

***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.

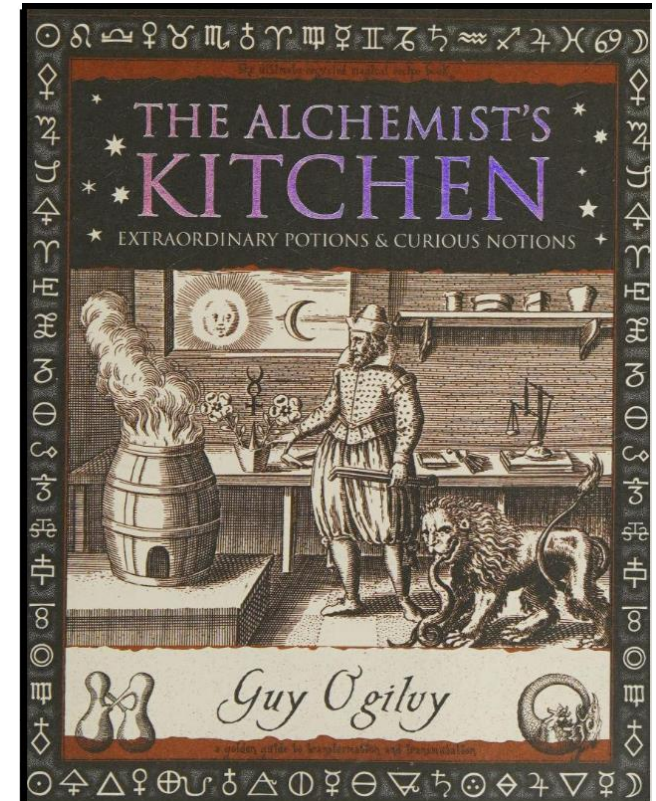
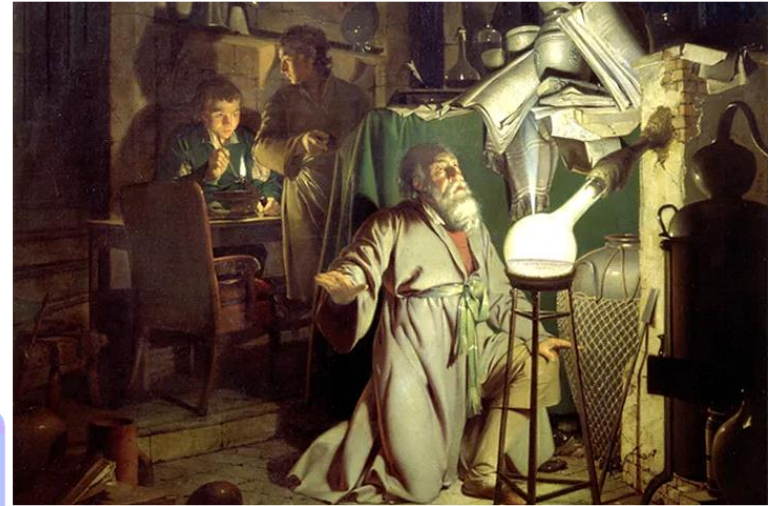
⇒ Aus **5000** Liter Urin.

- 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 **P_4** .

⇒ 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 $\text{Fe}[\text{AsS}]$ mit Fluorapatit (Portugal)



Rotnickelkies (Nickelin) NiAs (Deutschland)



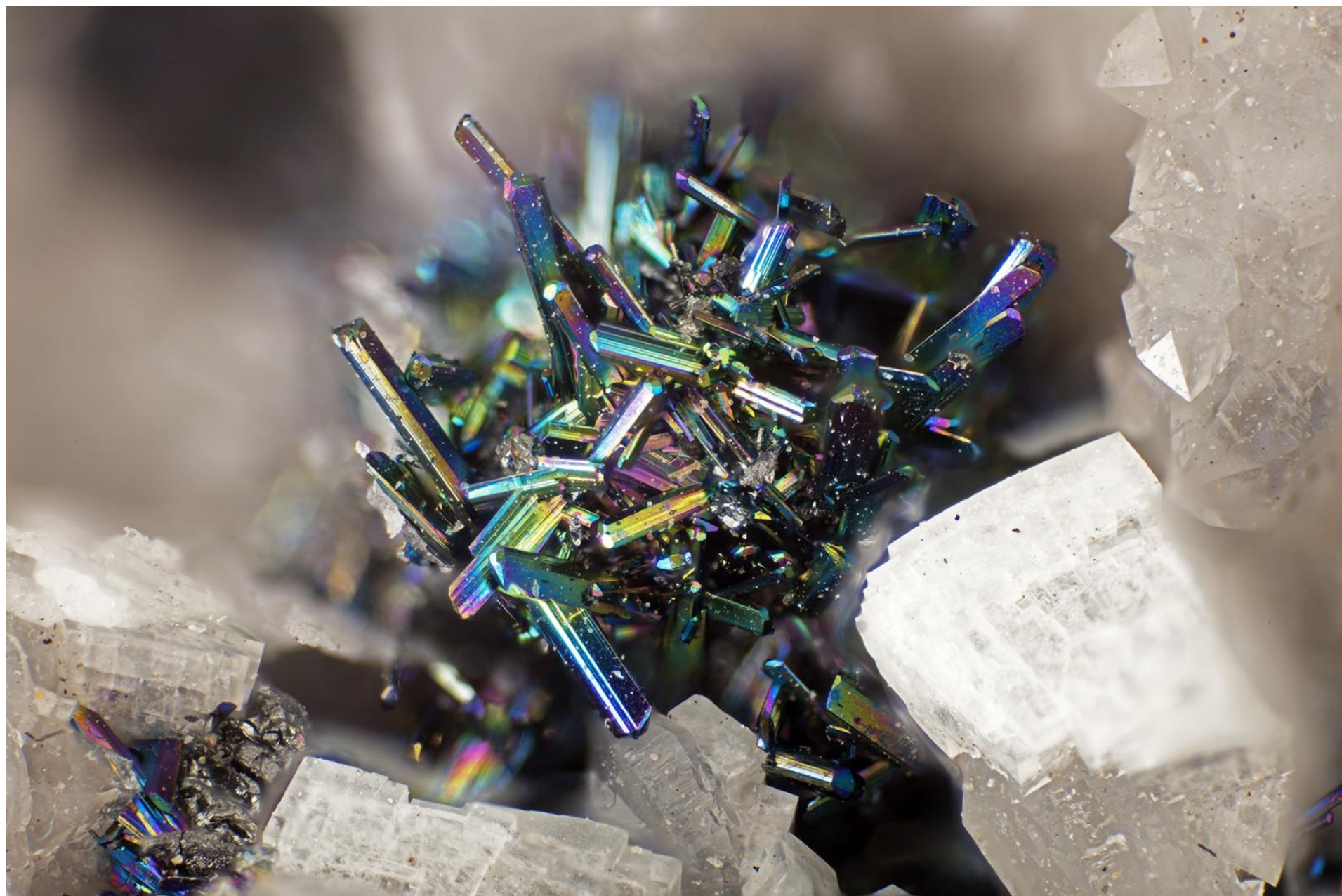
Elementares Antimon (Malaysia)



Antimonsilberblende Ag_3SbS_3 (Deutschland)



Kupferantimonglanz CuSbS_2 , Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, Quarz SiO_2



Elementares Bismut (Deutschland)



Bismutglanz Bi_2S_3 (Tschechische Republik)

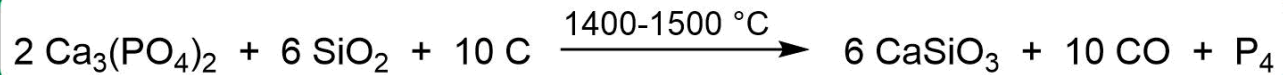


Kupferbismutglanz CuBiS_2 mit Bismutit $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (Deutschland)

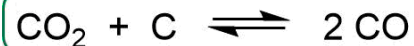


Technische Gewinnung von Phosphor

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 CO₂!**) 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)

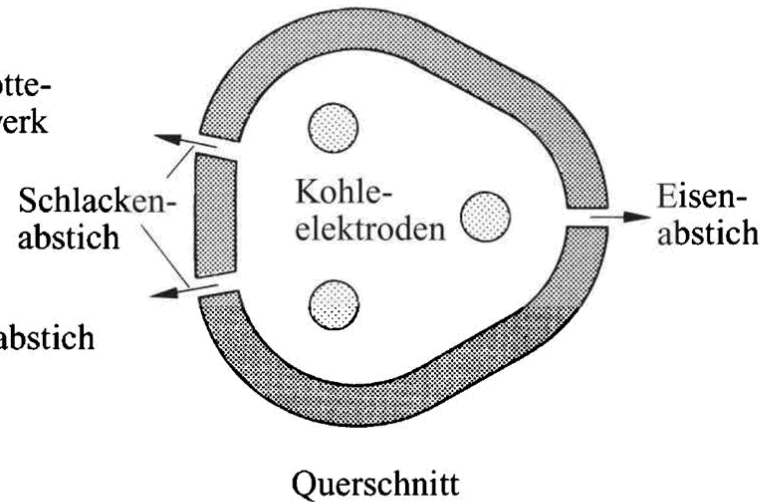
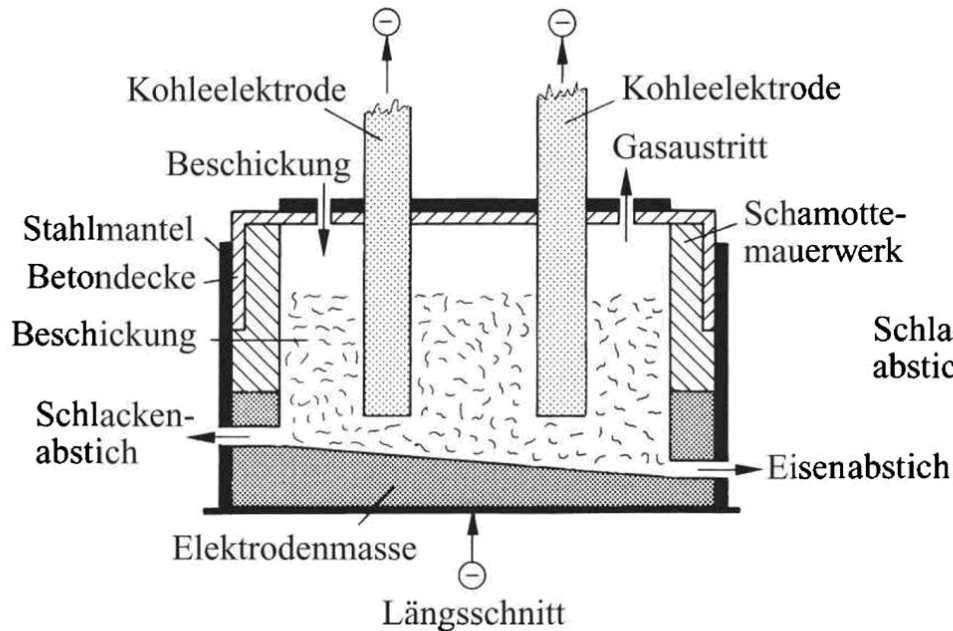
Als **Nebenprodukte** werden erhalten:

- **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 · 10³ 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



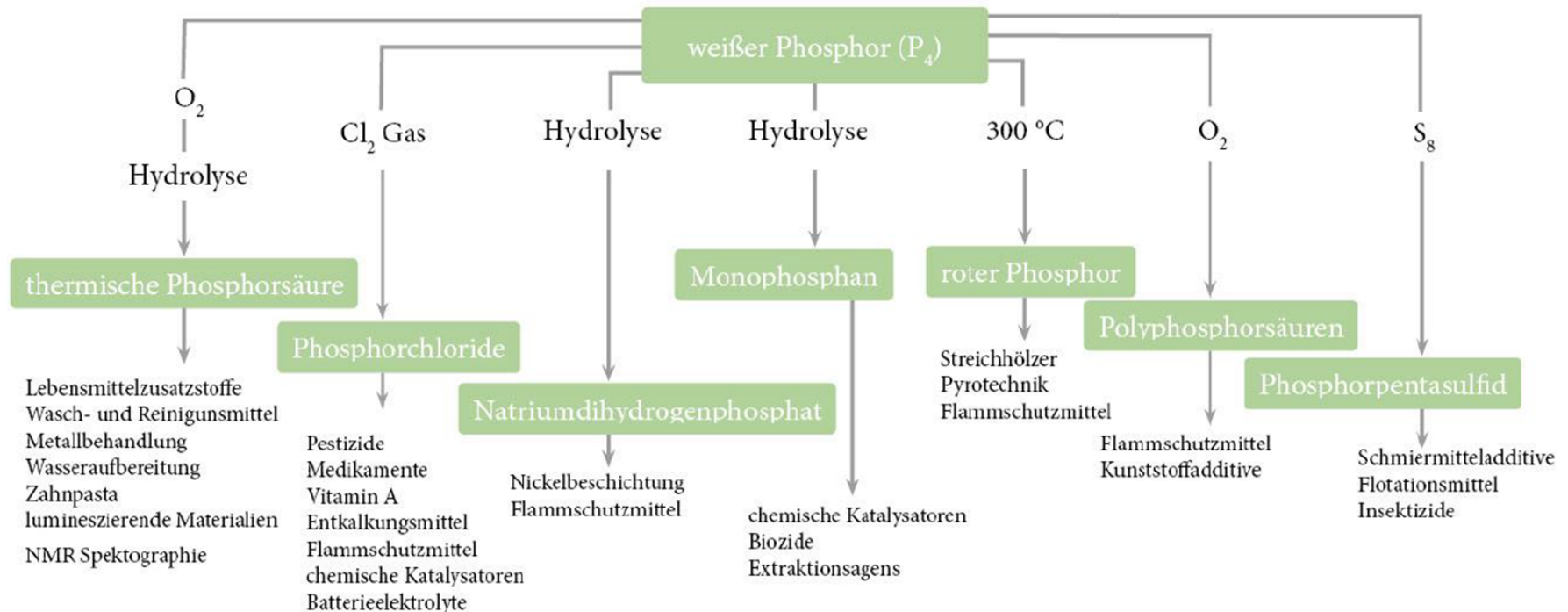
Kleiner elektrischer Ofen mit drei Elektroden (zwei sichtbar).

