



Phosphor: Oxide und Sauerstoffsäuren

Daniela Degenkolb, WS 00/01; Julia Holzhäuer, WS 15/16

Gliederung

1	Das Element Phosphor.....	2
2	Oxidationsstufen des Phosphors.....	2
3	Phosphoroxide	2
4	Sauerstoffsäuren des Phosphors	4
4.1	Phosphinsäure (Hypophosphorige Säure) H_3PO_2	4
4.2	Phosphonsäure (Phosphorige Säure) H_3PO_3	4
4.3	Phosphorsäure H_3PO_4	5
4.3.1	Puffer-Wirkung der Phosphorsäure.....	6
4.3.2	Titration der Phosphorsäure in Coca-Cola.....	6
4.3.3	Dünge-Mittel.....	7
4.3.4	Bedeutung der Phosphate	8

Einstieg 1:



Abb. 1: Wiener Würstchen [1]



Abb. 2: Coca-Cola Dose; Foto von Mötty [Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.]

Während Wiener Würstchen verschiedene Phosphate enthalten, wird dem Cola-Getränk Phosphorsäure zugesetzt. Auf diese und andere Vertreter der Phosphor-Verbindungen wird in diesem Vortrag näher eingegangen. Phosphate stehen in dem Ruf, Hyperaktivität bei Kindern zu verursachen und viele besorgte Eltern stehen dem unwissend gegenüber. Als erstes will ich einen allgemeinen Überblick über die Phosphor Oxide und Sauerstoffsäuren geben und dann anhand von Beispielen exemplarisch einige dieser Verbindungen näher besprechen. Zum Schluss will ich noch auf die Bedeutung und den Einsatz dieser Verbindungen eingehen.

Einstieg 2: Je nach Prognose sollen in den nächsten 50 – 330 Jahren die gesamten Phosphat-Vorräte abgebaut sein. Wissenschaftler vergleichen die Verknappung von Phosphor mit der Endlichkeit von Öl-Reserven, jedoch mit dem großen Unterschied, dass Öl durch erneuerbare Energien ersetzbar ist, sich für Phosphor jedoch keine Alternativen bieten - dabei kann kein lebender Organismus ohne Phosphor existieren.

1 Das Element Phosphor

Phosphor steht in der 5. Hauptgruppe und hat somit 5 Außen-Elektronen und weist die folgende Elektronen-Konfiguration auf:



Phosphor kommt aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff in der Natur nur in Form von Phosphaten, den Derivaten der Phosphorsäure vor. Diese sind auf sog. Lagerstätten zu finden. Das bedeutendste Mineral-Phosphat ist dabei Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$.

Phosphor tritt in vier allotropen Modifikationen auf, deren thermodynamische Stabilität in der Reihenfolge $\text{P}_{\text{weiß}}$, P_{rot} , $\text{P}_{\text{violett}}$ und $\text{P}_{\text{schwarz}}$ zunimmt. Ausgangsform aller Modifikationen ist dabei der weiße Phosphor, wobei durch Druck und hohe Temperaturen die Modifikationen ineinander überführt werden können.

2 Oxidationsstufen des Phosphors

Aufgrund seiner Elektronen-Verteilungen kann Phosphor in den Oxidationsstufen von -3 bis +5 vorliegen:

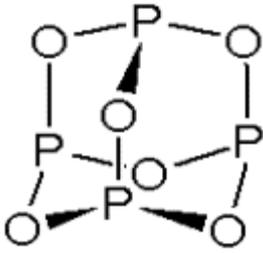
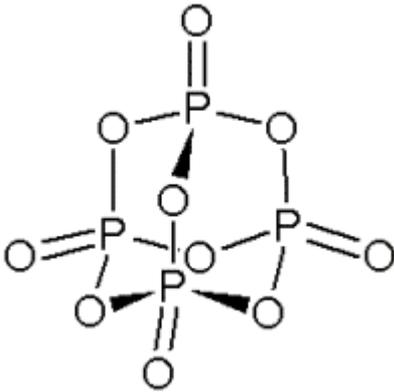
Ost.	Verbindungen	Sauerstoffsäuren	Namen der Sauerstoffsäuren	Salze der Sauerstoffsäuren
-3	PH_3			
-2	P_2H_4			
-1	$(\text{PH})_n$			
0	P_4			
+1		H_3PO_2	Phosphinsäure	Phosphinate
+2		$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4$	Hypodiphosphonsäure	Hypodiphosphonate
+3	P_4O_6	H_3PO_3 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	Phosphonsäure Diphosphonsäure	Phosphonate Diphosphonate
+4	P_4O_8	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	Hypodiphosphorsäure	Hypodiphosphate
+5	P_4O_{10}	H_3PO_4 H_3PO_5 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$	Phosphorsäure Peroxyphosphorsäure Diphosphorsäure Peroxydiphosphorsäure	Phosphate Peroxyphosphate Diphosphate Peroxydiphosphate

Tab. 1: Oxidationszahl verschiedener Phosphor-Verbindungen

Es gibt auch noch andere Phosphor-Verbindungen wie z. B. Phosphazene, Phosphorhalogenide, Phosphorsulfide sowie Phosphor-Stickstoff-Verbindungen.

3 Phosphoroxide

Phosphor bildet 5 monomolekulare Oxide P_4O_n ($n= 6, 7, 8, 9, 10$) und mehrere hochmolekulare Oxide $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$.

Phosphor(III)-oxid Tetraphosphorhexaoxid P₄O₆	Phosphor(V)-oxid Tetraphosphordecaoxid P₄O₁₀
Darstellung: Verbrennung von Phosphor mit beschränkter Sauerstoff-Zufuhr $P_4 + 3 O_2 \rightarrow P_4O_6$ $H^\circ_B = -1.641 \text{ kJ/mol}$	Darstellung: Verbrennung von Phosphor mit Sauerstoff-Überschuss $P_4 + 5 O_2 \rightarrow P_4O_{10}$ $H^\circ_B = -2.986 \text{ kJ/mol}$
Anhydrid der Phosphonsäure $P_4O_6 + 6 H_2O \rightarrow 4 H_3PO_3$	Anhydrid der Phosphorsäure $P_4O_{10} + 6 H_2O \rightarrow 4 H_3PO_4$
Wachsartige weiße Kristalle	Weißes geruchloses Pulver
Giftig	
Struktur: Ableitung vom P ₄ -Tetraeder; in jede P-P-Bindung ist ein Sauerstoff-Atom unter Aufweitung des PPP-Winkels eingeschoben (P-O-P)	Struktur: Jedes Phosphor-Atom ist tetraedrisch von Sauerstoff-Atomen umgeben
	Stark hygroskopisch $P_4O_{10} + 6 H_2O \rightarrow 2 H_3PO_4$ Verwendung als Trockenmittel in Exsikkatoren.
Struktur 	Struktur: 

Tab. 2: Vergleich von P₄O₆ und P₄O₁₀

4 Sauerstoffsäuren des Phosphors

Orthosäuren	Wasserarme Metasäuren	Disäuren	Polysäuren
H_3PO_n	HPO_{n-1}	$H_4P_2O_n$	$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$
$n = 2, 3, 4, 5, 6$	$n = 3, 4$	$n = 4, 5, 6, 7, 8$	$n = 3, 4, \dots$

Tab. 3: Einteilung der Sauerstoffsäuren

In den Phosphorsäuren sind die Phosphor-Atome immer tetraedrisch koordiniert.

