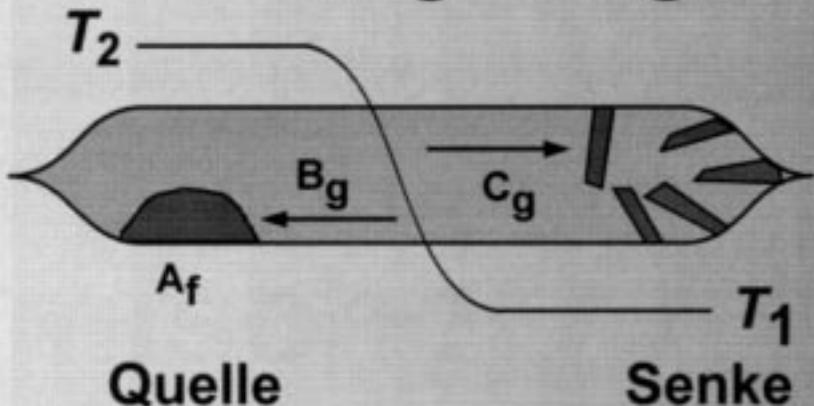
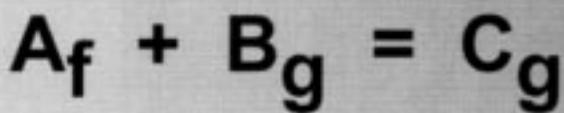


# Chemische Transportreaktionen



**Chloride u. Fluoride**  
**Silicide Phosphate**  
**Sulfate (Ln, U, Th) / M / O**  
**Ln / M / O / Cl**  
**Niobate Oxide**  
**Phosphide**  
**Intermetallische Phasen**

# Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Festkörpern

Reginald Gruehn\* und Robert Glaum

Professor Arndt Simon zum 60. Geburtstag gewidmet

Chemische Transportexperimente stellen ein wertvolles, weithin noch nicht ausgeschöpftes Hilfsmittel bei der Synthese und thermochemischen Charakterisierung von Feststoffen dar. Oftmals lassen sich die interessierenden Verbindungen nur auf diesem Wege kristallisieren. Die Verwendung einer Transportwaage gestattet sehr detaillierte Beobachtungen, insbesondere

zum zeitlichen Verlauf (simultane oder sequentielle Abscheidung mehrphasiger Bodenkörper) eines Experiments. Mit dem Computerprogramm CVTRANS ist im Rahmen des Modells des kooperativen Transports die quantitative thermochemische Beschreibung der Experimente möglich. Eine Zusammenstellung neuerer Ergebnisse veranschaulicht die Entwick-

lung und Leistungsfähigkeit der Methode. Behandelt wird besonders der Transport von Phosphiden, wasserfreien Phosphaten und Sulfaten sowie von Oxo- und Oxohalogenoverbindungen der Seltenen Erden.

**Stichwörter:** Chemischer Transport · Kristallzüchtung · Lanthanoide · Thermochemie · Übergangsmetalle

## 1. Einführung

Transportphänomene können verschiedene Ursachen haben. Geläufig ist uns der *physikalische* Transport von Energie in unterschiedlichen Formen, als Wärme, Elektrizität oder als elektromagnetische Strahlung. Materietransport als physikalischer Vorgang ist für die Chemie von fundamentaler Bedeutung. Nicht nur Trenn- und Mischprozesse, die Ionewanderung in Elektrolyten oder die Diffusion der Bestandteile einer Legierung sind wichtige, wohlbekannte Beispiele; ein physikalischer Transport von Materie ist auch daheim im Kühlschrank zu beobachten: Feuchtigkeit wandert durch Sublimation oder Destillation des Wassers an die kühleren Stellen des Aggregats und findet sich dort als Eis wieder. Der gleiche Vorgang wird auch zur Gefriertrocknung genutzt.

Demgegenüber sprechen wir von einem *chemischen* Transport, wenn eine unter den gegebenen (Temperatur-) Bedingungen für sich allein nicht flüchtige feste (oder flüssige) Phase A in einem Temperaturgradienten oder genauer: in einem Gradienten des thermochemischen Potentials wandert, und zwar über eine reversible Reaktion [Gl. (1)] mit einem zugesetzten gasförmigen Stoff B zu einem ebenfalls gasförmigen Produkt C.



Dadurch wird Phase A, die an einer Stelle der Versuchsanordnung (des Systems) vorgegeben ist, als Bestandteil der gasförmigen Verbindung C mobil und kann an einer anderen Stelle, d.h. bei einer anderen Temperatur bzw. einem niedrigeren thermochemischen Potential durch Rückreaktion gemäß Gleichung (1) zurückgebildet werden. Ein damit eintrender „Transport“ von A an einen anderen Ort kann in einem abgeschlossenen System bei hinreichender Dauer vollständig ablaufen, da das „Transportmittel“ B nicht aufgebraucht wird. Eine kleine Konzentration des Transportmittels in der Gasphase ist daher meistens ausreichend. Ein chemischer Transport (CT) ist deshalb nicht immer leicht als solcher zu erkennen.

So ist die Deutung natürlicher, *mineralbildender Transportvorgänge*, bei denen eine meist sehr langsame Abscheidung aus der Gasphase zur Bildung großer Kristallindividuen eines Minerals [z.B.: A in Gl. (1)] geführt hat, erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts gelungen. Bunsen erkannte 1846 beim Studium des Vulkanismus auf Island, dass  $Fe_2O_3$  im HCl-Strom wandern kann.<sup>[1]</sup> Zu weiteren wichtigen Laborexperimenten, die wir dieser ersten Forschungsperiode verdanken, siehe Tabelle 1.

Ein Schulbeispiel für einen chemischen Transport aus heutiger Sicht ist die um 1890 entwickelte *industrielle Reinigung von Ni* nach Mond und Langer, bei der das Metall als Nickeltetraacetylal verflüchtigt und bei wenig höherer Temperatur wieder abgeschieden wird.<sup>[5]</sup>

[\*] Prof. em. Dr. R. Gruehn, Priv.-Doz. Dr. R. Glaum  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie II  
Justus-Liebig-Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)  
E-mail: Robert.Glaum@anorg.chemie.uni-giessen.de

Tabelle 1. Entwicklung des Forschungsgebiets.

Jahr	Ergebnisse	Autoren
1850–1890	Wanderung von $\text{Fe}_2\text{O}_3$ im HCl-Strom „künstliche Nachbildung von Mineralien“ Transport von Si und Al über die Subchloride bei Zusatz von gasförmigem $\text{SiCl}_4$ bzw. $\text{AlCl}_3$ industrielle Reinigung von Ni durch Verflüchtigung als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Zersetzung bei etwas höherer Temperatur	Bunsen <sup>[1]</sup> Saint-Claire Deville <sup>[2]</sup> Troost, Hautefeuille <sup>[3, 4]</sup> Mond, Langer <sup>[5]</sup>
1925–1930	Verflüchtigung von Metallen mit Iod und Zersetzung der Iodide am Glühdraht Transport von Au mit $\text{Cl}_2$	van Arkel, De Boer <sup>[6, 7]</sup> Biltz, Fischer, Juza <sup>[8]</sup>
ab 1950	breit angelegte Untersuchung der Grundlagen sowie zahlreicher Systeme, Übersicht (bis 1962), <sup>[9]</sup> Publikationsliste (bis 1987) <sup>[10]</sup>	H. Schäfer
ab 1960	Chalkogenide	R. Nitsche <sup>[11, 12]</sup>
ab 1965	Thermochemie des Transports; quantitative Behandlung der Abscheidung von Verbindungen mit Phasenbreite, Kristallwachstum (auch unter Schwerelosigkeit)	H. Oppermann, G. Krabbes <sup>[13]</sup>
ab 1970	Grundlagen und Beispiele	Faktor, Garrett <sup>[14]</sup>
ab 1970	Chalkogenide, Kristallwachstum (auch unter Schwerelosigkeit)	H. Wiedemeier <sup>[15, 16]</sup>
ab 1993	CT intermetallischer Phasen	M. Binnewies <sup>[17]</sup>
ab 1975	„Transportwaage“, <sup>[18]</sup> „Kooperatives Transportmodell“, <sup>[19]</sup> Transport wasserfreier Sulfate <sup>[20]</sup>	R. Gruehn
ab 1986	thermodynamische Behandlung von Transportreaktionen; CT von Phosphiden und Phosphaten	R. Glaum <sup>[21–23]</sup>

Einen erneuten Anstoß erhielt die Erforschung chemischer Transportvorgänge 1925 durch van Arkel und De Boer.<sup>[6, 7]</sup> Die heute noch anhaltende, sehr intensive Entwicklung setzte um 1950 mit den Arbeiten von Harald Schäfer und seinen Mitarbeitern ein. Erst zu diesem Zeitpunkt wurden Reaktionen wie nach Gleichung (1) als „chemische Transportreaktion“ (CTR) klar definiert. Es wurden qualitative und vor allem auch quantitative Betrachtungsweisen entwickelt, die unmittelbar verständlich und leicht anwendbar sind. Weitere Fragestellungen zum chemischen Transport sind von Wissenschaftlern aus der Schule von H. Schäfer aufgenommen und fortentwickelt worden (H. Wiedemeier, M. Binnewies, R. Gruehn sowie dessen Schüler R. Glaum; Tabelle 1).

Darüber hinaus hat eine große Zahl von Wissenschaftlern, die hier nicht namentlich genannt werden kann, seit Beginn der sechziger Jahre zur Weiterentwicklung des Gebiets beigetragen, indem sie die Transportmethode bei speziellen

Fragestellungen eingesetzt und insbesondere zur Gewinnung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse herangezogen hat. Aus gegebenem Anlass sei daran erinnert, dass A. Simon, ebenfalls Schüler von H. Schäfer, durch Zuhilfenahme chemischer Transportreaktionen 1964 erstmals analytisch einwandfrei<sup>[24]</sup>  $\text{NbCl}_{2,33}$ -Kristalle erhalten und so eine abschließende Entscheidung gegen die Zusammensetzung  $\text{NbCl}_2$  herbeiführen konnte.<sup>[25]</sup>

## 2. Chemischer Transport im Labormaßstab

### 2.1. Experimente in geschlossenen Systemen mit Temperaturgradient

Aus der Behandlung des chemischen Transports als experimentelle Laboratoriumsmethode ergeben sich thematische

*Reginald Gruehn, geboren 1929 in Dorpat (Estland), promovierte 1962 unter der Anleitung von H. Schäfer am Anorganisch-chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. 1969 folgte an gleicher Stelle die Habilitation. Von 1970 bis zu seiner Emeritierung 1998 war er Professor für Anorganische und Analytische Chemie am Fachbereich Chemie der Justus-Liebig-Universität in Gießen. Besondere Schwerpunkte seiner Forschungsinteressen sind chemische Transportreaktionen und die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie zur Strukturuntersuchung.*



R. Gruehn



R. Glaum

*Robert Glaum, geboren 1960, aufgewachsen in Altenstadt/Hessen, studierte Chemie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen und der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster und promovierte 1990 bei R. Gruehn in Gießen. Nach einem einjährigen (1993/1994) Forschungsaufenthalt als Feodor-Lynen-Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung bei M. Hitchman, University of Tasmania (Australien), habilitierte er sich 1999 am Fachbereich Chemie der Justus-Liebig-Universität in Gießen für das Fach Anorganische Chemie. Seine Forschungsinteressen umfassen die Synthese, Strukturchemie und physikalische Charakterisierung (Farbe, Magnetismus) von wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle sowie die präparative und methodische Fortentwicklung des chemischen Transports.*

Abgrenzungen. Reversible Reaktionen zwischen gasförmigen und festen Stoffen wie in Gleichung (1) können prinzipiell in *offenen oder geschlossenen Systemen* ablaufen. Vorgänge in der Natur, wie die bereits erwähnte Kristallisation von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , spielen sich typischerweise im „offenen System“ ab. In einer industriellen Anlage, bei der sich ein offenes System verbietet, wird man ein Reaktionsgas möglichst im Kreislauf führen, z. B. das Transportmittel CO bei dem bekannten Mond-Verfahren. Als ähnliche Laboratoriumsmethode sind „Mitführungsexperimente“ anzusehen, bei denen sich mit Hilfe eines strömenden Gases Daten zu Verflüchtigungsgleichgewichten messen lassen; ein Gaskreislauf ist hierbei entbehrlich. Für technische Anwendungen außerordentlich wichtig ist die Möglichkeit, aus einem Gasstrom geeigneter Zusammensetzung aufgrund reversibler Verflüchtigungsgleichgewichte bestimmte feste Stoffe, z. B. in Form von Schichten abzuscheiden. Soll bei dieser Verfahrensweise ein fester Stoff A durch Zerfall von  $\text{C}_g$  in  $\text{A}_f$  und  $\text{B}_g$  [Rückreaktion nach Gl. (1)] abgeschieden werden, so wird oftmals darauf verzichtet, den benötigten Gasbestandteil C über eine Reaktion von  $\text{A}_f$  mit  $\text{B}_g$  [Hinreaktion gemäß Gl. (1)] herzustellen. Stattdessen bringt man C unmittelbar in den Gasstrom ein und erreicht durch entsprechende Einstellung von Druck und Temperatur die Bildung von  $\text{A}_f$  an der beabsichtigten Stelle. Diese Vorgehensweisen, die unter der Bezeichnung CVD-Methode zusammengefasst werden, finden in zahlreichen Varianten technische Anwendung. Wir können hier auf CVD nicht weiter eingehen.

Im Labor haben sich geschlossene Systeme im *Temperaturgradienten* besonders bewährt. So werden in unserer Arbeitsgruppe, der bereits von Schäfer beschriebenen Vorgehensweise folgend,<sup>[26]</sup> chemische Transportexperimente in Quarzglasampullen ( $l \approx 12 \text{ cm}$ ,  $d \approx 1.5 \text{ cm}$ , Wandstärke ca. 1.5 mm) unter Verwendung elektrisch beheizter, elektronisch geregelter Zweizonen-Röhrenöfen durchgeführt ( $T_{\max} = 1150^\circ\text{C}$ ). Die Drücke in den Quarzglasampullen sollten bei den genannten Abmessungen 10 atm nicht übersteigen. Die Verwendung anderer Ampullenmaterialien wie auch die Durchführung von Transportexperimenten bei Temperaturen weit oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$  werden von Kaldis beschrieben.<sup>[27, 28]</sup>

## 2.2. Zielsetzungen und Möglichkeiten von Transportexperimenten

Ein zu transportierender Stoff wird bei der Temperatur der „Quelle“, wo er vorgegeben wurde, nach Gleichung (1) „aufgelöst“ und aufgrund der Reversibilität der Reaktion bei der Temperatur der „Senke“ – in meist gut kristallisierter Form – wieder abgeschieden. *Präparative Experimente* lassen sich so unter überschaubaren, „definierten“ Bedingungen, durchführen und führen im Allgemeinen zu leicht zu reproduzierenden Ergebnissen. Wenn die thermodynamischen Daten aller beteiligten Stoffe bekannt sind, lassen sich Vorhersagen über die Art der entstehenden Phasen und über die Größenordnung der Abscheidungsgeschwindigkeiten treffen. Oftmals können auch dann, wenn nicht alle thermodynamischen Daten bekannt sind, noch gewisse Vorhersagen und Abschätzungen vorgenommen werden. Die Ergebnisse

von Transportexperimenten lassen auch eine *Eingrenzung thermodynamischer Daten* von beteiligten Bodenkörpern oder Gasteilchen zu.

Häufig erhält man die im Senkenraum gebildeten festen Stoffe phasenrein, während bei Festkörperreaktionen sonst eine vollständige Umsetzung oft nur schwierig und ggf. erst bei sehr viel höherer Temperatur zu erreichen ist. Günstig im Vergleich zur Kristallisation aus Lösungen oder Schmelzen wirkt sich bei der Transportmethode aus, dass meist nur sehr wenig „Transportmittel“ benötigt wird, das zudem gasförmig vorliegt, so dass Verunreinigungen der erhaltenen Kristalle leicht vermieden werden können.

## 2.3. Experimente bei isothermer Versuchsführung

In bestimmten Fällen können auch Experimente ohne einen von außen angelegten Temperaturgradienten sinnvoll sein.<sup>[29]</sup> Dazu wird der zu kristallisierende Stoff  $\text{A}_f$  mit dem zugegebenen Transportmittel  $\text{B}_g$  in einer recht kurzen Ampulle ( $l \approx 3 \text{ cm}$ ) erhitzt. Sind die Gleichgewichtsbedingungen [Gl. (1)] noch hinreichend günstig, so findet oftmals zwischen den Kristallchen oder Körnern einer z. B. pulvormäßig vorgegebenen Substanz A eine Art „*Kurzwegtransport*“ statt, verbunden mit einer (thermodynamisch begünstigten) Teilchenvergrößerung oder einem Kristallwachstum. Diese oft als „Mineralisatorwirkung“ bezeichnete Rolle eines in geringer Menge zugesetzten gasförmigen Transportmittels kann auch mit Vorteil angewendet werden, um bei der Untersuchung eines Mehrstoffsystems (mehrere feste Phasen) die Gleichgewichtseinstellung zwischen diesen zu erreichen, besonders wenn sich binäre oder polynäre Phasen während des Experiments aus den festen Ausgangskomponenten bilden sollen. In dieser Weise lassen sich Phasengleichgewichte, z. B. im Dreistoffsystem, unter Temperaturbedingungen aufklären, bei denen ohne Mineralisator noch keine Reaktion zwischen den beteiligten festen Stoffen zu erwarten wäre. Als Beispiele aus unseren Arbeiten seien hier nur die *Klärung der Phasenverhältnisse* zwischen  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LnCl}_3$  und verschiedenen Metalloxiden (siehe Abschnitt 8) sowie die Untersuchung von Systemen Metall/Phosphor/Sauerstoff ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{W}$ )<sup>[23]</sup> genannt. Auch in Fällen, wo wegen einer zu niedrigen Abscheidungsgeschwindigkeit oder einer Entmischung der Komponenten Experimente im Temperaturgradienten erfolglos bleiben, kann ein „*Kurzwegtransport*“ vorteilhaft sein.

## 2.4. Abscheidung metastabiler Verbindungen aus der Gasphase

Es mag zunächst unerwartet erscheinen, dass durch chemischen Transport auch *metastabile* Stoffe erhalten werden können, da doch das Geschehen durch Gleichgewichte [wie Gl. (1)] bestimmt wird. Bei den oftmals verhältnismäßig niedrigen Temperaturen werden sich jedoch in vielen Fällen Gleichgewichte zwischen den einzelnen möglichen festen Phasen auf der Senkenseite oder zwischen den möglichen Modifikationen eines Stoffes nicht (schnell genug) einstellen.

Bei hinreichender Übersättigung der Gasphase im Abscheidungsraum wird so über eine Art „metastabiles Gleichgewicht“ die Abscheidung einer metastabilen festen Phase möglich (vgl. Ostwald'sche Stufenregel), ohne dass diese sich während der Versuchsdauer in den thermodynamisch stabilen Festkörper umwandelt. Wie zahlreiche Beispiele ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Modifikationen,<sup>[30, 31]</sup> ternäre Seltenerd-Metallate (wie  $\text{LnTa}_3\text{O}_9$  oder  $\text{LnNb}_7\text{O}_{19}$ , siehe Abschnitt 7 und Tabelle 7), Tantalate und Niobate von Thorium (siehe Abschnitt 7),  $\text{CoP}_2$  (siehe Abschnitt 5.3)<sup>[32]</sup>) zeigen, lassen sich auf diese Weise sonst nicht zugängliche Verbindungen mit zum Teil interessanten neuen Kristallstrukturen erhalten.

## 2.5. Wege zur maximalen (thermochemischen) Information

Über die präparative Anwendung hinaus bieten chemische Transportreaktionen auch eine vergleichsweise einfache Möglichkeit, wichtige thermochemische Informationen zu den vorliegenden Festkörpern zu erlangen. Selbst wenn Letzteres nicht Hauptziel eines Experiments ist, sollte man bei der Durchführung der Versuche *bestimmte Vorgehensweisen* beachten, um einfach zugängliche (thermochemische) Informationen nicht zu verschenken. Dazu sollten die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Gleichgewichtsbodenkörper im Senken- und im Quellenraum, die Wanderungsgeschwindigkeit und Abscheidungsreihenfolge einzelner Phasen sowie die Löslichkeit der Bodenkörper in der Gasphase (aus der Differenz zwischen Ein- und Auswaage) beobachtet und in Veröffentlichungen mitgeteilt werden.

