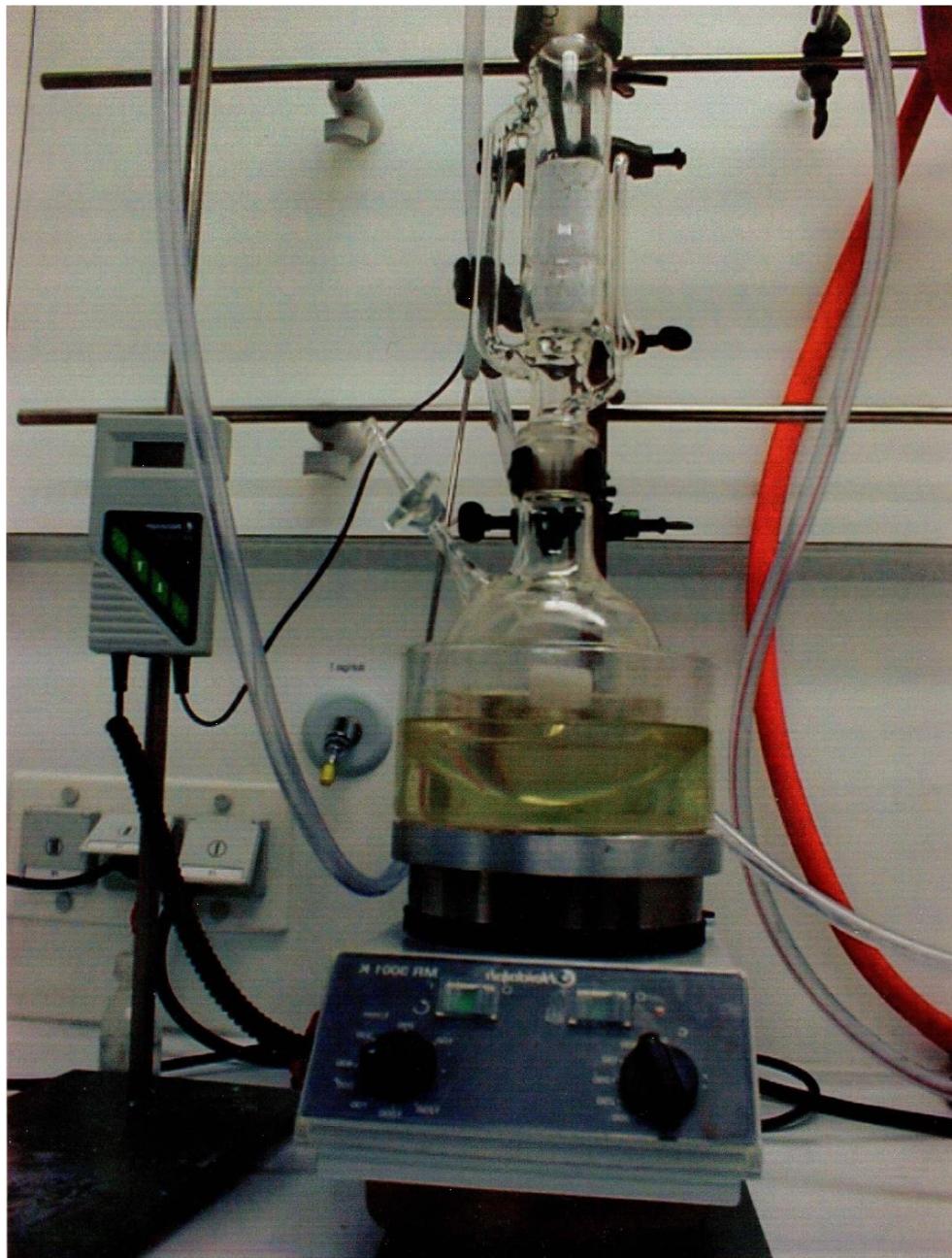
Darstellung:



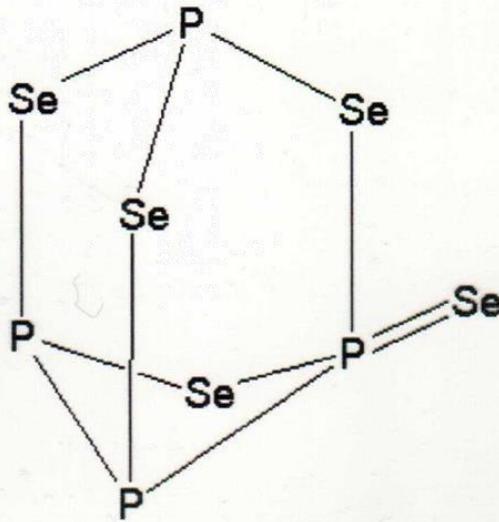
Synthese von P_4Se_3



Synthese von P_4Se_3



Das Mysterium von P_4Se_5



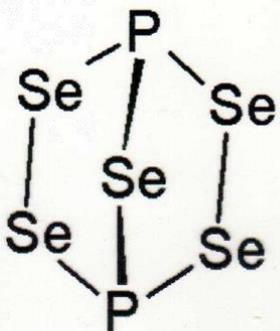
- wurde von G. J. Penney und G.M. Sheldrick dargestellt und seine Struktur aufgeklärt
- Versuch war aber nicht reproduzierbar (R. Blachnik)

Darstellung:



Das Phosphorselenid P_2Se_5

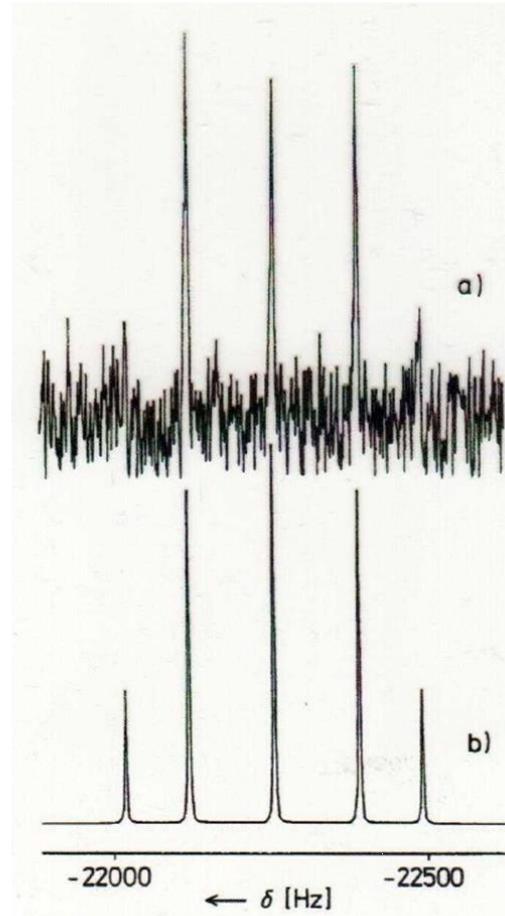
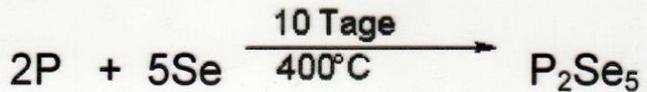
P_2Se_5



- phosphorärmstes Selenid
- gleiches Phosphor-Chalkogen-Verhältnis wie im P_4S_{10} , aber Heteronorbornan-Struktur!
- Koexistenz von Se-Se- und P(III)!

- kristallisiert in schwarzen Nadeln
- Strukturbestimmung mit Hilfe von ^{31}P - und ^{77}Se -NMR, Röntgenbeugung am Einkristall

Darstellung:



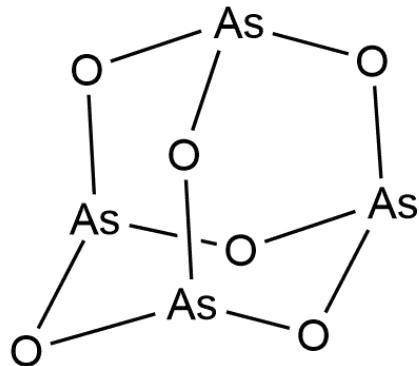
Arsenik As_2O_3

As_2O_3 (Arsenik): entsteht bei der **Verbrennung** von Arsen an Luft:

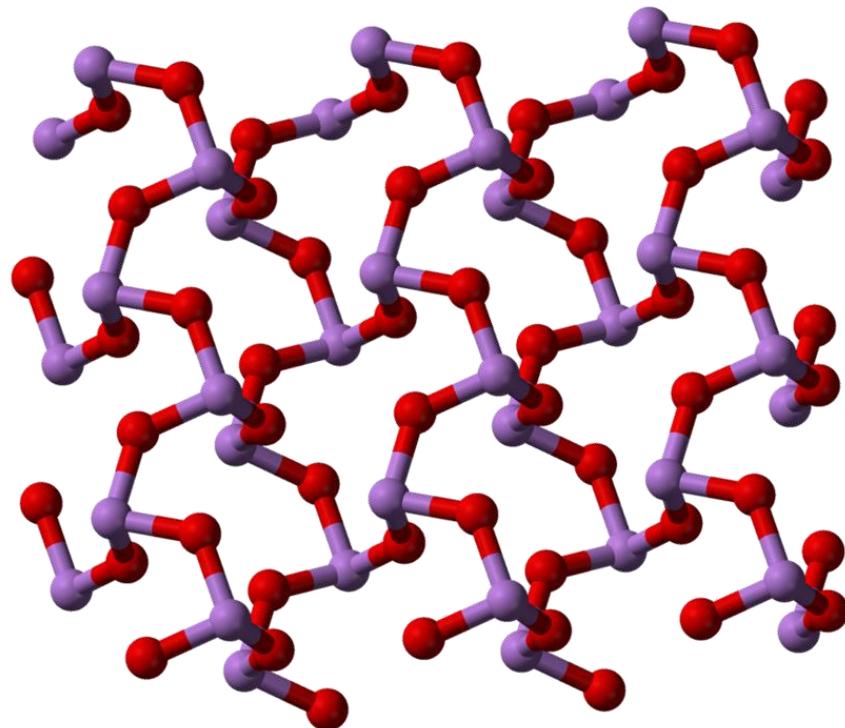


Farbloser und **geruchsloser Festkörper**; sehr giftig.

Struktur: **kubische** Modifikation (As_4O_6 -Moleküle analog P_4O_6); **monokline** Modifikation
⇒ Schichten aus **pyramidalen** über O-Atome verbrückten AsO_3 -Einheiten.



kubisches As_2O_3



monoklines As_2O_3

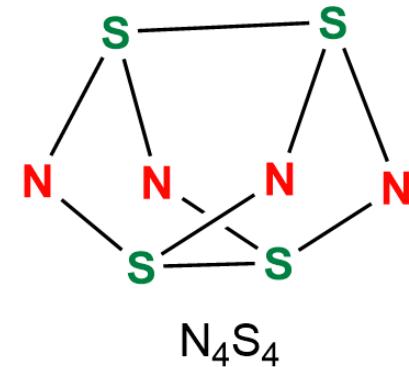
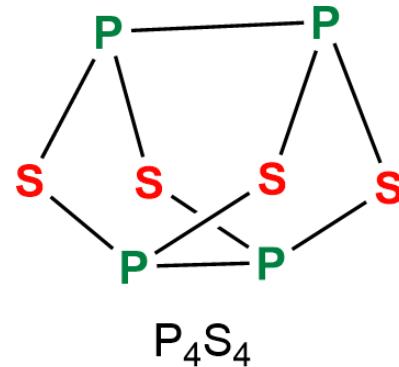
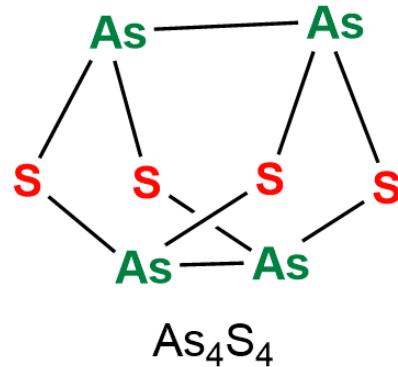
As_4S_4 und As_2S_3

As_4S_4 (Realgar): Durch **Zusammenschmelzen** der Elemente im entsprechenden Molverhältnis:



Rot glasige Masse \Rightarrow **orangefarbenes Pulver**

As_4S_4 : **Moleküle** mit **Käfigstruktur**, analog P_4S_4 und N_4S_4 ; die eine Atomsorte bildet einen **Tetraeder**, die andere Atomsorte bildet ein **Quadrat**.



Allgemeine Regel: das **elektropositivere** Element belegt die **Tetraederpositionen**, das **elektronegativere** Element belegt die **Quadratpositionen**.

As_2S_3 : durch **Zusammenschmelzen** der Elemente im entsprechenden Molverhältnis;
 \Rightarrow **Auripigment**.

Auripigment As_2S_3

