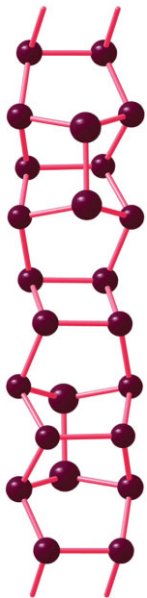


NANOSTÄBE

Neue Modifikationen des Phosphors

Kürzlich konnten zwei neue Modifikationen des schon lange bekannten Elementes identifiziert werden: Es handelt sich um Phosphor in Form von Polymeren mit Durchmessern von weniger als 50 pm [2].



Elementarer Phosphor ist seit mehr als 320 Jahren bekannt. Er wurde vom deutschen Alchemisten Henning Brandt 1669 auf der Suche nach dem Stein der Weisen entdeckt. Er fiel damals in Form des weißen Phosphors bei der Destillation von Harn mit Sand und Kohle an. Dieser weiße Phosphor, der aus P_4 -Molekülen besteht, ist äußerst reaktiv. Die langsame Oxidation an Luft bringt ein grünes Leuchten (Phosphoreszenz) hervor, welches dem Element seinen Namen gab.

Neben der weißen Modifikation sind noch drei weitere bekannt. Schwarzer Phosphor wird als Hochdruckmodifikation beschrieben und ähnelt in einigen seiner Eigenschaften dem Graphit. Roter Phosphor ist amorph und wird aus weißem durch Erhitzen auf 300 °C dargestellt. Violetter Phosphor wurde erstmals 1865 von W. Hittorf aus einer Bleischmelze dargestellt. Er ist aus Polymerketten aufgebaut, die zu Doppelschichten verbunden sind [1].

Nun gelang es, zwei bisher unbekannte Modifikationen des Phosphors darzustellen [2]. Es handelt sich um Phosphorstränge, die Durchmesser von weniger als 50 pm haben. Das entspricht etwa dem millionsten Teil der Dicke eines menschlichen Haares. Diese Stränge lagern sich zu dickeren Faserbündeln zusammen. Der Aufbau dieser Faserbündel ähnelt einer Packung ungekochter Spaghetti, wenn man sie in die Hand nimmt: Die Spaghetti ordnen sich in einer dichten Stabpackung an. Mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops lässt sich diese dichte Packung von Phosphorsträngen abbilden. In der Hochauflösung können die einzelnen Stränge sichtbar gemacht werden.

Die verschiedenen Stränge werden aus unterschiedlichen Ausgangs-

verbindungen erhalten. Das erste Polymer ist linear aufgebaut und wird aus der Verbindung $(CuI)_8P_{12}$ isoliert, welche von Möller und Jeitschko bereits 1986 gefunden wurde [3]. Das zweite Polymer ist gewunden und kann aus $(CuI)_3P_{12}$ extrahiert werden, welches von Pfitzner und Freudenthaler 1995 charakterisiert wurde [4]. Die beiden Verbindungen können als Einlagerungsverbindungen der Phosphorpolymere in eine Matrix aus Kupferiodid beschrieben werden. Aus dieser gelingt die Isolierung der Phosphorstränge mit einer wässrigen Kaliumcyanidlösung, welche das Kupferiodid zu einem sehr gut wasserlöslichen Komplex auflöst. Die Phosphorstränge bleiben als rotbraunes, sehr feines, faseriges Pulver

zurück. Sie sind an Luft bis etwa 300 °C stabil. Bei höheren Temperaturen verbrennen sie wie roter Phosphor sehr heftig.

Die Fasern sind zwar nur wenige Nanometer dick, können aber bis zu einigen Millimetern lang sein. Dadurch ergeben sich außergewöhnliche Eigenschaften. Die weitere Forschung zielt nun auf die Funktionalisierung der Phosphorstränge, die sich für die Realisierung winziger Strukturen eignen sollten. Derzeit interessiert sich eine ganze Reihe von Arbeitsgruppen für die winzigen Polymerstränge.

Literatur

- [1] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 125.
- [2] A. Pfitzner, M. F. Bräu, H. J. Zweck, H. Eckert, G. Brunklaus, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 32, 4324.
- [3] M. H. Möller, W. J. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 178.
- [4] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1784.

Michael Bräu, Arno Pfitzner
Universität Regensburg

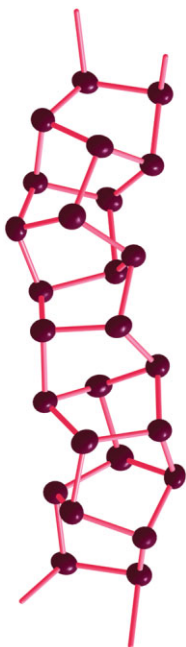


Abb. 1 oben: Das Phosphorpolymer, das aus $(CuI)_8P_{12}$ isoliert wurde. **unten:** Das aus $(CuI)_3P_{12}$ isolierte Phosphorpolymer.

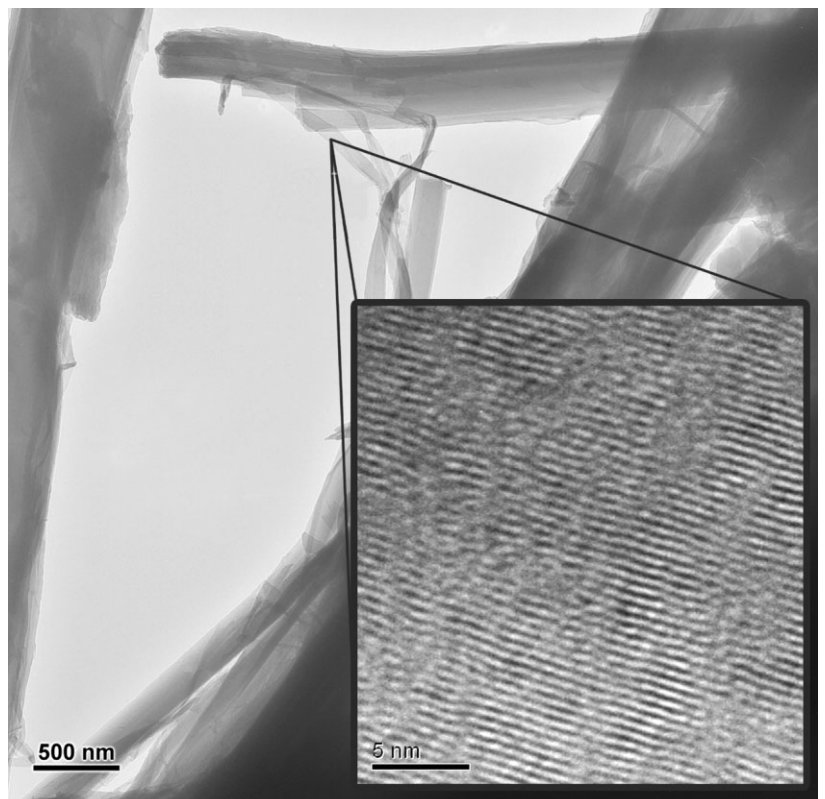


Abb. 2 Die Phosphorfasern im Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Die hochauflösende TEM-Aufnahme zeigt die dichte Stabpackung der Phosphorstränge.