

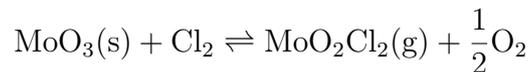
Darstellung von hochreinem Molybdän(VI)oxid MoO_3 durch CVD mit Cl_2

ANDREAS J. WAGNER, PHILIPP VON DEN HOFF

6. Juli 2004

1 Theorie

Unter einer CVD-Reaktion („*chemical vapor deposition*“ = „*chemische Dampf-ablagerung*“), auch *Chemische Transportreaktion* genannt, versteht man eine Reaktion, in deren Verlauf ein Feststoff chemisch in den Gaszustand gebracht wird und an anderer Stelle in höherer Reinheit wieder abgeschieden wird. Der beschriebene Versuch handelt von der Reinigung der Festsubstanz Molybdän(VI)oxid MoO_3 durch CVD-Reaktion mit Chlorgas Cl_2 . Die dabei ablaufende Reaktion lautet:



MoO_3 reagiert demzufolge mit elementarem Chlor zu der gasförmigen Verbindung MoO_2Cl_2 , welche eine positive Standardbildungsenthalpie besitzt¹, weswegen man von einer *endothermen* Substanz spricht (sie bildet sich unter Wärmeaufnahme aus der Umgebung). Nach LE CHATELIER läuft demzufolge die Rückreaktion, d.h. der Zerfall von Molybdän(VI)oxidchlorid in Molybdän(VI)oxid und Chlor unter Wärmeabgabe ab. Damit es sich bei beiden Reaktionen um spontan ablaufende Prozesse handelt, muss gemäß der Gleichung von GIBBS und HELMHOLTZ

$$\Delta_R G^o = \Delta_R H^o - T \cdot \Delta_R S^o \quad (1)$$

mit der Freien Reaktionsenthalpie G, der Reaktionsenthalpie H und der Reaktionsentropie S gelten:

$$\Delta_R G^o < 0$$

¹Darunter ist die bei konstantem Druck auftretende Wärmetönung der Bildungsreaktion aus den Elementen gemäß „ $\text{Mo} + \text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_2$ “ zu verstehen.

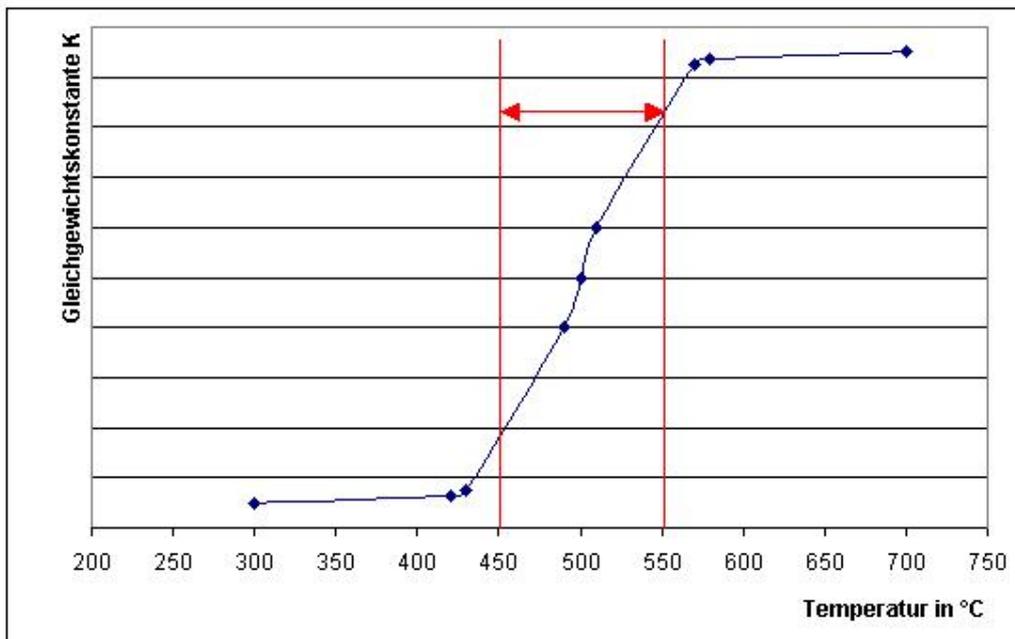


Abbildung 1: Verlauf der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur.

Die Freie Enthalpie ist über die Gleichgewichtskonstante k definiert als

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ - R \cdot T \cdot \ln(k) \quad (2)$$

Da im Gleichgewicht gilt: $k = 1$ und $\Delta_R G = 0$ wird der Logarithmsterm gleich Null und damit ergibt sich durch Gleichsetzen der Zusammenhänge aus Gl. (1) und (2) :

$$T \cdot \Delta_R S = \Delta_R H$$

$$T_i = \frac{\Delta_R H_i}{\Delta_R S_i}$$

für die Temperaturen T , bei denen die jeweiligen Reaktionen i (Hin- oder Rückreaktion) spontan ablaufen. Die Werte für die Reaktionsenthalpien bzw. -entropien sind tabelliert und wurden von der Assistentin übernommen. Es errechnete sich eine optimale Temperatur für die Hinreaktion von $T_{\text{hin}}=550^\circ\text{C}$ und für die Rückreaktion von $T_{\text{rück}}=450^\circ\text{C}$ (Die Abscheidung des festen MoO_3 erfolgt ja bei niedrigerer Temperatur als die Bildung von MoO_2Cl_2), wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist. Dies wird experimentell durch ein Rohr, welches an beiden Enden von zwei Öfen auf die jeweiligen Temperaturen gebracht wird, realisiert.

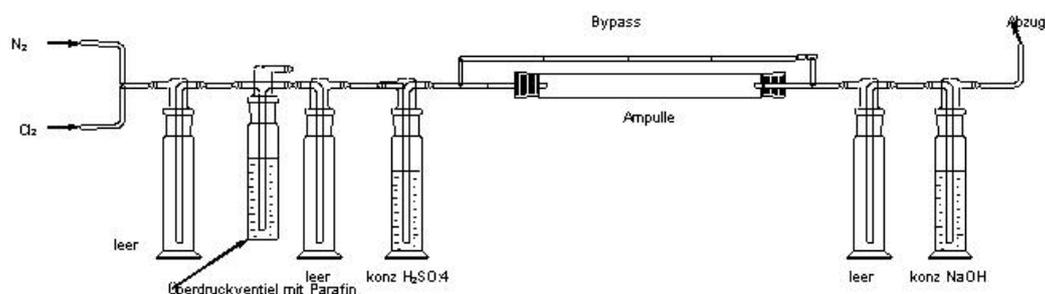


Abbildung 2: Versuchsaufbau.

2 Durchführung

Einen schematischen Versuchsaufbau zeigt Abbildung 3. Zentrales Objekt ist ein Ofenrohr, welches elektronisch auf einen Temperaturgradienten zwischen etwa 450 und $550^\circ C$ gebracht wird. Mittels eines elektronischen Messfühlers wurde die Temperaturverteilung im Ofen gemessen (siehe Abbildung 2). Bevor der Ofen jedoch beschickt werden kann, muss die Probe in Cl_2 -Atmosphäre eingeschweißt werden. Zuerst wird die Apparatur ca. 20 min. mit N_2 gespült. Anschließend wird eine Cl_2 -Druckgasflasche angeschlossen und langsam mit schwachem Strom Chlorgas eingeleitet. Das Cl_2 passiert zunächst ein mit Paraffinum subliquidum befülltes Überdruckventil, um in einer folgenden, mit H_2SO_4 cc. befüllten Waschflasche getrocknet zu werden (conc. Schwefelsäure ist stark hygroskopisch). Anschließend wird es in ein Glasrohr geleitet, in dessen Inneren sich die Probe an zu reinigendem MoO_3 befindet. Dieses Rohr ist mittels eines sog. *Bypass* überbrückt, welcher beim späteren Abschmelzen des Rohres für Druckausgleich sorgen soll, zunächst jedoch abgeklemmt ist.

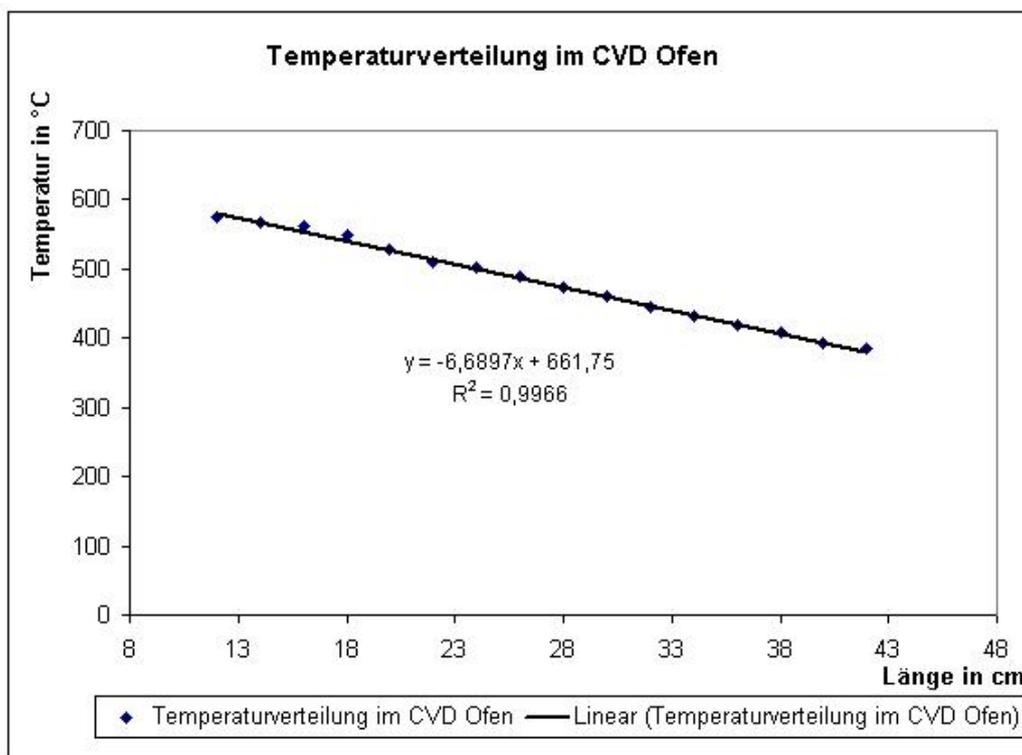


Abbildung 3: Temperaturverteilung.

Nach Passieren der Probe wird das Chlorgas in NaOH(aq) cc. eingeleitet, wo es unschädlich gemacht wird; wie alle Halogene (und auch Pseudohalogene) disproportioniert Cl_2 in alkalischer Lösung gemäß



in Chlorid und Hypochlorit. Aufgrund der hohen Konzentration an NaOH ist es nicht zu erwarten, dass Gasblasen die Waschflasche in der relativ kurzen Zeit des Versuches verlassen. Sollte dies jedoch der Fall sein, ist der Cl_2 -Strom zu unterbrechen und die NaOH aufzufrischen. Wenn die gesamte Apparatur mit Chlorgas gefüllt ist, wird das Glasrohr mit der Probe bei offenem Bypass-Rohr mit Hilfe eines Propan-Sauerstoff-Schneidbrenners an beiden Enden abgeschmolzen. Die so erzeugte Ampulle wird nun in den Ofen gegeben und über Nacht dort belassen. Es ist darauf zu achten, dass das Ende der Ampulle, in welchem sich die Rohsubstanz befindet, am heißeren Ende des Ofenrohres zu liegen kommt, da sonst keine Reaktion stattfinden würde. Am Folgetag wird die Ampulle entnommen und mit Hilfe eines Glasschneiders geöffnet; dadurch kann das Produkt entnommen werden; es besteht aus ca. 1 bis 2 cm langen, glänzenden, zitronengelben Kristallnadeln.

3 Toxikologie

3.1 Molybdän(VI)oxid MoO_3

Gefahrensymbole: X_n - Gesundheitsschädlich

- R 36/37-48/20/22

- S 22-25

3.2 Chlor Cl_2

Gefahrensymbole: T - Giftig

- R 23-36/37/38-50

- S 9-45

Literatur

- [1] H.SCHÄFER:
Chemische Transportreaktionen [1962] 11/42