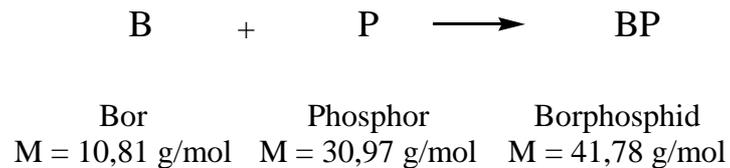


Darstellung von Borphosphid



1. Reaktionstyp

Das Produkt wird aus den Elementen in einer Festkörperreaktion dargestellt. Man geht von amorphem Bor aus, welches mit gasförmigem Phosphor bei einem Druck von etwas über 1000 mbar zur Reaktion gebracht wird. Die Reaktionstemperatur von 1050 °C liegt weit unterhalb des Schmelzpunktes von Bor (2300 °C für die β -rhomboedrische Modifikation)

2. Durchführung [1]

In je ein mit Königswasser ausgekochtes und ausgeglühtes, einseitig geschlossenes Korund-Röhrchen von ca. 1 cm Durchmesser und 5 cm Länge wurden 100 mg (9.2 mmol) amorphes Bor bzw. 362 mg (11.6 mmol) trockener roter Phosphor eingewogen. Ein Quarzglasrohr von 25 cm Länge und 25 mm Durchmesser wurde einseitig verschlossen. Nach dem Einbringen des Korund-Rohres mit dem amorphen Bor in die Quarzglasampulle wurde diese ca. 3 cm oberhalb der Öffnung des Korundrohres mit einer Einschnürung versehen, die später das Mischen der beiden Edukte während des Zuschmelzens der Ampulle verhindern sollte. Vor diese Einschnürung wurde das Korund-Röhrchen mit dem Phosphor gegeben und das Quarzrohr anschließend oberhalb dieses Röhrchens zu einer Kapillare mit ca. 2 mm Durchmesser ausgezogen. Das Quarzrohr wurde anschließend zweimal mit evakuiert und mit Argon gespült, evakuiert und zugeschmolzen. Die Glasampulle wurde in einen Zweizonenofen gegeben, wobei die Heizzonen jeweils auf Höhe der Korund-Röhrchen lagen und zunächst langsam für vier Stunden auf 400 °C erhitzt. Hiernach wurde die Temperatur der Zone, in der sich das Bor befand, auf 1050 °C erhöht (die Einstellung auf der Phosphor-Seite wurde nicht verändert). Nach 72 Stunden wurde der Ofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt

Tabelle 1: protokollierter Temperaturverlauf:

Reaktionszeit [h]	Thermostat 1 (Bor) Anz. [°C]	Thermostat 2 (Phos.) Anz. [°C]	
0	22	22	
4	400	402	
6,75	1050	408	
24	1050	508	etwas Verschuß-Mineralwolle auf der P-Seite entfernt
48	1050	465	
72	1050	468	
77	231	200	Ofen abgeschaltet

Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, wobei es zu einer spontanen Entzündung von Nebenprodukten im Quarzrohr kam. Erhalten wurde eine kleine Menge eines schwarz-grünlichen Feststoffs

3. Ausbeute

Da beim Öffnen der Ampulle einige Nebenprodukte, wie z.B. P_2O_5 entstanden sind und die Substanz mit Glasstaub vermischt war, wurde die Ausbeute nicht bestimmt, es wurde lediglich eine Probe charakterisiert.

4. Charakterisierung

Es wurde ein schwarzes Pulver und ca. 0.2 mm große Agglomerate einer schwarzen Substanz erhalten, welche mit einer grünlich-grauen Substanz vermischt waren. Eine Probe der schwarzen Substanz, wurde in einem Achat-Mörser fein pulverisiert und in eine Kapillare (Mark-Röhrchen) eingeschmolzen. Dieses wurde röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht.

Im Pulverdiffraktogramm konnten die charakteristischen Reflexe anhand der PDF-Datenbank eindeutig zugeordnet werden, allerdings war deutlich ein amorpher Untergrund zu erkennen, was vermutlich auf eine nicht vollständige Umsetzung des Bors zurückzuführen ist.

In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Winkel, ihre nach der Braggschen Gleichung $2d \cdot \sin \Theta = z \cdot \lambda$ berechneten Netzebenenabstände der charakteristischen Reflexe des Borphosphid aufgeführt und den Literaturwerten gegenübergestellt, außerdem sind die Miller-Indizes der Netzebenen aufgeführt.