Technische Verwendung von weissem Phosphor

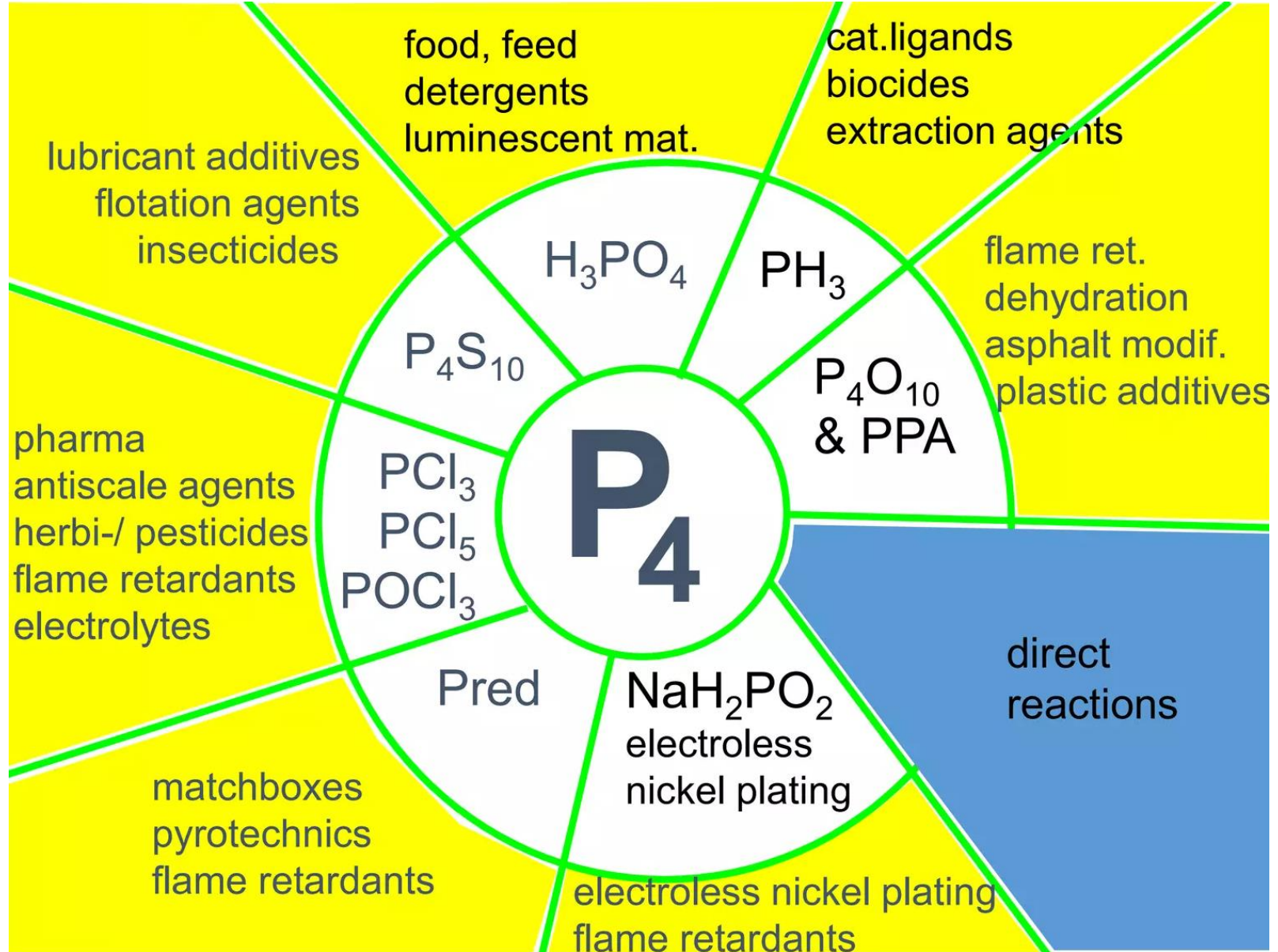
Vergleich der **P₄-Produktion** in einigen Ländern (2014 - 2016):

| | 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

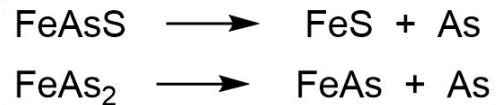
Roter Phosphor: aus **weissem Phosphor** in einer exothermen Reaktion:



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

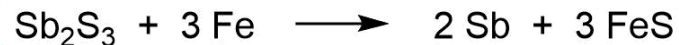
Weltproduktion etwa **6000 Tonnen**; etwa doppelt so teuer wie weisser Phosphor.

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

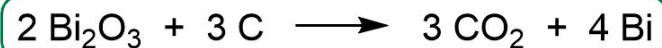


Reinigung erfolgt durch **Sublimation**.

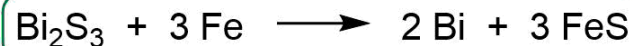
Metallisches Antimon: aus **Sb₂S₃**; wird mit **Eisen** verschmolzen, wobei neben Antimon FeS gebildet wird:



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



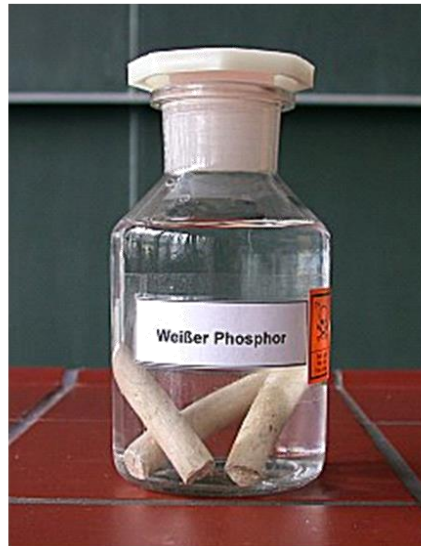
⇒ Aus **sulfidischen** Erzen durch Entschwefelung mit **Eisen**:



Allotrope Formen des Phosphors



Weisser Phosphor



Roter Phosphor



Schwarzer Phosphor

Allotrope Formen des Phosphors

Phosphor kommt in verschiedenen **Modifikationen** vor:

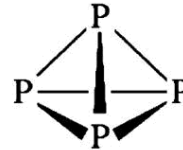


Weisser Phosphor: P_4 -Moleküle; bei RT **weiche farblose Masse**; Schmp.: 44.25 °C, Sdp.: 280.5 °C.

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

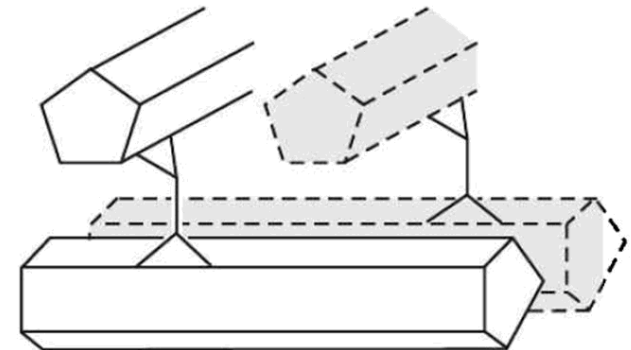
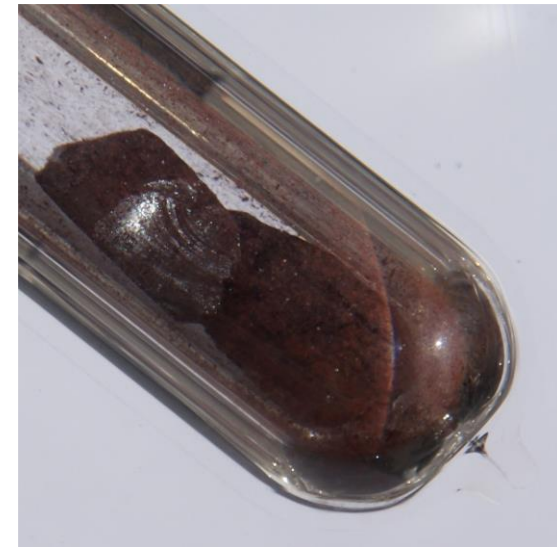
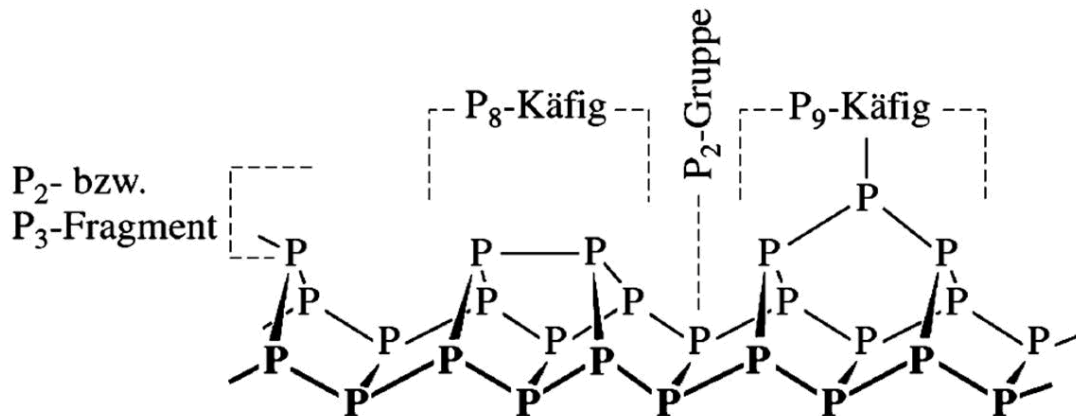
⇒ **Gut löslich** in **CS₂**, **Benzol** oder **Tetrahydrofuran**.

⇒ **P₄-Tetraeder**.



Violetter Phosphor: Hittorf'scher Phosphor

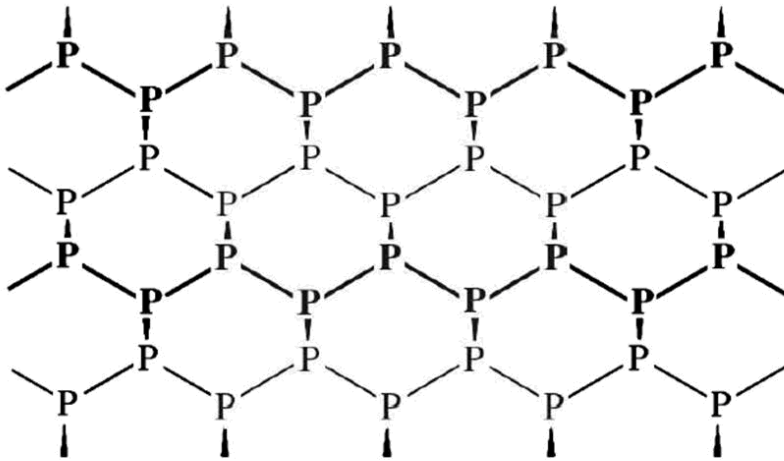
⇒ aus P_4 bei **550 °C** (zwei Wochen); bildet **violette tafelförmige** Kristalle; **unlöslich** in CS₂.



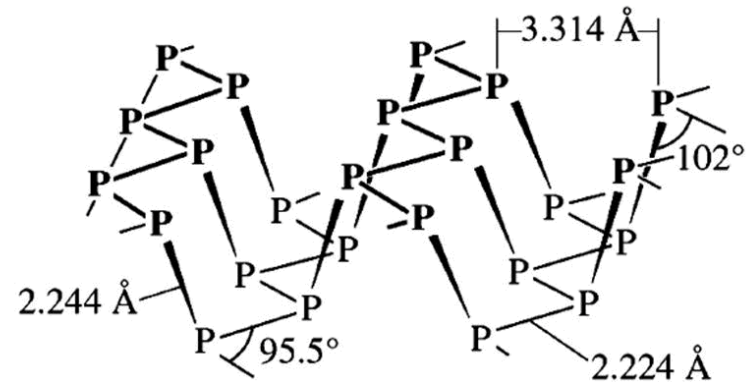
Allotrope Formen des Phosphors

Schwarzer Phosphor: durch Erhitzen von P_4 mit Hg als **Katalysator** auf **380 °C**.

⇒ **Metallische** Modifikation des Phosphors ⇒ leitet den elektrischen Strom.



Sicht von oben

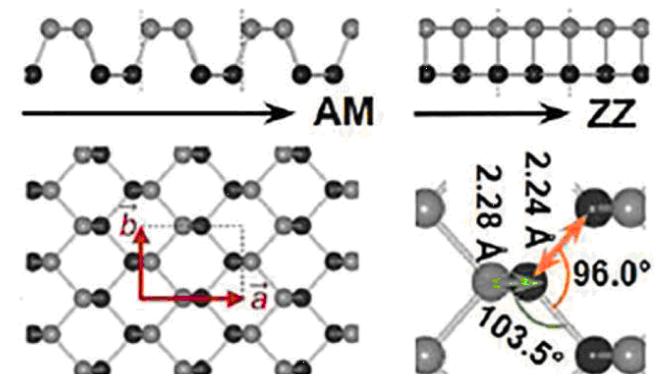


Sicht von der Seite

⇒ **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**.