Für ein Verstehen der thermodynamischen Ursachen des Versuchsgeschehens ist ein Versuchsaufbau unter gleichgewichtsnahen Bedingungen die Voraussetzung. Um diesem Zustand im Experiment möglichst nahe zu kommen, wie auch im Interesse einer besseren Reproduzierbarkeit der Experiments, empfiehlt es sich, vor dem Anlegen des Temperaturgefälles für den Transport, einen „Reinigungstransport“ („Klartransport“) mit „umgekehrtem“ Temperaturgradienten durchzuführen. Dabei können sich die verschiedenen heterogenen (fest/fest-, Gas/fest-) und homogenen (Gas/Gas-) Gleichgewichte einstellen bevor Wanderung und Abscheidung im Senkenraum beginnen. Werden komplizierter zusammengesetzte Bodenkörper bei einem Transportexperiment „in situ“ synthetisiert (z.B.:  $\text{TiPO}_4$  aus  $4\text{TiO}_2$ ,  $4\text{TiP}_2\text{O}_7$  und  $\text{TiP}$ ,<sup>[33]</sup>  $\text{LaTaO}_4$  (Abschnitt 7)) so sind zur Gleichgewichtseinstellung unter Umständen mehrtägige Reinigungstransporte oder Vorreaktionen notwendig. Zwischen einem einphasigen Bodenkörper und dem gasförmigen Transportmittel erfolgt die bloße Einstellung der heterogenen Gleichgewichte nach unseren Erfahrungen dagegen innerhalb von einigen Minuten (maximal einer Stunde).

Informationen zu den auftretenden Partialdrücken (Partialdruckdifferenzen) liefern die Transportraten ( $ni$ ), wenn sie unter entsprechend sorgfältig gewählten Versuchsbedingungen gemessen werden. Allerdings können diese Daten noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sein. Genauere thermochemische Aussagen lassen sich in vielen Fällen erhalten, wenn man darauf verzichtet, nur die gewünschte Phase („einphasiger Transport“) im Quellenraum vorzuse-

hen, wie es früher empfohlen wurde,<sup>[9]</sup> sondern von mehrphasigen Gleichgewichtsbodenkörpern ausgeht und das *Auftreten und Verschwinden* von Phasen im Quellen- bzw. Senkenraum in die thermodynamischen Rechnungen einbezieht. Eine Abschätzung der thermodynamischen Daten einer am Experiment beteiligten, z.B. zuvor unbekannten Verbindung ist auf diese Weise möglich.

Zur *Beendigung* eines Transportexperiments sollte die Ampulle immer mit der Quellenseite zuerst aus dem Ofen genommen werden. Bei dieser Vorgehensweise kondensiert die Gasphase auf den Resten des Ausgangsbodenkörpers und verunreinigt nicht die in der Senke abgeschiedenen Phasen.

Bei der allgemein üblichen Durchführung von chemischen Transportexperimenten ergibt sich die Transportrate als Verhältnis der Masse des Senkenbodenkörpers zur Experimentdauer. In dieser Weise ist bei der Abscheidung mehrphasiger Bodenkörpermengen im Senkenraum im Allgemeinen nur die Bestimmung einer *mittleren Transportrate* möglich. Die Experimentdauer ist nur dann eindeutig festgelegt, wenn nach dem Herausnehmen der Ampulle aus dem Ofen auf der Quellenseite noch Bodenkörper vorhanden ist (im anderen Fall könnte die Wanderung schon viel früher zu Ende gewesen sein, ohne dass dies zu erkennen wäre).

Mittels einer in unserer Arbeitgruppe entwickelten Messanordnung, der „Transportwaage“,<sup>[18]</sup> zur kontinuierlichen Verfolgung des zeitlichen Verlaufs von chemischen Transportexperimenten lassen sich die einzelnen Beobachtungsgrößen (Bodenkörpermenge, Wanderungsgeschwindigkeiten, Abscheidungsreihenfolge) selbst an einer geschlossenen Ampulle mit hinreichender Genauigkeit bestimmen (Abschnitt 3). Eine Modellierung der so zugänglichen, sehr detaillierten experimentellen Informationen ist mit dem Programm CVTRANS möglich (Abschnitt 4).

## 3. Transportwaage und Hochtemperatur-Gasphasenwaage

Bei der herkömmlichen Messung der Transportraten wurden an einigen Systemen trotz großer Sorgfalt bei der Ausführung der Experimente kaum reproduzierbare Werte erhalten.<sup>[34]</sup> Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Abscheidung des Bodenkörpers kinetisch gehemmt sein kann und erst durch zufällige äußere Ereignisse aufgehoben wird (z.B.: chemischer Transport von Wolfram<sup>[35]</sup>). Im Unterschied zu den Betrachtungen von Schäfer<sup>[9]</sup> zum chemischen Transport eines einphasigen Bodenkörpers, der nur mit der Gasphase, aber nicht mit weiteren kondensierten Phasen koexistiert, konnten wir in den vergangenen Jahren Transportsysteme mit einem sehr viel *komplexeren Wanderungsverhalten* charakterisieren. So treten beim Transport von Phosphiden mit Iod häufig Metalliodide neben dem vorgelegten Phosphid auf (Abschnitt 5.3).<sup>[78, 79, 100]</sup> Mehrphasige Zusammensetzungen der Bodenkörper können auch beim Transport von  $\text{CuO}$  mit Iod ( $\text{CuO}_f$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_f$ ,  $\text{CuI}_f$ )<sup>[36]</sup> oder von wasserfreien Sulfaten beobachtet werden (z.B.:  $\text{FeSO}_{4,f}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_{3,f}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3,f}$ ).<sup>[124-126]</sup> Als weiteres Beispiel sei der chemische Transport der verschiedenen im System Cr/O/Cl auftretenden Phasen, besonders  $\text{CrOCl}$ , genannt ( $\text{Cr}_2\text{O}_{3,f}$ ,  $\text{CrOCl}_f$ ,  $\text{CrCl}_{2,f}$ ,

$\text{CrCl}_{3,\text{f}}$ ).<sup>[37, 38]</sup> In allen diesen Untersuchungen hat sich die Transportwaage (Abbildung 1) bei der Durchführung der Experimente bewährt. Diese ist nach dem Prinzip einer Balkenwaage aufgebaut. Die Wanderung eines Bodenkörpers innerhalb der Ampulle (vom Ende des Lastarms näher hin

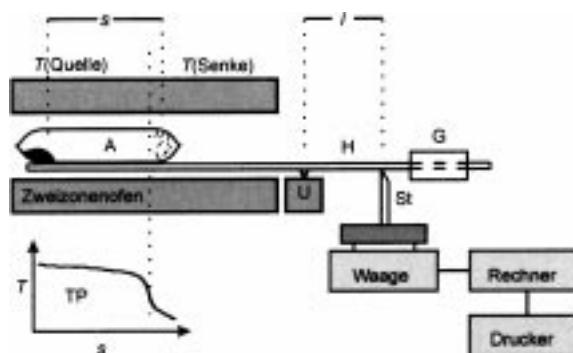


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Transportwaage.<sup>[18]</sup> A: Ampulle, H: Waagebalken aus Korundrohr, G: Gegengewicht, St: Stempel zur Digitalwaage, TP: Temperaturprofil, U: Drehpunkt des Wagebalkens, s: Transportweg (Diffusionsstrecke).

zum Drehpunkt) führt zu einem höheren Auflagegewicht des Kraftarms auf einer elektronischen Analysenwaage. Die Gewichtsänderung entspricht bei Einhaltung bestimmter geometrischer Bedingungen der in der Senke abgeschiedenen Masse und kann mit einem Personalcomputer aufgezeichnet werden. Eine ausführliche Darstellung von Aufbau und Funktionsweise der Apparatur findet sich in der Literatur.<sup>[18, 67]</sup> Abbildung 2 gibt exemplarisch den *zeitlichen Verlauf*

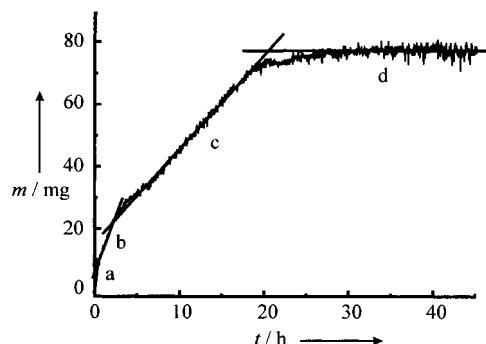
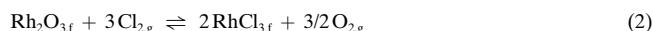


Abbildung 2. Messprotokoll für den chemischen Transport von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  mit Chlor.<sup>[105]</sup> a) Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und Gasphase, b) Sublimation von  $\text{RhCl}_3$ , c) Transport von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , d) vollständiger Transport.

eines Experiments<sup>[105]</sup> zum chemischen Transport von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  mit Chlor ( $1075 \rightarrow 975^\circ\text{C}$ ,  $75 \text{ mg } \text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $54 \text{ mg } \text{Cl}_2$ ,  $V = 20 \text{ cm}^3$ ,  $s = 10 \text{ cm}$ ) wieder, wie er mit der Transportwaage aufgezeichnet wurde. Nach der Gleichgewichtseinstellung (Bereich a in Abbildung 2) sind drei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung der Kurve (Transportrate) zu erkennen. Im Bereich b erfolgt mit höherer Geschwindigkeit die Abscheidung von  $\text{RhCl}_{3,\text{f}}$  ( $m \approx 8 \text{ mg h}^{-1}$ ,  $m \approx 22 \text{ mg}$ ), danach (Bereich c) wandert  $\text{Rh}_2\text{O}_{3,\text{f}}$  ( $m \approx 3 \text{ mg h}^{-1}$ ,  $m \approx 55 \text{ mg}$ ), bis der Quellenbodenkörper vollständig aufgebraucht ist (Bereich d). Die Messanordnung liefert für die beiden stationä-

ren Zustände b und c sowohl die individuellen Transportraten, wie auch die abgeschiedenen Massen mit hinreichender Genauigkeit, *ohne dass ein Öffnen der Ampulle* notwendig ist. Einzelne Versuche, wie auch ganze Versuchsreihen bei variabler Temperatur können deshalb mit nur einer Ampulle mehrfach wiederholt werden. So sind sehr detaillierte und besser reproduzierbare Informationen als bei herkömmlicher Durchführung und Auswertung von Transportexperimenten möglich.

Die beobachteten *Mengen* an  $\text{RhCl}_{3,\text{f}}$  neben  $\text{Rh}_2\text{O}_{3,\text{f}}$  stimmen für das beschriebene Experiment  $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2$  sehr gut mit thermodynamischen Rechnungen überein.<sup>[105]</sup> Die Masse an  $\text{RhCl}_{3,\text{f}}$  folgt aus der Lage der Gleichungen (2) und (3) und ist im Wesentlichen direkt durch die thermodynamische Stabilität der beiden Bodenkörper bestimmt. Aus beobachteten Transportraten abgeleitete thermodynamische Rückschlüsse (z.B. auf die Stabilität eines Bodenkörpers) können im Unterschied dazu leicht durch verschiedene „nichtthermodynamische“ Einflüsse (Kinetik, Konvektion) verfälscht sein.



Eine interessante Modifizierung der „Transportwaage“ ist deren Verwendung als „Hochtemperatur-Gasphasenwaage“.<sup>[39]</sup> Hierbei erfolgt die Verlagerung des Massenschwerpunkts des Ampulleninhalts (siehe Abbildung 1) nicht durch chemischen Transport im Temperaturgefälle, sondern durch einfache, isotherme Verdampfung oder Zersetzung des am einen Ampullenende befindlichen Bodenkörpers. Den so gemessenen Masseverlust für die Verdampfung von Kaliumiodid (500 mg;  $l = 12 \text{ cm}$ ,  $V = 24 \text{ cm}^3$ ) als Funktion der Temperatur zeigt Abbildung 3.<sup>[40]</sup> Der Abfall der Kurve im Nichtsättigungsbereich folgt aus einer unvollständigen Korrektur der Basislinie.

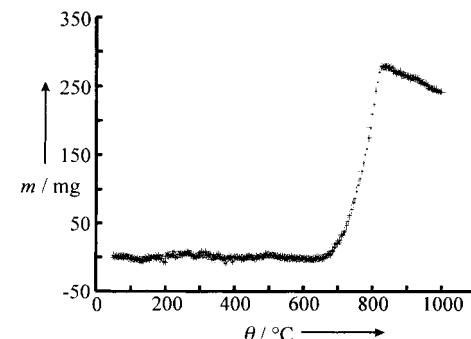


Abbildung 3. Mit der Hochtemperatur-Gasphasenwaage<sup>[39]</sup> verfolgte Verdampfung von KI.<sup>[40]</sup> Beginn der Verdampfung bei ca.  $620^\circ\text{C}$ , ab ca.  $810^\circ\text{C}$  befindet sich die eingewogene Substanz vollständig in der Gasphase.

#### 4. Thermodynamische Modellrechnungen zum chemischen Transport – das Computerprogramm CVTRANS

Eine umfassende Zusammenstellung verschiedener Konzepte zur Beschreibung chemischer Transportexperimente ist von Lenz und Gruehn kürzlich gegeben worden.<sup>[67]</sup> Wir

beschränken uns deshalb an dieser Stelle auf eine Beschreibung der in unserer Arbeitsgruppe benutzten Modelle und Vorgehensweisen.

#### 4.1. Modellierung chemischer Transportexperimente

Die Modellierung chemischer Transportreaktionen kann mit verschiedenen Zielsetzungen erfolgen. Orientierende Rechnungen *vor* einem Experiment können Hinweise auf die günstigsten Bedingungen bezüglich Temperatur und Wahl des Transportmittels geben. Die Modellierung *nach* einem Experiment, besser noch einer Serie von Experimenten unter systematischer Variation der Versuchsbedingungen, liefert Informationen über die Zusammensetzung der Gleichgewichtsgasphase, die durch direkte Messung nur selten zugänglich sind. Auch können mittels eines kritischen (!) Vergleichs der Beobachtungsgrößen (siehe Abschnitt 2.5) mit den Ergebnissen der Modellrechnungen thermodynamische Daten überprüft oder zumindest eingegrenzt werden (z.B. die Bildungsenthalpien von  $\text{VP}$ <sup>[78]</sup>  $\text{CrP}$  und  $\text{MnP}$ <sup>[79]</sup> sowie Niobaten  $\text{MNB}_2\text{O}_6$ <sup>[159]</sup>  $\text{CrOCl}$ <sup>[38]</sup> und wasserfreien Sulfaten  $\text{MSO}_4$  und  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ <sup>[124-126]</sup>). Insgesamt führen die thermochemischen Betrachtungen zu einem sehr detaillierten Verständnis der in einem (Transport-) System auftretenden chemischen Gleichgewichte.

Angestrebgt wird bei der Modellierung eine möglichst genaue Wiedergabe der verschiedenen Beobachtungen an einem Transportsystem. Zu unterscheiden sind dabei Größen, die ausschließlich von der Thermodynamik der beteiligten kondensierten Phasen und Gasteilchen abhängen, wie die Zusammensetzung der Gleichgewichtsbodenkörper sowie deren Löslichkeit in der Gasphase und solche, die durch „nichtthermodynamische“ Einflüsse beeinflusst oder sogar bestimmt werden. Zu letzteren gehören die *Transportraten*. Diese sind über den Diffusionsansatz von Schäfer [Gl. (4)]<sup>[9]</sup> mit den Partialdruckdifferenzen zwischen Quelle und Senke und folglich auch mit den thermodynamischen Gegebenheiten in einem System verknüpft, werden aber unter Umständen durch kinetische Effekte wie auch durch Massenfluss über Konvektion erheblich beeinflusst.

$$\dot{m} = \frac{a \Delta p_c \bar{T}^{0.8} q D_0}{c \sum p} 1.8 \times 10^{-3} \text{ [mol h}^{-1}\text{]} \quad (4)$$

$\dot{m}$ : Transportrate [ $\text{mol h}^{-1}$ ];  $a$ ,  $c$ : stöchiometrische Koeffizienten des Transportgleichgewichts (für den chemischen Transport von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  [Gl. (27)] ergibt sich z.B.  $a/c = 1/2$ );  $\Delta p_c = p(\text{C})_{\text{Quelle}} - p(\text{C})_{\text{Senke}}$ , wobei  $p(\text{C})$  Gleichgewichtsdrücke sind;  $\sum p$ : Gesamtdruck;  $\bar{T}$ : mittlere Temperatur [K] der Diffusionsstrecke;  $q$ : Querschnitt [ $\text{cm}^2$ ] und  $s$ : Länge [ $\text{cm}$ ] der Diffusionsstrecke (des Transportweges);  $D_0$ : mittlerer Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] (angegeben werden Werte zwischen 0.1<sup>[9]</sup> und 0.025<sup>[41, 42, 49]</sup>).

In begrenztem Umfang ist der Konvektionseinfluss auf die Transportraten durch Näherungsrechnungen erfassbar, insgesamt sind diese Rechnungen aber vergleichsweise unsicher und die zugrundeliegenden Theorien der Strömungsdynamik noch nicht genügend entwickelt.<sup>[67]</sup> Bei den weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit wird deshalb die Gültigkeit des Ansatzes von Schäfer vorausgesetzt.

Die Berechnung der Gleichgewichtsbodenkörper und Gasphasen in Quelle und Senke erfolgt in unseren Betrachtungen über eine *Minimierung der freien Enthalpie* des Systems ( $G_{\min}$ -Methode).<sup>[43, 50]</sup> Benötigt werden dazu die Randbedingungen (Temperatur, Ampullenvolumen, Einwaagen) eines Experiments, sowie thermodynamische Daten ( $\Delta_B H_T^0, S_T^0$ , evtl. auch  $C_p(T)$ ) für alle zu berücksichtigenden Gasteilchen und kondensierten Phasen. Der Vorteil gegenüber der allgemeiner bekannten Methode zur Berechnung von Gleichgewichtspartialdrücken über  $K_p$  liegt einerseits in der zwanglosen, voraussetzungsfreien Behandelbarkeit von mehrphasigen Bodenkörpern (das Auftreten bestimmter Phasen folgt aus deren thermodynamischen Daten), andererseits in der einfacheren Automatisierung des Rechenvorgangs (siehe Abschnitt 4.2). Neben den Gleichgewichtsberechnungen ist das *Modell des kooperativen Transports*<sup>[19, 44]</sup> für die Berechnung der Prozesse von grundlegender Bedeutung. Der Grundgedanke des Modells wird durch das Flussdiagramm in Abbildung 4 veranschaulicht. Zunächst erfolgt eine Gleich-

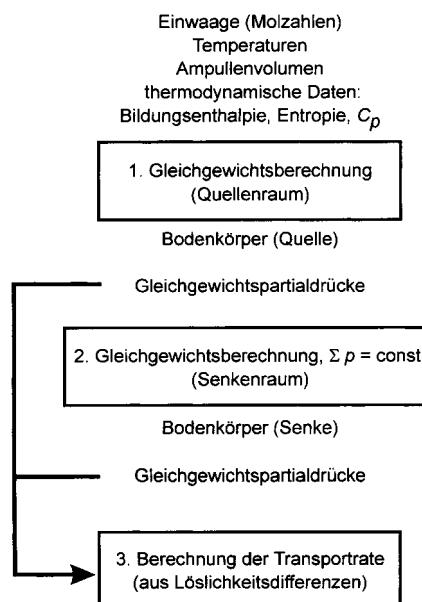


Abbildung 4. Flussdiagramm zum Modell des kooperativen Transports. Erläuterungen siehe Text.

gewichtsberechnung ( $Q_1$ ) für die Quellentemperatur. Diese liefert aus den experimentellen Randbedingungen und den thermodynamischen Daten die Bodenkörper und die Partialdrücke nach Gleichgewichtseinstellung in der Quelle. In einem zweiten Rechenschritt wird mit der *Zusammensetzung der Gleichgewichtsgasphase* aus  $Q_1$  eine weitere Gleichgewichtsberechnung ( $S_1$ ) für die Temperatur der Senke durchgeführt. Als Einschränkung ist dabei zu beachten, dass  $\sum p_{\text{Quelle}} = \sum p_{\text{Senke}}$  erfüllt sein muss. Aus dieser Forderung folgt zwangsläufig das gelegentlich irritierende Ergebnis, dass  $S_1$  ein von  $Q_1$  mehr oder weniger stark abweichendes Ampullenvolumen ergibt. Schäfer konnte allerdings schon früher zeigen, dass dieser Effekt bei der Ableitung von Transportraten aus den berechneten Partialdrücken unproblematisch ist.<sup>[45]</sup>

