

Rationale Synthesestrategien unter Verwendung thermochemischer Modelle und Experimente: Bildung von $o\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$

Andrea Hohmann, Peer Schmidt

Brandenburgische Technische Universität (BTU) Cottbus – Senftenberg

Neben experimentellen Untersuchungen benötigt die Entwicklung neuer Synthesestrategien in der anorganischen Festkörperchemie zunehmend auch theoretische Ansätze. Um Gleichgewichtszustände in heterogenen Systemen vorherzusagen zu können, wird das theoretische Konzept der elektrochemischen Spannungsreihe für Oxide vorgestellt. Dieses Konzept wird in Verbindung mit komplexen CalPhaD-Modellierungen zur detaillierten Beschreibung von möglichen Reaktionswegen herangezogen.

Der experimentelle Nachweis der Reaktionswege gelingt durch die Verwendung des in-situ Analyseverfahrens der Hochtemperatur-Gasphasenwaage (HTGW). Mit Hilfe dieses Verfahrens konnte für das System As/P/O die Bildung von schwarzem Arsen innerhalb der festen Lösung $o\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$ erfolgreich untersucht werden. Für eine Mischung aus Arsenoxid und elementarem Phosphor wurde eine thermit-ähnliche Reaktion vorhergesagt. Die Thermitreaktion beginnt bei etwa 725 K und das gewonnene Pulver besteht aus einer Mischung von $t\text{-As}$ und $o\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$. Durch die Abscheidung aus der Gasphase konnten ebenfalls Kristalle von $o\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$ erhalten werden. Die Produkte wurden mit Pulverdiffraktometrie, Einkristall-Röntgenbeugung und EDX charakterisiert.

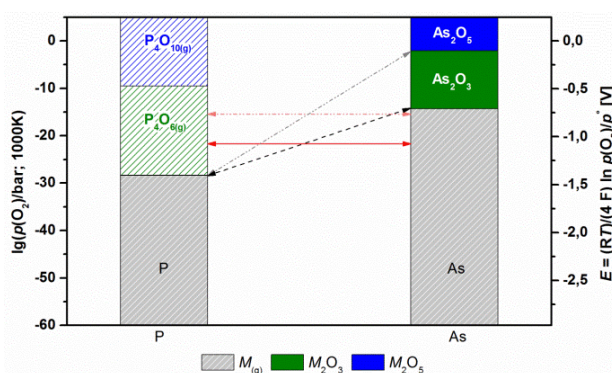


Abbildung 1: Sauerstoffpartialdruck und elektrochemisches Potential oberhalb der Oxide von Arsen und Phosphor bei 1000 K, schwarz: Beziehungen der Phasenpotentiale; rot: chemisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen.

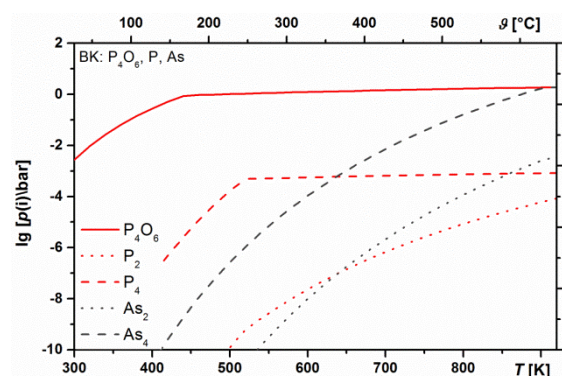


Abbildung 2: Gasphasenzusammensetzung über dem Gleichgewichtsbodenkörper der Thermit-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur.