

Festkörperstrukturen

VIP

DOI: 10.1002/ange.200503017

Faserförmiger roter Phosphor**

Michael Ruck,* Diana Hoppe, Bernhard Wahl,
Paul Simon, Yuekui Wang und Gotthard Seifert

Lehrbüchern der allgemeinen Chemie zufolge existieren drei Hauptmodifikationen des Elementes Phosphor, und zwar weißer, roter und schwarzer Phosphor, die sich erheblich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Wird weißer Phosphor erhitzt oder Strahlung aus-

[*] Prof. Dr. M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Dresden
01062 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-463-37287
E-mail: michael.ruck@chemie.tu-dresden.de

Dr. P. Simon
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

Dr. Y. Wang, Prof. Dr. G. Seifert
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Technische Universität Dresden
01062 Dresden (Deutschland)

[**] Wir danken Dr. D. Geiger, Dr. M. Lehmann und Prof. Dr. H. Lichte
für die Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor
angefordert werden.

gesetzt, wandelt er sich in amorphen, roten Phosphor um. Man geht davon aus, dass es sich hierbei um ein ungeordnetes Netzwerk handelt, dessen Baueinheiten auch in zahlreichen anderen phosphorreichen Verbindungen auftreten.^[1,2] Zeigt dieses Netzwerk zunächst keinerlei Fernordnung, so führt längerfristiges Erhitzen oder weitere Bestrahlung zur Kristallisation. Verschiedene sich auf diese Weise bildende Allotropen, z.B. roter Phosphor IV und roter Phosphor V, wurden beschrieben und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert.^[3]

Bereits 1865 fand Hittorf, dass Phosphor auch aus einer Bleischmelze kristallisiert werden kann, wobei rote bis violette Plättchen entstehen.^[4] 1969 bestimmten Thurn und Krebs die Struktur dieser kristallinen Form des Phosphors, der als violetter oder Hittorfsscher Phosphor bekannt ist.^[5] Dieses bislang einzige strukturell charakterisierte kristalline Allotrop des roten Phosphors besteht aus pentagonalen Röhren, die aus kovalent gebundenen Phosphoratomen aufgebaut sind. Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem oben erwähnten roten Phosphor V.

Darüber hinaus berichteten Thurn und Krebs in ihrer Arbeit zur Struktur des Hittorfsschen Phosphors, dass „*bei monatelangem Tempern von weißem Phosphor im Temperaturbereich von 545 bis 580°C neben den tafeligen Kristallen des Hittorfsschen Phosphors Büschel aus feinen, parallel liegenden Fasern entstehen.*“^[5] Anhand von Drehkristallaufnahmen der Fasern schlugen Thurn und Krebs eine Parallelanordnung von Röhren vor, die denen im Hittorfsschen Phosphor gleichen, allerdings paarweise zu Doppelröhren verbunden sind. Weiterhin sahen sie einen solchen Aufbau als energetisch stabil an, schätzten aber die Dichte geringer ein als die des Hittorfsschen Phosphors. Später zeigten Böcker und Häser in ihren theoretischen Untersuchungen zu Phosphorstrukturen, dass Hittorfsscher Phosphor und die vorgeschlagene Struktur der faserigen Form energetisch gleichwertig und gegenüber alternativen Phosphorketten wesentlich begünstigt sind.^[6]