Der große Vorteil des Modells des kooperativen Transports gegenüber anderen Modellierungsansätzen („ $\varepsilon$ -Bezie-

hung“<sup>[13, 46]</sup>, „Vierstufenmodell“<sup>[47, 48]</sup>)<sup>[67]</sup> liegt nach unserer Erfahrung in der einfachen Behandlung von Transportsystemen, in denen die Bestandteile eines mehrphasigen Gleichgewichtsbodenkörpers nacheinander von der Quelle zur Senke transportiert werden („nichtstationäres Transportverhalten“). Zur Modellierung solcher Experimente schließt sich an  $S_1$  eine erneute Quellenrechnung,  $Q_2$ , an. Diese Möglichkeit wurde erstmals von Schmidt erkannt und zur Berechnung des chemischen Transports von  $\text{GeO}_2$  mit Wasserstoff (Bodenkörper:  $\text{GeO}_2 + \text{Ge}$ ,  $750 \rightarrow 850^\circ\text{C}$ ) verwendet.<sup>[49]</sup> Im Unterschied zu  $Q_1$  wird in  $Q_2$  allerdings nicht die ursprüngliche Einwaage verwendet, sondern eine Elementbilanz, die sich aus der Einwaage abzüglich des Bodenkörpers aus  $S_1$  ergibt. Im Anschluss an  $Q_2$  folgt  $S_2$ , dann  $Q_3$ ,  $S_3$  und so fort. Nach und nach wird so der gesamte Bodenkörper aus der Quelle in die Senke verschoben. Beim Transport von mehrphasigen Bodenkörpern wird in den Rechnungen im Allgemeinen eine Abfolge von stationären Zuständen beobachtet, d.h., eine Phase wird in einer Rechnung  $Q_n$  „aufgelöst“ und in  $S_n$  abgeschieden. Solange bei den Rechencyclen die Menge einer Phase in der Quelle ab- und in der Senke zunimmt, bleibt die Zusammensetzung der Gasphase von Quelle und Senke konstant (stationäres Verhalten). Der Übergang von der Abscheidung einer Phase zur nächsten ist durch nicht-stationäres Verhalten der Gasphase gekennzeichnet. Im konkreten Beispiel (Abbildung 2) der bereits genannten Wanderung von  $\text{Rh}_2\text{O}_{3,f}$  nach der Abscheidung von  $\text{RhCl}_{3,f}$  wird in den Modellrechnungen über einige Rechencyclen eine Auflösung des Oxids in der Quelle, in der Senke jedoch eine fortgesetzte Abscheidung des Chlorids gefunden. Hierdurch erhöht sich von Cyclus zu Cyclus der Gehalt der Gasphase an Sauerstoff, dessen Aktivität schließlich genügend hoch wird, um in der Senke keine weitere Abscheidung des Chlorids zuzulassen. Es folgt nach diesem „nichtstationären“ Bereich in den Rechnungen schließlich der stationär verlaufende Transport von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . *Sinnvoll ist eine Angabe von berechneten Transportraten nur auf der Grundlage von Partialdrücken in stationären Bereichen einer Modellrechnung.*

#### 4.2. Das Computerprogramm CVTRANS

Zur Realisierung der Modellrechnungen ist in unserer Arbeitsgruppe das Computerprogramm CVTRANS<sup>[21]</sup> entwickelt worden. Hervorgegangen ist dieses aus den wenig benutzerfreundlichen Vorläufern, SOLGASMIX<sup>[50]</sup>, EPCBN<sup>[51, 52]</sup> und dessen Derivaten EPC, EPDELT und EPLAM<sup>[53]</sup>, die einige Jahre in unserer Arbeitsgruppe verwendet wurden. CVTRANS ist in der Programmiersprache Delphi 2.0 für Windows 95/98 entwickelt worden. Entsprechend der Windowsoberfläche werden bei der nahezu vollständig „selbst erklärenden“ Eingabe mehrere „Fenster“ (DATA, INPUT, CALCULATION, RESULTS) durchlaufen. Selbst sehr umfangreiche Berechnungen mit vielen Rechencyclen sowie die Modellierung ganzer Experimentserien ist in wenigen Minuten möglich. Neben der gesteigerten Benutzerfreundlichkeit enthält das Programm einige Zusatzroutinen, mit denen der Iterationsalgorithmus zur Minimierung von  $G$  im Vergleich zu ähnlichen Programmen erheblich verbessert und stabilisiert werden konnte. Das Programm, wie auch eine zugehörige

Beschreibung kann von den Autoren angefordert werden und ist auch via Internet zugänglich.<sup>[21]</sup>

### 5. Metalle, intermetallische Verbindungen, Silicide und Phosphide

Bedingt durch das unmittelbare technische Interesse ist der chemische Transport zur Reinigung und Kristallisation von vielen elementaren Metallen und Halbmetallen schon seit längerem immer wieder Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Hingewiesen sei an dieser Stelle nur auf grundlegende Arbeiten, überwiegend von Schäfer (Si,<sup>[54, 55]</sup> Ge,<sup>[56–58]</sup> Nb,<sup>[80]</sup> Ta,<sup>[59]</sup> Mo,<sup>[60]</sup> W,<sup>[35]</sup> Fe,<sup>[61]</sup> Co, Ni,<sup>[61]</sup> Cu,<sup>[62]</sup> Ag, Au, Pt-Metalle<sup>[63]</sup>) sowie Übersichtsarbeiten<sup>[64, 65]</sup> zu diesem Forschungsgebiet. Insbesondere der Gasphasentransport von Molybdän und Wolfram im Zusammenhang mit der Funktionsweise von Halogenlampen ist wiederholt eingehend untersucht worden.<sup>[66–68]</sup>

#### 5.1. Intermetallische Phasen

Trotz dieser umfangreichen Vorarbeiten wurden erst in den letzten Jahren von Binnewies und Mitarbeitern Untersuchungen zur Kristallisation von Legierungen und intermetallischen Verbindungen durch chemischen Transport durchgeführt. Eine Zusammenstellung der dabei erzielten Ergebnisse gibt Tabelle 2. Für die Systeme Mo/W<sup>[69]</sup> und Co/Ni<sup>[70]</sup> mit lückenloser Mischbarkeit wie auch für Cu/Ag<sup>[71]</sup> ergibt sich ein ähnliches Transportverhalten wie für die reinen Metalle. Als Besonderheit wird das Auftreten von gemischten gasförmigen Halogeniden der Metalle A und B (z.B.  $\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{I}_{3,g}$ ) beobachtet, ohne jedoch die thermodynamischen Verhältnisse bei der Verflüchtigung der Bodenkörper entscheidend zu verändern. Ein gegenüber den Elementen modifiziertes Transportverhalten zeigen die Germanide und Stannide in den Systemen Cr/Ge,<sup>[72]</sup> Co/Ge,<sup>[73]</sup> Ni/Sn,<sup>[74]</sup> Ni/Ge, Co/Sn und Cu/Sn<sup>[17]</sup> (siehe Tabelle 2). Die bislang vorliegenden Befunde erlauben noch keine eingehende thermodynamische Diskussion der daran beteiligten Transportreaktionen. Die Beispiele zeigen jedoch den großen präparativen Nutzen der Methode zur Kristallisation intermetallischer Phasen bei Temperaturen erheblich unterhalb von deren Schmelzpunkt. Es wird in Zukunft reizvoll sein, an den genannten, wie auch an neuen „intermetallischen“ Transportsystemen ein vertieftes Verständnis für die komplexen thermochemischen Zusammenhänge (nichtstationäres Transportverhalten, Abscheidung von Phasen mit breitem Homogenitätsgebiet und Steuerung von deren Zusammensetzung) zu erarbeiten.

#### 5.2. Silicide

Nach orientierenden Arbeiten in den frühen siebziger Jahren ( $\text{Ti}_3\text{Si}_5$ ,  $\text{TiSi}$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$ )<sup>[75, 76]</sup>) ist besonders den Arbeiten von Krabbes, Oppermann und Mitarbeitern ein eingehendes thermochemisches Verständnis des Transportverhaltens dieser Substanzklasse im Temperaturgefälle zu verdanken.<sup>[77]</sup> Exemplarisch seien hier nur die bestimmenden heterogenen Gleichgewichte für den Transport von  $\text{CrSi}_{2,f}$  genannt. Bei Zusatz von Chlor oder Brom

Tabelle 2. Intermetallische Phasen. Kristallisation mittels chemischer Transportexperimente.  $T_1 \rightarrow T_2$ : exotherme Reaktion,  $T_2 \rightarrow T_1$ : endotherme Reaktion ( $T_1 < T_2$ ).

Verb.	$T$ [°C]	Transportmittel (Menge)	$m$ [mg h <sup>-1</sup> ]	Bemerkungen	Lit.
Mo/W	1000 → 900	HgBr <sub>2</sub> (ca. 120 mg)		Abscheidung von Mischkristallen variabler Zusammensetzung bei $T_1$	[69]
Cr(Ge)	780 → 880	I <sub>2</sub>	ca. 0.4	Transport aus dem Zweiphasengebiet Cr(Ge)/Cr <sub>5</sub> Ge	[72]
Cr <sub>3</sub> Ge	780 → 880	I <sub>2</sub>	ca. 0.4		[72]
Cr <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	780 → 880	I <sub>2</sub>	ca. 0.02	CT von Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub> neben Cr <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	[72]
Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	780 → 880	I <sub>2</sub>	ca. 0.2	CT von CrGe neben Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	[72]
CrGe	780 → 880	I <sub>2</sub>	ca. 0.1	CT von Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub> neben CrGe	[72]
Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>	780 → 880	I <sub>2</sub>	ca. 0.3	CT von Ge(Cr) neben Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>	[72]
Co <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	900 → 700	I <sub>2</sub>	ca. 4		[73]
CoGe	900 → 700	I <sub>2</sub>	ca. 4 <sup>[a]</sup>	CT aus dem Zweiphasengebiet Co <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> /CoGe;	[73]
CoSn, Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	900 → 700	Gal <sub>3</sub>		CT aus dem Zweiphasengebiet Co(Sn)/Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	[17]
Co/Ni	900 → 800	I <sub>2</sub> /Gal <sub>3</sub>		Co besser in der Gasphase löslich als Ni, zur Kompensation Anwendung eines Dreizonenofens: 900(Co) → 940(Ni) → 800 (Senke) <sup>[b]</sup>	[70]
Ni(Ge)	1000 → 800	Gal <sub>3</sub>		CT aus dem Zweiphasengebiet Ni(Ge)/Ni <sub>3</sub> Ge neben Ni <sub>3</sub> Ge	[17]
Ni <sub>3</sub> Ge	1100 → 1000	Gal <sub>3</sub>			[17]
Ni <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	900 → 800	Gal <sub>3</sub>		CT aus dem Zweiphasengebiet Ni <sub>3</sub> Ge/Ni <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	[17]
Ni <sub>3</sub> Sn	900 → 700	I <sub>2</sub> (0.8 atm bei 900 °C)	< 0.2		[74]
Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	900 → 700	I <sub>2</sub> (0.8 atm bei 900 °C)	< 0.2		[74]
δ-Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	550 → 600	I <sub>2</sub>		ABK: <sup>[c]</sup> „Cu <sub>86</sub> Sn <sub>14</sub> “	[17]
ζ-Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	550 → 600	I <sub>2</sub>		ABK: <sup>[c]</sup> „Cu <sub>75</sub> Sn <sub>25</sub> “	[17]
Cu(Sn)	550 → 600	I <sub>2</sub>		ABK: <sup>[c]</sup> „Cu <sub>91</sub> Sn <sub>9</sub> “	[17]
Cu/Ag	600 → 700	I <sub>2</sub> (150 mg pro Ampulle)		Transport aus dem Zweiphasengebiet Cu(Ag)/Ag(Cu); bei $T_1$ (Quelle) Schmelze aus CuI/AgI; in der Gasphase Cu <sub>3-x</sub> Ag <sub>x</sub> I <sub>3</sub> ( $x = 1-3$ )	[71]

[a] Co<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> wie auch CoGe weisen merkliche Phasenbreiten auf; keine detaillierten Angaben der Autoren. [b] Von den Autoren werden keine Angaben zu den Gleichgewichtsbodenkörpern bei 940 und 900 °C gemacht. [c] Ausgangsbodenkörper.

wird eine Wanderung zur weniger heißen Ampullenseite beobachtet, als Transportmittel wirken nicht die Halogene selbst, sondern die in einer vorgelagerten Reaktion entstehenden Halogenide SiCl<sub>4,g</sub> und SiBr<sub>4,g</sub> [Gl. (5), (6)].



Der Transport von CrSi<sub>2</sub> mit Iod verläuft im Unterschied dazu aufgrund einer exothermen Reaktion zur höheren Temperatur [Gl. (7)].



Die Analogie zum Transportverhalten von elementarem Silicium<sup>[54]</sup> mit Iod (exotherm bei niedrigen Iodmengen; endotherm bei hohen Iodeinwaagen mit dem Transportmittel SiI<sub>4,g</sub>) ist offenkundig.

### 5.3. Phosphide

Seit einigen Jahren haben wir uns ausführlich mit dem chemischen Transport von Phosphiden der Übergangsmetalle beschäftigt. Wie Tabelle 3 zeigt, stellt die Methode in vielen Fällen einen sehr guten Zugang zu wohlkristallisierten Proben dar (Abbildung 5e: β-WP<sub>2</sub>, 5h: CoP<sub>2</sub>, 5i: CoP<sub>3</sub>, 5r: CrP). Neben dem hohen präparativen Nutzen ermöglichen Transportexperimente an dieser Substanzklasse auch eine Weiter-

entwicklung der Methode (siehe Abschnitt 3 und 4). Die aus einem kritischen Vergleich aller experimentellen Beobachtungen (siehe Abschnitt 2.5 und 3) mit den Ergebnissen thermodynamischer Modellrechnungen (siehe Abschnitt 4) erhaltenen Hinweise gestatten zudem ein detailliertes (chemisches) Verständnis der transportbestimmenden Gleichgewichte. Hierdurch ist wiederum die gezielte Auswahl der günstigsten experimentellen Bedingungen für den Transport neuer Verbindungen möglich. Im Folgenden sollen unsere Ergebnisse zusammengefasst werden.

In den meisten Fällen ist ein *Transport von Phosphiden der Übergangsmetalle mit Iod* möglich. In Abhängigkeit von der thermodynamischen Stabilität von Phosphid und flüchtigem Metalliodid kann die Wanderung im Temperaturgefälle über *exotherme* (z.B.: VP/I<sub>2</sub>,<sup>[78]</sup> MnP/I<sub>2</sub>,<sup>[79]</sup> Cu<sub>3</sub>P/I<sub>2</sub>,<sup>[93]</sup>) oder *endotherme* Reaktionen (z.B.: CrP/I<sub>2</sub>,<sup>[79]</sup> CoP/I<sub>2</sub>,<sup>[100]</sup> CuP<sub>2</sub>/I<sub>2</sub>,<sup>[93]</sup>) erfolgen. Für die genannten Beispiele ergeben sich aus thermodynamischen Modellrechnungen die transportbestimmenden Gleichgewichte [Gl. (8)–(13)].

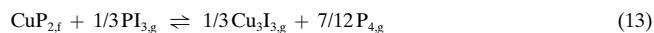


Tabelle 3. Chemischer Transport von Phosphiden.  $T_1 \rightarrow T_2$ : exotherme Reaktion,  $T_2 \rightarrow T_1$ : endotherme Reaktion ( $T_1 < T_2$ ).

Phosphid	$T$ [°C]	Transportmittel (Menge pro Ampulle)	$m$ [mg h <sup>-1</sup> ]	Bemerkungen	Lit.
TiP	800 → 900	I <sub>2</sub> (20–140 mg)	≤ 10		[22, 92]
TiP <sub>2</sub>	650 → 700	I <sub>2</sub> (150 mg)	ca. 2.2	P-Überschuss vermeidet TiP	[91]
ZrP	950 → 1050	I <sub>2</sub> (150 mg)	≤ 20	niedrigere Temp. führen zur Bildung von ZrP <sub>2</sub>	[91]
ZrP <sub>2</sub>	850 → 900 <sup>[a]</sup>		≤ 5	bei $T$ (Senke) ≥ 1050 °C Abscheidung von ZrP	[91]
VP	810 → 930	I <sub>2</sub> (255 mg)	ca. 22	VI <sub>2,fl</sub> im ABK; <sup>[d]</sup> Umkehr der Transportrichtung möglich (siehe Text)	[78]
VP <sub>2</sub>	800 → 700	I <sub>2</sub> (ca. 250 mg)	≤ 10	Zugabe von zusätzlichem Phosphor (ca. 100(!) mg pro Ampulle) vermeidet VP	[91]
VP <sub>4</sub>	700 → 600	I <sub>2</sub> (ca. 300 mg)	≤ 5	Zugabe von zusätzlichem Phosphor (ca. 100(!) mg pro Ampulle) vermeidet VP <sub>2</sub>	[246]
NbP	850 → 950	I <sub>2</sub> (ca. 200 mg)	≤ 10	bei kleineren Iodeinwaagen kein Transport	[91]
TaP	850 → 950	I <sub>2</sub> (ca. 200 mg)	≤ 5	bei kleineren Iodeinwaagen kein Transport	[91]
CrP	1050 → 950	I <sub>2</sub> (12–137 mg)	≤ 15	CrI <sub>2,fl</sub> als weiterer Bodenkörper (BK) bei hohen Iodeinwaagen	[22, 79]
Mo <sub>3</sub> P	1100 → 1000 oder 900 → 800	HgBr <sub>2</sub> (10 und 130 mg)	≤ 10	Mo <sub>4</sub> P <sub>3,fl</sub> und MoBr <sub>2,fl</sub> als weitere BK, das Halogenid nur bei Experimenten mit $T = 850$ °C	[87]
Mo <sub>4</sub> P <sub>3</sub>	1050 → 950 und 900 → 800 <sup>[e]</sup>	HgBr <sub>2</sub> (10–150 mg pro Ampulle)	≤ 10		[87]
MoP	1000 → 900	I <sub>2</sub> (200 mg) + Sauerstoff <sup>[b]</sup>	≤ 3	ohne O <sub>2</sub> kein Transport	[87, 91]
	1000 → 900	HgBr <sub>2</sub> (50 mg)	ca. 3		
MoP <sub>2</sub>	1000 → 900	I <sub>2</sub> oder HgCl <sub>2</sub> (ca. 200 mg) + Sauerstoff <sup>[b]</sup>	ca. 1 <sup>[e]</sup>	P-Überschuss, sonst Bildung von MoP	[247]
WP	1000 → 900	I <sub>2</sub> (200 mg) + Sauerstoff <sup>[b]</sup>	≤ 1	ohne O <sub>2</sub> kein Transport	[91]
WP <sub>2</sub>	1000 → 900	I <sub>2</sub> (ca. 200 mg) + Sauerstoff <sup>[b]</sup>	≤ 2	geringer P-Überschuss vermeidet Bildung von WP; deutlicher Überschuss unterdrückt den Transport	[247]
MnP	1000 → 1100	I <sub>2</sub> (wenige mg)	≤ 2.6	MnI <sub>2,fl</sub> immer als weitere Phase im ABK <sup>[d]</sup>	[22, 79]
Fe <sub>2</sub> P	1000 → 900	HgBr <sub>2</sub> (!) (100 mg)	≤ 1	FeP immer als weitere Phase im BK; kein Transport mit Iod	[88]
FeP	800 → 550 <sup>[a]</sup>		≤ 30		[22, 98]
FeP <sub>2</sub>	800 → 700	I <sub>2</sub> (50 mg)	ca. 0.5		[99]
FeP <sub>4</sub>	700 → 600	I <sub>2</sub> (70 mg)	ca. 1 <sup>[e]</sup>		[99]
CoP	850 → 750 <sup>[a]</sup>		≤ 10	CoI <sub>2,fl</sub> als weiterer BK bei hohen Iodeinwaagen	[32, 100]
CoP <sub>2</sub>	850 → 650	I <sub>2</sub> (150 mg)	≤ 2	verschiedene Begleitphasen: CoP, CoP <sub>3</sub> und Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ; großes $\Delta T$ begünstigt Bildung von CoP <sub>2</sub>	[32]
CoP <sub>3</sub>	1000 → 900	I <sub>2</sub> (≥ 120 mg)	≤ 5	Temperaturen können in Grenzen variiert werden; CoP (bei hohen Temp.) und selten CoP <sub>2</sub> (bei niedrigeren Temp.) als weiterer BK	[32]
Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub>	900 → 800	I <sub>2</sub> (≥ 150 mg)	ca. 0.8		[248]
Cu <sub>3</sub> P	800 → 900	I <sub>2</sub> (34 mg)	5	Bildung von CuI <sub>fl</sub> bei $T_1$ ; hohe Iodeinwaagen führen zur Bildung von CuP <sub>2</sub> neben Cu <sub>3</sub> P	[93]
CuP <sub>2</sub>	a) 750 → 650 b) 730 → 630	I <sub>2</sub> (26–205 mg) CuI (20 mg)	≤ 8 ca. 5	immer CuI <sub>fl</sub> als weiterer BK; bei hohen Iodeinwaagen auch Cu <sub>2</sub> P <sub>3</sub> I <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> P als weiterer BK bei $T_2$ (siehe Text)	[93, 249] [93]
Cu <sub>2</sub> P <sub>7</sub>	580 → 530	P (> 170 mg), I <sub>2</sub> (20 mg)	ca. 0.5	CuP <sub>2</sub> und/oder Cu <sub>2</sub> P <sub>3</sub> I <sub>2</sub> als weitere BK	[93, 249]

[a] Temperaturen und Iodeinwaagen können in weitem Rahmen variiert werden. [b] Bei diesen Experimenten wurde Sauerstoff entweder als H<sub>2</sub>O oder durch Zusatz von HgO oder MO<sub>3</sub> (M = Mo, W) in die Ampullen eingebracht. [c] Die Abscheidung von Mo<sub>4</sub>P<sub>3</sub> bei 800 °C ist ungewöhnlich, da die Phase nur oberhalb 910 °C thermodynamisch stabil gegenüber dem Zerfall in Mo<sub>3</sub>P und MoP ist. [d] Ausgangsbodenkörper.<sup>[87]</sup> [e] In mg d<sup>-1</sup>.

