

Lichtinduzierte Bildung von rotem Phosphor

M. Eiswirth und R. J. Schwankner

1 Einführung

Unter Allotropie versteht man die Erscheinung, daß ein Element

in verschiedenen Zustandsformen (Modifikationen) auftritt, die sich in Folge unterschiedlicher Strukturen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden.

Bekannte Beispiele sind der Sauerstoff, der als gewöhnlicher Di-, Tri-(Ozon) und Tetrasauerstoff (unterhalb -160°C) vorliegen kann, sowie der Kohlenstoff, dessen bekannteste Modifikationen — neben mindestens vier weiteren — Graphit und Diamant sind [1, 2]. Mit über einem Dutzend Modifikationen, deren Strukturen noch nicht alle geklärt werden konnten, nimmt der Phosphor diesbezüglich eine herausragende Stellung ein [3]. Flüssiger und gasförmiger Phosphor besteht aus P_4 -Molekülen, wobei die P-Atome an den Ecken eines Tetraeders sitzen. (Erst oberhalb 900°C enthält der Phosphordampf nennenswerte Mengen P_2 .) Durch Kondensation kann ein P_4 -Molekülgitter von weißem Phosphor erhalten werden, das unter Normalbedingungen kubisch ist, bei -77°C jedoch in eine hexagonale Struktur übergeht. Ursache für diese Symmetrierniedrigung ist, daß die P_4 -Tetraeder bei der niedrigen Temperatur nicht mehr frei rotieren können.

Das P_4 -Molekül ist in Folge der ungünstigen Bindungswinkel von 60° thermodynamisch nicht stabil. Daher wandelt sich weißer Phosphor bei längerem Erhitzen auf über 250°C in roten Phosphor um, wobei die hochgespannten Tetraeder aufbrechen und neue P-P-Bindungen mit normalem Bindungswinkel geknüpft werden.

Der entstehende Phosphor ist zunächst mehr oder weniger fest, oft schleimig, amorph und schlecht charakterisiert. Mit der Zeit wachsen die P-Polymere zu festem unlöslichen, jedoch immer noch amorphen roten Phosphor zusammen, der eine unregelmäßig vernetzte Struktur aufweist [4]. Möglicherweise existieren sechs Modifikationen von rotem Phosphor [3]. Durch längeres Erhitzen auf über 450°C oder durch Umkristallisieren aus geschmolzenem Blei wird der violette monokline *Hittorfsche* Phosphor erhalten, der eine komplizierte Struktur aus einer Kreuz- und Quer-Anordnung von Röhren mit fünfeckigem Querschnitt aufweist [5].

Schwarzer Phosphor ist im Gegensatz zu den anderen (isolierenden) Modifikationen ein Halbleiter und existiert in vier Zustandsformen, von denen eine amorph ist [6]. Die orthorhombische, kristalline Modifikation weist eine Doppelschicht-Struktur auf [7, 8].

Die Umwandlung von weißem in roten Phosphor kann nicht nur wie erwähnt thermisch, sondern auch photochemisch erfolgen. Wie allgemein bei photoinduzierten Prozessen muß hierfür die Quantenenergie des Lichts, die sich aus der *Planck-Einstein-Beziehung* ergibt

$$E_{\text{Ph}} = h\nu_{\text{F}}$$

(E_{Ph} : Quantenenergie des Photons, h : Plancksches Wirkungsquantum, ν : Lichtfrequenz)

einen bestimmten Schwellenwert überschreiten, wohingegen längerwellige (d. h. energieärmere) Strahlung keinen Einfluß hat (und zwar unabhängig von Einstrahlintensität und -dauer). Diese Interpretation wurde ursprünglich von *Einstein* an Hand des Photoeffektes vorgelegt, d. h. der Auslösung von Elektronen aus einem Metall durch Lichteinfall. Ein Strom tritt erst auf, wenn die Quantenenergie $h\nu$ größer ist als die globale Austrittsarbeit des Metalls.

2 Experiment

Eine Stange weißen Phosphors (sehr giftig, T+; leichtentzündlich, F) wird in feuchtem Zustand mit einer Tiegelzange

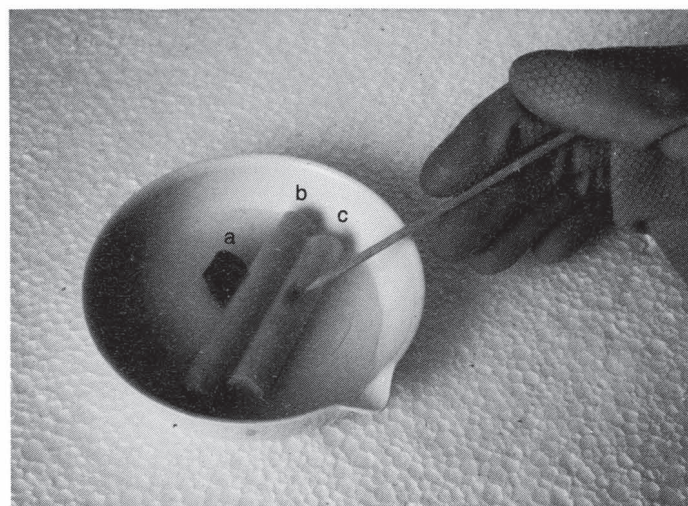


Abb. 1: Resultate der P_4 -Bestrahlung (vgl. Tab. 1)
a: t_b (VIS) = 1 h in Reagenzglas in intensivem Sonnenlicht: Photoumwandlung; b: t_b (HeNe) = $7 \cdot 10^5$ s mit He-Ne-Laser (0,5 mW): keine Veränderung; c: t_b (Hg) = 10^3 s mit Hg-Brenner ($d = 1,0$ m): in der Bestrahlungsöffnung zeigt sich bereits die Photoumwandlung

Tab. 1: Zusammenstellung der Bestrahlungsparameter von mit Al-Folie umhüllten P_4 -Stangen (bei Raumtemperatur) mit dem Licht eines Hg-Brenners und eines He-Ne-Lasers

a: Bestrahlung mit Hg-Brenner (HQ 80)	
— Elektrische Brennerleistung	$P_{\text{el}} = 80 \text{ W}$
— Optische Leistung für $\lambda \leq \lambda_{\text{blau-VIS}}$	$P_{\text{op}} = 0,8 \text{ W}$
— Abstand Brenner/Phosphorstange	$d_{\text{B/P}} = 1,0 \text{ m}$
— Bestrahlte Probenfläche	$A_{\text{P1}} = 10^{-5} \text{ m}^2$
— Bestrahlzeit	t_b (Hg) = 10^3 s
— Angebotene Energie oben definierter Qualität	E_a (Hg) = $8 \cdot 10^{-3} \text{ J}$
— Entsprechend z. B. für $\lambda_1 = 365,5 \text{ nm}$ Lichtquanten	$Q_1 = 1,5 \cdot 10^{16}$
b: Bestrahlung mit He-Ne-Laser (Spectra Physics 155)	
— Optische Leistung für $\lambda = 632,8 \text{ nm}$	$P_{\text{op}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ W}$
— Bestrahlte Probenfläche	$A_{\text{P2}} = 10^{-6} \text{ m}^2$
— Bestrahlzeit	t_b (HeNe) = $7 \cdot 10^5 \text{ s}$
— Angebotene Energie oben definierter Qualität	E_a (HeNe) = $3,5 \cdot 10^2 \text{ J}$
— Entsprechend für $\lambda_2 = 632,8 \text{ nm}$ Lichtquanten	$Q_2 = 1,1 \cdot 10^{21}$

in ein Reagenzglas eingeschoben (Vorsicht! Gefahr der Selbstentzündung!) und dieses mit einem Wattepfropf verschlossen.