Die vermutete Struktur der faserförmigen Variante des roten Phosphors konnte nun mithilfe von Einkristallröntgenbeugung und transmissionselektronenmikroskopischen Methoden bestätigt werden. Die iodkatalysierte Kristallisation des roten Phosphors in einem kleinen Temperaturgradienten ergibt tiefrote Nadeln. Meist ist die Kristallqualität des faserförmigen Phosphors aufgrund von Agglomeration und Stapelfehlern sehr schlecht. Häufig findet man strahlenförmig von der Ampullenwand abstehende Faserbüschel. Des Weiteren kommt es zu Verwachsungen von Hittorfsschem und faserförmigem Phosphor, wobei sich plättchen- und nadelförmige Kristalle eine gemeinsame Kante teilen. Beide Formen können optisch kaum unterschieden werden, da sie eine hell- bis tiefrote Farbe und eine mehr oder weniger tafelige Gestalt aufweisen. Jedoch spleißen die Kristalle der faserigen Form unter mechanischer Belastung in dünne Fäden auf, wohingegen die Kristallplättchen der Hittorfsschen Form in kleinere Plättchen zerfallen. Ferner wurde überprüft, ob die bewährte Kristallisation aus einer Bleischmelze^[4,5] ebenfalls zu Kristallen des faserförmigen Allotrops führt. Doch wurden auf diese Weise ausschließlich Kristalle des Hittorfsschen Phosphors erhalten.

Pulverdiffraktogramme von Sublimationsprodukten zeigten neben Reflexen, die dem Hittorfsschen Phosphor zugeordnet werden können, zahlreiche zusätzliche Reflexe. Diese konnten nach einem Vergleich mit dem auf der Grundlage von Strukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm vollständig der faserigen Variante zugeordnet werden. Der Vergleich des Pulverdiffraktogramms des faserförmigen Phosphors mit den Pulverdiffraktogrammen in Lit. [3] offenbart, dass die Form IV des roten Phosphors mit der hier vorgestellten faserigen Form übereinstimmt.

Im Transmissionselektronenmikroskop können die beiden kristallinen Formen leicht unterschieden werden. In Abbildung 1a lässt sich die Hochauflösungsaufnahme von

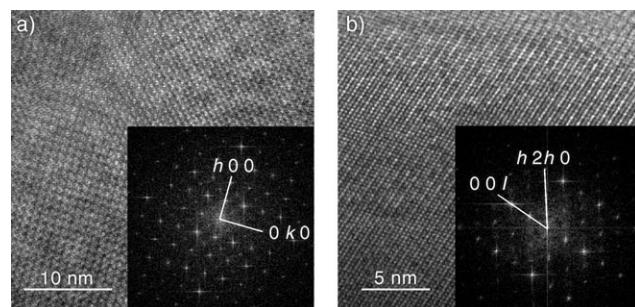


Abbildung 1. a) Hochauflöste elektronenmikroskopische Aufnahme der pseudo-tetragonalen [001]-Zone des Hittorfsschen Phosphors im Scherzer-Fokus (Mikroskop Philips CM200), Ebene ($hk\bar{0}$); die entsprechende FFT ist in das Bild eingefügt. b) Hochauflöste elektronenmikroskopische Aufnahme des faserförmigen Phosphors (Mikroskop Philips CM30), Ebene ($h,2h,\bar{l}$), und zugehörige FFT.

senkrecht zueinander verlaufenden Strängen als Hittorfsscher Phosphor identifizieren, Abbildung 1b zeigt die im faserigen Phosphor parallel liegenden Stränge. Für Hittorfsschen Phosphor liefert die Fast-Fourier-Transformation (FFT) der Aufnahmen orthogonale Reihen von Pseudo-Bragg-Reflexen (Ebene $hk\bar{0}$) und reziproke Gitterparameter von $a^* \approx b^* \approx (920 \text{ pm})^{-1}$. Die FFT der Aufnahme des faserförmigen Phosphors (Ebene ($h,2h,\bar{l}$)) führt zu Gitterparametern von $|a^* + 2b^*| \approx (440 \text{ pm})^{-1}$ und $c^* \approx (580 \text{ pm})^{-1}$, der eingeschlossene Winkel beträgt 55.5° . Die c^* -Achse verläuft senkrecht zur sichtbaren Faserrichtung.