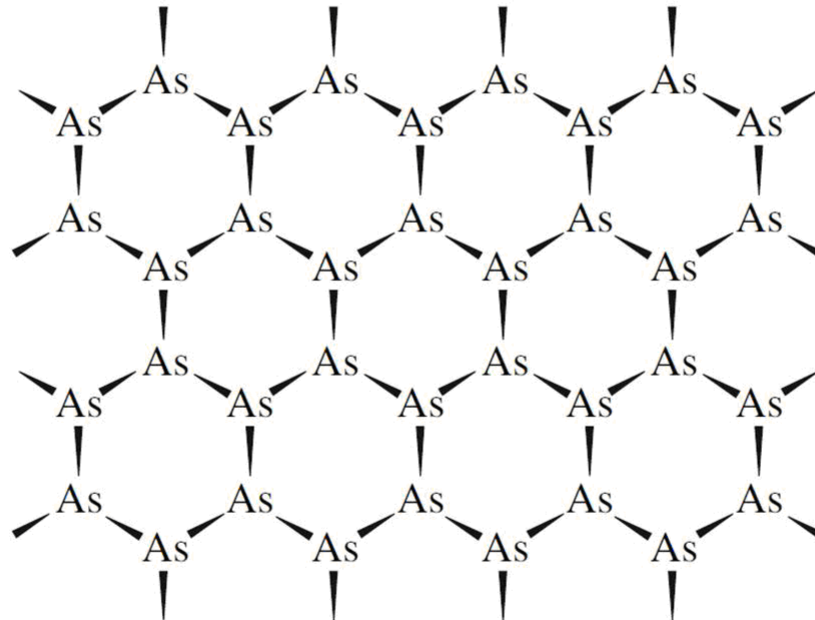


Strukturen von Arsen, Antimon und Bismut

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.



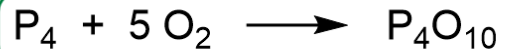
Antimon und **Bismut:** eine stabile feste Modifikation aus **Sb₄** oder **Bi₄**-Molekülen **existiert nicht!**

⇒ **Stabile** Modifikationen mit **Struktur analog** der vom **grauen Arsen**.

Eigenschaften von Phosphor

Weisser Phosphor (P₄):

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

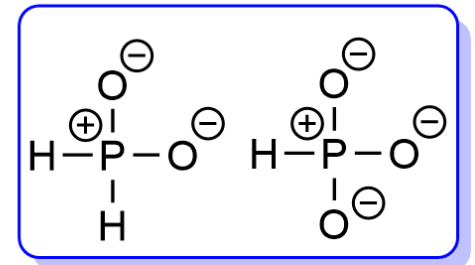
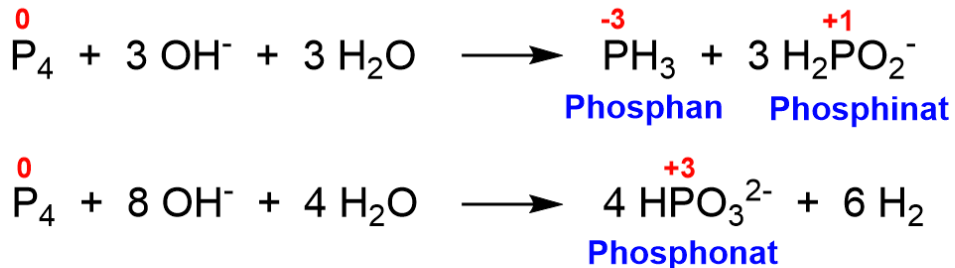


⇒ **P₄O₁₀** entsteht im **angeregten Zustand** ⇒ relaxiert unter **Lichtemission** ⇒ **Leuchten** des Phosphors.

⇒ **P₄ 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**:

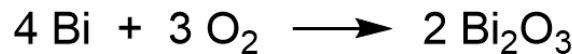
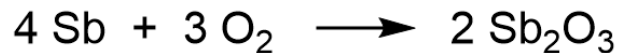
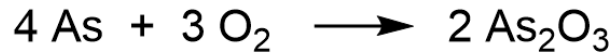


Violetter Phosphor: deutlich **weniger reaktiv** als P₄; entzündet sich erst **oberhalb 400 °C** an Luft;

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:

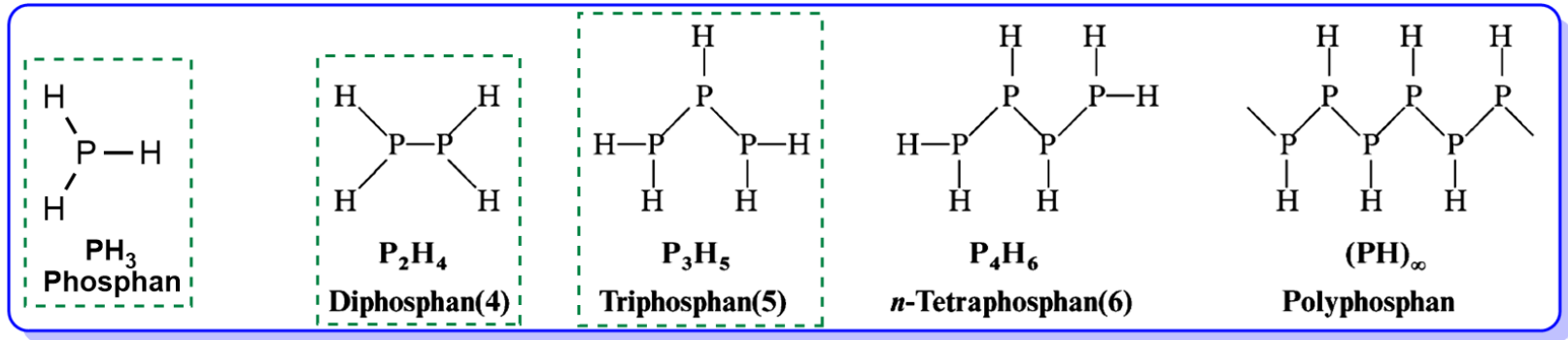
⇒ **Arsen**: **Legierungsbestandteil**; Herstellung der **Halbleiter** GaAs und InAs; As_2O_3 wird zur **Unkraut-** und **Schädlingsbekämpfung** sowie **Holzkonservierung** eingesetzt.

⇒ **Antimon**: Bestandteil von **Legierungen**, vor allem mit Blei und Zinn (zum **Härten**), zur Herstellung von **Halbleitern** (AlSb, GaSb, InSb).

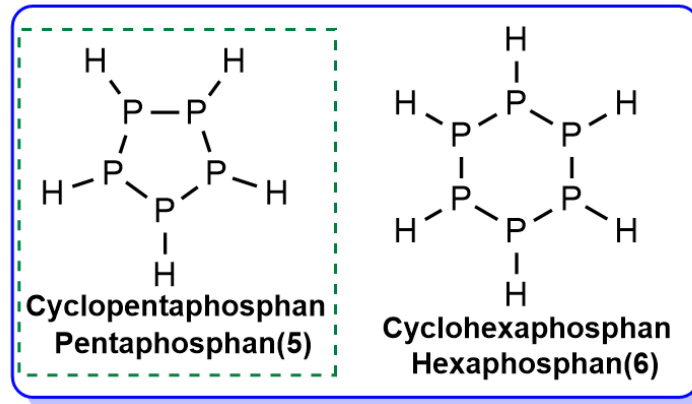
⇒ **Bismut**: zur Herstellung **leichtschmelzender Legierungen**, Bi-Verbindungen sind Bestandteil **pharmazeutischer Präparate**, Bi dient als **Wärmeübertragungsmittel** in der Kerntechnik, als **Katalysator** in der Kunstfaserproduktion und wird im Bereich der **Photo-** und **Thermoelektrizität** verwendet.

Wasserstoffverbindungen des Phosphors

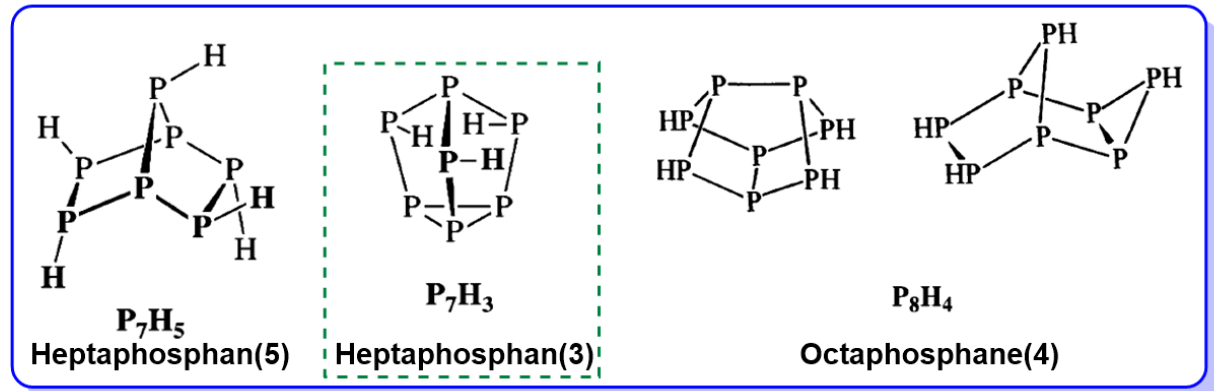
Phosphane: PH_3 und kettenförmige Polyphosphane, auch verzweigte Ketten:



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**.

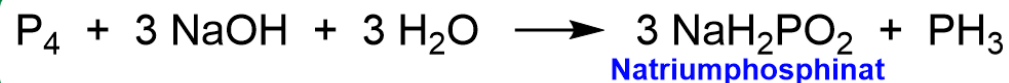
Winkel am **N** (**sp^3 -Hybrid**) deutlich **größer** als Winkel am **P, As, Sb** (**p-Charakter** der Bindungen).

Thermische Stabilität nimmt ab 

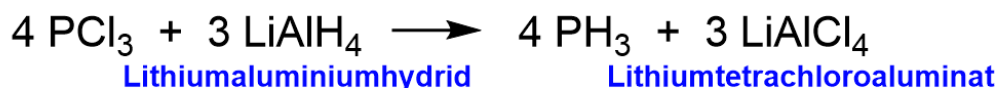
| | NH_3 | PH_3 | AsH_3 | SbH_3 | BiH_3 |
|--|--------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------------------|
| Name [†] | Ammonia (azane) | Phosphane (phosphine) | Arsane (arsine) | Stibane (stibine) | Bismuthane |
| Melting point / K | 195.5 | 140 | 157 | 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 | — |
| $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | −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 | — |
| $\angle \text{H—E—H} / \text{deg}$ | 106.7 | 93.3 | 92.1 | 91.6 | — |

Phosphan PH₃

Technische Darstellung: Disproportionierung von P₄ in NaOH bei erhöhter Temperatur:

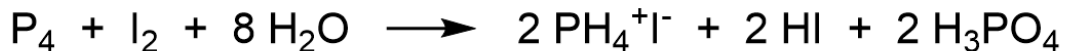


Alternativ durch **Hydrolyse** von Kalziumphosphid Ca₃P₂ oder aus PCl₃ und eine **Hydridquelle**:



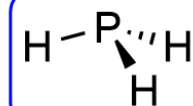
⇒ Verunreinigt durch Diphosphan P₂H₄; **Trennung** durch **Destillation**.

Laborsynthese von reinem PH₃:

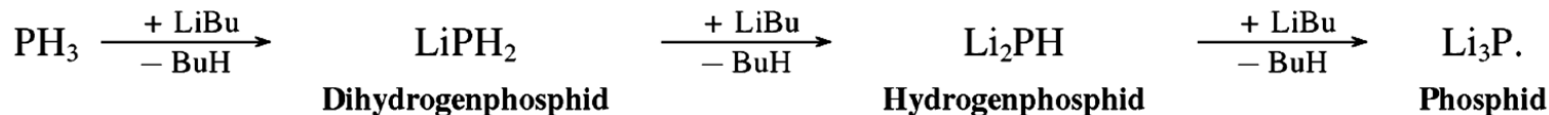


Farbloses, giftiges, knoblauchartig riechendes Gas, Schmp.: -133.8 °C, Sdp.: -87.7 °C.

Das PH₃-Molekül ist **pyramidal** gebaut:



PH₃ **entzündet sich an Luft** bei 150 °C.

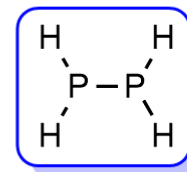


Verwendung: bei **Herstellung** von lichtemittierenden Dioden; **Dotierung** von Silizium.

P_2H_4 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3

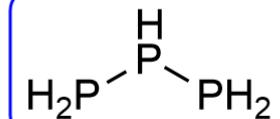
Diphosphan P_2H_4 :

Analog zu Hydrazin N_2H_4 ; Synthese durch **Hydrolyse** von Ca_2P_2 (enthält zu $[\text{S-S}]^{2-}$ **isoelektronische Ionen** $[\text{P-P}]^{4-}$):



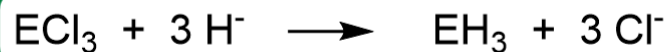
Farblose Flüssigkeit; **Struktur** analog N_2H_4 , Phosphoratome **pyramidal** umgeben, **gauche-Konformation** um die **P-P-Bindung**.