Im Allgemeinen sind vergleichsweise hohe Iodeinwaagen von ca. 100 mg je Ampulle notwendig für einen effektiven Transport. Das Ausbleiben einer Wanderung von NbP in frühen Experimenten von Schäfer<sup>[80]</sup> ist auf zu niedrige Iodzusatz zurückzuführen (siehe Tabelle 3).

In einer qualitativen Betrachtung fällt auf, dass Phosphide mit einem M:P-Verhältnis nahe 1:1 offenbar die besten Ergebnisse (hohe Transportraten; große Kristalle) liefern. Die Wanderung von metallreichen und phosphorreichen Phosphiden im Temperaturgefälle ist dagegen experimentell weniger effektiv durchführbar. Darüber hinaus führt der Transport von metallreichen Phosphiden (M:P ≥ 1) der frühen Übergangsmetalle (Ti, Zr, V, Cr) zur Wanderung des jeweiligen Monophosphids mit starkem Angriff auf die Wand

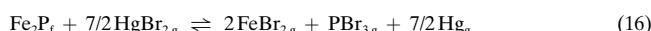
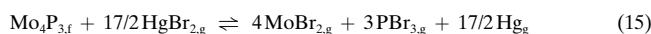
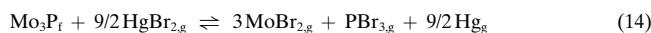
der Quarzglasampulle. Verschiedene Überlegungen und weitere experimentelle Ergebnisse machen die Sachverhalte verständlich.

Ist die Aktivität der Metallkomponente in einem Phosphid hoch, die von Phosphor jedoch sehr niedrig (*metallreiches Phosphid*), so erfolgt nur eine Reaktion des Transportmittels (Iod) mit dem Metall zum flüchtigen Metalliodid. Unter Umständen wird sogar dessen Sättigungsdampfdruck überschritten, so dass auch kondensierte (f, fl) Metallhalogenide auftreten. Phosphor wird im Bodenkörper unter Anreicherung festgehalten; die gleichzeitige Verflüchtigung beider Komponenten des Bodenkörpers ist nicht möglich. Beispiele hierfür sind die Reaktionen von Cr<sub>12</sub>P<sub>7</sub> (→ CrP), Fe<sub>2</sub>P (→ FeP) und Co<sub>2</sub>P (→ CoP) mit Iod.<sup>[81]</sup> In einer alternativen, aber



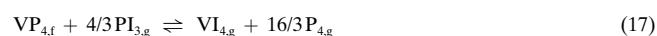
Abbildung 5. Durch chemischen Transport erhaltene Kristalle: a)  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Kristallgröße ca. 2 mm), b)  $\text{NiSO}_4$  (0.5 mm), c)  $\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$  (0.3 mm), d)  $\text{RhPO}_4$  (0.5 mm), e)  $\beta\text{-WP}_2$  (5 mm), f)  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$  (0.4 mm), g)  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (0.3 mm), h)  $\text{CoP}_2$  (2 mm), i)  $\text{CoP}_3$  (2 mm), j)  $\text{NdNbO}_4$  (1 mm), k)  $\text{CuSO}_4$  (0.5 mm), l)  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (2 mm), m)  $\text{FeSO}_4$  (1 mm), n)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (0.4 mm), o)  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  (1 mm), p)  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  (4 mm), q)  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (10 mm), r)  $\text{CrP}$  (8 mm), s)  $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$  (0.5 mm).

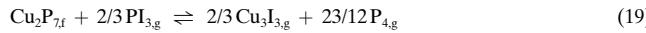
gleichwertigen Betrachtungsweise lässt sich das Ausbleiben einer Wanderung auf die durch das Auftreten von phosphorreichen Nachbarphasen begrenzten *Phosphorkoexistenzdrücke* zurückführen. Die Partialdrücke  $p(\text{P}_2)$  und  $p(\text{P}_4)$  können unter diesen Bedingungen nicht genügend hohe Werte annehmen (nach Schäfer  $\geq 10^{-5}$  atm),<sup>[82]</sup> um einen nachweisbaren Transporteffekt zu gestatten. Die thermodynamische Stabilität der Phosphoride  $\text{P}_2\text{I}_{4,g}$  und  $\text{PI}_{3,g}$ <sup>[83-86]</sup> reicht unter diesen Bedingungen nicht aus, um Phosphor in der Gasphase zu halten. Diese Überlegungen führten zur erfolgreichen Anwendung von  $\text{HgBr}_2$  als *Transportmittel* für  $\text{Mo}_3\text{P}$ ,  $\text{Mo}_4\text{P}_3$ <sup>[87]</sup> und  $\text{Fe}_2\text{P}$ .<sup>[88]</sup> Der chemische Transport des Phosphanteils dieser Phosphide erfolgt entsprechend Gleichung (14)–(16) über das sehr viel stabilere Phosphortribromid.<sup>[87, 88]</sup>



In Umkehrung der vorstehenden Betrachtungen gilt natürlich, dass der Phosphorkoexistenzdruck über einem Phosphid und dessen phosphorreicherer Nachbarphase höher als ca.  $10^{-5}$  atm sein muss, wenn ersteres mit Iod transportierbar ist.

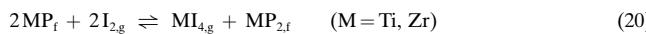
Beim chemischen Transport von *phosphorreichen Phosphiden* kommt dem Phosphordruck in den Ampullen eine ganz andere Bedeutung zu. Bei Temperaturen, die eine genügende Flüchtigkeit der Metallkomponente als Iodid gestatten, sind viele Phosphide mit einem Verhältnis  $\text{M:P} < 1:1$  (Polyphosphide) nur noch bei  $p(\text{P}_2, \text{P}_4) > 1$  atm stabil. Trotz der vergleichsweise geringen thermodynamischen Stabilität von  $\text{P}_2\text{I}_{4,g}$  und  $\text{PI}_{3,g}$  kann unter diesen Bedingungen das als Transportmittel zugesetzte Iod durch Phosphor in der Gasphase gebunden werden; es steht somit nicht mehr zur Iodierung der Metallkomponente zur Verfügung. Aus diesem Grund ist der reversible chemische Transport vieler Polyphosphide, die wir aus den Untersuchungen der Arbeitsgruppen von Jeitschko<sup>[89]</sup> und von von Schnering<sup>[90]</sup> kennen, kaum möglich. Ausnahmen bilden hier  $\text{VP}_4$ ,  $\text{FeP}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{P}_7$ , deren Metallkomponenten besonders stabile und/oder sehr leicht flüchtige Iodide bilden, so dass ein Transport bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zwischen 500 und 600 °C mit den in situ entstehenden Transportmitteln  $\text{PI}_3$  und/oder  $\text{P}_2\text{I}_4$  möglich ist [Gl. (17)–(19)].



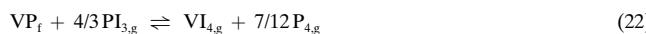


Die bisher beschriebenen Transportsysteme mit Phosphiden zeigen, dass der einfache Fall eines einphasigen, in Quelle und Senke identischen, während der gesamten Dauer eines Transportexperimentes vorliegenden Bodenkörpers nicht immer realisiert ist. Wie bereits angedeutet, kann die Reaktion von Phosphid mit dem Transportmittel (Iod) zur Bildung von *kondensierten Metallhalogeniden* (Iodiden) führen. Eingehend untersucht haben wir das Auftreten von  $\text{VI}_{2,\text{f}}$  (neben VP),<sup>[78]</sup>  $\text{CrI}_{2,\text{f}}$  (neben CrP),<sup>[79]</sup>  $\text{MnI}_{2,\text{f}}$  (neben MnP),<sup>[79]</sup>  $\text{CoI}_{2,\text{f}}$  (neben CoP)<sup>[100]</sup> und  $\text{CuI}_{\text{f}}$  (neben  $\text{Cu}_3\text{P}$  und/oder  $\text{CuP}_2$ ).<sup>[93]</sup> Aus der Menge an  $\text{VI}_{2,\text{f}}$  konnte der Wert für die Bildungsenthalpie von  $\text{VP}_{\text{f}}$  eingegrenzt werden. In den weiteren Fällen war eine Überprüfung der relativen thermodynamischen Stabilität von Phosphiden und Iodiden anhand der Mengenverhältnisse im Gleichgewichtsbodenkörper möglich. Für entsprechende Untersuchungen hat sich die in Abschnitt 3 beschriebene Transportwaage besonders bewährt.

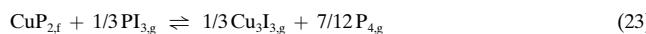
Auch ohne hohe Metallaktivität in einem Phosphid kann die Bildung sehr stabiler Metalliodide (nur gasförmig oder auch in kondensierter Form), wie oben bereits beschrieben, zur Entstehung von phosphorreicher Phosphiden führen (inkongruente Verflüchtigung der Phosphide). So traten in unseren Experimenten bei genügend hohen Iodeinwaagen  $\text{TiP}_2$ <sup>[91]</sup> neben  $\text{TiP}$ ,<sup>[92]</sup>  $\text{ZrP}_2$  neben ZrP sowie  $\text{CuP}_2$  neben  $\text{Cu}_3\text{P}$  (und  $\text{CuI}_{\text{f}}$ ) auf [Gl. (20), (21)].



Sehr erhellend für unser Verständnis der *homogenen Gasphasengleichgewichte* zwischen Phosphor und Iod in Abhängigkeit von Druck und Temperatur war das Transportverhalten von VP. Dieses wandert mit Iod als Transportmittel aufgrund einer exothermen Reaktion [Gl. (8)]. Bei Versuchen zur Synthese von  $\text{VP}_2$  (800 °C, aus den Elementen mit Iod als Mineralisator) lagen Mono- und Diphosphid neben einander vor und eine Wanderung beider Phosphide nach  $T_1$  konnte beobachtet werden. Unter den Bedingungen des Transports von  $T_2 \rightarrow T_1$  wirkt  $\text{PI}_{3,\text{g}}$  nicht als phosphorübertragendes Teilchen wie in Gleichung (8) oder (12) sondern wird zum Transportmittel [Gl. (22)].



Die Verwandschaft zum Transportverhalten der Silicide (Abschnitt 5.2) wie auch des elementaren Siliciums<sup>[54]</sup> ist offensichtlich. Auch  $\text{CuP}_2$  kann sowohl über exotherme (neben  $\text{Cu}_3\text{P}_{\text{f}}$  und  $\text{CuI}_{\text{f}}$  als Bodenkörper, niedriger Gehalt der Gasphase an P und I) wie auch über endotherme Reaktionen im Temperaturgefälle wandern.<sup>[93]</sup> Im letzteren Fall entstehen  $\text{CuI}_{\text{f}}$  und Phosphordampf ( $\text{P}_{2,\text{g}}$  und  $\text{P}_{4,\text{g}}$ , aber auch  $\text{PI}_{3,\text{g}}$  und  $\text{P}_{24,\text{g}}$ ) in einer dem Transport vorgesetzten Reaktion aus  $\text{CuP}_{2,\text{s}}$  und zugesetztem Iod. Mit  $\text{PI}_{3,\text{g}}$  als Transportmittel erfolgt schließlich die Verflüchtigung von verbliebenem  $\text{CuP}_{2,\text{s}}$  über eine endotherme Reaktion [Gl. (23)].



Nun noch ein *experimenteller Hinweis*: Legt man unmittelbar nach der In-Situ-Herstellung von Phosphiden aus Metall und Phosphor in einer Quarzglasampulle mit Iod als Mineralisator und Transportmittel ein Temperaturgefälle an, so wird nach unserer Erfahrung häufig nur ein vergleichsweise geringer Transporteffekt beobachtet, manchmal bleibt er sogar vollkommen aus. Setzt man im Unterschied dazu zuvor synthetisiertes Phosphid als Ausgangsbodenkörper ein, so sind die Transportraten deutlich höher und gut reproduzierbar. Wir führen dieses Verhalten auf zwei Ursachen zurück. Feuchtigkeitsspuren, die mit Phosphor und Iod eingeschleppt werden, reagieren mit dem Phosphid zu Phosphaten unter Freisetzung von Wasserstoff. Dieser bindet das als Transportmittel benötigte Iod in Form des für den Phosphidtransport weniger günstigen  $\text{HI}_{\text{g}}$ . Dieser Effekt ist nach unseren Beobachtungen<sup>[78, 100]</sup> bei kleinen bis mittleren Iodeinwaagen von  $m(\text{I}_2) \leq 100 \text{ mg}$  je Ampulle wirksam. Hierdurch werden die experimentellen Transportraten gegenüber den für ein vollständig trockenes System zu erwartenden teilweise drastisch gesenkt.

Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass Sauerstoff, der auf verschiedenen Wegen in die Ampullen gelangen kann (Spuren von Feuchtigkeit, geringfügige Oxidation der verwendeten Metalle), den Transport der Phosphide ungünstig beeinflusst. Das scheint insbesondere von Bedeutung, wenn ein Phosphid mit Iod aufgrund exothermer Reaktion wandert ( $T_1 \rightarrow T_2$ ), bei gleichzeitiger Gegenwart eines Phosphats aber mit diesem in einer gekoppelten Transportreaktion zur weniger heißen Ampullenseite transportiert wird ( $T_2 \rightarrow T_1$ ). Beispiele für solche Fälle werden in Abschnitt 6.3.2 gegeben.

Einen günstigen Zugang zu Phosphiden bietet deren *Synthese aus den Oxiden*. Als Reduktionsmittel kann in einer „Eintopfreaktion“ Aluminium<sup>[94]</sup> oder Phosphor im Überschuss<sup>[95]</sup> dienen [z. B.: Gl. (24)–(26)]. Die Abtrennung der Phosphide von den weiteren Reaktionsprodukten kann durch chemischen Transport erfolgen.



Die Kristallisation von  $\text{CoP}_2$  ist ein Beispiel für die Abscheidung einer *metastabilen* Verbindung aus der Gasphase. Isothermes Tempern von äquimolaren Mengen an CoP und  $\text{CoP}_3$  führt nur in Ausnahmefällen zur Bildung von wenig  $\text{CoP}_2$ , während beim chemischen Transport höhere Anteile von  $\text{CoP}_2$  neben CoP und  $\text{CoP}_3$  entstehen.<sup>[32, 96]</sup> Einphasig kann das Diphosphid beim Anlegen eines ungewöhnlich hohen Temperaturgradienten ( $\Delta T = 200^\circ$ ) in der Senke abgeschieden werden.<sup>[97]</sup>

## 6. Binäre und polynäre Oxide

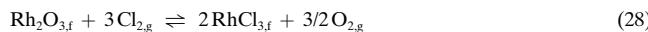
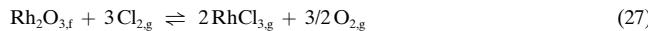
Bereits aus den frühen Arbeiten von Schäfer, Oppermann und einigen weiteren Autoren ist das Transportverhalten der meisten binären Oxide im Temperaturgradienten gut bekannt und in Übersichtsartikeln zusammengefasst.<sup>[101, 102]</sup> Der Transport von komplex zusammengesetzten Oxiden (Sulfaten, Phosphaten, Niobaten und Verbindungen in Systemen Ln/

Übergangsmetall/O/Cl) stand deshalb in der jüngeren Vergangenheit im Vordergrund unseres Interesses. Trotzdem konnten auch beim chemischen Transport von einfachen binären Oxiden noch einige neue Ergebnisse erzielt werden.

## 6.1. Binäre Oxide

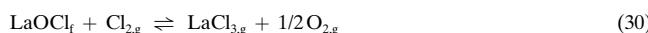
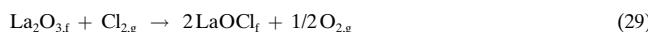
Der chemische Transport von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  mit verschiedenen Transportmitteln ist aufgrund endothermer Reaktionen in weiten Bereichen von Temperatur und Transportmittelkonzentration unter Abscheidung einphasiger Oxidproben möglich.<sup>[62, 101, 103, 104]</sup> Durch Experimente auf der Transportwaage und ausführliche thermodynamische Modellrechnungen kann für das Transportmittel Iod auch der chemische Transport mehrphasiger Bodenkörper (bis zu drei:  $\text{CuO}_\text{f}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_\text{f}$ ,  $\text{CuI}_\text{f}$ ) und die dabei auftretende Zeitabhängigkeit des Transportgeschehens („nichtstationäres Verhalten“) quantitativ verstanden werden.<sup>[36]</sup> Die Berechnungen an diesem Modellsystem machen deutlich, mit welcher Genauigkeit bei sicherer Kenntnis der thermodynamischen Daten eines Systems dessen Transportverhalten modelliert werden kann.

Auch für die erstmals untersuchte Wanderung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  im Temperaturgefälle (z. B.: 1000 → 900 °C) mit dem Transportmittel Chlor (ca. 1 atm bei Raumtemperatur (RT)) wird nichtstationäres Verhalten beobachtet.<sup>[105]</sup> Modellrechnungen geben sowohl die experimentell gefundenen Zusammensetzungen der Bodenkörper ( $\text{Rh}_2\text{O}_{3,\text{f}}$ ,  $\text{RhCl}_{3,\text{f}}$ ) wie auch die Transportraten für beide Phasen als Funktion von Temperatur und der Konzentration von Chlor gut wieder.<sup>[105]</sup> Die Gleichgewichte (27) und (28) beschreiben das Verhalten vollständig.



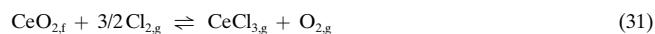
Mit  $\text{PdO}$  gelang noch die Kristallisation eines weiteren Edelmetalloxids unter Beteiligung der Gasphase (z. B.: 800 → 900 °C, Transportmittel:  $\text{Cl}_2$ , 1 atm bei RT). Auch der Zusatz von  $\text{PdCl}_2$ , das bei den Temperaturen merklich in  $\text{Cl}_{2,\text{g}}$  und  $\text{Pd}_\text{f}$  zerfällt bewirkt eine Wanderung des Oxiids im Temperaturgefälle aufgrund exothermer Reaktion.<sup>[106, 107]</sup> Eine thermodynamische Modellierung der experimentellen Beobachtungen war allerdings noch nicht möglich. Hierfür scheinen Unsicherheiten in der thermodynamischen Charakterisierung des Systems  $\text{Pd}/\text{Cl}$  verantwortlich.<sup>[127]</sup>

Im Unterschied zur Wanderung und Abscheidung vieler  $\text{Ln}/\text{Übergangsmetall}/\text{O}/\text{Cl}$ -Verbindungen im Temperaturgefälle (siehe Abschnitt 7) ist der chemische Transport von binärem  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit Chlor nicht möglich. Nicht die hohe thermodynamische Stabilität von  $\text{La}_2\text{O}_{3,\text{f}}$  im Vergleich zu  $\text{LaCl}_{3,\text{g}}$ , sondern die nahezu quantitative Bildung von sehr stabilem  $\text{LaOCl}_\text{f}$  [Gl. (29)] aus  $\text{La}_2\text{O}_3$  und Chlor erklärt diesen Befund.<sup>[108]</sup> Der chemische Transport von  $\text{LaOCl}_\text{f}$  mit Chlor gemäß Gleichung (30) ist dagegen möglich (1150 → 1000, 0.1 atm  $\text{Cl}_2$  bei RT).<sup>[108]</sup>



Trotz der engen chemischen Verwandschaft der Seltenerdoxide mit  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  kann letzteres, wenn auch mit vergleichsweise kleinen Geschwindigkeiten, transportiert werden (1 atm  $\text{Cl}_2$  bei RT; 1100 → 1000). Die Bildung von  $\text{ScOCl}_\text{f}$  wurde dabei unter den Bedingungen des Transports nicht beobachtet.<sup>[159]</sup>

Cerdioxid reagiert im Unterschied zu den Sesquioxiden  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  mit dem Transportmittel Chlor nicht zu  $\text{CeOCl}_\text{f}$ , sondern wandert im Temperaturgefälle (z. B. 1100 → 1000 °C). Allerdings ist der Transporteffekt aufgrund der hohen Stabilität von  $\text{CeO}_2$  recht gering; das stark endotherme Gleichgewicht [Gl. (31)], das wahrscheinlich maßgeblich sein dürfte, liegt noch zu weit links.