4.1 Phosphinsäure (Hypophosphorige Säure) H_3PO_2

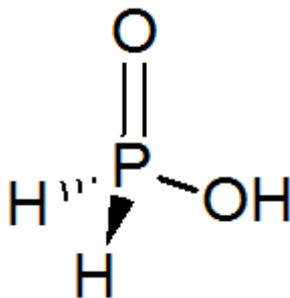
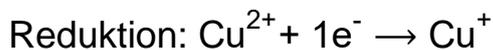
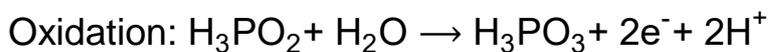


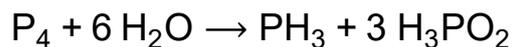
Abb. 3: Phosphinsäure

Eigenschaften:

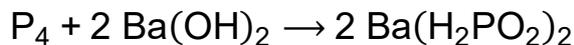
- Einwertige Säure ($pK_s = 1,23$)
- Salze: Phosphinate
- Starkes Reduktionsmittel



Darstellung:



(Disproportionierung)



4.2 Phosphonsäure (Phosphorige Säure) H_3PO_3

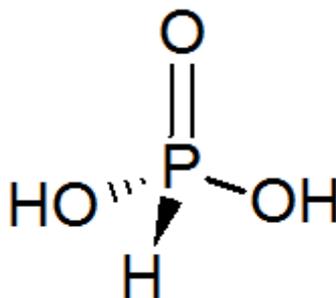
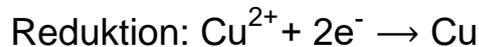


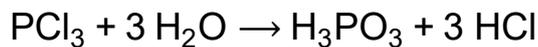
Abb. 4: Phosphonsäure

Eigenschaften:

- Zweiwertige Säure
- Salze: Hydrogenphosphonate, Phosphonate
- Starkes Reduktionsmittel



Darstellung:



(über das Anhydrid)

Verwendung:

- Herstellung von Bleiphosphonat (PVC-Stabilisator)
- Reduktionsmittel

4.3 Phosphorsäure H_3PO_4

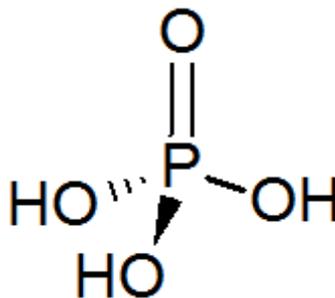


Abb. 5: Phosphorsäure

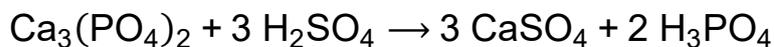
Eigenschaften:

- Dreiwertige Säure
 - $\text{pK}_{\text{s}1} = 2,161$
 - $\text{pK}_{\text{s}2} = 7,207$
 - $\text{pK}_{\text{s}3} = 12,325$
- Salze: Dihydrogenphosphate, Phosphate
- Starkes Reduktionsmittel

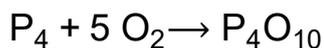
Darstellung:

Technische Darstellung aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Apatit)

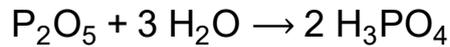
- Nasser Aufschluss (20 – 50%ige Lösung)



- Trockener Aufschluss (80 – 90%ige Lösungen)



(liegt als Dimer vor: P_2O_5)



(über das Anhydrid)

Bedeutung:

- Puffer-System
- Zusatz-Stoff in Lebensmitteln

Phosphorsäure ist die industriell wichtigste hergestellte Phosphor-Verbindung. Ausgangsmaterial für ihre Herstellung ist insbesondere Fluorapatit: $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$. Es gibt hierbei zwei verschiedene Verfahrenstechniken: den nassen Aufschluss mit Schwefelsäure bei der eine 70%ige Aufschlussphosphorsäure-Lösung entsteht und den trockenen Aufschluss im elektrischen Lichtbogen-Ofen über weißen Phosphor, bei dem eine 85%ige recht reine thermische Phosphorsäure-Lösung entsteht.

4.3.1 Puffer-Wirkung der Phosphorsäure

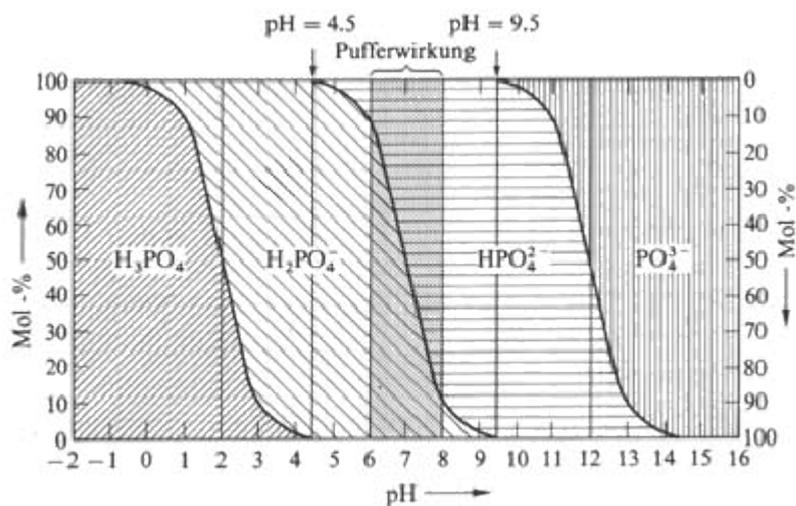


Abb. 6: Puffer-Wirkung der Phosphorsäure [3]

Bei einem pH-Wert von -0,5 ist nur undissoziierte Phosphorsäure vorhanden. Bei einem pH-Wert von 2 liegt die eine Hälfte als undissoziierte Phosphorsäure, die andere als Dihydrogenphosphat-Ionen vor. Die Konzentration an Dihydrogenphosphat-Ionen nimmt zu, bis beim pH-Wert von 4,5 nur noch Dihydrogenphosphat-Ionen vorliegen. Der weitere Zusatz von Lauge führt zur Bildung von Hydrogenphosphat-Ionen, bis schließlich bei einem pH-Wert von 9,5 nur noch Hydrogenphosphat-Ionen vorliegen. Danach kommt es zur Bildung der Phosphat-Ionen.

Man kann aus dem Diagramm ablesen, dass Phosphorsäure-Lösungen mittelstark sauer (pH= 0), Dihydrogenphosphat-Lösungen schwach sauer (pH= 4,5), Hydrogenphosphat-Lösungen schwach basisch (pH= 9,5) und Phosphat-Lösungen stark basisch (pH= 14,5) reagieren. Ein gutes Puffer-System im pH-Bereich von 6 bis 8 ist ein Gemisch aus Dihydrogenphosphat- und Hydrogenphosphat-Ionen (es puffert im Bereich von 90% H_2PO_4^- und 10% HPO_4^{2-} bis zu 10% H_2PO_4^- und 90% HPO_4^{2-}).

4.3.2 Titration der Phosphorsäure in Coca-Cola

Da Phosphorsäure eine dreiwertige Säure ist müsste man eigentlich drei pH-Sprünge sehen. Tatsächlich kann man aber nur zwei erkennen, da der dritte im Bereich des pH-Wertes von 12,15 auftritt und somit außerhalb des Mess-Bereiches liegt.

Grob-Anleitung für die Titration von Phosphorsäure in Coca-Cola: Als erstes muss die in der Cola enthaltene Kohlensäure entfernt werden, um das Titrationsergebnis nicht zu

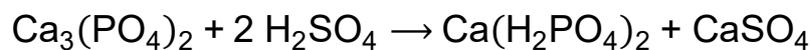
verfälschen. Wegen der Eigen-Farbe der Coca-Cola kann man keinen Indikator einsetzen. Cola light ist nicht für die Titration geeignet, da zusätzlich noch Zitronensäure enthalten ist. 150 mL Coca-Cola werden zugedeckt und unter ständigem Rühren erhitzt (Funktion: Entfernung der Kohlensäure). Nach Abkühlung entnimmt man 100 mL und titriert diese mit $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$. Dabei wird die pH-Wertänderung gegen das verbrauchte Volumen an Natronlauge aufgezeichnet. Phosphorsäure wird der Coca-Cola zugesetzt, um das Durst-Gefühl zu verstärken, um zu Konservieren und den Zucker-Geschmack zu überdecken. [8]

4.3.3 Dünge-Mittel

Pflanzen nehmen Phosphor als Orthophosphat-Ionen auf. Das in der Natur häufig vorkommende unlösliche $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Apatit muss in eine lösliche Form überführt werden.

Der Aufschluss kann mit halbkonzentrierter Schwefelsäure (Superphosphat) oder mit Phosphorsäure (Doppelsuperphosphat) erfolgen.

Superphosphat (unlösliches CaSO_4 /lösliches $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)



Doppelsuperphosphat (lösliches $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)



Es gibt aber nicht nur reine Phosphat-Dünger, sondern auch Misch-Dünger, z. B. in Kombination mit Stickstoff.

Eutrophierung:

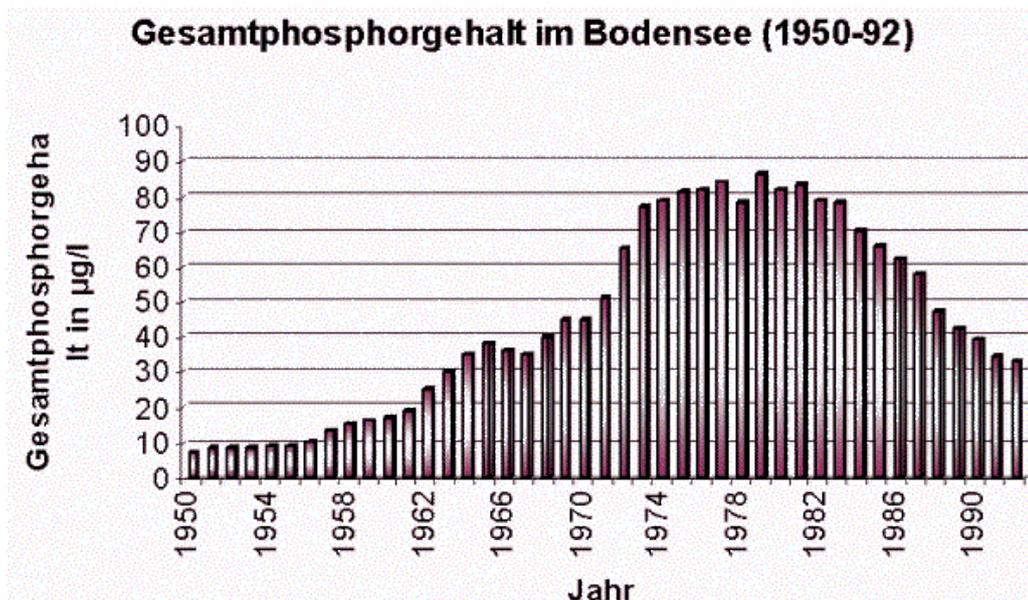


Abb. 7: Phosphor-Belastung im Bodensee [4]

Gesamt-Phosphorgehalt:

- Ortho-Phosphat z. B. in Dünge-Mittel
- Pentanatriumtriphosphat als Wasser-Enthärter in Waschmitteln Komplexbildner, der mit den mehrwertigen Metall-Ionen unter Chelat-Bildung reagiert und dadurch die Ausfällung schwerlöslicher Metall-Seifen verhindert. Die halten die Ionen während des Wasch-Vorgangs in Lösung

Schutz vor Phosphaten:

- Verbot von Phosphaten in Waschmitteln

- Einführung der dritten chemischen Reinigungsstufe in Klär-Anlagen (Fällung des Phosphats durch Eisen(II)-chlorid oder Aluminiumsulfat)