Tabelle 2: Diffraktogramm-Auswertung:

2 θ [°] (gem.)	2 θ [°] (Lit.)	d (gem.)	d (Lit.)	h k l
34,16	34,20	2.623	2.620	1 1 1
39,66	39,67	2.271	2.270	2 0 0
57,42	57,40	1.604	1.604	2 2 0
68,58	68,54	1.367	1.368	3 1 1
72,02	72,03	1.310	1.310	2 2 2
nicht erkennbar	85,48		1.135	4 0 0
95,42	95,46	1.041	1.041	3 3 1
nicht erkennbar	98,74		1.015	4 2 0
nicht erkennbar	112,5		0.926	4 2 2
nicht erkennbar	123,76		0.873	3 3 3

Das Borphosphid kristallisiert in der Zinkblendestruktur, Raumgruppe (Herman/Mauguin) F-43m, die Gitterkonstante beträgt $a = 453,8 \text{ pm}$ [1,2]

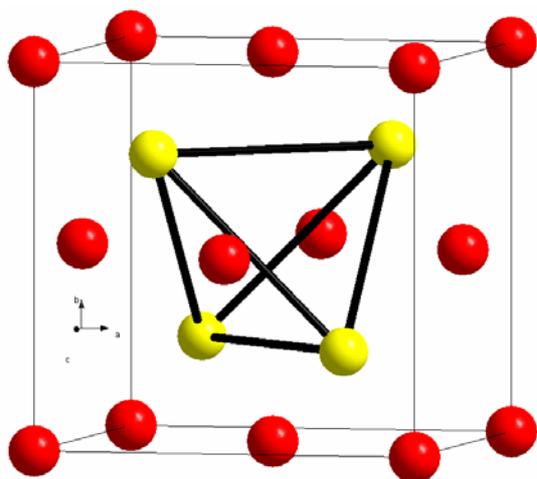


Bild 1 Elementarzelle von BP

5. Bemerkungen zur Darstellung:

Bei dem beschriebenen Ansatz wurde nur eine geringe Ausbeute erzielt, die Reinheit des Produktes war ebenfalls nicht optimal für die vorgesehene Verwendung des Präparates. Also wurde eine zweite Reaktion durchgeführt, bei der einige Punkte beachtet wurden, die beim ersten Ansatz vermutlich zu Verlusten geführt haben. Zunächst genügte die Einschnürung der Ampulle zwischen den Korundröhrchen nicht, die beiden Edukte haben sich bereits vor der Reaktion durch die Bewegungen der Ampulle beim Zuschmelzen mit dem Wasserstoffbrenner zum Teil vermischt. Des weiteren wurde die Ampulle mit einem Hammer zerschlagen, was, neben der Implosion

und einer beträchtlichen Menge staubfeinen Glasmehls, zu einer spontanen, recht heftigen Reaktion der Nebenprodukte mit dem Luftsauerstoff führte. Vermutlich entsteht aufgrund unvollständiger Umsetzung bei der Reaktion fein verteilter weißer Phosphor, der sich an der Luft entzündet.

Das Quarzglas lagert Wassermoleküle ein, die bei der hohen Reaktionstemperatur wieder frei werden und mit Phosphordampf reagieren können. Um dies zu reduzieren wurde das zugeschmolzene Quarzglasrohr mit dem Bor-Korund-Röhrchen beschickt, oberhalb des Röhrchens mit einer deutlichen, umlaufenden Einschnürung versehen und, angeschlossen an eine Ölpumpe über 24 Stunden bei 1000 °C ausgeheizt und anschließend mit Argon gefüllt. Das Korundröhrchen mit dem Phosphor wurde in ein Schlenkrohr gegeben und dieses mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Im Argon-Gegenstrom wurde das Röhrchen mit dem Phosphor vorsichtig in das Quarzrohr gegeben, wo es durch die Einschnürung räumlich vom Bor getrennt blieb. Wieder wurde das Quarzrohr evakuiert, zugeschmolzen und, wie oben beschrieben, im Zweizonenofen erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde auf die Ampullenspitze ein argondurchströmter Schlauch aufgesteckt und in diesem durch Knicken die Spitze der Ampulle abgebrochen. Nach Entfernen des Schlauches und Aufsägen der Ampulle kam es wieder zu einer Reaktion im Quarzglasrohr, welche jedoch wesentlich weniger heftig und ohne Flammerscheinungen ablief. Das erhaltene Pulver besaß die selbe Farbe wie das Gemisch des ersten Ansatzes, jedoch war diesmal kein Glasstaub hineingelangt. Es scheinen weniger Beiprodukte entstanden zu sein, das Pulverdiffraktogramm des zweiten Ansatzes läßt auf wesentlich größere Kristallite schließen, da Reflexe sehr viel schärfer sind und praktisch keinen amorphen Untergrund aufweisen.

6. Gefahrenpotentiale / Entsorgung [3]

Substanz	Gef.-Symb.	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Bor	Xn	22	22	Behälter für kontaminierte Betriebsmittel*
roter Phosphor	F, N	11-16-50	7-43.1-61	Behälter für kontaminierte Betriebsmittel*
Borphosphid	- Staub nicht einatmen	-	-	Behälter für kontaminierte Betriebsmittel*

* da nur mit einigen Milligramm gearbeitet wurde und das Produkt insbesondere beim zweiten Ansatz vollständig weiterverarbeitet werden dürfte, reicht dies als Entsorgungshinweis, zumal die entstandenen, möglicherweise gesundheitsschädlichen Nebenprodukte fest an der Glaswand anzuhafte scheinen.

7. Literatur

[1] G. Brauer; *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (3 Bd.); Enke-Verlag, Stuttgart **1978**; Bd. 2; S. 806.

[2] ICSD-Database, Stand Feb. **2003**.

[3] Merck *ChemDAT Datenbank* Chemische Stoffe, Sicherheitsdaten, Stand Jan. **2003**.

Anlage: - Pulverdiffraktogramme