Eine günstigere Gleichgewichtslage mit deutlich höheren Transportraten erreicht man durch Zusatz von wenig Kohlenstoff, wodurch auf der rechten Seite  $\text{CO}_2$  entsteht.<sup>[109]</sup> Eine blassrosa Farbe der nahezu farblosen würfelförmigen  $\text{CeO}_2$ -Kristalle ist wahrscheinlich auf Spuren von  $\text{Pr}^{3+}$  zurückzuführen.<sup>[110]</sup> Bei geringem Zusatz von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nahmen die erhaltenen Kristalle von  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$  ( $x < 0.02$ ) eine blaue Farbe an.<sup>[109]</sup>  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  selbst wandert mit  $\text{CBr}_4$  als Transportmittel sogar aufgrund exothermer Reaktion im Temperaturgradienten 900 → 1000 °C (siehe Abbildung 5 n).<sup>[109]</sup>

Ein Vergleich thermodynamischer Abschätzungen mit experimentellen Ergebnissen bestätigt, dass der chemische Transport von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  mit Chlor gemäß Gleichung (32) verlaufen sollte.<sup>[111]</sup>



Auch  $\text{TeCl}_4$  kann als Transportmittel für die beiden Dioxide verwendet werden.<sup>[102]</sup> Darüber hinaus hat sich die Verwendung von  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel auch in vielen anderen Fällen, besonders beim Transport von Oxiden, als günstig erwiesen.<sup>[65]</sup> Eine ausführliche Untersuchung des Transportverhaltens verschiedener Magnéli-Phasen  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  bei Zusatz von  $\text{TeCl}_4$  ergab jedoch, dass für diese Verbindungen nicht  $\text{TeCl}_4$ , sondern  $\text{HCl}$  als tatsächliches Transportmittel anzusehen ist.<sup>[112]</sup> Letzteres entsteht bei der Hydrolyse von  $\text{TeCl}_4$  durch Feuchtigkeitsspuren, die beim Arbeiten in Quarzglasampullen nahezu unvermeidlich sind.<sup>[113]</sup>  $\text{WO}_2$  (Abbildung 6b) wird bei Zugabe von  $\text{HgBr}_2$  mit ungewöhnlich hohen Transportraten transportiert (ca. 1000 mg h<sup>-1</sup>).<sup>[67, 114]</sup> Für  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (Abbildung 6a, c, m) ist  $\text{HgBr}_2$  ebenfalls als Transportmittel geeignet.<sup>[115]</sup>

Kristalle (Abbildung 6o) der hexagonalen Wolframbronzen  $\text{K}_x\text{WO}_3$  werden in einer unerwarteten Transportreaktion bei Zusatz von  $\text{KBr}$  zu  $\text{WO}_3$  erhalten.<sup>[116]</sup>

Die intensive Auseinandersetzung mit dem Transportverhalten der Sesquioxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$  bei Zusatz von Chlor führte zum Nachweis der Gasteilchen  $\text{CrOCl}_{2,\text{g}}$  und  $\text{VOCl}_{2,\text{g}}$ .<sup>[117, 118]</sup> In umfangreichen experimentellen Untersuchungen und daran anschließenden thermodynamischen Betrachtungen konnte schließlich deren Einfluss auf den chemischen Transport von  $\text{CrOCl}_\text{f}$  und  $\text{V}_2\text{O}_{3,\text{f}}$  quantitativ beschrieben werden. So erfolgt die Verflüchtigung von  $\text{CrOCl}_\text{f}$  bei Zusatz geringer Chlormengen gemäß Gleichung (33),<sup>[119]</sup>

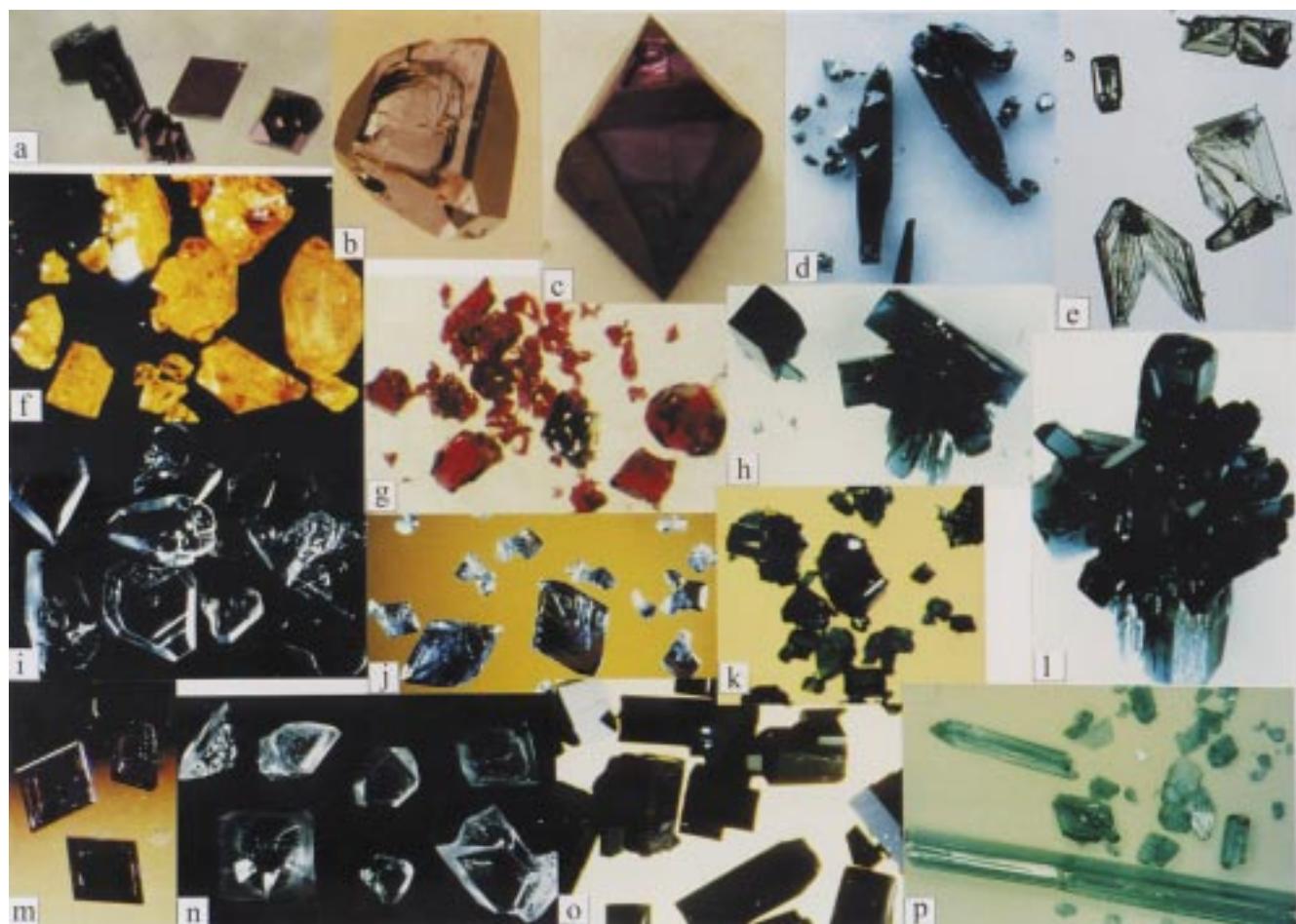


Abbildung 6. Durch chemischen Transport erhaltene Kristalle: a)  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (Kristallgröße ca. 3 mm), b)  $\text{WO}_2$  (8 mm), c)  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (10 mm), d)  $\text{TiPO}_4$  (3 mm), e)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (1 mm), f)  $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (1 mm), g)  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (0.5 mm), h)  $\text{VOSO}_4$  (3 mm), i)  $\text{ZnSO}_4$  (1 mm), j)  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  (0.5 mm), k)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (0.2 mm), l)  $\text{VOSO}_4$  (3 mm), m)  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (3 mm), n)  $\text{PbSO}_4$  (1 mm), o)  $\text{K}_x\text{WO}_3$  (hexagonale Wolframbronze; 1 mm), p)  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (2 mm).

während für  $\text{V}_2\text{O}_3$  nach einer nahezu quantitativen Reaktion mit vorhandenem Chlor Gleichung (34) für den Transport maßgeblich ist.<sup>[120]</sup>



## 6.2. Sulfate

Die Kristallisation wasserfreier Sulfate war lange eine Herausforderung. So weisen die meisten Verbindungen dieser Klasse eine vergleichsweise niedrige thermische Stabilität auf; Schmelzen ohne Zersetzung unter Abspaltung von  $\text{SO}_{3,g}$  (bzw.  $\text{SO}_{2,g}/\text{O}_{2,g}$ ) ist unter üblichen Laborbedingungen nicht möglich. Da auch die Kristallisation aus Lösung (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nur für wenige wasserfreie Sulfate angewendet werden kann, fehlten Vorschriften zur Kristallisation dieser Verbindungen weitgehend. Die Anwendung chemischer Transportexperimente zur Kristallzüchtung über die Gasphase hat hier zu bemerkenswerten Fortschritten geführt. Wie Tabelle 4 zeigt, reicht die Serie der bislang transportierten Sulfate von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ <sup>[121]</sup> bis  $\text{VOSO}_4$ <sup>[122]</sup> und umfasst viele Sulfate vom Typ  $\text{MSO}_4$  und  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ . Neben dem großen präparativen Nutzen lieferten die eingehenden Untersuchungen zum Transportverhalten der Sulfate auch ausführliche

Informationen zu den an der Wanderung beteiligten heterogenen (fest/gasförmig) und homogenen (Gasphasen-) Gleichgewichten. Es zeigte sich, dass zu einer quantitativen Beschreibung des Transportverhaltens häufig *mehrere* Transportreaktionen berücksichtigt werden müssen. Diese Notwendigkeit stellte besondere Anforderungen an die thermochemische Beschreibung der experimentellen Beobachtungen. Entsprechende Erkenntnisse sind umso wichtiger, als sie für den chemischen Transport von anderen komplexen Oxiden mit einer leichtflüchtigen Komponente (Phosphate, Arsenate, Borate) Modellcharakter besitzen.

Als Transportmittel für Sulfate sind, wie die Übersicht in Tabelle 4 zeigt, im Allgemeinen Chlor und  $\text{HCl}$  anwendbar. In einzelnen Fällen wurde auch bereits eine Wanderung im Temperaturgefälle bei Zusatz von  $\text{I}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  oder  $\text{SOCl}_2$  beobachtet. Immer erfolgte die Wanderung der Sulfate aufgrund endothermer Reaktionen ( $T_2 \rightarrow T_1$ ). Für den Transport von  $\text{ZnSO}_4$  mit Chlor (Abbildung 6i) beschreiben die Gleichungen (35)–(37) die experimentellen Befunde vollständig.

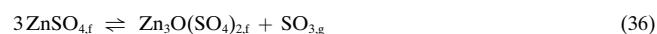
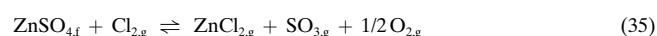
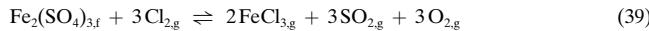
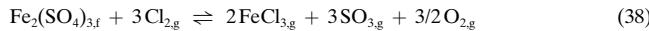


Tabelle 4. Wasserfreie Sulfate. Der chemische Transport erfolgt in allen Fällen aufgrund endothermer Reaktionen mit dem jeweiligen Transportmittel.

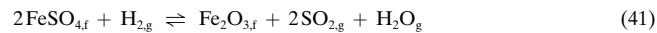
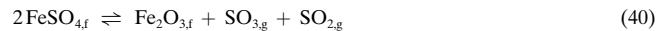
Sulfat	$T$ [°C]	Transportmittel	$m$ [mg h <sup>-1</sup> ]	Bemerkungen	Lit.
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	800 → $T_1$	Cl <sub>2</sub>		AgCl <sub>fl</sub> entsteht neben dem Sulfat; Bildung eines niedrigschmelzenden Eutektikums; $T_1 < 680$ °C (Schmp. Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	[121]
BeSO <sub>4</sub>	700 → 600	Cl <sub>2</sub> (1 atm bei RT)	ca. 1 <sup>[a]</sup>	Gemenge BeSO <sub>4</sub> /BeO als Ausgangssubstanz	[250]
MgSO <sub>4</sub>	800 → 700	Cl <sub>2</sub> (1 atm bei RT)	ca. 2 <sup>[a]</sup>		[250]
SnSO <sub>4</sub>			kein Transport		[121]
PbSO <sub>4</sub>	830 → 730	Cl <sub>2</sub> , HCl (jeweils 1 atm bei RT), HgCl <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> (jeweils ca. 200 mg pro Ampulle)	≤ 50		[18, 121]
MnSO <sub>4</sub>	840 → 740	Cl <sub>2</sub> , HCl (jeweils 1 atm bei RT)		mäßige Transportraten	[121]
FeSO <sub>4</sub>	650 → 550	NH <sub>4</sub> Cl (20 mg pro Ampulle)	ca. 0.5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[b]</sup> bei $T_2$	[124]
CoSO <sub>4</sub>	650 → 550	Cl <sub>2</sub> oder HCl (jeweils 1 atm bei RT)	≤ 20	Bildung von CoCl <sub>2,fl</sub> neben dem Sulfat	[121]
NiSO <sub>4</sub>	675 → 560	Cl <sub>2</sub> oder HCl (jeweils 1 atm bei RT)	≤ 10	keine Bildung von NiCl <sub>2,fl</sub> neben dem Sulfat <sup>[b]</sup>	[18, 121]
CuSO <sub>4</sub>	700 → 600	Cl <sub>2</sub> , HCl, NH <sub>4</sub> Cl, HgCl <sub>2</sub> oder I <sub>2</sub>	≤ 10	Bildung von CuCl <sub>fl</sub> neben dem Sulfat <sup>[b]</sup>	[121, 251]
Cu <sub>2</sub> OSO <sub>4</sub>	750 → 650	HgCl <sub>2</sub> (40 mg pro Ampulle)	≤ 10		[251]
ZnSO <sub>4</sub>	$T_2 \rightarrow T_1$	Cl <sub>2</sub> (1 atm bei RT)	≤ 20 <sup>[c]</sup>	$T_1 < 690$ °C: N-ZnSO <sub>4</sub> , $T_1 > 690$ °C: H-ZnSO <sub>4</sub> , $\Delta T = 70$ °C; neben dem Sulfat auch ZnCl <sub>2,fl</sub>	[20, 121]
Zn <sub>3</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	710 → 620	PbCl <sub>2</sub> (ca. 5 mg pro Ampulle)	≤ 10		[123]
CdSO <sub>4</sub>	840 → 740	Cl <sub>2</sub> , HCl (jeweils 1 atm bei RT)	≤ 40	CdCl <sub>2</sub> als weiterer Bodenkörper (BK)	[121]
HgSO <sub>4</sub>	550 → 470	Cl <sub>2</sub> , HCl (jeweils 1 atm bei RT)	≤ 20	HgCl <sub>2</sub> als weiterer BK, auch dissoziative Sublimation möglich	[121]
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	625 → 525	SOCl <sub>2</sub> (100 mg pro Ampulle)	ca. 1	mit anderen Transportmitteln (Cl <sub>2</sub> , HCl u. Ä.) findet kein Transport statt <sup>[d]</sup>	[126]
Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	625 → 575	Cl <sub>2</sub> oder HCl	≤ 20 <sup>[b,d]</sup>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei $T_2$	[252, 253]
In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	625 → 575	Cl <sub>2</sub> oder HCl	≤ 20 <sup>[b,d]</sup>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei $T_2$	[253, 254]
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	690 → 630	Cl <sub>2</sub> oder HCl	≤ 80 <sup>[b,d]</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei $T_2$	[255, 256]
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	775 → 675	Cl <sub>2</sub> (1 atm bei RT)	≤ 10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[b,d]</sup> bei $T_2$	[124, 125]
VOSO <sub>4</sub>	a) 525 → 425	Cl <sub>2</sub> (1 atm bei RT)	ca. 5	bei höheren Temp. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> neben VOSO <sub>4</sub>	[122]
	b) 550 → 450	HCl (1 atm bei RT)	ca. 10	bei höheren Temp. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> neben VOSO <sub>4</sub>	[122]

[a] In mg d<sup>-1</sup> [b] Mit zunehmender Temperatur wachsende Menge des Oxiids. [c] Auch der Transport unter Zusatz von PbCl<sub>2</sub> liefert gute Ergebnisse. [d] Ausführliche thermodynamische Diskussion.

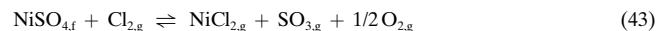
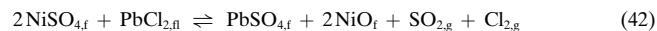
Eine bemerkenswerte Konsequenz aus dem Zusammenwirken von Gleichung (35) und (36) ist die bei Zusatz von Chlor deutlich erhöhte thermische Stabilität von ZnSO<sub>4</sub>.<sup>[20, 123]</sup> Bei Verwendung von HCl ist dieser Effekt weit weniger ausgeprägt. Für den Transport von Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit Chlor (Abbildung 6e) bei niedrigen Temperaturen (500–600 °C) sind nach ausführlichen thermodynamischen Modellrechnungen die Gleichungen (38) und (39) bestimmend.



Bei höheren Temperaturen (600–750 °C) verliert Gleichung (38) an Bedeutung. Den Rechnungen zufolge wird unter diesen Bedingungen  $p(\text{SO}_3)$  als Funktion der Temperatur über das (exotherme) homogene Gleichgewicht in Gleichung (37) bestimmt. *Der oxidierende Charakter der Gleichgewichtsgasphase* beim Transport von Sulfaten, selbst bei Verwendung von HCl als Transportmittel, kann sich auf verschiedene Weise äußern. So tritt beim chemischen Transport von FeSO<sub>4</sub> mit HCl (Abbildung 5m) immer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als zusätzlicher Bodenkörper auf [Gl. (40)]. Wird anstelle von HCl eine entsprechend große Menge an NH<sub>4</sub>Cl zugesetzt, das in HCl, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zerfällt, so nimmt der Anteil von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sogar noch zu [Gl. (41)]. Für eine ausführliche thermodynamische Diskussion des Transportverhaltens der Eisensulfate sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[124, 125]</sup>



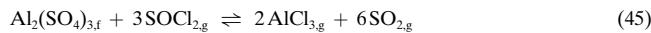
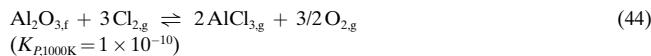
Eine oxidierende Gleichgewichtsgasphase ist auch die Voraussetzung für die Verwendung von PbCl<sub>2</sub> als „Transportmittel“ für einige wasserfreie Sulfate (NiSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>)<sup>[18]</sup> (Abbildung 5k)). Dabei wird in einer vorgelagerten Reaktion (z. B. zwischen NiSO<sub>4</sub> und PbCl<sub>2</sub>) [Gl. (42)], in der eine „doppelte Umsetzung“ und eine Redoxreaktion enthalten sind, Chlor freigesetzt. Dieses wirkt dann als tatsächliches Transportmittel für NiSO<sub>4</sub> [Gl. (43)].



Mit der Transportwaage gelang es, die drei Gleichgewichtsbodenkörper (PbSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, NiO) nachzuweisen. Es konnte auch gezeigt werden, dass PbSO<sub>4</sub> (Abbildung 6n) vor NiSO<sub>4</sub> (Abbildung 5b) im Temperaturgefälle (850 → 750 °C) wandert, während NiO nach Ende der Experimente in der Quelle verblieben war.<sup>[18]</sup>

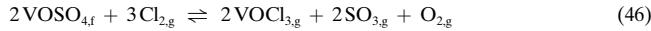
Eine Verflüchtigung von Aluminiumoxid mit Chlor (wie auch mit anderen Transportmitteln) im Temperaturgefälle ist wegen sehr ungünstiger Gleichgewichtslagen [Gl. (44)] nicht möglich. Es war deshalb umso überraschender, dass die Kristallisation von Aluminiumsulfat Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> durch chemischen Transport gelingt (625 → 525 °C, ca. 50 mg SOCl<sub>2</sub> pro

Ampulle,  $m \approx 0.6 \text{ mg h}^{-1}$ ). Offenbar verhindert die Verwendung von  $\text{SOCl}_2$  als Transportmittel die Bildung von freiem Sauerstoff und bedingt dadurch eine günstige Lage des heterogenen Transportgleichgewichts [Gl. (45)].<sup>[126]</sup>



Ob auf ähnlichem Weg auch ein Transport der Seltenenerde尔斯ulfate gelingt, konnte noch nicht geklärt werden. Zum Transport von  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (Abbildung 6k),  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  siehe Tabelle 4.

Auf die Möglichkeit, auch  $\text{VOSO}_4$  (Abbildung 6h, l) durch chemischen Transport zu kristallisieren, sei am Ende dieses Abschnitts besonders hingewiesen. Chlor als Transportmittel hat sich dazu bewährt [Gl. (46)].<sup>[122]</sup>



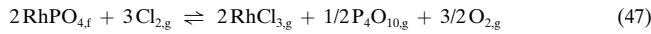
Im Temperaturgradienten  $525 \rightarrow 425^\circ\text{C}$  tritt in Quelle und Senke nur  $\text{VOSO}_4$  als Bodenkörper auf, die Transportraten liegen bei ca.  $5 \text{ mg h}^{-1}$  und nehmen in Richtung höherer Temperaturen ( $700 \rightarrow 600^\circ\text{C}$ ) beachtlich zu. Allerdings treten dann auch erhebliche Mengen an  $\text{V}_2\text{O}_5$  neben dem Oxidsulfat auf.<sup>[122]</sup>

### 6.3. Phosphate

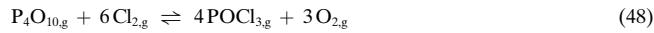
Die Übersicht in Tabelle 5 zeigt die breite Anwendbarkeit chemischer Transportreaktionen zur Synthese, Kristallisation und Reinigung dieser Substanzklasse. Die präparativen Möglichkeiten werden durch die thermisch labilen Phosphate  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Abbildung 51),<sup>[127]</sup>  $\text{RhPO}_4$  (Abbildung 5d)<sup>[128]</sup> und  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$  (Abbildung 5 f),<sup>[127]</sup> einige niedrigschmelzende Ultraphosphate (z. B.:  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  (Abbildung 5p),<sup>[129]</sup>  $\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$ <sup>[130]</sup>) sowie durch eine ganze Reihe von Phosphaten mit Übergangsmetallen in anderweitig nicht einfach zugänglichen (niedrigen) Oxidationsstufen (z. B.:  $\text{TiPO}_4$  (Abbildung 6d),<sup>[33]</sup>  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  (Abbildung 6j),<sup>[33, 141]</sup>  $\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ,<sup>[131]</sup>  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ,<sup>[132]</sup>  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Abbildung 5q)<sup>[133]</sup>) veranschaulicht. Neben den elementaren Halogenen ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) kamen Halogenverbindungen ( $\text{NH}_4\text{X}$ ,  $\text{HgX}_2$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) sowie P/X-Gemische ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) zur Anwendung. Für  $\text{UP}_2\text{O}_7$  erwiesen sich auch  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ , und  $\text{NbCl}_5$  als geeignete Transportmittel.<sup>[134]</sup> Die besten Ergebnisse hinsichtlich Transportrate und Kristallgröße von wasserfreien Phosphaten wurden jedoch mit Chlor oder Mischungen aus Phosphor und Iod als Transportmittel erzielt.<sup>[23]</sup> Zum Transport von  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Abbildung 6g),  $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Abbildung 6 f) und  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Abbildung 6 p) siehe Tabelle 5.

#### 6.3.1. Chlor als Transportmittel

Bei Zugabe von Chlor wird in Anlehnung an den chemischen Transport der Sulfate [Gl. (35), (38), (43)]  $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$  als phosphorübertragendes Gasteilchen angesehen. Exemplarisch ist das bestimmende Gleichgewicht [Gl. (47)] für den Transport von  $\text{RhPO}_4$ .



Die thermodynamische Betrachtung des homogenen Gasphasengleichgewichts (48) macht eine nennenswerte Beteiligung von Phosphoroxidchloriden wie  $\text{POCl}_{3,g}$  (oder auch  $\text{PO}_2\text{Cl}$ )<sup>[135]</sup> und dessen Polymere ( $\text{PO}_2\text{Cl}_x$ )<sup>[136]</sup> am Transport der Phosphate unwahrscheinlich.<sup>[23]</sup> Aus den thermodynamischen Daten von Gleichung (48) folgt für das Verhältnis  $p(\text{P}_4\text{O}_{10}):p(\text{POCl}_3) = 278:1$  (1273 K,  $p(\text{P}_4\text{O}_{10}) = p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$ ).



$$\Delta_R H(1273\text{K}) = 159.2 \text{ kcal mol}^{-1}; \Delta_R S(1273\text{K}) = 44.3 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1};$$

$$\Delta_R G(1273\text{K}) = 102.8 \text{ kcal mol}^{-1}; K_p(1273\text{K}) = 2.0 \times 10^{-18}$$

#### 6.3.2. Halogene + reduzierende Zusätze als Transportmittel

Bedingt durch die, verglichen mit den reinen Oxiden, herabgesetzte Aktivität der Metalloxidkomponente in einem Phosphat ist die *Löslichkeit der Phosphate in einer Chloratmosphäre* niedriger. Heterogene Gleichgewichte wie Gleichung (47) liegen daher im Allgemeinen weit auf der Seite der Edukte und führen meist zu niedrigen Transportraten ( $< 1 \text{ mg h}^{-1}$ ).

Für  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$ )<sup>[137, 168]</sup> wurden deshalb von Schäfer und Orlovskii P/Cl- oder P/Br-Gemische als Transportmittel verwendet. Hierdurch wird die Freisetzung von Sauerstoff [Gl. (47)] vermieden, wodurch sich eine günstigere Gleichgewichtslage ergibt [siehe auch den chemischen Transport von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  mit  $\text{SOCl}_2$ , Gl. (45)]. In eigenen Untersuchungen an Phosphaten der Übergangsmetalle mit P/Cl- sowie P/Br-Gemischen als Transportmittel wurde zwar eine Wanderung der Phosphate über die Gasphase beobachtet,<sup>[22]</sup> zugleich wurde aber auch die Wand der Quarzglasampullen sehr stark angegriffen und es bildeten sich *Silicophosphate* wie  $\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co}$ ,<sup>[138]</sup>  $\text{Ni, Cu, Cd}$ <sup>[139]</sup>),  $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  ( $\text{M}^{3+} = \text{Ti, V, Cr, Mo, Fe}$ ),<sup>[22, 140, 141]</sup>  $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$  ( $\text{M}^{3+} = \text{Ti, Cr, Mo}$ )<sup>[141]</sup> und  $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$  ( $\text{M}^{3+} = \text{Ti, Cr, Rh}$ ).<sup>[81]</sup> Insgesamt waren diese Experimente sehr schlecht reproduzierbar und nicht für systematische Untersuchungen geeignet. Offensichtlich ist die halogenierende Wirkung der P/Cl- und P/Br-Gasmische so hoch, dass außer den Phosphatbodenkörpern auch  $\text{SiO}_2$  gut in der Gasphase gelöst wird. Die Suche nach „selektiv“ halogenierenden Transportmitteln für Phosphate führte schließlich zu Kombinationen von *Iod mit geringen Zusätzen von Metall, Phosphor oder Phosphid*.<sup>[22, 23]</sup> Iod ohne weitere Zusätze als Transportmittel für wasserfreie Phosphate führt nur in Ausnahmefällen ( $\text{TiPO}_4$ ,<sup>[33]</sup>  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )<sup>[133]</sup> zu einem Transport. Gleichgewichte wie das in Gleichung (49) für den chemischen Transport von Orthophosphaten formulierte, beinhalten eine chemisch wenig sinnvolle Oxidation von  $\text{O}^{2-}$  durch  $\text{I}_2$  und sind offensichtlich thermochemisch sehr ungünstig.



Der große präparative Nutzen von Iod in Kombination mit reduzierenden Zusätzen als Transportmittel (siehe Tabelle 5) drängt die Frage nach den unter diesen experimentellen

Tabelle 5. Wasserfreie Phosphate. Repräsentative Auswahl der inzwischen mehr als 60 über die Gasphase kristallisierten Verbindungen.  $\bar{T} = (T_2 + T_1)/2$ .

Phosphat	Transportmittel	$T [^{\circ}\text{C}]$	Bemerkungen	Präp. <sup>[a]</sup>	Lit.
<i>Diphosphate <math>M_2P_2O_7</math> und <math>MP_2O_7</math></i>					
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P/I-Gemische	$850 \leq \bar{T} \leq 1000$		+	[133, 146]
$\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{I}_2$ oder $\text{I}_2$ + wenige mg CrP	$1050 \rightarrow 950$		+++	[22, 23, 133]
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P/I-Gemische	$750 \leq \bar{T} \leq 1050$		+++	[146]
$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{I}_2$ + wenige mg FeP	$900 \rightarrow 800$		++	[133]
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	a) $\text{Cl}_2$ (1 atm bei RT)	$1100 \rightarrow 1000$		+++	[97, 133]
	b) P/I-Gemisch	$1000 \rightarrow 900$			
$\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{I}_2$ + wenige mg $\text{Ni}_5\text{P}_4$	$950 \rightarrow 850$		+++	[248]
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{I}_2$ + wenige mg $\text{CuP}_2$	$1000 \rightarrow 900$		++	[133]
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	a) $\text{H}_2$ (0.2 atm bei RT)	$920 \rightarrow 820$		++	[133, 257]
	b) $\text{NH}_4\text{Cl}$ (ca. 10 mg pro Ampulle)	$920 \rightarrow 820$			
$\text{GeP}_2\text{O}_7$ (trikl.)	$\text{Cl}_2$ (0.1 atm bei RT)	$700 \leq \bar{T} \leq 1000$		+	[258]
$\text{GeP}_2\text{O}_7$ (kub.)	$\text{Cl}_2$ (0.1 atm bei RT)	$1140 \rightarrow 1050$		+	[258]
$\text{SnP}_2\text{O}_7$	$\text{Cl}_2$ (0.1 atm bei RT)	$980 \rightarrow 840$		+++	[259]
$\text{TiP}_2\text{O}_7$	a) P/I-Gemisch	$1000 \rightarrow 900$	Ti( $\text{PO}_3$ ) <sub>3</sub> entsteht bei Zusatz von zuviel P	+++	[33]
	b) $\text{I}_2$ + wenige mg TiP	$1000 \rightarrow 900$			
<i>Phosphate mit Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen</i>					
$\text{TiPO}_4$	$\text{I}_2$	$1000 \rightarrow 900$	Zusatz weniger mg Ti verhindert das Auftreten von $\text{TiP}_2\text{O}_7$ neben $\text{TiPO}_4$	+++	[33, 260]
$\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	$\text{I}_2$ + wenige mg V	$1000 \rightarrow 900$		+++	[131]
$\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{I}_2$	$800 \rightarrow 700$	Einwaage: $\text{NbOPO}_4 + \text{P}$ (2:1); Quelle: NbP, Senke: $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{NbOPO}_4$	+++	[261, 262]
$\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{I}_2$ (in Gegenwart von CrP)	$1200 \rightarrow 1150$		++	[132]
<i>Transportexperimente mit Chlor</i>					
$\alpha\text{-CrPO}_4$	$\text{Cl}_2$ (0.1 atm bei RT)	$1100 \rightarrow 1000$		+	[263]
$\text{FePO}_4$	$\text{Cl}_2$	$1100 \rightarrow 1000$		+	[22, 23]
$\text{RhPO}_4$	$\text{Cl}_2$ (1 atm bei RT)	$1050 \rightarrow 950$		+	[128]
$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Cl}_2$	$950 \rightarrow 850$	niedriger $\text{Cl}_2$ -Druck verhindert $\text{PdCl}_2$ neben dem Phosphat	+	[127]
$\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Cl}_2$	$850 \rightarrow 800$	niedriger $\text{Cl}_2$ -Druck verhindert $\text{PdCl}_2$	-	[127]
$\text{HgP}_2\text{O}_7$	$\text{PCl}_5$ (ca. 20 mg pro Ampulle)	$550 \rightarrow 500$		+	[264]
<i>weitere Phosphate</i>					
$\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	$\text{Cl}_2$ (1 atm bei RT)	$1000 \rightarrow 900$	Zugabe von ca. 30 mg $\text{TiPO}_4$ pro Ampulle	+	[265, 266]
$\text{NbOPO}_4$ , $\text{NbPO}_{5-\delta}$	a) $\text{NH}_4\text{Cl}$ in Gegenwart von NbP	$1000 \rightarrow 900$		+++	[262]
	b) $\text{I}_2$ in Gegenwart von NbP	$1000 \rightarrow 900$	mehr tägiger Klartransport begünstigt die Bildung von $\text{NbPO}_{5-\delta}$		
$\text{WP}_2\text{O}_7$	$\text{I}_2$	$1000 \rightarrow 900$	In-Situ-Synthese aus $\text{WO}_3$ und P (W:P = 1:2), WP als Nebenprodukt	+++	[95]
$\text{WOPO}_4$	$\text{I}_2$	$1000 \rightarrow 900$	In-Situ-Synthese aus $\text{WO}_3$ und P (W:P = 1:1), WP als Nebenprodukt	+++	[95]
MPTB <sup>[b]</sup>	$m = 4$ : $\text{I}_2$	$900 \rightarrow 800$		++	[95, 148]
	$m = 6$ : $\text{NH}_4\text{Cl}$ (ca. 20 mg pro Ampulle)	$900 \rightarrow 800$			
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{I}_2$ + wenige mg P	$850 \rightarrow 800$		++	[146]
<i>Ultraphosphate</i>					
$\text{CuP}_4\text{O}_{11}$	$\text{I}_2$ + wenige mg P oder $\text{CuP}_2$	$600 \rightarrow 500$		+++	[93, 129]
$\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$	$\text{I}_2$ + wenige mg P oder $\text{ZnP}_2$	$600 \rightarrow 500$		+++	[130]
$\text{CdP}_4\text{O}_{11}$	$\text{I}_2$ + wenige mg P	$510 \rightarrow 480$		+++	[130]

[a] Die Spalte „Präp.“ klassifiziert die Experimente nach deren präparativer Anwendbarkeit: +++: reversibler Transport ohne Angriff der Ampullenwand,  $\dot{m} > 10 \text{ mg h}^{-1}$ , gut ausgebildete Kristalle; -:  $\dot{m} < 1 \text{ mg h}^{-1}$ , Reaktion mit der Ampullenwand, schlechte Reproduzierbarkeit. ++ und + werden zur Differenzierung verwendet. [b] MPTB: Monophosphat-wolframbronzen ( $\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ .

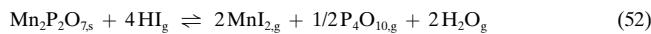
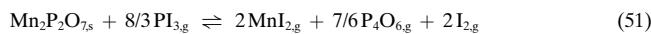
Bedingungen bestimmenden *heterogenen und homogenen Gleichgewichten* auf. Insbesondere ist unklar, welche Phosphor enthaltenden Gasteilchen am Transport mitwirken.

Neben  $\text{P}_4\text{O}_{10,\text{g}}$  und  $\text{P}_4\text{O}_{6,\text{g}}$  sind noch  $\text{PO}_{\text{g}}$ ,  $\text{PO}_{2,\text{g}}$  und  $\text{P}_4\text{O}_{n,\text{g}}$  ( $7 \leq n \leq 9$ ) als weitere gasförmige Phosphoroxide bekannt.<sup>[142]</sup> Abgesehen von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ <sup>[143, 144]</sup> ist das thermische Verhalten der

Phosphoroxide allerdings nur unzureichend charakterisiert; Angaben für die Bildungsenthalpie von  $\text{P}_4\text{O}_{6,\text{g}}$  reichen von  $-380$  bis  $-512 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[144, 145]</sup>

Die thermische Stabilität der gasförmigen Phosphoride  $\text{PI}_3$  und  $\text{P}_2\text{I}_4$  ist bereits im Zusammenhang mit dem Transport von Phosphiden (Abschnitt 5.3) behandelt worden.

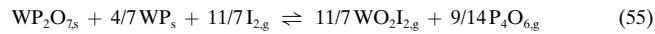
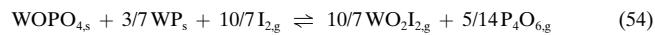
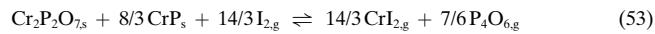
Mit  $\text{PI}_{3,g}$  als Transportmittel und der Annahme der Wanderung des Phosphatanteils des Bodenkörpers über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  oder  $\text{P}_4\text{O}_6$  sind die Gleichgewichte [Gl. (50), (51)] für die Wanderung von  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  exemplarisch formuliert. Entsprechende Gleichgewichte mit den weiteren niederen Phosphoroxiden sind ebenfalls denkbar. Schließlich erscheint auch der Transport mit dem Transportmittel  $\text{HI}$ , das aus Phosphordampf, Iod und Feuchtigkeitsspuren entstehen könnte, möglich [Gl. (52)].



Eine direkte In-Situ-Untersuchung (MS, IR, Raman) der Gasphase ist wegen vergleichsweise hoher Drücke und Temperaturen kaum möglich. Auch thermodynamische Rechnungen zur Modellierung des Verhaltens von Phosphaten in chemischen Transportexperimenten liefern keine endgültigen Beweise.<sup>[33, 146]</sup> Es können deshalb nur einige Befunde zusammengefasst werden, die Hinweise auf die wichtigsten *Phosphor enthaltenden Gasteilchen* geben.

Offenbar ist ein Transport von wasserfreien Phosphaten mit Iod nur möglich, wenn der Sauerstoffpartialdruck „niedrig“ ist. Experimentell kann das durch Zugabe von geringen Mengen (<10 mg pro Ampulle) an Phosphid, Metall oder Phosphor erreicht werden. Bei den erwähnten Ausnahmen ( $\text{TiPO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) reicht die reduzierende Wirkung des Phosphats selbst aus, um mit Iod einen Transporteffekt zu bewirken. Bemerkenswert ist, dass die verwandten Phosphate  $\text{VPO}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  nicht mit Iod allein, sondern nur bei Zusatz der jeweiligen Monophosphide transportiert werden.<sup>[22]</sup> Ob beim Transport von Phosphaten mit Iod und reduzierenden Zusätzen die Sauerstoffpartialdrücke immer so niedrig sind, dass in der Gasphase nur noch niedere Phosphoroxide anstatt von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  vorliegen, kann nicht quantitativ belegt werden. Zumindest in einigen Fällen ist die Wanderung aber unter Bedingungen möglich, die keinen nennenswerten  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Druck zulassen. So wandert  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  mit dem Transportmittelgemisch  $\text{P/I}$  in einem Temperaturgradienten  $850 \rightarrow 800^\circ\text{C}$ .<sup>[146]</sup> Das nächsthöhere Phosphat,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , dessen Zersetzung zum Orthophosphat den  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Koexistenzdruck bestimmt, ist noch bis zum Schmelzpunkt von ca.  $1200^\circ\text{C}$  beständig.<sup>[147]</sup> Es erscheint in Anbetracht dieser Tatsache sehr unwahrscheinlich, dass  $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$  als wesentliches Gasteilchen ( $p(\text{P}_4\text{O}_{10}) \geq 10^{-5}$  atm) bei den Bedingungen des Transports von  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  auftreten kann. Ähnliches gilt auch für den Transport von  $\text{TiO}_2$  neben  $\text{TiPO}_4$  ( $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ , Transportmittel:  $\text{P/I}$ ) bei dem *niedere Phosphoroxide als Überträger* von Sauerstoff und Phosphor anzusehen sind.<sup>[33]</sup> Zusätzlich zu den beiden genannten Beispielen kann für eine ganze Reihe von weiteren Phosphaten aus Tabelle 5 anhand von Modellrechnungen gezeigt werden, dass mit  $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$  als bestimmendem Phosphor- und Sauerstoffübertragenden Gasteilchen keine heterogenen Gleichgewichte formuliert werden können, welche die beobachteten Transporteffekte erklären.<sup>[23]</sup>

Wenn der beobachtete Transport von wasserfreien Phosphaten mit Iod und reduzierenden Zusätzen nicht über  $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$  verläuft, stellt sich natürlich die Frage, welchem niederen Phosphoroxid die dominierende Rolle zukommt. Beobachtungen beim Transport von  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit Iod ( $1050 \rightarrow 950^\circ\text{C}$ ) in Gegenwart eines Überschusses von  $\text{CrP}$  sind in diesem Zusammenhang genauso bemerkenswert, wie der Transport von  $\text{WOPO}_4$  oder  $\text{WP}_2\text{O}_7$  neben  $\text{WP}$ .<sup>[148]</sup> In allen drei Fällen wird experimentell ein *Simultantransport* von Phosphid und Phosphat aufgrund endothermer Reaktionen gefunden. In Experimenten mit der Transportwaage (siehe Abschnitt 3) zeigt sich, dass Phosphid und Phosphat nur dann in einem einzigen stationären Zustand von der Quelle zur Senke wandern, wenn die beiden kondensierten Phasen in einem ganz bestimmten molaren Verhältnis vorgelegt werden. Ist mehr Phosphid im Ausgangsbodenkörper enthalten, so wandert der Überschuss erst in einem zweiten stationären Zustand zur Senke. Dieses Verhalten deutet auf eine *gekoppelte Transportreaktion* für die beiden Phasen. Bei der Komplexität der Gasphasenzusammensetzung überrascht, dass in den drei Fällen das experimentelle Verhältnis von Phosphid zu Phosphat in sehr guter Übereinstimmung mit dem jeweils berechneten Verhältnis steht, das bei Annahme von  $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$  als transportbestimmendem Teilchen in den heterogenen Gleichgewichten [Gl. (53)–(55)] ermittelt wird. Die Formulierung von  $\text{WO}_2\text{I}_{2,g}$  und  $\text{CrI}_{2,g}$  als wesentliche, das Metall übertragende Gasteilchen steht in Einklang mit vielen anderen Untersuchungen.<sup>[68, 79, 149]</sup>



Für eine maßgebliche Beteiligung von „reduzierten“ Phosphoroxiden, namentlich  $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$ , am Transport von wasserfreien Phosphaten mit Iod unter reduzierenden Bedingungen sprechen auch Modellrechnungen zum chemischen Transport von  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  unter diesen Bedingungen.<sup>[146]</sup> Bei Berücksichtigung von  $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$  mit  $\Delta_B H_{298}(\text{P}_4\text{O}_{6,g}) = -440 \text{ kcal mol}^{-1}$ , einem Wert der als Anpassungsparameter verwendet wurde, ist sogar eine quantitative Beschreibung der Experimente in den Modellrechnungen möglich. Sowohl die Abhängigkeit der Transportraten von  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  von der mittleren Temperatur wie auch deren Abhängigkeit von der Transportmittelmenge werden in diesen Rechnungen gut wiedergegeben.

#### 6.4. Niobate der Übergangsmetalle

Verschiedene thermochemische Gegebenheiten unterscheiden das Transportverhalten der Niobate von dem wasserfreier Sulfate und Phosphate, die beide je eine leichtflüchtige Oxidkomponente (Säureanhydrid) enthalten. So kann ein Transport von Niobaten nur stattfinden, wenn sowohl  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wie auch dessen Bindungspartner mit dem jeweiligen Transportmittel zu flüchtigen Verbindungen rea-

gieren. Die Neutralisationswärme der formalen Bildungsreaktion zwischen basischem ( $\text{MO}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$ ) und saurem Oxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) ist für Niobate deutlich niedriger (10–20 kcal pro mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bei der Bildung von  $\text{MNB}_2\text{O}_6$ )<sup>[159]</sup> als für Sulfate und Phosphate. Hieraus folgt, dass sich die Aktivitäten der binären Komponenten des Niobats nicht zu sehr von denen der reinen Oxide unterscheiden. Die Gleichgewichtspartialdrücke beim Transport der Niobate ähneln jenen, die auch beim Transport der binären Komponenten unter ähnlichen Bedingungen beobachtet werden.<sup>[150, 151, 159]</sup> Deutlichere Unterschiede ergeben sich allerdings erwartungsgemäß beim Transport von Niobaten mit sehr hohem Gehalt an  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oder der zweiten Komponente.

Die bestimmenden Gleichgewichte für den Transport von  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{ScNbO}_4$  mit Chlor oder  $\text{NbCl}_5$  seien hier stellvertretend für viele andere Niobate genannt [Gl. (56)–(58)].



Erste Experimente und thermodynamische Betrachtungen zum Transport von Niobaten wie auch einigen anderen ternären Oxiden sind Emmenegger zu verdanken.<sup>[150, 151]</sup> Sehr ausführliche experimentelle Untersuchungen (Tabelle 6) wie auch ein kritischer Vergleich der Beobachtungen mit detaillierten thermodynamischen Modellrechnungen wurden später für die Systeme  $\text{M}/\text{Nb}/\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Sc}$ ,<sup>[152]</sup>  $\text{Hf}$ ,  $\text{Zr}$ ,<sup>[111]</sup>  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,<sup>[153]</sup>  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,<sup>[154]</sup>  $\text{Ni}$ ,<sup>[155]</sup>  $\text{Cu}$ ,<sup>[156, 157]</sup>  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ <sup>[158]</sup>) durchgeführt.<sup>[159]</sup> Dabei zeigte sich ein sehr ungünstiger Einfluss von unvermeidlichen Feuchtigkeitsspuren (ca.  $10^{-5}$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro

Ampulle),<sup>[113]</sup> die von der Wand der Quarzglasampullen desorbiert werden, auf den Transport der Niobate. Thermodynamischen Modellrechnungen zufolge ist dieses Verhalten einerseits auf eine Erhöhung des Gesamtdruckes zurückzuführen. Wichtiger ist jedoch die Freisetzung von Sauerstoff gemäß Gleichung (59), wodurch heterogene Gleichgewichte wie Gleichung (57) und (58) auf die Seite der Edukte verschoben werden. Die Effekte sind sicher bei allen Transportexperimenten mit Oxiden und Chlor als Transportmittel von Bedeutung.



Besondere Erwähnung verdient auch die Eingrenzung der Bildungsenthalpien für Niobate  $\text{MNB}_2\text{O}_6$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ) anhand der Befunde (Zusammensetzung der Bodenkörper, Transportraten) bei den Transportexperimenten.<sup>[159]</sup>

## 7. Ternäre Oxide der Seltenen Erden, des Thoriums und des Urans

Kristalle von Chalkogeniden, insbesondere von binären und ternären Oxiden der Seltenen Erden, lassen sich aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte nur mit beträchtlichem Aufwand aus der Schmelze züchten.<sup>[160]</sup> Auch die vollständige Reaktion zu einer ternären Verbindung lässt sich, wenn eine der Komponenten hochschmelzend ist, erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen ( $> 1400^\circ\text{C}$ ) erreichen. Falls eine Kristallisation durch Sublimation überhaupt infrage kommt, erfordert sie hier ebenfalls besonders hohe Temperaturen. Metastabile oder nur bei weniger hoher Temperatur stabile Phasen sind in dieser Weise kaum zugänglich. Dies gilt auch für Verbindungen wie die polynären Oxidchloride der Selte-

Tabelle 6. Niobate der Übergangsmetalle. Der chemische Transport erfolgt in allen Fällen aufgrund endothermer Reaktionen mit dem jeweiligen Transportmittel.

Niobat	$T$ [°C]	Transportmittel	$m$ [mg h <sup>-1</sup> ]	Bemerkungen	Lit.
$\text{Sc}_{11}\text{Nb}_3\text{O}_{24}$	1100 → 1000	$\text{Cl}_2$		auch $\text{ScNbO}_4$ und „ $\text{Sc}_{1/3}\text{NbO}_3$ “ <sup>[a]</sup> bei $T_1$	[159]
$\text{ScNbO}_4$	1100 → 1000	a) $\text{Cl}_2$ b) $\text{Cl}_2/\text{NbCl}_5$	ca. 0.02 $\leq 0.6$		[152] [152]
$\text{TiNb}_{14}\text{O}_{37}$	850 → 750	$\text{Cl}_2$ (1 atm bei RT)		Zusatz von $\text{NbCl}_5$ und $\text{TiCl}_4$	[267]
$\text{VNbO}_4$	1020 → 880	a) $\text{NH}_4\text{Cl}$ b) $\text{Cl}_2$	ca. 0.1	partielle Oxidation unter Bildung von $(\text{V}, \text{Nb})_{12}\text{O}_{29}$ bei $T_1$ und $(\text{V}, \text{Nb})\text{O}_2$ bei $T_2$	[159]
$\text{CrNbO}_4$	1020 → 960	$\text{Cl}_2$	$\leq 1$	niedrigere Temperaturen (840 → 780) führen zu hellgrünem $\text{CrNb}_{11}\text{O}_{29}$ bei $T_1$ <sup>[b]</sup>	[159]
$\text{MnNb}_2\text{O}_4$	1020 → 960	$\text{Cl}_2$	$\leq 6$		[150, 159]
$\text{FeNb}_2\text{O}_4$	1020 → 960	a) $\text{NH}_4\text{Cl}$ b) $\text{Cl}_2$	$\leq 1$	höhere Einwaagen des Transportmittels bewirken bei $T_2$ Bildung von $(\text{Fe}, \text{Nb})_{11}\text{O}_{29}$ vollständige Oxidation unter Bildung von $\text{FeNbO}_4$ und $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$	[150, 159]
$\text{FeNbO}_4$	1000 → 900	$\text{Cl}_2$		$\text{FeNbO}_4$ (Wolframat-Typ); 860 → 640 liefert metastabiles $\text{FeNbO}_4$ vom $\text{GaNbO}_4$ -Typ	[268]
$\text{CoNb}_2\text{O}_4$	1020 → 960	a) $\text{Cl}_2$ b) $\text{NH}_4\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )	$\leq 5$ $\leq 2$	höhere Einwaagen des Transportmittels bewirken Bildung von $(\text{Co}, \text{Nb})_{12}\text{O}_{29}$ und/oder $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ bei höheren Transportmitteleinwaagen	[150, 154, 159]
$\text{NiNb}_2\text{O}_4$	1020 → 960	a) $\text{Cl}_2$ b) $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\leq 5$ $\leq 0.4$	Bildung von $(\text{Ni}, \text{Nb})_{12}\text{O}_{29}$ und/oder $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ Ni bei $T_1$	[150, 155, 159] [150, 155, 159]

[a] Die Phase liefert ein kubisch-primitives Guinier-Diagramm; eine nähere Charakterisierung wird nicht gegeben. [b] Die Bildung der Phase ist nur im Temperaturgefälle möglich, vermutlich ist sie metastabil gegenüber dem Zerfall in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{CrNbO}_4$ .

nen Erden (Abschnitt 8), die thermisch labil und nicht unzersetzt schmelzbar sind. Für alle hier behandelten Verbindungen bieten sich zur Präparation chemische Transportexperimente an (Tabelle 7).

Für extrem stabile Oxide wie  $\text{La}_2\text{O}_3$  erschien Chlor als Transportmittel aussichtsreich. Aufgrund der bereits genannten Bildung von  $\text{LaOCl}_f$  [Gl. (29)] war aber bei unserem Experiment<sup>[161]</sup> in einer Quarzglasampulle nach kurzer Zeit die gelbe Farbe des zugesetzten gasförmigen Chlors ( $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$  bei RT) völlig verschwunden und eine Transportreaktion unter Bildung von  $\text{LaCl}_{3,g}$  und Sauerstoff kam nicht zustande. Wie  $\text{La}_2\text{O}_3$  reagieren offenbar auch alle anderen Oxide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , denn auch das Oxid des schwersten Seltenerdmetalls,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , verhält sich ebenso gegenüber Chlor ( $1050 \rightarrow 950^\circ\text{C}$ ).<sup>[162]</sup>

In ähnlicher Weise reagieren auch ternäre Verbindungen, wenn sie reich an  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  sind. So werden das Niobat  $\text{La}_3\text{NbO}_7$

und das Tantalat  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  ebenfalls durch Chlor zerlegt, wobei sich Oxidchloride und La-ärmer Oxidphasen bilden.<sup>[109, 161]</sup> Auch Titanate  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) zerfallen bei Transportversuchen mit  $\text{Cl}_2$  in  $\text{LnOCl}$  und  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  gemäß Gleichung (61).<sup>[162]</sup>

Mit  $\text{La}_2\text{O}_3$ -ärmeren ternären Oxiden findet bei Zusatz von  $\text{Cl}_2$  kein vollständiger Umsatz zu  $\text{LnOCl}$  [Gl. (29)] mehr statt, es stellen sich endotherme Gleichgewichte wie im Beispiel der *Seltenerniobate und -tantalate*<sup>[163]</sup> ein [Gl. (60)], die einen chemischen Transport ermöglichen (siehe hierzu auch  $\text{NdNbO}_4$  (Abbildung 5j)<sup>[270]</sup>).



So ließen sich im System  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  außer den bekannten Verbindungen  $\text{LaTaO}_4$  und  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  auch die neue, wahr-

Tabelle 7. Niobate und Tantalate der Seltenen Erden, a) erstmals kristallisiert über endotherme chemische Transportreaktionen mit Chlor ( $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$  bei RT) und b) erstmals hergestellt durch Abscheidung aus der Gasphase und nur auf diesem Wege zu erhalten (wahrscheinlich metastabil).

Verb.	$T$ [°C]	Erläuterungen	Lit.
$\text{LaNbO}_4$	1090/1000 <sup>[a]</sup>	meist mit Nb-reichen Phasen gemeinsam abgeschieden (a)	[161, 269]
$\text{CeNbO}_4$	1000/900	entsteht neben Nb-reichen Phasen bei $p(\text{Cl}_2, \text{RT}) = 0.5 \text{ atm}$ (a)	[203]
$\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$	1100/1000 <sup>[b]</sup>	Defekt-Perowskit (a)	[161]
$\text{LaNb}_3\text{O}_9$	1100/1000 <sup>[b]</sup>	monokline Modifikation (b) geht bei $1300^\circ\text{C}$ irreversibel in $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ über	[161, 166]
$\text{Ce}_{1/3}\text{NbO}_3$	1100/1000 <sup>[b]</sup>	mit $p(\text{Cl}_2, \text{RT}) \approx 0.5 \text{ atm}$ oder mit 5 mg $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; Defekt-Perowskit (a)	[203]
$\text{CeNb}_3\text{O}_9$	950/900	mit 5 mg $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; monoklin wie $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ (b)	[166, 203]
$\text{PrNb}_3\text{O}_9$	950/900	monokline Kristalle (a) nur bei $T_2 = 950^\circ\text{C}$ ! Experiment mit 5 mg $\text{NH}_4\text{Cl}$	[203, 270, 271]
$\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$	1050/950 <sup>[b]</sup>	(a)	[161, 167, 203]
$\text{CeNb}_5\text{O}_{14}$	1100/1000 <sup>[b]</sup>	(a)	[203]
$\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$	900/800 <sup>[c]</sup>	(b), bei $1000^\circ\text{C}$ irreversible Entmischung in $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ und $\text{Nb}_2\text{O}_5$	[182, 203, 272]
$\text{CeNb}_7\text{O}_{19}$	850/800	(b), thermisches Verhalten ähnlich $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$	[203]
$\text{PrNb}_7\text{O}_{19}$	800/750	(b), wie $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$	[203]
$\text{NdNb}_7\text{O}_{19}$	800/750	(b), Transportprodukt heterogen, sonst wie $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$	[203]
$\text{LaTaO}_4$	1050/950 <sup>[d]</sup>	(a)	[161, 273]
$\text{CeTaO}_4$	(1100/1000)	(a), exotherme Reaktion: $1000 \rightarrow 1100^\circ\text{C}$ nur bei reduzierender Gasphase $\text{CO} + \text{Br}_2$ (aus $\text{CO}_2 + \text{CBr}_4$ )	[109]
$\text{PrTaO}_4$	1120/1020	(a)	[209]
$\text{NdTaO}_4$	1100/1000 <sup>[e]</sup>	(a)	[109]
	980/880 <sup>[f]</sup>	(a)	[109]
$\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$	1090/1000	(a), Defekt-Perowskit; einphasiger ABK <sup>[m]</sup> ist empfehlenswert	[108, 161]
$\text{LaTa}_3\text{O}_9$	1090/1000	(b), niedrigerer $p(\text{Cl}_2)$ als bei $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ , „bronzenähnliche“ Struktur, geht ab $1100^\circ\text{C}$ irreversibel in $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ über	[108, 161, 164]
$\text{Ce}_{1/3}\text{TaO}_3$	1100/1000	(a), Defekt-Perowskit	[109]
$\text{CeTa}_3\text{O}_9$	1090/1000 <sup>[g]</sup>	(b), orthorhombisch „bronzenähnliche“ Struktur wie mit La, neben $\text{Ce}_{1/3}\text{TaO}_3$ , sowie monokline, ebenfalls bronzenähnliche Struktur, beide gehen oberhalb $1200^\circ\text{C}$ irreversibel in $\text{Ce}_{1/3}\text{TaO}_3$ über	[109, 274]
$\text{Pr}_{1/3}\text{TaO}_3$	1100/1000	(a), orthorhombischer Defekt-Perowskit	[209]
$\text{PrTa}_3\text{O}_9$	1100/1020 <sup>[h]</sup>	(b), schlecht reproduzierbar; mit $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ nahe verwandte monokline Struktur <sup>[i]</sup>	[275, 276]
$\text{Nd}_{1/3}\text{TaO}_3$	1100/1000	(a), orthorhombischer Defekt-Perowskit nur im ABK! <sup>[m]</sup>	[109]
$\text{NdTa}_3\text{O}_9$	1100/1000 <sup>[h,j]</sup>	(b), Struktur wie $\text{PrTa}_3\text{O}_9$ <sup>[i]</sup> , geht ab $1200^\circ\text{C}$ irreversibel in $\text{Pr}_{1/3}\text{TaO}_3$ über	[109, 275]
„ $\text{LaTa}_3\text{O}_{14}$ “	1390/1300	(a), entsteht erst bei $T \gg 1100^\circ\text{C}$ , entspricht $\text{La}_{4.67}\text{Ta}_{22}\text{O}_{62}$	[108, 109, 277]
$\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$	1120/1050 <sup>[k]</sup>	(a), Zerfall in $\text{LaTa}_5\text{O}_{14} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ bei $1500^\circ\text{C}$	[165, 273]
$\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$	1100/1000 <sup>[l]</sup>	(a)	[108, 163]
$\text{PrTa}_7\text{O}_{19}$	1120/1020	(a), geringer $p(\text{Cl}_2)$ empfehlenswert	[209]
$\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$	1100/1000 <sup>[l]</sup>	(a)	[108, 163]

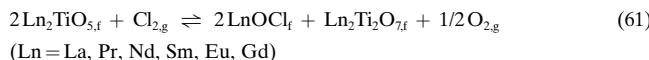
[a]  $\text{LaNbO}_4$  kann vorteilhaft auch mit HBr (Zugabe von 50 mg  $\text{NH}_4\text{Br}$ ) transportiert werden.<sup>[269]</sup> [b] Das Auftreten zusätzlicher, zum Teil Nb-reicher Phasen ( $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ ;  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ ) kann durch ein geringes Temperaturgefälle unterdrückt werden.<sup>[269]</sup> [c] Anstelle von  $\text{Cl}_2$  ist der Zusatz eines Oxidchlorids wie  $\text{LaOCl}$  oder  $\text{La}_2\text{NbO}_4\text{Cl}_3$  günstig. Pulver lassen sich auch beim isothermen Erhitzen mit  $\text{Cl}_2$  erhalten. [d] Es treten daneben auch  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -reichere Phasen (z. B.  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ ) auf.<sup>[108]</sup> [e] Ausgangsbodenkörper: monoklines  $\text{NdTaO}_4$ . [f] Ausgangsbodenkörper:  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  (1/1). [g] Ausgangsbodenkörper:  $\text{CeO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$  (5/7/1). [h] Tribiochemische Umwandlung in eine ebenfalls monokline Modifikation mit höherer Dichte.<sup>[278]</sup> [i] Es wird hauptsächlich  $\text{Ln}_{1/3}\text{TaO}_3$  abgeschieden. [j] Ausgangsbodenkörper:  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  (1/3). [k] Es treten daneben auch  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -ärmer Phasen ( $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ ,  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ ) auf.<sup>[273]</sup> [l] Höherer Phasenanteil von  $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$  bei Zugabe von etwas (8 mg) V ( $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ). [m] Ausgangsbodenkörper.

scheinlich metastabile Phase  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ <sup>[164]</sup> sowie das nicht kongruent schmelzende  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ <sup>[165]</sup> erstmals kristallisierten. Als metastabil sind auch die im System  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  nur unter den Bedingungen des chemischen Transports entstandenen Phasen  $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ <sup>[166]</sup> und  $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$ <sup>[167]</sup> anzusehen.

Von den wenigen oxidischen Verbindungen der Seltenen Erden, die bereits vor den in Tabelle 6 aufgeführten ternären Oxiden durch chemischen Transport kristallisiert worden sind, ist insbesondere  $\text{LaPO}_4$  zu nennen (Abschnitt 6.3).<sup>[168]</sup> Frühzeitig führte die Möglichkeit physikalischer Anwendungen von Granaten zu Bemühungen um die Kristallzucht, besonders von  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  und  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,<sup>[169, 170]</sup> wobei  $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_4$  sowie  $\text{Cl}_2 + \text{TeCl}_4$  als Transportmittel dienten.