P_2H_4 ist an Luft **selbstentzündlich** (hypergol); an **Licht** sowie **oberhalb -30°C** langsame **Disproportionierung** in PH_3 und **wasserstoffärmeren Phosphanen**, z.B.:

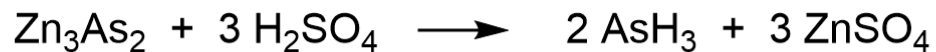


Arsan AsH_3 , Stiban SbH_3 , Bismutan BiH_3 :

Aus den Trichloriden ECl_3 ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) und eine **Hydridquelle**:



Alternativ für AsH_3 :

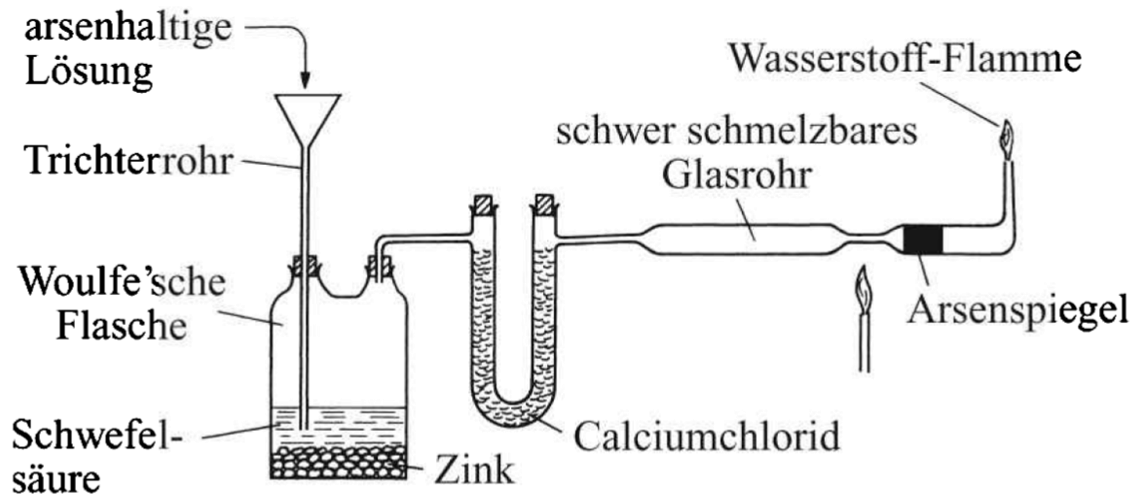


AsH_3 : **farbloses, giftiges, knoblauchartig riechendes Gas**.

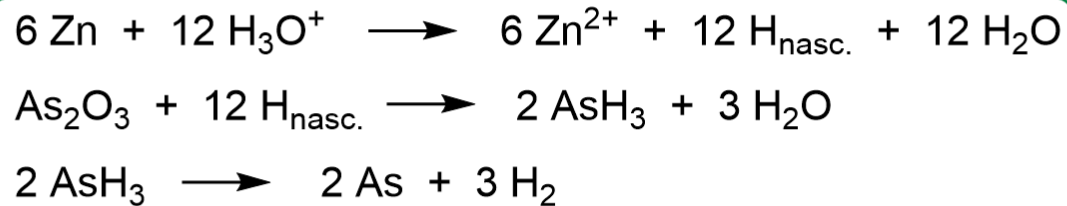
BiH_3 ist **instabil** und **zerfällt** bereits bei tiefen Temperaturen.

Marshsche Probe

AsH_3 spielt bei der **Marshschen Probe** eine wichtige Rolle \Rightarrow **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**.

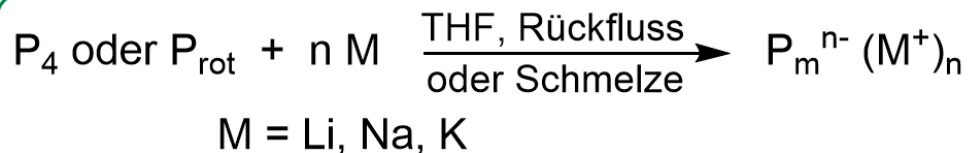
Unterscheidung **As / Sb**: der **As-Spiegel** löst sich in NH_3 / H_2O_2 Lösung:



Polyanionen des Phosphors

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

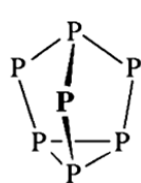
Alternative **einfache Synthese** ist die Reaktion von **P₄** oder **P_{rot}** mit reduzierend wirkenden **Metallen**, z. B.:



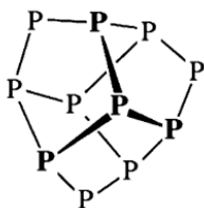
Hans-Georg von Schnering
(1931-2010)

Einfachstes Phosphidanion ist **P³⁻**.

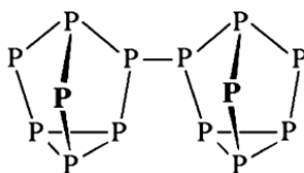
Beispiele für Polyphosphidanionen:



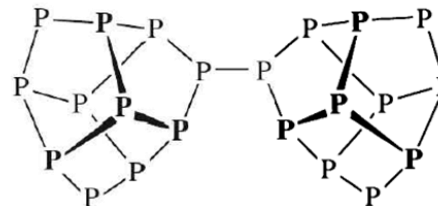
(d) **P₇³⁻**



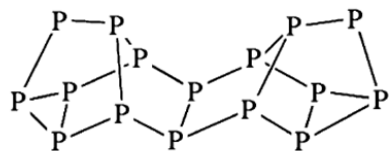
(e) **P₁₁³⁻**



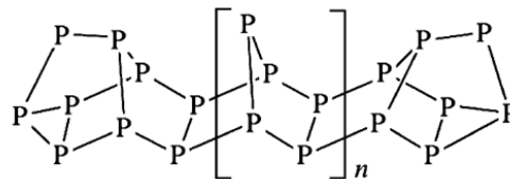
(f) **P₁₄⁴⁻**



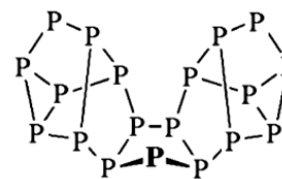
(g) **P₂₂⁴⁻**



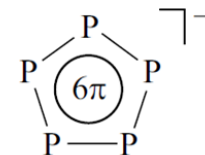
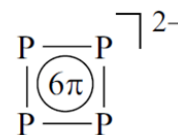
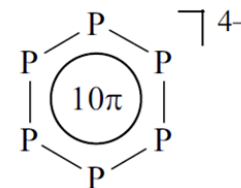
(h) **P₁₆²⁻**



(i) **P₂₁³⁻** ($n = 1$); (k) **P₂₆⁴⁻** ($n = 2$)



(l) **P₁₉³⁻**



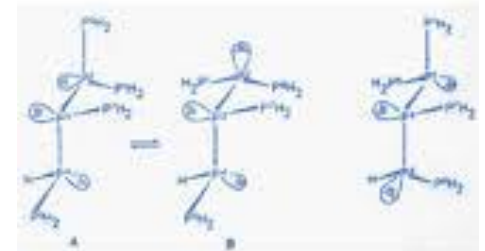
Polyanionen des Phosphors

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)

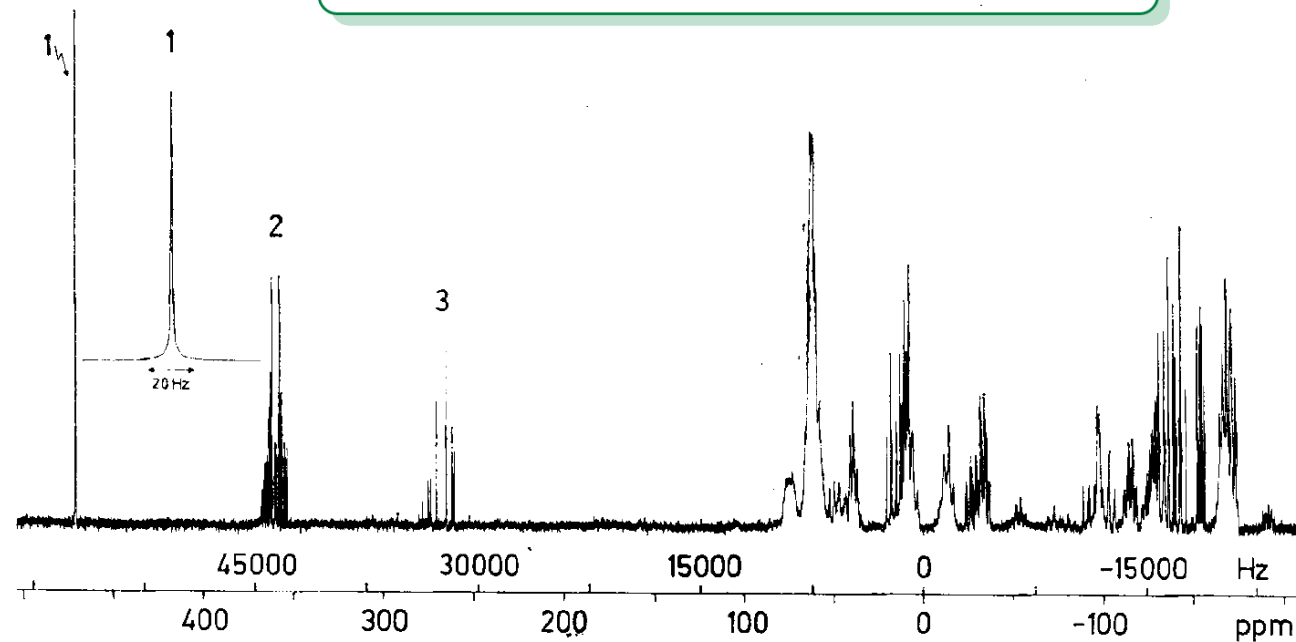
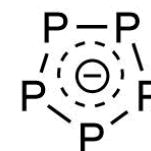
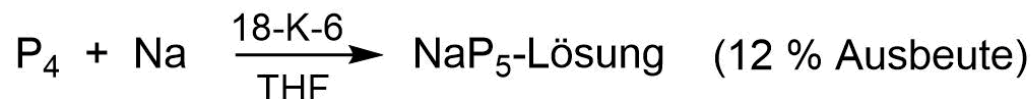


Abb. 1 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des eingeeengten Filtrats der im Abschn. Experimentelles beschriebenen Umsetzung von weißem Phosphor mit Natrium, in Diglyme bei 24°C (121,497 MHz); die nicht gekennzeichneten Signalgruppen sind den polycyclischen Phosphiden Na_3P_{21} , Na_2P_{16} , Na_2HP_7 und 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)

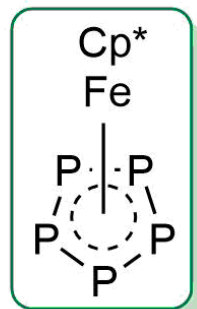
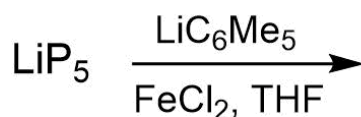
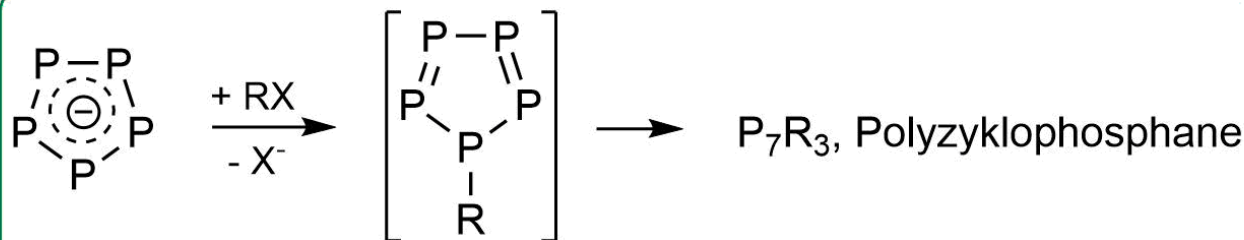
Erzeugung einer reinen NaP_5 -Lösung!



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

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.



Ein Dekaphosphaferrocen $Fe(P_5)_2$ konnte nicht erhalten werden.

Das P₉⁺ Kation

Ingo Krossing (2012)

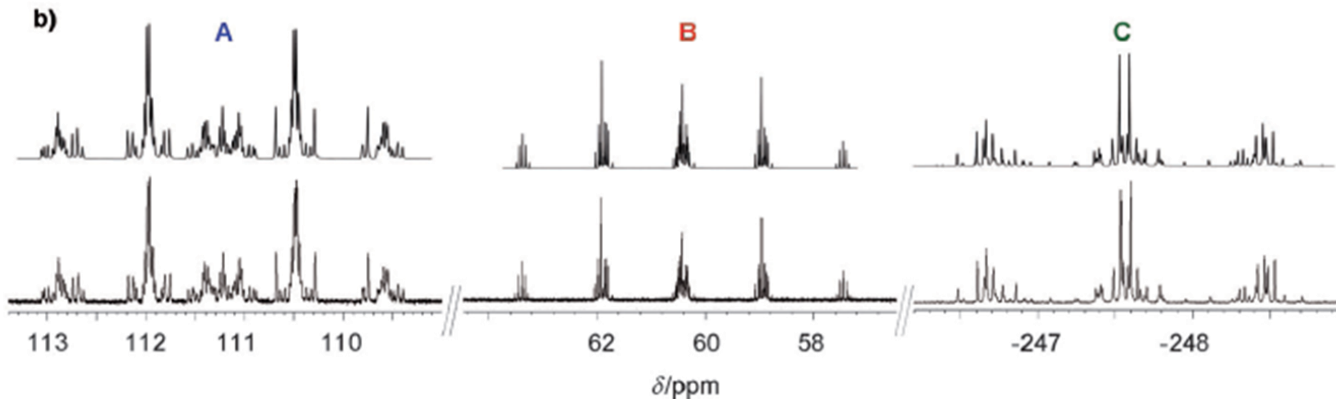
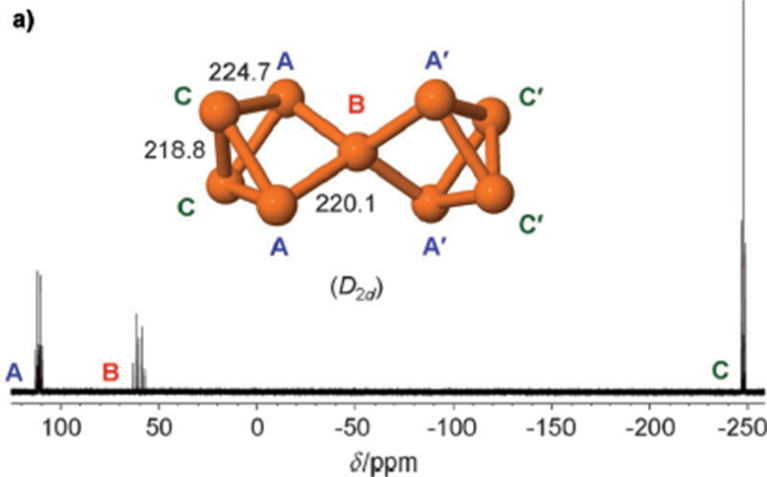
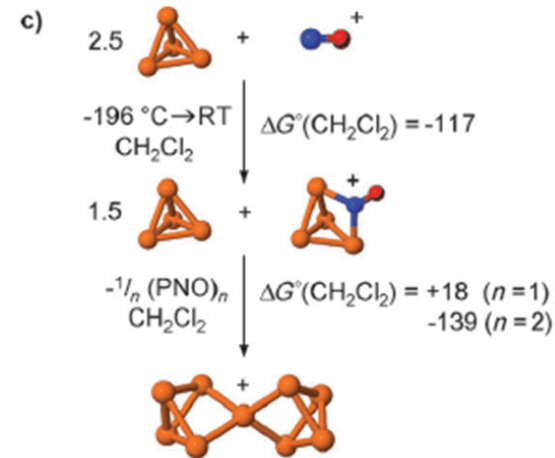


Table 1: Calculated (PBE0/aug-cc-pVTZ-J) and experimental *J*(PP) coupling constants in Hz.

| | Calculated | Experimental |
|--|------------|--------------|
| ¹ <i>J</i> (A ₂ B) = ¹ <i>J</i> (A ₂ 'B) | -312.5 | -240.8 |
| ¹ <i>J</i> (A ₂ C ₂) = ¹ <i>J</i> (A ₂ 'C ₂) | -163.9 | -143.5 |
| ² <i>J</i> (BC ₂) = ² <i>J</i> (BC ₂)' | 15.6 | 9.8 |
| ³ <i>J</i> (A ₂ C ₂) = ³ <i>J</i> (A ₂ 'C ₂) | -11.1 | -7.3 |
| ² <i>J</i> (A ₂ A ₂) | 24.8 | 26.8 |
| ⁴ <i>J</i> (C ₂ C ₂) | -0.6 | -0.1 |



⇒ Begünstigt durch UV-Licht

⇒ A₂A'₂BC₂C'₂ Spin-system

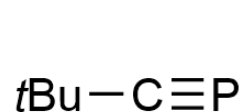
⇒ Isoliert als orange-gelber Feststoff

Phosphor - das „magische“ Element

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

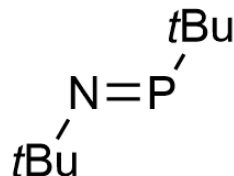
| -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 | +3 | +4 | +5 |
|-----------------|-------------------------------|-----|----------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--------------------------------|
| PH ₃ | P ₂ H ₄ | LiP | P ₄ | H ₃ PO ₂ | P ₂ F 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:



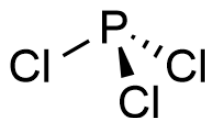
KZ = 1

tert-Butyl-
phosphalkin



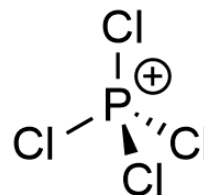
KZ = 2

Di(tert-butyl)-
iminophosphan



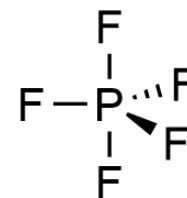
KZ = 3

Phosphor-
trichlorid



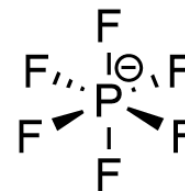
KZ = 4

Tetrachlor-
phosphonium
Kation



KZ = 5

Phosphor-
pentafluorid



KZ = 6

Hexafluoro-
phosphat
Anion

Halogenverbindungen des Phosphors

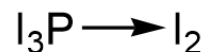
Phosphorfluoride sind **alle gasförmig**.

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 | »PI₅« Schwarzbraune Krist. Zers. 41 °C |

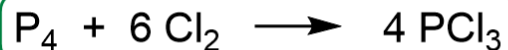
Problemfall **PI₅**: Phosphor hat die **Oxidationszahl 3**;
Lewis-Säure-Base Addukt von **PI₃** und **I₂**.



Phosphortrichlorid PCl_3

Technische Gewinnung von PCl_3 :

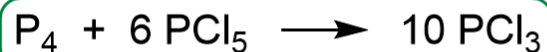
Aus **weissem Phosphor** und Cl_2 in **exothermer** Reaktion:



Nebenreaktion: **Bildung** von PCl_5 :



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

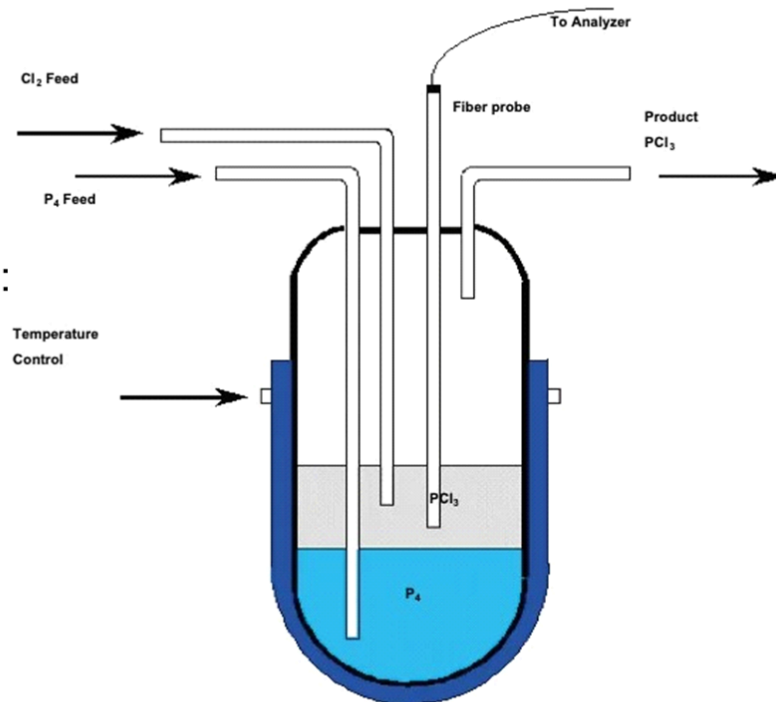
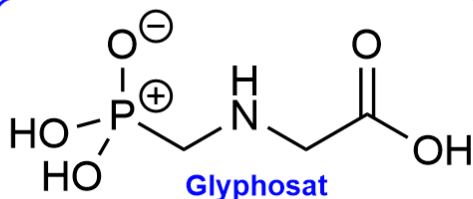


Praktische Durchführung: P_4 in **vorgelegtes PCl_3** ;
 Cl_2 wird **eingeleitet**; durch die Reaktionswärme
destilliert das PCl_3 ab.

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 **Phosphorylchlorid POCl_3** ;
Synthese von **Phosphonaten** und PCl_5 ; wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung
von **Glyphosat**.

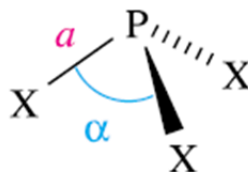


Phosphortrichlorid PCl_3

PCl_3 : farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Schmp.: $-93.6\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp.: $75\text{ }^\circ\text{C}$.

Das Molekül ist pyramidal gebaut.

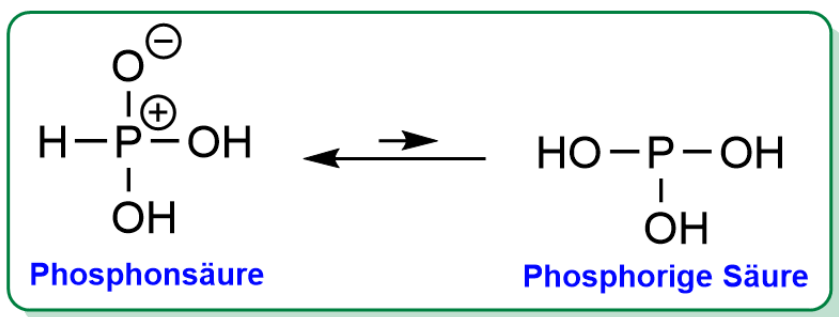
PCl_3 hydrolysiert unter Bildung von Phosphonsäure:



| X | a / pm | $\alpha / ^\circ$ |
|----|--------|-------------------|
| F | 156 | 96.5 |
| Cl | 204 | 100 |
| Br | 222 | 101 |
| I | 243 | 102 |

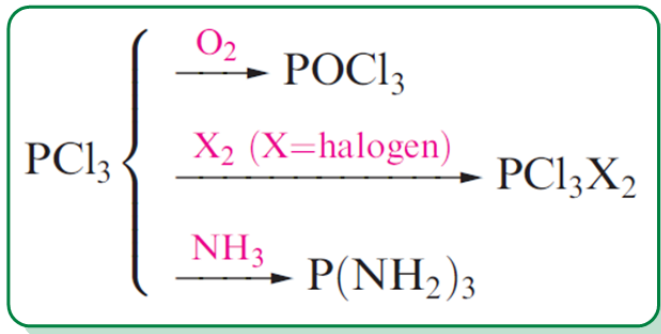


Phosphonsäure steht im Gleichgewicht mit Phosphoriger Säure; das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Phosphonsäure:



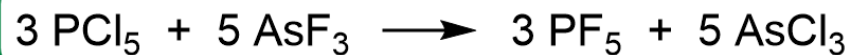
PCl_3 kann zu P(V)-Verbindungen oxidiert werden.

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



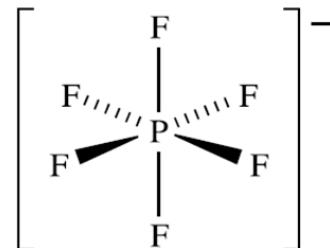
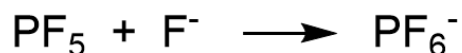
Phosphorpentafluorid PF_5

PF_5 : Durch **Fluorierung** von PCl_5 mit Arsen trifluorid AsF_3 :



⇒ **Farbloses hydrolyseempfindliches Gas.**

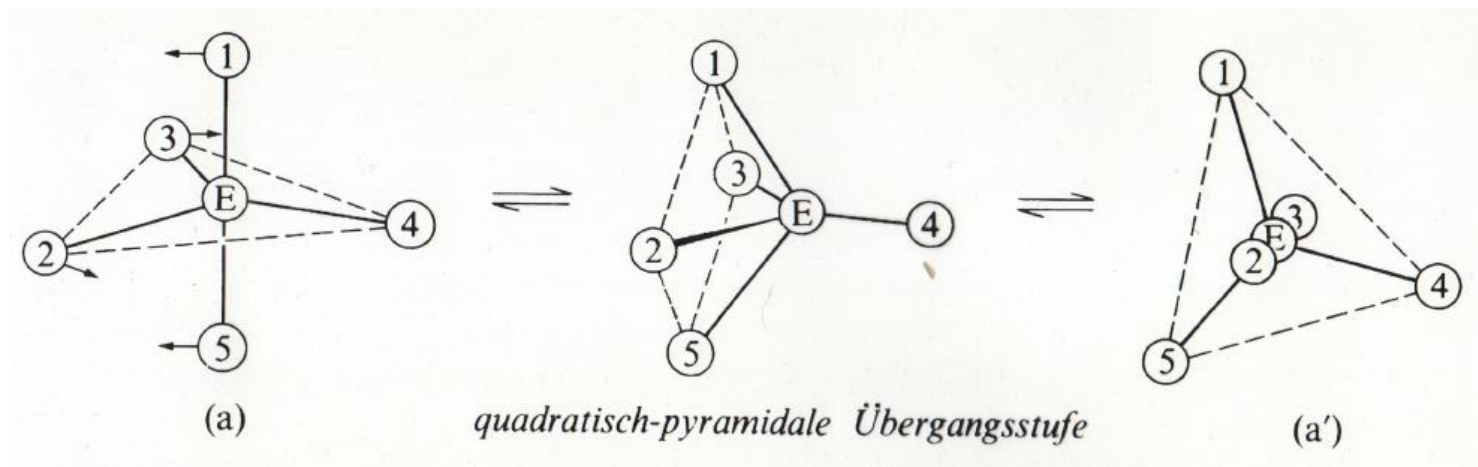
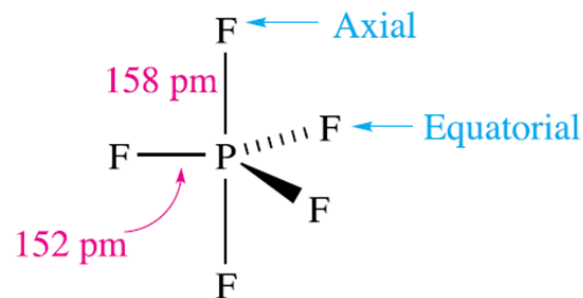
⇒ **Starke Lewis-Säure.**



⇒ 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):

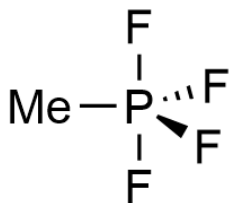


Moleküle EX₅ – Struktur und Dynamik

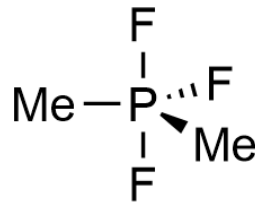
Trigonal-bipyramidale Moleküle EX₅ (PF₅, PCl₅, AsF₅, Fe(CO)₅)

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

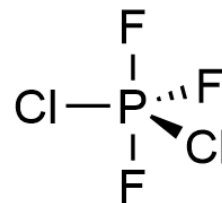
Apicophilie-Reihe (Auszug): e⁻ < Ph < Me < NMe₂ < SMe < Cl < OPh < CF₃ < F



fluktuierend



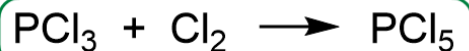
starr



starr

Die Halogenide PCl_5 und PBr_5

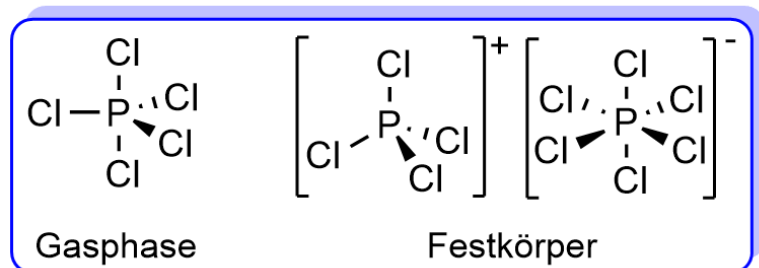
Technische Gewinnung von PCl_5 : durch **Chlorieren** von PCl_3 mit Cl_2 :



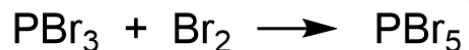
Kontinuierliches Verfahren; erfolgt in mit **Blei** ausgekleideten **Türmen**; PCl_3 (von oben) und Cl_2 (von unten) werden **gegeneinander** eingeführt; das entstehende PCl_5 **sinkt** zum Boden und wird ausgetragen.

PCl_5 : farbloser kristalliner Festkörper;

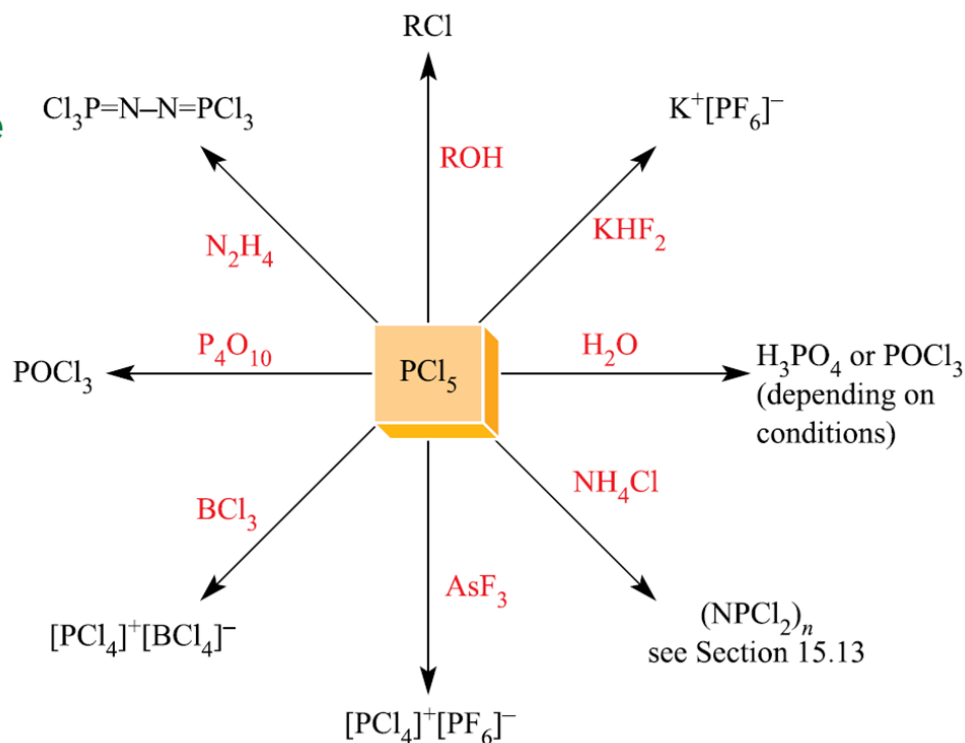
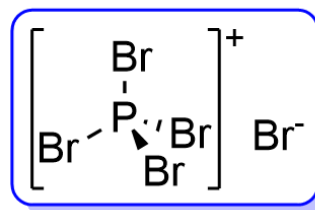
Struktur: in der **Gasphase** PCl_5 Moleküle mit **trigonal bipyramidaler Struktur**; im **festen Zustand ionisch** (PCl_4^+ Kationen und PCl_6^- Anionen).



PBr_5 : Durch **Bromierung** von PBr_3 :



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



Die Halogenide von Arsen, Antimon und Bismut

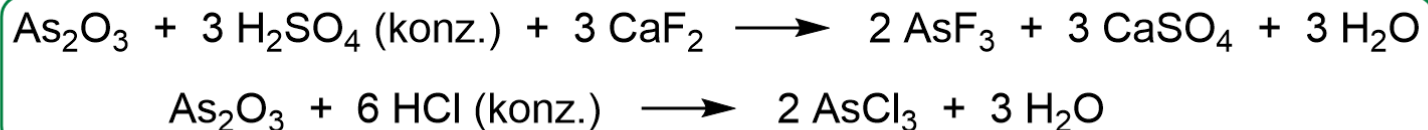
⇒ Alle **EX₃**-Halogenide **bekannt** und **charakterisiert**.

⇒ 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} | — | — | — |

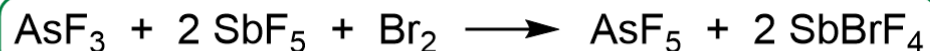
Die Halogenide von Arsen, Antimon und Bismut

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

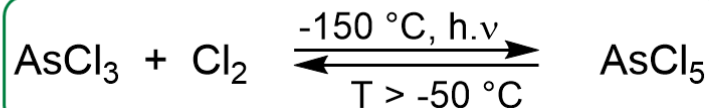


Das entstehende **H₂O** muss **entfernt** werden; **AsF₃** und **AsCl₃** **hydrolysieren** sehr leicht. AsF₃ und AsCl₃ sind **Moleküle** mit **trigonal pyramidalen Struktur**.

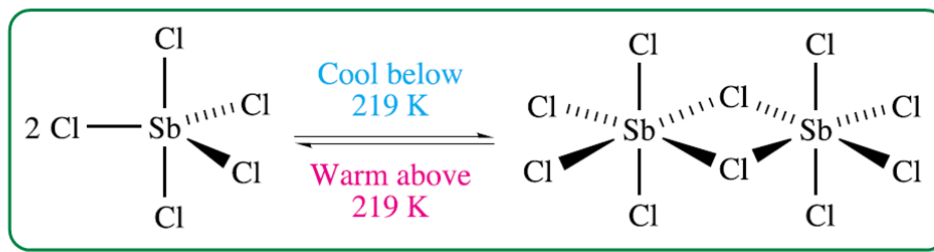
Das einzige **bei Raumtemperatur stabile** Arsenpentahalogenid ist **AsF₅**. Synthese entweder **aus den Elementen** oder ausgehend von **AsF₃**:



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**.

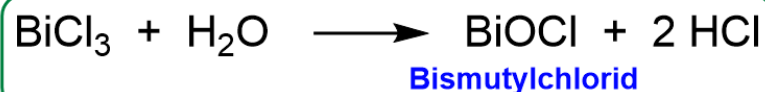


Bismut-Halogenide

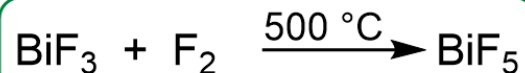
BiF₃, **BiCl₃**, **BiBr₃** und **BiI₃** sind gut charakterisierte Verbindungen.

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

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

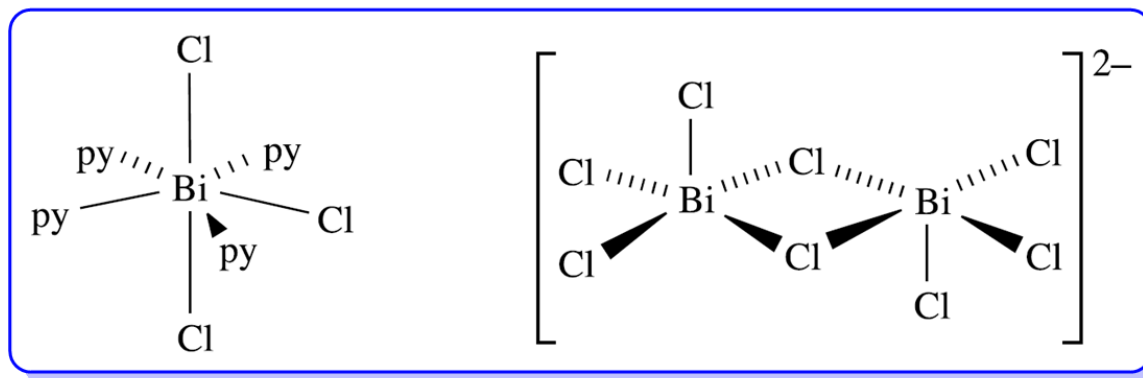


BiF₅ ⇔ einziges bekannte Bi(V)-Halogenid ⇔ entsteht aus **BiF₃** und **F₂** bei **500 °C**:



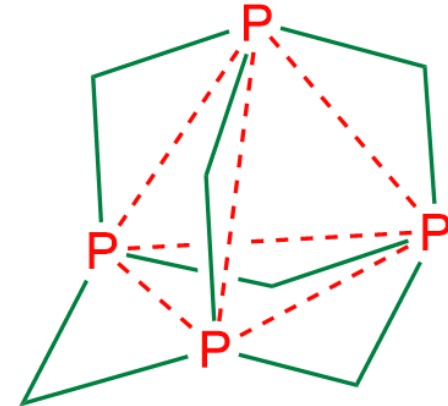
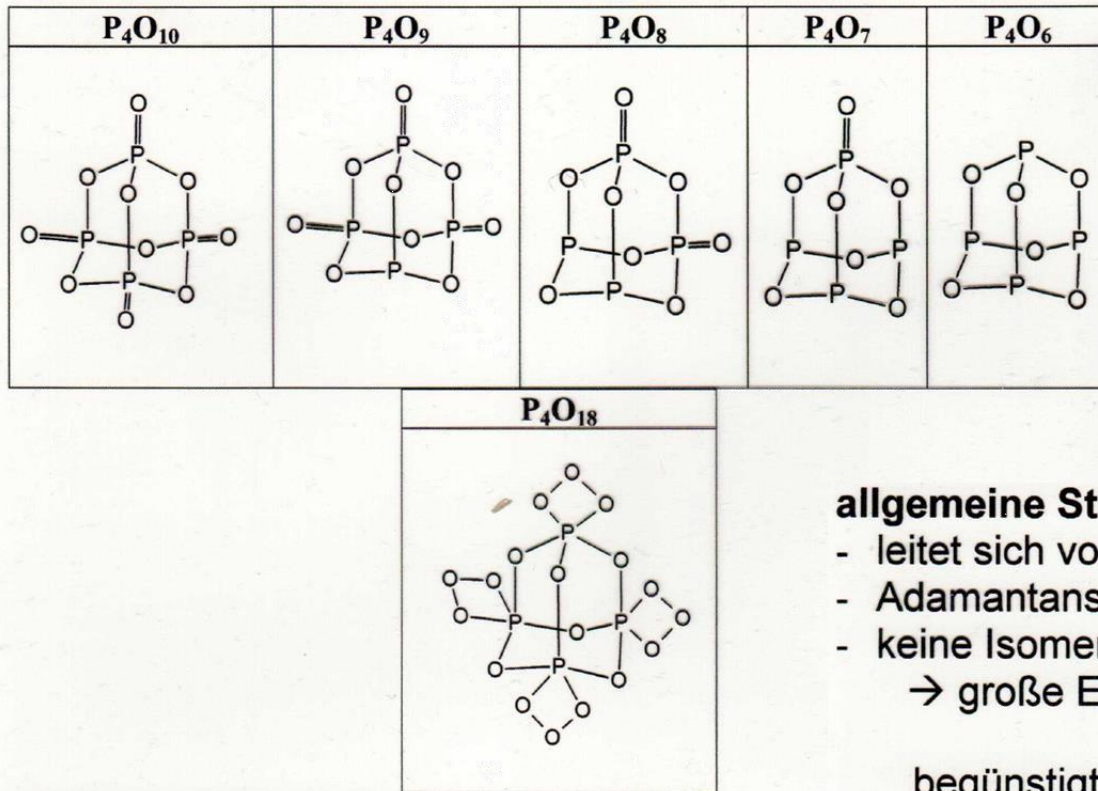
BiF₅ ist ein **starkes Fluorierungsmittel**.

Das Bismutatatom in BiCl₃ weist **Lewis-sauren Charakter** auf: BiCl₃ bildet **Addukte** mit **Lewis-Basen** wie **Pyridin** oder **Cl⁻** Ionen:



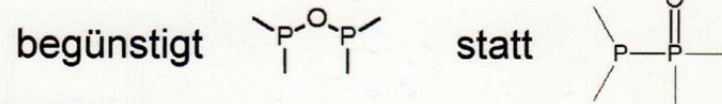
Binäre P,O-Verbindungen

Phosphoroxide und -ozonide



allgemeine Struktur:

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

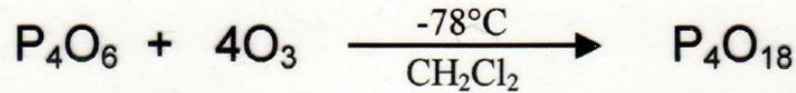


Darstellung:

- 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}

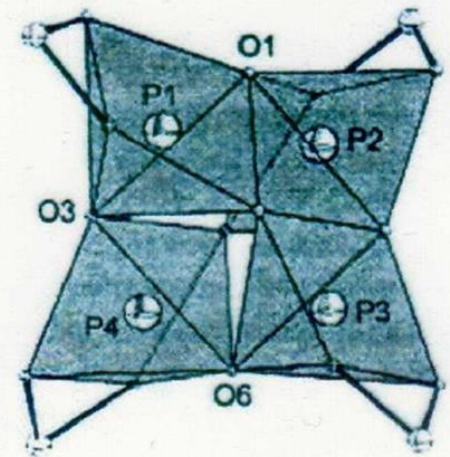
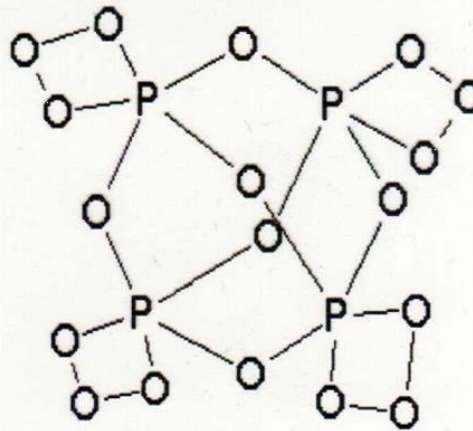
Synthese:



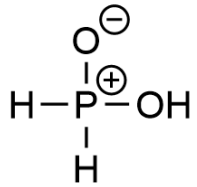
Eigenschaften:

- farblose Kristalle
- zersetzt sich im Lösungsmittel bei -35°C langsam unter O_2 -Abgabe
- ohne Lösungsmittel: bei -35°C explosionsartige Zersetzung

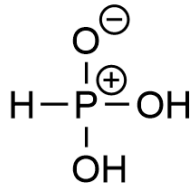
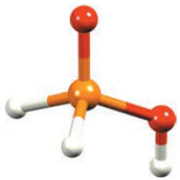
Struktur:



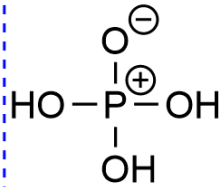
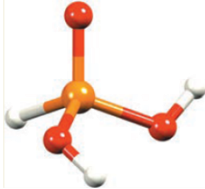
Oxosäuren des Phosphors



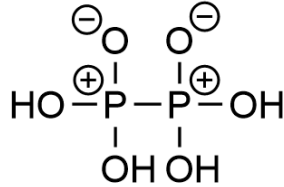
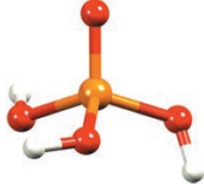
Phosphin-
säure



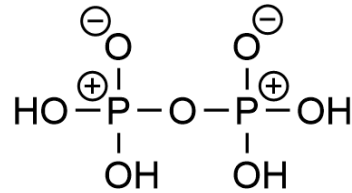
Phospon-
säure



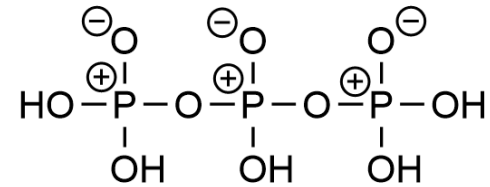
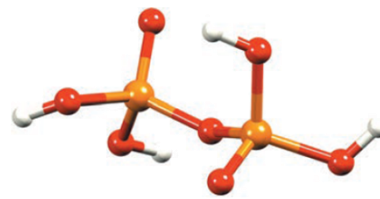
Phosphor-
säure



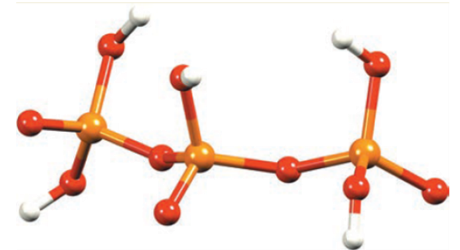
Hypodiphosphor-
säure



Diphosphor-
säure



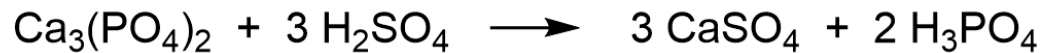
Triphosphorsäure



Phosphorsäure H_3PO_4

Technische Gewinnung

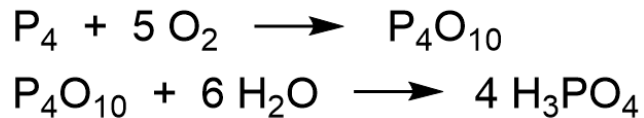
⇒ Aufschlussverfahren (Aufschlussphosphorsäure)



Abtrennung vom CaSO_4 erfolgt nach zwei Methoden:

- Bildung von **$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Gips)**, welches angetrennt wird.
- Bildung von **$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (Hemihydrat)**, welches weiter verarbeitet wird.

⇒ Thermisches Verfahren (thermische Phosphorsäure)



Die Hydrolyse von P_4O_{10} erfolgt mit **verd. H_3PO_4** .

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 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Gips).

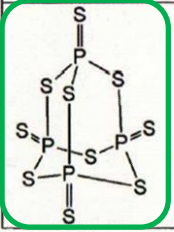
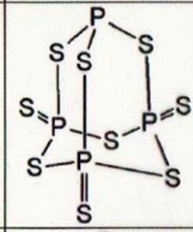
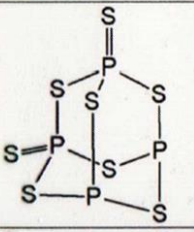
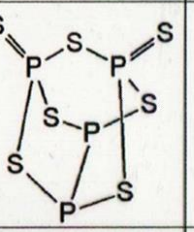
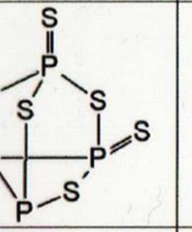
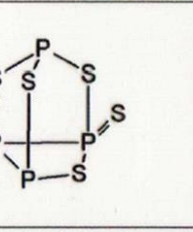
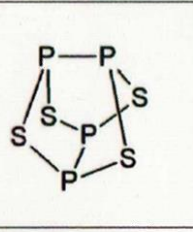
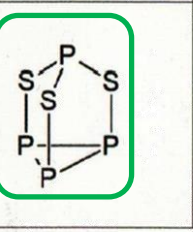
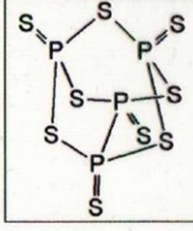
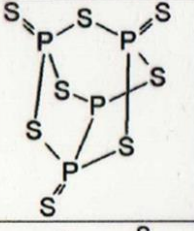
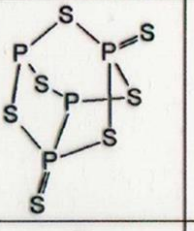
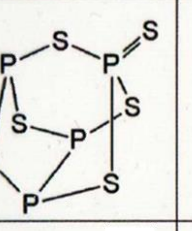
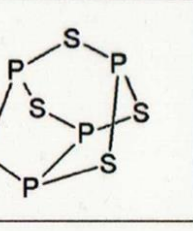
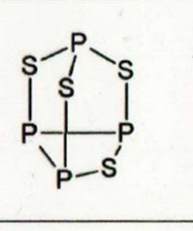
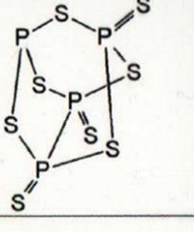
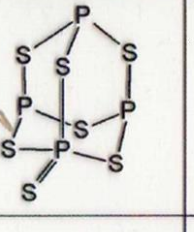
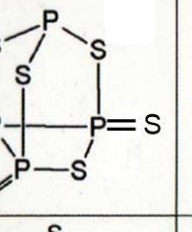
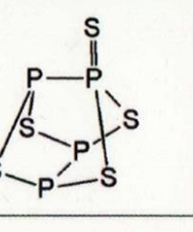
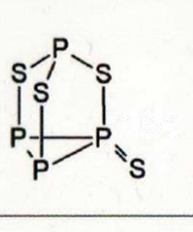
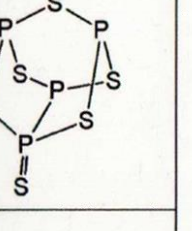
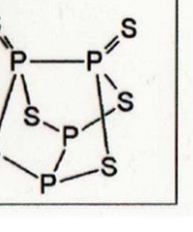
⇒ **Diammoniumphosphat als Festdünger**: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

⇒ **Leunaphos**: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

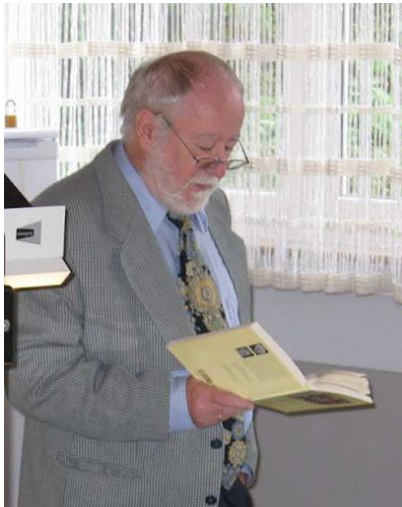
⇒ **Nitrophoska**: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$.

⇒ **Nitrophosphate**: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{CaHPO}_4$.

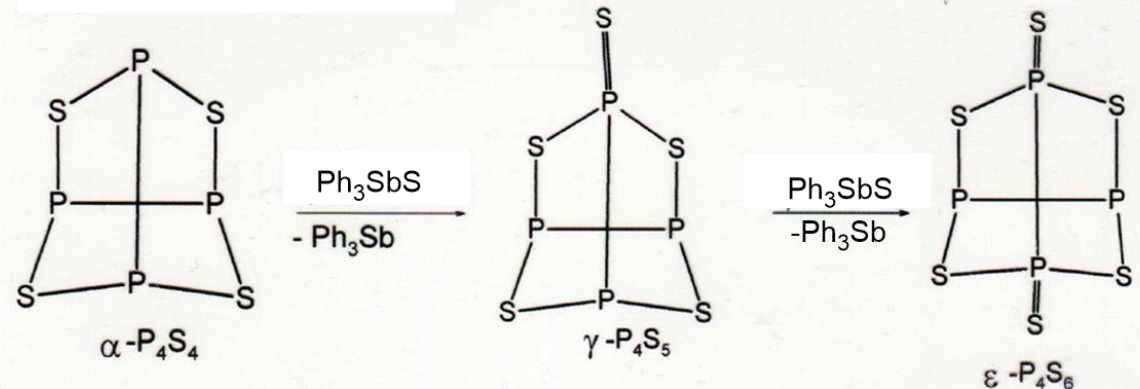
Sulfide des Phosphors

| 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



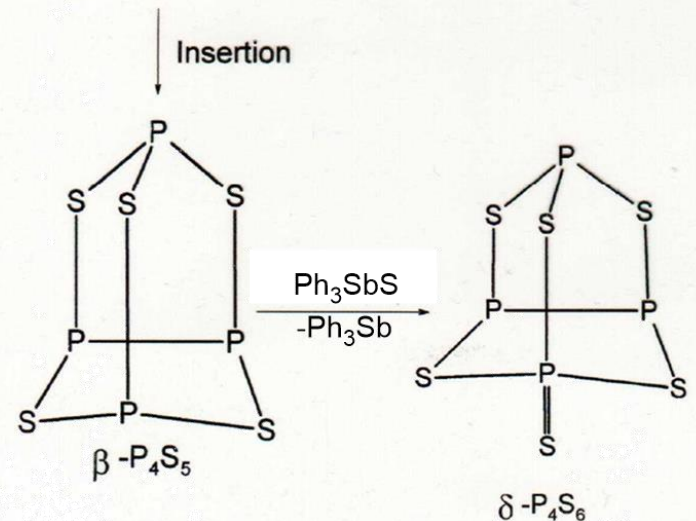
Neue P_4S_6 -Isomere: $\delta\text{-P}_4\text{S}_6$, $\epsilon\text{-P}_4\text{S}_6$

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

Darstellung:

- Reaktion von $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ mit Triphenylantimonsulfid
→ Gemisch aus verschiedenen Sulfiden entsteht
- Art des Phosphorsulfids hängt vom Verhältnis
 $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ zu Ph_3SbS ab

| | | | |
|------------|---------|---|---|
| Verhältnis | 1 : 0,3 | → | 3,3% $\delta\text{-P}_4\text{S}_6$ |
| Verhältnis | 1 : 2 | → | 1,3 - 1,9% $\epsilon\text{-P}_4\text{S}_6$ |
| Verhältnis | > 1 : 3 | → | weder δ - noch $\epsilon\text{-P}_4\text{S}_6$ |



Selenide des Phosphors

Phosphorselenide

| P_2Se_5 | P_4Se_5 | P_4Se_4 | P_4Se_3 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | |

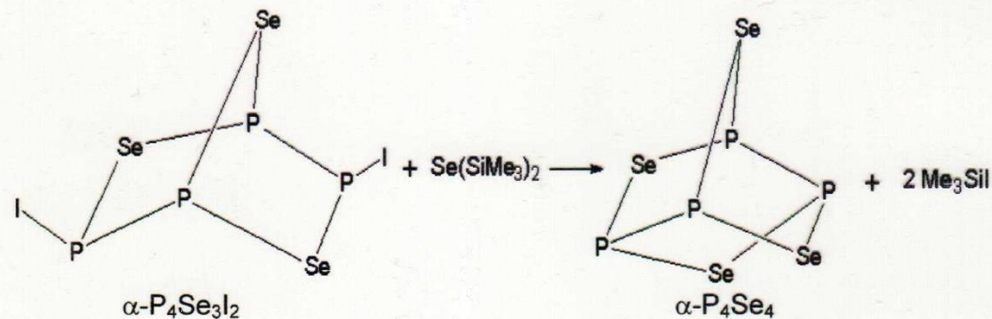
- keine molekularen Isomere, im Gegensatz zu den Phosphorsulfiden
- geringe Tendenz zur Ausbildung von Strukturfragmenten mit exocyclisch einfach koordiniertem Selen
- starke Neigung zur Ausbildung von Gläsern

Stabilität:

- $T < -40^\circ\text{C} \rightarrow$ molekulares $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_4$
 $T > -40^\circ\text{C} \rightarrow$ $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_4$ (polymer)
 \rightarrow Röntgenstrukturanalyse schwierig

$\alpha\text{-P}_4\text{Se}_4$

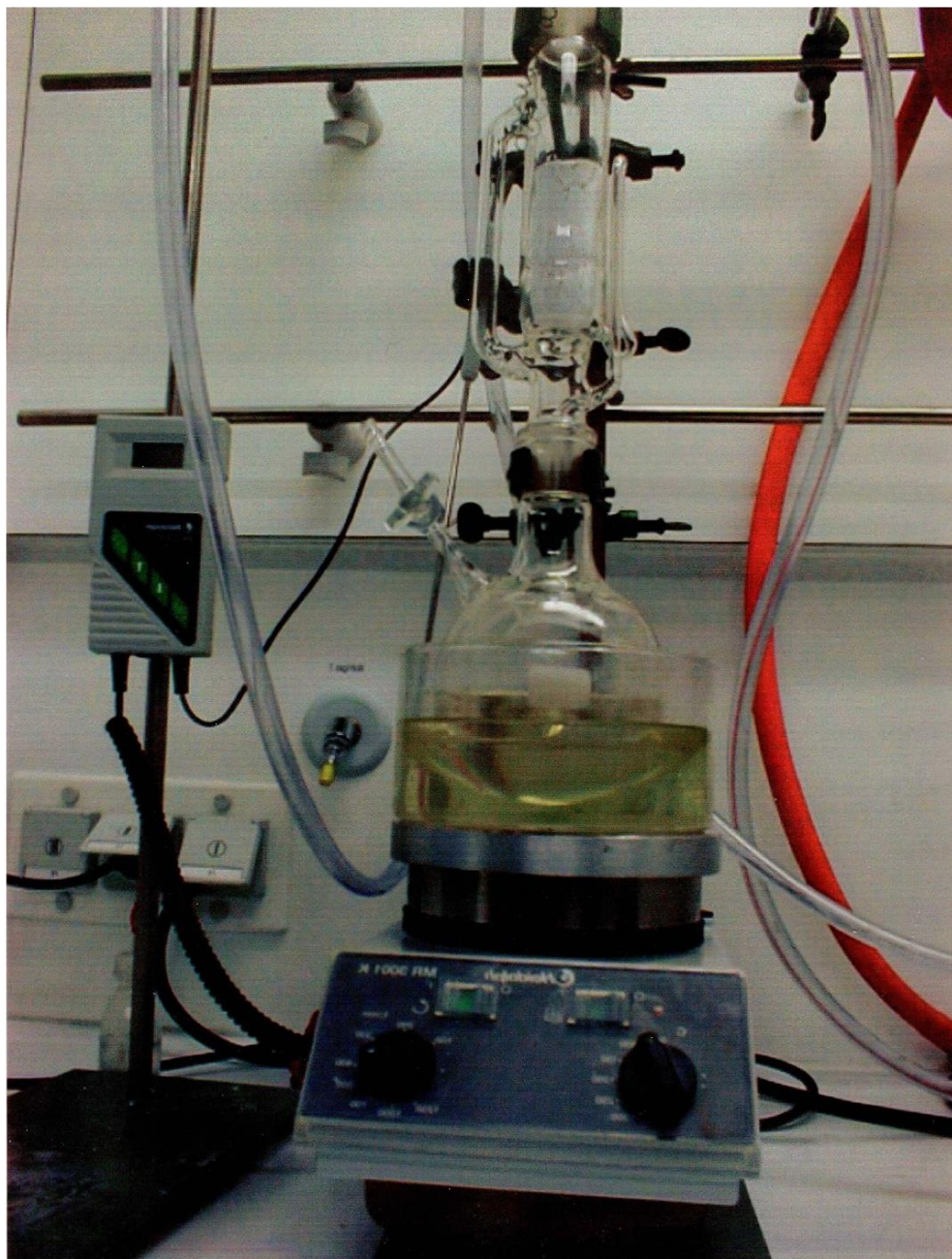
Darstellung:



Synthese von P_4Se_3

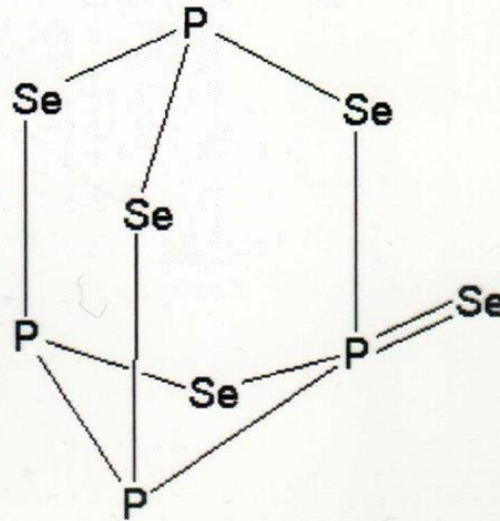


Synthese von P_4Se_3



Das Mysterium von P_4Se_5

P_4Se_5

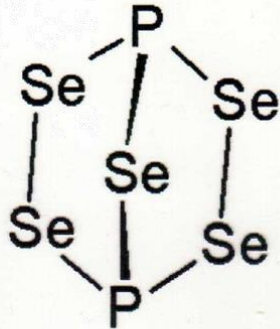
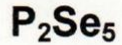


- wurde von G. J. Penney und G.M. Sheldrick dargestellt und seine Struktur aufgeklärt
- Versuch war aber nicht reproduzierbar (R. Blachnik)

Darstellung:



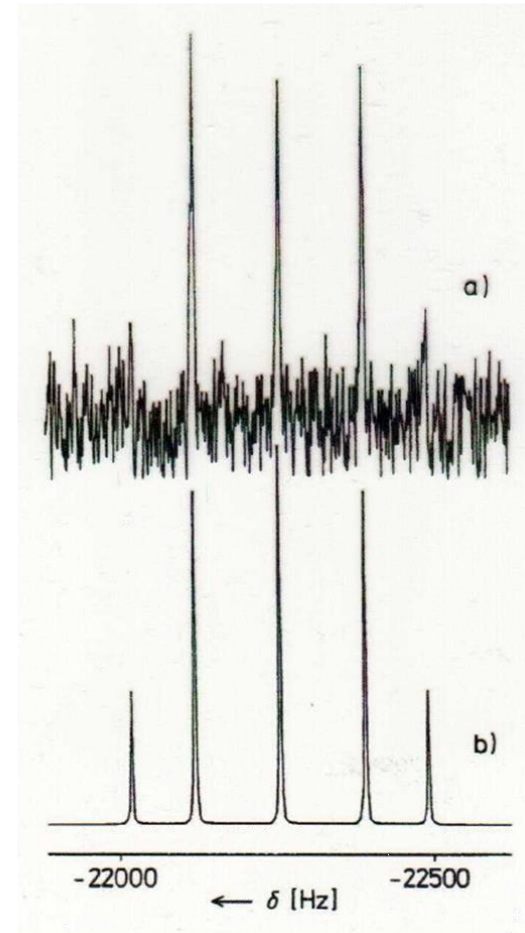
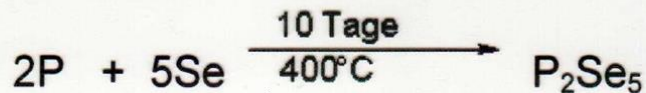
Das Phosphorselenid P_2Se_5



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

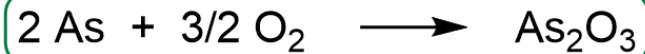
- phosphorärmstes Selenid
- gleiches Phosphor-Chalkogen-Verhältnis wie im P_4S_{10} , aber Heteronorbornan-Struktur!
- Koexistenz von Se-Se- und P(III)!

Darstellung:



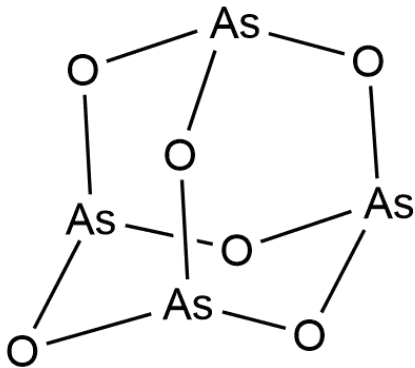
Arsenik As₂O₃

As₂O₃ (Arsenik): entsteht bei der **Verbrennung** von Arsen an Luft:

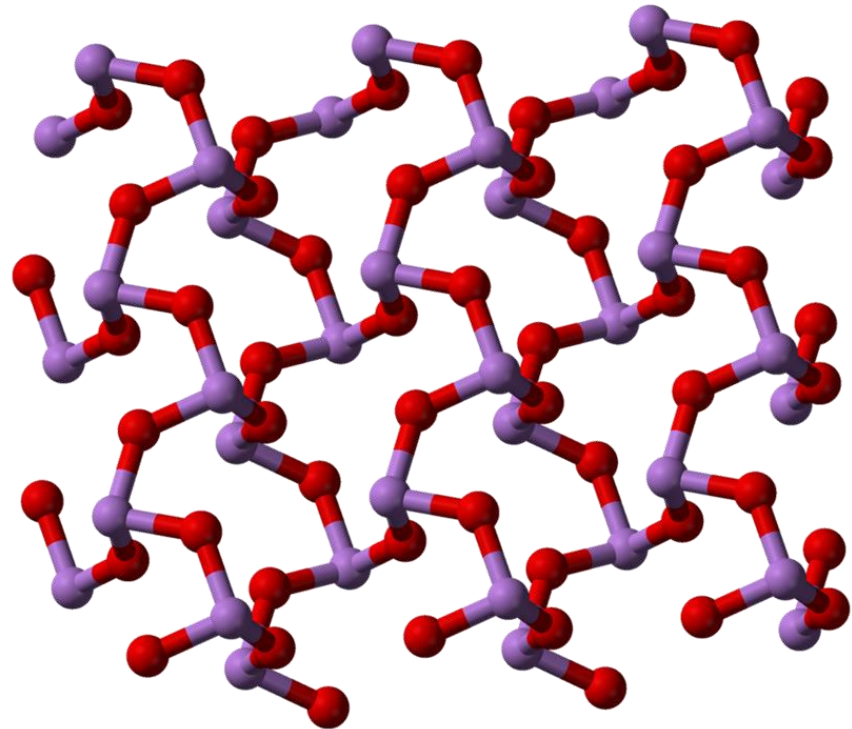


Farblos und **geruchsloser Festkörper**; **sehr giftig**.

Struktur: **kubische** Modifikation (**As₄O₆-Moleküle analog P₄O₆**); **monokline** Modifikation
⇒ **Schichten** aus **pyramidalen** über O-Atome verbrückten AsO₃-Einheiten.



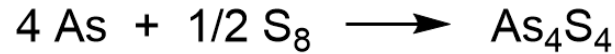
kubisches As₂O₃



monoklines As₂O₃

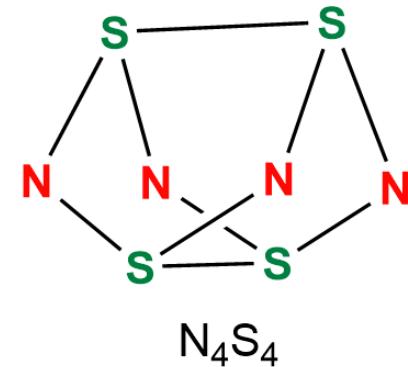
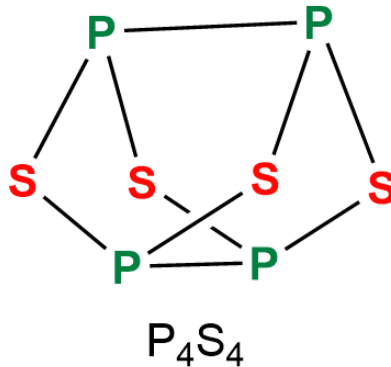
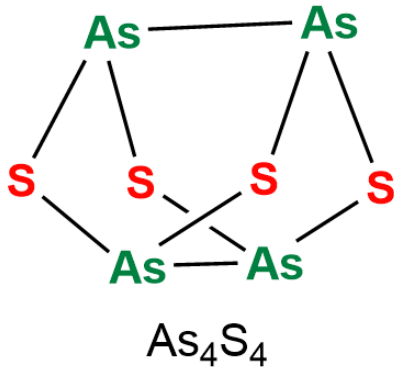
As₄S₄ und As₂S₃

As₄S₄ (Realgar): Durch **Zusammenschmelzen** der Elemente im entsprechenden Molverhältnis:



Rote glasige Masse \Rightarrow **orangefarbenes Pulver**

As₄S₄: **Moleküle** mit **Käfigstruktur**, analog **P₄S₄** und **N₄S₄**; die eine Atomsorte bildet einen **Tetraeder**, die andere Atomsorte bildet ein **Quadrat**.



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

As₂S₃: durch **Zusammenschmelzen** der Elemente im entsprechenden Molverhältnis;
 \Rightarrow **Auripigment**.

Auripigment As_2S_3