Zwei weitere Stangen werden in enganliegende Aluminiumfolie eingerollt und mittels eines Spatels in diese vorsichtig ein ca. $3 \cdot 3 \text{ mm}^2$ großes Bestrahlungsfenster geschnitten. Die erste Stange im Reagenzglas wird ca. eine Stunde intensivem Sonnenlicht ausgesetzt und man beobachtet die oberflächlich erfolgende Photoumwandlung in die rote Modifikation.

Zur Untersuchung der Photoumwandlung verwenden wir bei den beiden weiteren Proben zwei leicht zugängliche Lichtquellen, einen Quecksilberhochdruckbrenner (z. B. HQ 80) sowie einen He-Ne-Laser. Der Abstand zwischen Strahlenquelle und Phosphorstange beträgt im Falle des Hg-Brenners 1,0 m, im Falle des He-Ne-Lasers ist wegen der geringen Strahldivergenz diese Größe nicht kritisch.

Die weiteren Bestrahlungsparameter entnehme man Tab. 1. Abb. 1 zeigt die Resultate des Bestrahlungsexperiments. Während die links liegende Phosphorstange in Folge der Einwirkung des Sonnenlichts starke Verfärbung aufweist, zeigt die mittlere Probe trotz achttägiger Bestrahlung mit He-Ne-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) keine Veränderung. Andererseits hat die Anwendung des Hg-Brenners bereits innerhalb von tausend Sekunden eine deutlich sichtbare Umwandlung erzeugt [9].

Betrachtet man die innerhalb des Bestrahlungsfensters angebotene Energie (bzw. jeweilige Zahl der Quanten), so zeigt sich, wie bereits oben bemerkt, daß unterhalb der Grenzenergie (oberhalb der Grenzwellenlänge) beim Quantenprozeß der Photoumwandlung dieser unberührt gelassen wird.

Die Umwandlung setzt erst mit blauem Licht ein, erreicht ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit im violetten Licht und wird auch noch von nahem UV-Licht deutlich beeinflusst.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang noch, daß die geschilderte Lichtabhängigkeit der Photoumwandlung auch bei -190°C beobachtet wird [10].

Mit diesem einfachen Beispiel aus der Stoffchemie lassen sich durch Tabellierung der Bestrahlungsparameter schon im Anfangsunterricht Aussagen zur Quantennatur des Lichts als eine Grundlage der Photochemie machen.

Literatur

- [1] M. Eiswirth und R. J. Schwankner, Praxis (Chemie) **31**, 137 (1982)
- [2] A. G. Whittaker und G. M. Wolten, Science **187**, 54 (1972)
- [3] F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim, 3. Aufl. 1974
- [4] H. J. Emeleus und A. G. Sharpe, Modern Aspects of Inorganic Chemistry. Routledge-Kegan Paul, London — Henley, 4. Aufl. 1978
- [5] H. Thurn und H. Krebs, Acta Cryst. **B25**, 125 (1969); dieselben: Angew. Chem. **78**, 1101 (1966)
- [6] H. Krebs, Grundzüge der anorganischen Kristallchemie. Enke Verlag, Stuttgart 1968
- [7] A. Brown und S. Rundquist, Acta Cryst. **19**, 684 (1965)
- [8] M. Schmidt, Anorganische Chemie I. Bibliographisches Institut, Mannheim 1967
- [9] R. J. Schwankner, Laseranwendungen in der Experimentalchemie — ein Praktikum. Hanser Verlag, München—Wien 1978
- [10] K. A. Hofmann und U. R. Hofmann, Anorganische Chemie. Vieweg, Braunschweig 1945

Anschrift des Verfassers:

Dr. Markus Eiswirth, Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradayweg 4–6, W-1000 Berlin 33; Prof. Dr. R. J. Schwankner, Fachhochschule München, FB 06, Technischer Umweltschutz, Lothstr. 34, 8000 München 2