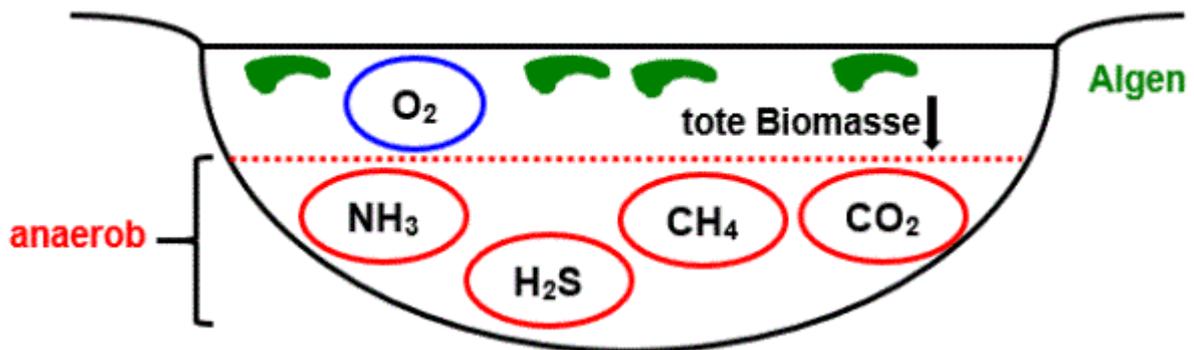


Abb. 8: Eutrophierung

Eine Phosphat-Überdüngung führt aufgrund der erhöhten Mineral-Konzentration zu verstärktem Algen-Wachstum und der starken Vermehrung der daran anschließenden Nahrungskette. In den oberen Gewässer-Schichten reichert sich Sauerstoff an (Sauerstoff-Überschuss). Abgestorbene Organismen sinken auf den Grund und werden von Mikroorganismen zersetzt (aerober Vorgang). Es entstehen mit der Zeit anaerobe Bedingungen, da der Sauerstoff nicht in gleichem Maße eingetragen werden kann. Das Gewässer kippt um. Durch die nun anaeroben Abbau-Prozesse der Fäulnis-Bakterien werden giftige Gase wie Ammoniak, Methan, Schwefelwasserstoff gebildet. Unter diesen Bedingungen sterben viele Arten von Lebewesen ab.

4.3.4 Bedeutung der Phosphate

Phosphate sind für uns lebensnotwendig:

- Hydroxylapatit (Aufbau der Zähne und Knochen)
- Phosphorsäureester (PS, Stoffwechsel)
- Hydrogentriphosphat $HP_3O_{10}^-$ in ATP als Energie-Speicher
- Monophosphatdiester in der DNA
- Polyphosphat als Zusatz-Stoffe für Waschmittel, Lebensmittel. Diese „Phosphate“ in Lebensmitteln werden zugesetzt um das Wasser-Bindevermögen der Würste die eigentlich hauptsächlich aus Fett bestehen zu erhöhen. Sie sehen dadurch knackiger aus. Die Bezeichnung „mit Phosphat“ ist eigentlich falsch, denn in jeder Wurst ist zumindest Monophosphat aus ATP enthalten. Zugesetzt werden v. a. Di- und Triphosphate die man deklarieren muss.