Die Kristallstruktur der faserigen Form des roten Phosphors ist mit der Struktur des Hittorfsschen Phosphors eng verwandt. Beide bestehen aus Röhren mit pentagonalem Querschnitt, die sich wiederum aus einer regulären Abfolge von drei unterschiedlichen Baueinheiten zusammensetzen (Abbildung 2). Bei diesen handelt es sich um Käfige aus acht oder neun Phosphoratomen, die im Weiteren nach Lit. [6] mit $[P8]$ und $[P9]$ bezeichnet werden, sowie um Hanteln aus zwei Phosphoratomen, $P2$.

Alternativ können die Röhren als zickzackförmige Doppelstränge aufgefasst werden, die miteinander zu einer gewellten Leiter verbunden sind; die freien Valenzen sind durch „Dächer“ aus zwei oder drei Phosphoratomen abgesättigt. Diese Einzelröhren haben die Symmetrie der Stabgruppe $p2mm$ (Nr. 18).^[7] Über die mittleren Dachatome der $[P9]$ -Käfige, bezeichnet als $P(21)$ und $P(21)$ (Abbildung 3), sind

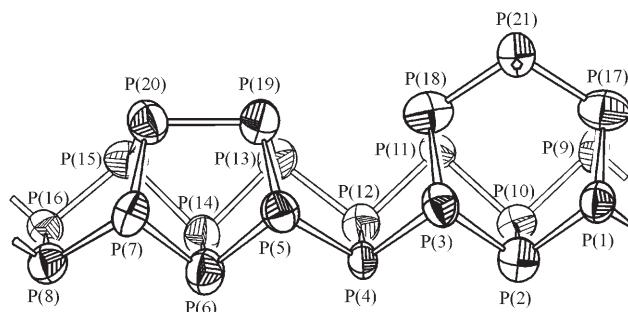


Abbildung 2. Wiederholungseinheit der Röhren in faserförmigem und Hittorfsschem Phosphor (Nummerierung der Atome entsprechend Lit. [5]). Die Schwingungsellipsoide umfassen 90% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Bindungslängen liegen zwischen 219(1) und 231(1) pm; die mittlere Bindungslänge beträgt 221.9 pm.

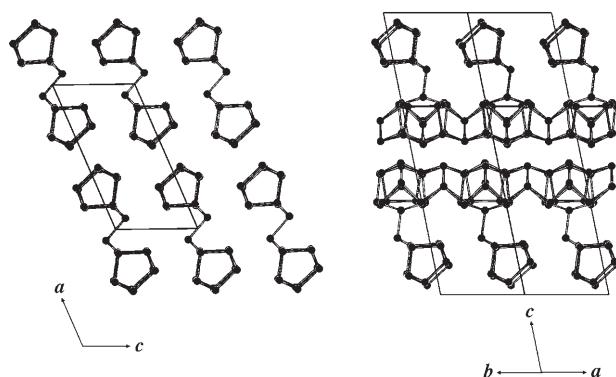


Abbildung 4. Links: Anordnung der Doppelröhren entlang der Faserachse in faserförmigem Phosphor. Rechts: Stapelung der Schichten in Hittorfsschem Phosphor.

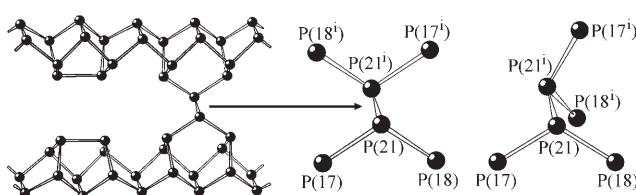


Abbildung 3. Verknüpfung der Röhren in faserförmigem Phosphor (links; i: $-x, 1-y, -z$) und Hittorfsschem Phosphor (rechts; i: $-x, y, 0.5-z$). Bindungslängen und -winkel in der Struktur des faserförmigen und des Hittorfsschen Phosphors,^[8] die sich um mehr als die dreifache Standardabweichung unterscheiden: P(21)-P(21) 222.4(8)/217.3(1) pm; P(17)-P(21)-P(18) 111.9(3)/115.98(3)°, P(17)-P(21)-P(21) 94.7(3)/96.71(4)°, P(18)-P(21)-P(21) 93.6(3)/108.23(2)°.

jeweils zwei Röhren miteinander verbunden und bilden somit Doppelröhren mit p_{112}/m -Symmetrie (Nr. 11).^[7] Die kovalenten Bindungen der Atome P(21) und P(21ⁱ) sind in gestaffelter Konformation angeordnet, die zugehörigen freien Elektronenpaare sind antiparallel ausgerichtet. Diese Anordnung entspricht der energetisch günstigsten Konformation der Methylgruppen im 2,3-Dimethylbutan.

Im Unterschied dazu verlaufen die verknüpften Röhren im Hittorfsschen Phosphor senkrecht zueinander, sodass Doppelschichten aus je zwei ineinander greifenden, aber unabhängigen Röhrensystemen resultieren. Diese Doppelschichten sind in Richtung c gestapelt und werden durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Bei orthogonaler Ausrichtung zweier verknüpfter Röhren können die Atomgruppen P(17)-P(21)-P(18) und P(17)-P(21ⁱ)-P(18ⁱ) die beschriebene gestaffelte Konformation nicht einnehmen (Abbildung 3, rechts). Infolgedessen treten stärkere Spannungen auf, die sich unter anderem in aufgeweiteten Bindungswinkeln am Atom P(21) im Hittorfsschen Phosphor äußern.

Die Doppelröhren sind in der Struktur der faserigen Form in Richtung a mit einer Versetzung von $\frac{1}{8}b$ und in Richtung c mit einer Versetzung von $\frac{1}{4}b$ gestapelt; mit Blick auf die einzelnen Röhren resultiert ein verzerrtes hexagonales Muster (Abbildung 4). Aufgrund der Stapelung bleibt die p_{112}/m -Symmetrie der Doppelröhren im Kristallgitter nicht erhalten, die Raumgruppensymmetrie ist lediglich $P\bar{1}$. Die Packungsdichte der Röhren im Hittorfsschen und faserförmigen

Phosphor ist gleich, obwohl sich die Anordnungen der Röhren beträchtlich unterscheiden. Entgegen der Annahme in Lit. [5] betragen die aus Röntgendiffraktionsdaten berechneten Dichten von faserförmigem und Hittorfsschem Phosphor jeweils 2.37 g cm^{-3} . In Hittorfsschem Phosphor findet sich der mit 306 pm kleinste Van-der-Waals-Abstand zwischen den Atomen P(14) und P(14ⁱ) [ii: $-1-x, -1-y, -z$];^[8] in faserförmigem Phosphor beträgt der kleinste Van-der-Waals-Abstand 315 pm und liegt ebenfalls zwischen den Atomen P(14) und P(14ⁱ) [ii: $1-x, -y, -z$]. Die im Röntgenbeugungsbild zahlreicher Phosphorfasern beobachtete diffuse Streuung deutet auf alternative Stapelfolgen hin.

Da die Berechnungen von Böcker und Häser nur auf Phosphorcluster abzielen,^[6] wurden die Kristallstrukturen durch Dichtefunktionalrechnungen auf DFT-Niveau berechnet,^[9] um die Stabilität des Hittorfsschen und des faserförmigen Phosphors zu vergleichen. Die Energiebeiträge der Van-der-Waals-Wechselwirkungen wurden in einer semiempirischen Behandlung *a posteriori* berücksichtigt.^[10] Bei allen Rechnungen wurden für die Systeme periodische Randbedingungen festgelegt. Eine Gegenüberstellung von DFT-optimierten Bindungsparametern und experimentellen Werten findet sich in den Hintergrundinformationen. Die berechneten Bindungsparameter stimmen für beide Allotropen relativ gut mit den experimentellen Befunden überein. Für die Bindungslängen betragen die Standardabweichungen (SA) etwa 1 %, die maximalen Abweichungen (MA) liegen unter 2 %. Die Differenzen in den Bindungswinkeln betragen SA = 0.8° und MA = 1.4° für Hittorfsschen Phosphor sowie SA = 1.8° und MA = 3.6° für die faserige Form.

Unabhängig davon, welche Bindungslängen (experimentelle oder optimierte) verwendet werden und ob Van-der-Waals-Wechselwirkungen einbezogen werden, betragen die Energieunterschiede zwischen den beiden Strukturen weniger als 0.003 eV pro Atom. Dass beide Strukturen energetisch gleichwertig sind, stimmt mit den Ergebnissen von Böcker und Häser überein.^[6]

Zum vertieften Verständnis der Bindungsverhältnisse im faserförmigen und im Hittorfsschen Phosphor, insbesondere hinsichtlich der kurzen Brückenbindung P(21)-P(21ⁱ) in letzterem, wurden weitere Rechnungen unter Verwendung von Clustermodellen (Abbildung 5) auf DFT/LSD/DZVP-

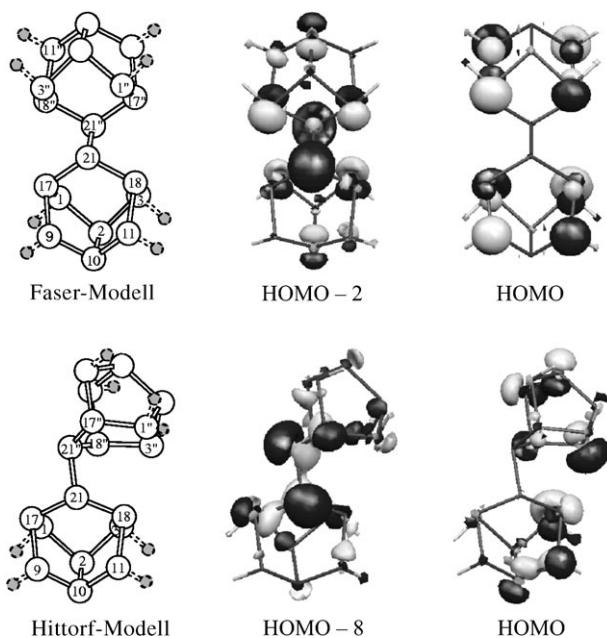


Abbildung 5. Links: Zur Simulation der Brücke zwischen den [P9]-Einheiten in faserförmigem und Hittorfschem Phosphor verwendete Clustermodelle ($P_{18}H_8$). Rechts, Mitte: Höchste besetzte Molekülorbitale (HOMOs) und energetisch benachbarbte Orbitale mit dominanter „freiem Elektronenpaar“-Charakter an den Brückenatomen. Das der Hittorf-Konfiguration entsprechende Orbital HOMO-8 weist π -Bindungscharakteristik zwischen den Brückenatomen auf; in der Faserstruktur ist kein solcher Beitrag zu finden (HOMO-2).

Niveau durchgeführt. Für diese Rechnungen wurden die röntgenographisch ermittelten Atomanordnungen des faserförmigen und des Hittorfschen Phosphors verwendet und die freien Valenzen an den Enden der Cluster mit Wasserstoff abgesättigt ($P-H = 142 \text{ pm}$). Dabei zeigte sich, dass die zum höchsten besetzten Orbital (HOMO) benachbarten Orbitale den Charakter freier Elektronenpaare haben. In der Faserstruktur befindet sich eines dieser Orbitale (HOMO-2), das von den freien Elektronenpaaren an den Brückenatomen P(21) dominiert wird, nur etwa 0.1 eV unterhalb des HOMO. Die verdrehte Konformation des Hittorf-Modells scheint geeignet, die Energie der freien Elektronenpaare der Brückenatome durch einen π -Bindungsanteil abzusenken, wohingegen in der Faserstruktur die Inversionssymmetrie einen solchen Effekt verhindert. Dies erklärt die ungewöhnlich kurze Brückenbindung im Hittorfschen Phosphor und kompensiert die damit einhergehende Winkelauflösung. Zur Absicherung wurde eine DFT-Geometrieeoptimierung des Hittorf-Clustermodells auf LSD/DZVP-Niveau durchgeführt. Auch aus dieser ging die verbrückende Bindung P(21)-P(21ⁱ) als die kürzeste hervor (exp. 217.8 pm, ber. 219.5 pm).

Als allgemeine Schlussfolgerung kann festgehalten werden, dass die faserige Variante des kristallinen roten Phosphors große strukturelle Ähnlichkeit mit dem Hittorfschen Phosphor aufweist. Sie ist eine neue kristalline Modifikation des Phosphors. Beide Formen des roten Phosphors können auf gleichem Weg erhalten werden. Der Wachstumsmechanismus ist nach wie vor ungeklärt, allerdings weisen experimentelle Befunde darauf hin, dass eine homo-

gene Keimbildung, z. B. in einer Bleischmelze, ausschließlich zu Hittorfschem Phosphor führt, während das Wachstum von Phosphorfasern im Fall einer heterogenen Keimbildung bevorzugt stattfindet. Das von Thurn und Krebs erarbeitete Strukturmodell sowie die theoretischen Vorhersagen von Böcker und Häser zur Existenz und Stabilität einer faserförmigen Variante des Phosphors konnten somit bestätigt werden.

Phosphorrhöhen ähnlicher Architektur finden sich in verschiedenen Verbindungen wie Polyphosphiden (z. B. MP_{15} , $M = Li-Cs$;^[11] $M'M''P_{14}$; $M' = Zn, Cd, Hg$; $M'' = Sn, Pb$;^[12]), die sehr stabile Varianten für die Verknüpfung von Phosphoratomen bilden.^[6,11,13] Andere Verbindungen, die ausschließlich polymere, röhrenartige, in Kupferhalogenidmatrices eingebettete Strukturen aus Phosphoratomen enthalten, wurden in den letzten Jahrzehnten eingehend untersucht.^[14] Weiterhin wurden zwei dieser Phosphorstrukturen aus den Matrices extrahiert.^[15] Die Strangarchitekturen, die in diesen Kupferhalogenidmatrices gefunden wurden, unterscheiden sich von jenen im roten und violetten Phosphor, sehr wahrscheinlich deshalb, weil die pentagonalen Röhren in Hittorfschem und faserförmigem Phosphor energetisch stabiler sind und dichter im Kristall angeordnet werden können als die in den Matrices gebildeten gewellten oder helicalen Phosphorstränge.

Experimentelles

Synthese: Amorpher roter Phosphor (Fluka 99%; gereinigt nach Lit. [16]) wurde in evakuierten Quarzglasampullen unter Verwendung von Iod (Merck; doppelt über Bariumoxid sublimiert) als Katalysator sublimiert.^[17] Die besten Ergebnisse wurden mit etwa 1.0 g Phosphor und 40 mg Iod bei einem Ampullenvolumen von ca. 17 cm^3 erzielt. Hittorfscher Phosphor und ein faseriger Feststoff wurden erhalten. Letzterer zeigte zunehmende Kristallinität bei Erhöhung der Temperatur und Reduzierung des Temperaturgradienten in der Ampulle. Ausreichend große Kristalle konnten in einem Temperaturgradienten von etwa 10 K im Temperaturbereich zwischen 590 und 570°C innerhalb mehrerer Tage gezüchtet werden (siehe dazu auch Lit. [18]). Bei höheren Temperaturen nimmt der Phosphordampfdruck wegen der verstärkten Bildung von weißem Phosphor in der Gasphase schnell zu, weshalb die Proben nicht über die angegebenen Temperaturen hinaus erhitzt wurden. Die Sublimation von rotem Phosphor gelingt auch ohne Zusatz von Katalysatoren, die Bildung einer Gasphase ist allerdings kinetisch gehindert, sodass die Auto-sublimation erheblich mehr Zeit beansprucht.

Transmissionselektronenmikroskopie: Kristallite des faserförmigen und des Hittorfschen Phosphors wurden mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) analysiert. Die Untersuchungen wurden am Speziallabor für Elektronenmikroskopie Triebenberg mit einem Elektronenmikroskop Philips CM200 FEG/ST Lorentz, das mit einer Feldemissionsquelle ausgestattet ist, bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die Punktauflösung beträgt 2.4 Å, die Informationsgrenze liegt bei etwa 1.2 Å. Weiterhin wurde ein TEM Philips CM30 FEG UT/Special Tübingen, ebenfalls ausgestattet mit einer Feldemissionsquelle, mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV eingesetzt. In diesem Fall beträgt die Punktauflösung 1.7 Å, und die Informationsgrenze liegt bei 0.9 Å. Die TEM-Aufnahmen wurden mit Digital Micrograph verarbeitet (Gatan, USA).

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung: Systematischer Name: Phosphor (*a*P42); triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1219.8(8)$, $b = 1298.6(8)$, $c = 707.5(7)$ pm, $\alpha = 116.99(7)$, $\beta =$

106.31(7), $\gamma = 97.91(7)^\circ$, $V = 911(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.37 \text{ g cm}^{-3}$, Absorptionskoeffizient $\mu = 1.89 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 42.5^\circ$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $T = 293(2) \text{ K}$. Die Röntgenbeugungsdaten wurden an einem Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe) gesammelt. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Struktur wurde mit SHELXS97 gelöst und gegen F_o^2 unter Verwendung von SHELXL97 verfeinert.^[19] Alle Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. R -Werte: $R_1(F_o > 4\sigma(F_o)) = 0.028$, $wR_2(\text{alle } F_o^2) = 0.042$; GooF = 0.934 für 4048 (1932 unabhängige) Reflexe und 190 Parameter; min./max. Restelektronendichte ± 1.38 . Die Atomparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet. Weitere Details der Kristallstrukturbestimmung können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (Fax: (+49)-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-391323 erhalten werden.

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} des faserförmigen Phosphors.^[a]

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{pm}^2]$
P(1)	0.1515(5)	0.3308(4)	-0.253(1)	260(10)
P(2)	0.2754(5)	0.4729(5)	-0.2516(9)	260(20)
P(3)	0.1510(5)	0.5801(4)	-0.258(1)	270(10)
P(4)	0.2796(5)	0.7243(4)	-0.240(1)	230(10)
P(5)	0.1603(5)	-0.1640(4)	-0.2606(9)	260(10)
P(6)	0.2876(6)	-0.0284(5)	-0.263(1)	300(20)
P(7)	0.1578(5)	0.0728(4)	-0.2662(9)	270(10)
P(8)	0.2777(6)	0.2260(5)	-0.241(1)	270(20)
P(9)	0.3550(6)	0.4924(4)	0.292(1)	280(20)
P(10)	0.4123(6)	0.5813(5)	0.119(1)	280(20)
P(11)	0.3533(5)	0.7410(4)	0.2912(9)	230(10)
P(12)	0.4152(5)	0.8318(4)	0.1267(9)	240(10)
P(13)	0.3636(5)	-0.0037(4)	0.284(1)	260(10)
P(14)	0.4255(6)	0.0825(4)	0.109(1)	270(10)
P(15)	0.3598(5)	0.2365(5)	0.2835(9)	260(10)
P(16)	0.4144(5)	0.3352(4)	0.1270(9)	220(10)
P(17)	0.1587(6)	0.4055(5)	0.101(1)	340(20)
P(18)	0.1572(5)	0.6844(4)	0.097(1)	310(10)
P(19)	0.1695(5)	-0.0460(4)	0.0915(8)	320(10)
P(20)	0.1655(5)	0.1310(4)	0.0890(8)	310(10)
P(21)	0.0765(3)	0.5517(3)	0.1705(6)	310(10)

[a] Standardabweichungen für die letzte Stelle sind in Klammern angegeben. U_{eq} (in pm^2) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Rechenmethoden: Die Ausgangsgeometrien wurden den röntgenkristallographischen Daten des Hittorfischen Phosphors^[5] und des faserförmigen Phosphors entnommen. Um die relative Stabilität dieser Allotrope im Kristall zu untersuchen, wurden die Ausgangsgeometrien unter Verwendung der dichtefunktionalbasierten „tight-binding“-Methode (DFTB)^[9] und der Γ -Punkt-Approximation optimiert, wie im Programm paket deMon implementiert.^[20] Die experimentellen Gitterparameter wurden während der Geometrieoptimierung festgehalten, für den Energiegradienten wurde das Konvergenzkriterium von 10^{-6} atomaren Einheiten verwendet. Die Zulässigkeit der Gammaapproximation wurde mit verschiedenen k -Punktsätzen und verschiedenen großen Superzellen überprüft. Der Energiebeitrag der Van-der-Waals-Wechselwirkungen für die Allotrope wurde ebenfalls für feste (röntgenographisch ermittelte) und optimierte Geometrien berechnet. Die optimierten Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel sind zusammen mit den zugehörigen experimentellen Werten in den Tabellen 2–5 in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Die Berechnungen der Clustermodelle für die /P9/-Einheiten wurden wiederum mit dem Programm paket deMon^[20] mit der DFT-Methode und der lokalen Dichteap-

proximation (LDA) für die Austauschkorrelationsenergie (XC) unter Verwendung eines DZVP-Basisatzes vorgenommen.

Eingegangen am 24. August 2005
Online veröffentlicht am 24. Oktober 2005

Stichwörter: Allotropie · Dichtefunktionalrechnungen · Festkörperstrukturen · Phosphor · Röntgenbeugung

- [1] a) G. Fasol, M. Cardona, W. Höne, H. G. von Schnering, *Solid State Commun.* **1984**, 52, 307; b) D. W. Bullett, *Solid State Commun.* **1985**, 55, 257.
- [2] S. R. Elliott, J. C. Dore, E. Marseglia, *J. Phys. Colloq.* **1985**, 46, 349.
- [3] a) W. L. Roth, T. W. DeWitt, A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2881; b) M. Rubenstein, F. M. Ryan, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, 113, 1063; c) V. V. Nechaeva, N. D. Talanov, A. I. Soklakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1979**, 24, 1097.
- [4] W. Hittorf, *Ann. Phys.* **1865**, 126, 193.
- [5] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 125.
- [6] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 258.
- [7] *International Tables Vol. E: Subperiodic Groups* (Hrsg.: V. Kopský, D. B. Litvin), Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [8] H. G. von Schnering, einkristallröntgendiffraktometrische Neu bestimmung der Struktur des Hittorfischen Phosphors, **1993**, persönliche Mitteilung.
- [9] a) D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 12947; b) G. Seifert, D. Porezag, T. Frauenheim, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 58, 185.
- [10] L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchkovskii, G. Seifert, H. A. Duarte, *J. Chem. Theory Comp.* **2005**, 1, 841.
- [11] W. Höne, H. G. von Schnering, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [12] U. D. Scholz, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1987**, 67, 271.
- [13] „Catenation of Phosphorus Atoms“: H. G. von Schnering in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**.
- [14] a) M. H. Möller, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 178; b) A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1647; c) A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 199.
- [15] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4228.
- [16] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Vol. 1*, Enke, Stuttgart, **1975**.
- [17] H. Schäfer, M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 391, 11.
- [18] P. Rudolf, Diplomarbeit, Fachhochschule Reutlingen **1983**.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Universität Göttingen, **1997**.
- [20] A. M. Köster, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Vela, S. Patchkovskii, D. R. Salahub, deMon, NRC, Ottawa, **2002**.