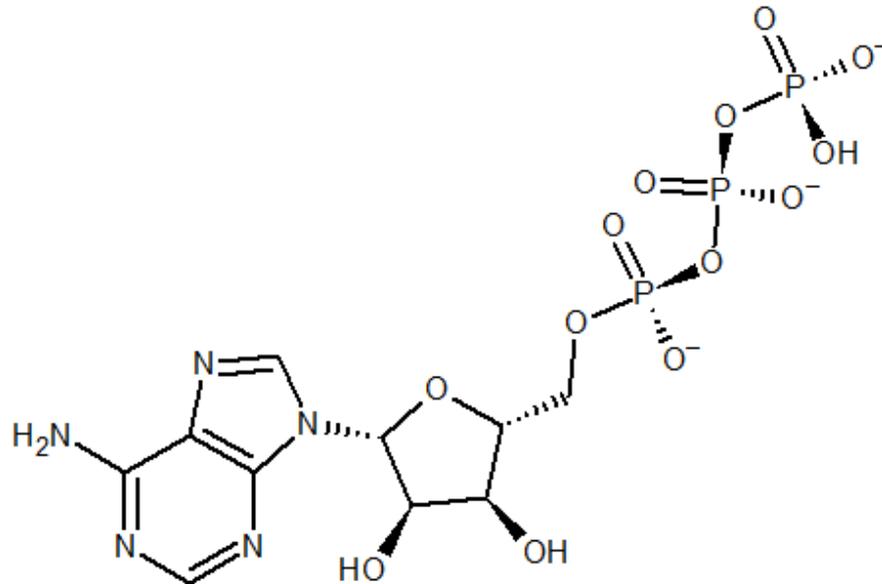


Abb. 9: ATP

Abschluss 1: Kennzeichen von Aufmerksamkeitsstörungen und Hyperaktivität: Nicht lange konzentrieren können, Desorganisation, Stress-Intoleranz, Zappel-Philipp. Nicht nur Kinder sind davon betroffen, sondern auch Erwachsene. Mit einer Therapie und Medikamenten kann diese Krankheit behandelt werden. Sie wird genetisch vererbt, man nimmt aber an, dass äußere Ursachen wie z. B. übermäßige Phosphat-Einnahme (v. a. Polyphosphate) diese Krankheit begünstigen. Jedoch ist dies noch nicht genau geklärt.

Abschluss 2: Nur, wenn in Zukunft genug hochwertiger Phosphor vorliegt, können 9 Milliarden Menschen auf der Welt ernährt werden. Eine wichtige Phosphat-Quelle stellt dabei der Mensch dar, denn im Schnitt scheidet ein Erwachsener pro Tag 1,02 g Phosphor über seinen Urin aus. So können aus jährlichen Abwässern der Deutschen 40.000 Tonnen Phosphor recycelt werden (= Hälfte der jährlichen Importe).

Quellen:

1. Wiener Würstchen: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wiener_Wuerstchen_fcm.jpg?uselang=de; Urheber: Frank C. Müller; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 25.11.2020
2. Cola-Dose: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Coca-cola_50cl_can_-_Italia.jpg?uselang=de; Urheber: M0tty; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 25.11.2020
3. Holleman A. F., Wiberg E. (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin
4. Greenwood N. N., Earnshaw A. (1990): Chemie der Elemente, VCH
5. Grundwald B., Scharf K.-H.: Elemente Chemie Bayern 13 (Schulbuch), Klett Verlag, Stuttgart, 1998
6. Falbe J., Regitz M. (1989): Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
7. Hafer H. (1998): Die heimliche Droge Nahrungsphosphat, Hüthig-Verlag, Heidelberg
8. <http://www.asn-linz.ac.at/schule/chemie/cola.htm> (online 20.03.2001) (Quelle verschollen, 25.11.2020)
9. Wiskamp V. (2010): Anorganische Chemie. Ein praxisbezogenes Lehrbuch. 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch
10. Melcher F., Wilken H. (2013): Chemie in unserer Zeit, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
11. Achzet B., Reller A., Zepf V., Rennie C., Ashfield M., Simmons J. (2011): Materials critical to the energy industry. An introduction, University of Augsburg
12. Huheey J., Keiter E., Keiter R. (2003) Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 3. Auflage, Walter Gruyter
13. Breu J. (SS 2012): Anorganische Chemie II, HG5, Vorlesungsskript ACII
14. http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_h3po4.htm; (online 06.12.2013)
15. <http://www.versuchschemie.de/ptopic.33202.html>; (online 06.12.2013) (Quelle verschollen, 25.11.2020)
16. http://m.schuelerlexikon.de/mobile_chemie/Phosphor_und_Phosphorverbindungen.html (online 07.12.2013) (Quelle verschollen, 25.11.2020)
17. <http://www.youtube.com/watch?v=BxY0c43wuvU>; (online 07.12.2013) (Quelle verschollen, 25.11.2020)
18. <http://www.arte.tv/guide/de/046557-000/die-phosphor-krise>; (online 07.12.2013) (Quelle verschollen, 25.11.2020)