Viele der im Temperaturgefälle transportierten Verbindungen (Tabelle 6) konnten auch durch „Kurzwegtransport“ (siehe Abschnitt 2.3) hergestellt und kristallisiert werden; die verwendeten Temperaturen waren ähnlich wie bei dem Anlegen eines Temperaturgefälles. Sind Verbindungen nicht auf diese Weise durch Einwirkung eines „Mineralisators“, sondern nur durch Abscheidung im Temperaturgradienten, also aus einer hinreichend übersättigten Gasphase zu erhalten, so sehen wir diese als „metastabil“ an.

Der Phasenbestand in  $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Systemen ist bereits weitgehend aufgeklärt.<sup>[171]</sup> An chemischen Transportexperimenten fehlte es jedoch bis zu den Untersuchungen von Hübner.<sup>[162]</sup> Danach ließ sich mit  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel die störende Nebenreaktion zu  $\text{LnOCl}$  [Gl. (29) sowie Gl. (61)] nur für Titanate mit  $\text{Ln}/\text{Ti} \leq 1$  vermeiden.



Alle Titanate  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ab  $\text{Ln} = \text{Nd, Sm}$  (Abbildung 5g),  $\text{Eu-Lu}$ <sup>[162]</sup> wanderten im Temperaturgradienten ( $1050 \rightarrow 950^\circ\text{C}$ ). Manchmal wurde eine geringe Menge an  $\text{TiO}_2$  (Rutil), wohl aufgrund von Wandreaktionen (Quarzglasampullen), die  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  verbrauchen, mit abgeschieden. Als Transportmittel erwies sich  $\text{Cl}_2$ <sup>[162]</sup> und in einigen Fällen auch  $\text{HgCl}_2$ <sup>[172]</sup> als brauchbar. Die oxidationsempfindliche Verbindung  $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  konnte weder mit  $\text{Cl}_2$  noch mit  $\text{HCl}$ ,<sup>[171]</sup> wohl aber mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{HgCl}_2$  transportiert werden ( $1050 \rightarrow 950^\circ\text{C}$ ).<sup>[173]</sup>

Bemerkenswert ist die Kristallisation von monoklinem  $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  im Kurzweg-Transportexperiment<sup>[174]</sup> sowie von  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  (Abbildung 5o), das im Temperaturgefälle ( $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ ) mit Chlor transportiert werden konnte.<sup>[175]</sup> Neuerdings gelang auch der Kurzweg-Transport von  $\text{Pr}_2\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ,<sup>[172]</sup> während sich Transportreaktionen mit den ebenfalls zu  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  isotypen Verbindungen  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  und  $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  noch nicht realisieren ließen.<sup>[162]</sup>

Das neue Silicat-Titanat  $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_9$  entstand in der Senke ( $1050 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ ), wenn man von den binären Oxiden ausging und  $\text{SiO}_2$  im Überschuss sowie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vorgab.<sup>[176]</sup>

$\text{ThO}_2$  wandert bei Zugabe von  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nur mit äußerst geringen Transportraten. Ähnlich wie bei  $\text{La}_2\text{O}_3$  stört eine Nebenreaktion, die aber in diesem Fall mit der Wand der verwendeten Quarzglasampullen erfolgt und zur Bildung von thermodynamisch stabilem  $\text{ThSiO}_4$  ( $\alpha$ - oder zumeist  $\beta$ -Form) führt.  $\text{ThSiO}_4$  wandert ebenso wie geringe Mengen  $\text{ThO}_2$  in die weniger heiße Zone (z. B.:  $1050 \rightarrow 950^\circ\text{C}$ ).<sup>[177]</sup> Eine effek-

tivere Möglichkeit zum chemischen Transport von  $\text{ThO}_2$  ist uns derzeit nicht bekannt.

Bei Transportexperimenten mit *Thoriumniobaten* oder -tantalaten lässt sich, offenbar aufgrund der Stabilität dieser Verbindungen, die Störung durch die Bildung von  $\text{ThSiO}_4$  weitgehend unterdrücken. Mit den Transportmitteln  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gelang es,<sup>[177, 178]</sup> die folgenden ternären Phasen in der weniger heißen Zone gut kristallisiert abzuscheiden:  $\text{Th}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,<sup>[177]</sup>  $\text{Th}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,<sup>[179]</sup>  $\text{ThNb}_2\text{O}_7$ ,<sup>[180]</sup>  $\text{ThTa}_2\text{O}_7$ ,<sup>[181]</sup>  $\text{Th}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ ,<sup>[182]</sup>  $\text{ThNb}_4\text{O}_{12}$ ,<sup>[183]</sup>  $\text{ThTa}_4\text{O}_{12}$ ,<sup>[177]</sup>  $\text{Th}_4\text{Ta}_{18}\text{O}_{53}$  (Transportmittel:  $\text{Cl}_2 + \text{TaCl}_5$ )<sup>[183]</sup> sowie auch  $\alpha\text{-ThTi}_2\text{O}_6$  (Transportmittel:  $\text{Cl}_2 + \text{S}$ ).<sup>[184]</sup>  $\text{ThNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ThTa}_2\text{O}_7$  und  $\text{Th}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}$  waren bisher nur durch chemischen Transport oder mit Hilfe der Mineralisationswirkung von  $\text{Cl}_2$  zu erhalten, sie sind daher möglicherweise metastabil.

Für  $\text{UO}_2$  ist eine Reihe von Transportmitteln brauchbar. Besonders  $\text{TeCl}_4$ ,<sup>[102, 185]</sup> und  $\text{Cl}_2$ ,<sup>[186, 187]</sup> aber auch  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2 + \text{S}$ ,  $\text{I}_2$  und  $\text{HCl}$  haben sich bewährt.<sup>[187]</sup>

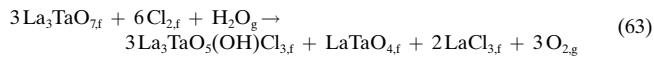
Mischkristalle  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_2$  wurden mit Hilfe des Transportmittels  $\text{HCl}$  abgeschieden.<sup>[188]</sup> Mit  $\text{U}_3\text{O}_8$  waren Transportexperimente unter Zusatz  $\text{HCl}$  oder  $\text{Br}_2 + \text{S}$  erfolgreich.<sup>[188]</sup>  $\text{U}_4\text{O}_9$  konnte mit  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  sowie  $\text{I}_2$  transportiert werden.<sup>[189]</sup>

Darüber hinaus konnten auch die ternären Verbindungen  $\text{UNb}_6\text{O}_{16}$  (Transportmittel:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),<sup>[190]</sup>  $\gamma\text{-UNb}_5\text{O}_5$ ,<sup>[191]</sup> und  $\text{UNb}_2\text{O}_7$  (Transportmittel:  $\text{Cl}_2 + \text{NbCl}_5$ ),<sup>[192]</sup>  $\text{U}_4\text{Ta}_{18}\text{O}_{53}$  (Transportmittel:  $\text{Cl}_2 + \text{TaCl}_5$ )<sup>[183]</sup> sowie  $\text{U}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}$  (Transportmittel:  $\text{HCl}$ )<sup>[193]</sup> durch chemischen Transport kristallisiert werden. Nach Lit. [189] gibt es Hinweise auf die Beteiligung von  $\text{UOCl}_{2,\text{g}}$  sowie  $\text{UO}_2\text{Cl}_{2,\text{g}}$  am Transportgeschehen. Für das Beispiel des chemischen Transports von  $\text{UTaO}_5$  wird eine Reaktion gemäß Gleichung (62) durch massenspektrometrische Untersuchungen gestützt.<sup>[193, 194]</sup>



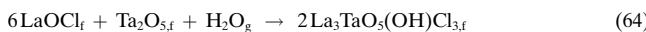
## 8. Polynäre Oxidchloride der Seltenen Erden

Es erwies sich als außerordentlich fruchtbar, das „Ausweichen“ von  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  in Gegenwart des Transportmittels Chlor unter Bildung von  $\text{LnOCl}$  [Gl. (29)] anhand ternärer und polynärer Verbindungen eingehend zu untersuchen.<sup>[109]</sup> Ternäre Oxide können, wie das bereits erwähnte Beispiel von  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  [Gl. (61)] zeigt, ebenfalls mit  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{LnOCl}$  reagieren, hierbei treten aber auch neue, polynäre Oxidchloride auf: Ausgehend von  $\text{Pr}_2\text{TiO}_5$  führte ein Transportexperiment mit  $\text{Cl}_2$  [ $p(\text{Cl}_2; \text{RT}) = 1 \text{ atm}$ ;  $1050 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ ] zur Abscheidung von  $\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$  neben  $\text{PrOCl}$  in der weniger heißen Zone.<sup>[162, 195]</sup> Ein ähnliches Verhalten fanden wir bei  $\text{Ln}_3\text{TaO}_7$  und bei  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$ . Die Reaktion, bei der  $\text{Cl}_2$  erkennbar verbraucht wird, ist allerdings komplizierter, da auch noch Restfeuchtigkeit (Quarzglaswand) beteiligt ist [Gl. (63)].



Beim Erhitzen ( $1400^\circ\text{C}$ ) der Reaktionsprodukte an Luft bildet sich  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  quantitativ zurück. Wird  $\text{H}_2\text{O}$  stöchiometrisch vorgegeben, entsteht  $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$  nach Glei-

chung (64) phasenrein, wenn eine  $\text{Cl}_2$ -Atmosphäre zugegen ist,<sup>[196, 197]</sup> und lässt sich im Temperaturgefälle  $1080 \rightarrow 980^\circ\text{C}$  transportieren.



In prinzipiell ähnlicher Weise ließen sich neue Verbindungen in den Systemen  $\text{Ln}/\text{Ti}/\text{O}/\text{Cl}$ ,  $\text{Ln}/\text{V}/\text{O}/\text{Cl}$ ,  $\text{Ln}/\text{Nb}/\text{O}/\text{Cl}$  und  $\text{Ln}/\text{Ta}/\text{O}/\text{Cl}$  herstellen, über eine Abscheidung im Temperaturgefälle kristallisieren und strukturell charakterisieren ( $\text{La}_3\text{TiO}_4\text{Cl}_5$ ,<sup>[198]</sup>  $\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}$  (Abbildung 5s),<sup>[172]</sup>  $\text{Pr}$  (Abbildung 5c),  $\text{Nd}$ ),<sup>[195]</sup>  $\text{LnTiO}_3\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ),<sup>[199, 200]</sup>  $\text{Ln}_3\text{VO}_4\text{Cl}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ),<sup>[201]</sup>  $\text{Ln}_{12,33}\text{V}_6\text{O}_{23}(\text{OH})\text{Cl}_{20}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ),<sup>[202]</sup>  $\text{Ln}_3\text{NbO}_4\text{Cl}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,<sup>[163]</sup>  $\text{Ce}$ ,<sup>[203]</sup>  $\text{Pr}$ ,<sup>[204, 205]</sup>  $\text{Nd}$ ),<sup>[204]</sup>  $\text{Ln}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ),<sup>[109, 206]</sup>  $\text{La}_2\text{NbO}_4\text{Cl}_3$ ,<sup>[203]</sup>  $\text{Ln}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ),<sup>[207]</sup>  $\text{Ln}_3\text{NbO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ),<sup>[204]</sup>  $\text{Ln}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ),<sup>[197, 208, 209]</sup>  $\text{Ln}_2\text{M}^{4+}\text{NbO}_6\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$  ( $\text{M}^{4+} = \text{Ce}^{4+}, \text{U}^{4+}$ );  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Dy}$  ( $\text{M}^{4+} = \text{Th}^{4+}$ )),<sup>[204, 210]</sup>  $\text{Ln}_2\text{M}^{4+}\text{TaO}_6\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$  ( $\text{M}^{4+} = \text{Ce}^{4+}, \text{U}^{4+}$ );  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Ho}$  ( $\text{M}^{4+} = \text{Th}^{4+}$ )),<sup>[208, 210, 211]</sup> ( $\text{Ln}, \text{Ce}$ )<sub>3,25</sub> $\text{MO}_6\text{Cl}_{3,5-x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}; \text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ),<sup>[212]</sup> ( $\text{Ln}, \text{Ce}$ )<sub>3,5</sub> $\text{MO}_6\text{Cl}_{4-x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; \text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ),<sup>[212]</sup>  $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ,<sup>[213]</sup>  $\text{Sm}$ ,<sup>[214]</sup>  $\text{Nd}$ ),<sup>[215]</sup>).

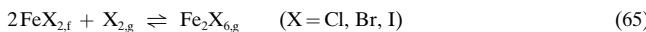
Wie man aus der vorstehenden Zusammenstellung erkennt, ließen sich  $\text{Ln}_2\text{M}^{4+}\text{NbO}_6\text{Cl}_3$  und  $\text{Ln}_2\text{M}^{4+}\text{TaO}_6\text{Cl}_3$  auch mit  $\text{M}^{4+} = \text{Th}^{4+}$  sowie  $\text{U}^{4+}$  herstellen und transportieren. Dieser Verbindungstyp mit der  $\text{La}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ -Struktur kristallisiert (Transportmittel:  $\text{Cl}_2$ ) ferner mit  $\text{U}^{6+}$  als  $\text{Ln}_3\text{UO}_6\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ).<sup>[216]</sup>

Bemerkenswert ist, dass es bei einigen der hier angegebenen Zusammensetzungen nicht gelang, isotype Verbindungen mit anderen, größeren oder kleineren Seltenerdionen herzustellen. Insofern erscheint es sinnvoll, dass Experimente mit verschiedenen Seltenen Erden durchgeführt wurden, um die Grenzen der „Existenzgebiete“ kennenzulernen.

## 9. Chemischer Transport von Metallhalogeniden

Ein großer Teil der binären Metall-Halogen-Verbindungen, wie Trihalogenide ( $\text{AlX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), Tetrahalogenide ( $\text{TiX}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnX}_4$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und Pentahalogenide ( $\text{VCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ), sind bereits bei mäßig hohen Temperaturen in beträchtlichem Maße flüchtig. In anderen Fällen kann es aus präparativen Gründen durchaus vorteilhaft sein, Maßnahmen zur Verbesserung der Flüchtigkeit zu ergreifen, z.B. bei den verhältnismäßig wenig flüchtigen Verbindungen  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{LnCl}_3$  sowie bei den Chloriden der Alkali- und der Erdalkalimetalle.

In Einzelfällen gelingt ein Transport über ein gasförmiges Halogenid mit einer höheren Oxidationsstufe [Gl. (65), (66)]. Die Verbindungen  $\text{FeI}_3$ ,<sup>[217]</sup> und  $\text{CrCl}_4$  sind sogar nur als Gasteilchen bekannt.



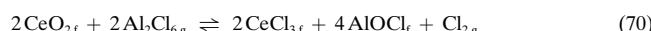
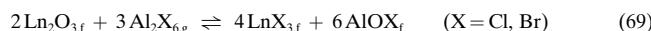
Weitaus zahlreicher sind die Fälle, in denen die größere Flüchtigkeit eines „Gaskomplexes“ genutzt wird, wobei als „Komplexbildner“ hauptsächlich  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  in Frage kommen, wie von Schäfer eingehend untersucht worden ist.<sup>[218, 219]</sup> Die Herstellung und Trennung von  $\text{CrCl}_2$  ( $350 \rightarrow 250^\circ\text{C}$ ),<sup>[220]</sup> [Gl. (67)] und von  $\text{CrCl}_3$  ( $500 \rightarrow 400^\circ\text{C}$ ),<sup>[221]</sup> [Gl. (68)] konnten so verbessert werden.



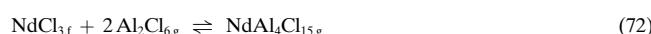
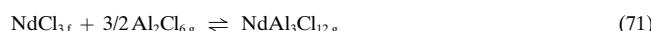
$\text{CuCl}_2$ , welches beim Erhitzen Chlor abspaltet, ließ sich ebenfalls in Form eines wunderschön blauen Gaskomplexes  $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8$  transportieren.<sup>[222]</sup>

„Gaskomplexbildner“ haben sich auch zur Verflüchtigung von Seltenerdhalogeniden bewährt, wie bei der eingehenden Untersuchung der im System  $\text{EuCl}_2/\text{EuCl}_3$  auftretenden Phasen  $\text{Eu}_5\text{Cl}_{11}$ ,  $\text{Eu}_4\text{Cl}_9$  und  $\text{Eu}_{14}\text{Cl}_{33}$ .<sup>[223, 224]</sup> Es gelang,  $\text{Eu}_5\text{Cl}_{11}$  im Temperaturgefälle  $480 \rightarrow 545^\circ\text{C}$  und  $\text{EuCl}_3$  bei  $480 \rightarrow 380^\circ\text{C}$  zu transportieren.<sup>[225]</sup>

Trihalogenide können jedoch nicht zur Bildung von Gaskomplexen eingesetzt werden, wenn Oxide (Sauerstoff enthaltende Bodenkörper) transportiert werden sollen, da aufgrund der thermodynamischen Stabilität der entsprechenden Oxide, insbesondere der von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das Trihalogenid vollständig „verbraucht“ würde. Nutzen kann man dieses Reaktionsverhalten, wenn die Halogenierung von Seltenerdhalogeniden und zugleich die Abtrennung des entstehenden Seltenerdhalogenids  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Tb}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Form eines geeigneten Gaskomplexes angestrebt wird.<sup>[226, 227]</sup> Die Sesquioxide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  reagieren mit  $\text{AlX}_3$  gemäß Gleichung (69). Werden höher oxidierte Seltenerdoxide (z. B.  $\text{CeO}_2$ , „ $\text{Tb}_4\text{O}_7$ “) verwendet, wird zusätzlich Chlor freigesetzt [Gl. (70)].



Die Abtrennung der Seltenerdhalogenide erfolgt schließlich durch chemischen Transport mit im Überschuss zugesetztem  $\text{AlX}_3$ . Für das Transportsystem  $\text{NdCl}_3/\text{Al}_2\text{Cl}_6$  sind die Gaskomplexe  $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12}$  und  $\text{NdAl}_4\text{Cl}_{15}$  nachgewiesen worden [Gl. (71), (72)].<sup>[228]</sup>



In vielen Fällen (z. B.  $\text{MAl}_2\text{Cl}_8$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,<sup>[229]</sup>  $\text{Pd}$ ,<sup>[230]</sup>  $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ),<sup>[231]</sup> und  $\text{LnAl}_3\text{Br}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ),<sup>[227]</sup>) gelingt auch die Isolierung und Kristallisation des Gaskomplexes.

Da die Flüchtigkeit von Metallfluoriden vielfach ohnehin geringer ist, ist eine geeignete Transportreaktion von besonderem Interesse. Durch Anwendung von Siliciumhalogeniden (Cl, Br, I) als Transportmittel kann die thermodynamische Stabilität und zugleich hohe Flüchtigkeit von  $\text{SiF}_4$  ( $\text{GeF}_4$ ) genutzt werden [Gl. (73)].<sup>[232]</sup> Experimente mit  $\text{MgF}_2$  gaben Hinweise auf eine ähnliche Transportreaktion [Gl. (74)].<sup>[172]</sup>



Unverstanden ist bisher, dass  $\text{MgF}_{2,\text{f}}$  auch dann im Temperaturgradienten ( $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ ) wandert, wenn nur  $\text{I}_2$  zugegeben wird. Eine Reaktion, bei der  $\text{MgI}_{2,\text{g}}$  und  $\text{F}_{2,\text{g}}$  gebildet wird, dürfte aufgrund des geringen Oxidationsvermögens von Iod sicher ausgeschlossen sein.<sup>[172]</sup>

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Die breiten neuen Anwendungsgebiete, die durch die Transportmethode in den letzten 15 Jahren erschlossen wurden, lassen keinen Zweifel, dass auch das zukünftige Potential chemischer Transportreaktionen noch bei weitem nicht ausgeschöpft ist. Bereits bei unserem Versuch der Darlegung des „Ist-Standes“ auf diesem Gebiet haben wir es uns aus naheliegenden Gründen versagen müssen, auf eine Reihe interessanter Entwicklungslinien, die von Kollegen wie auch in unserer eigenen Arbeitsgruppe verfolgt werden, näher einzugehen. Interessantes hinsichtlich der Interpretation der Reaktionsabläufe könnte z.B. die weitere Untersuchung der Vorgänge bei der Kristallisation von Verbindungen wie  $\text{Se}_{17}(\text{WCl}_6)_2$  oder  $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$  aus dem Arbeitsgebiet von Beck bringen.<sup>[233, 234]</sup> Auch die Ergebnisse beim chemischen Transport im nichtisothermen Plasma durch Veprek versprechen noch weitere vielfältige Einsatzmöglichkeiten für die präparative Festkörperchemie.<sup>[235–237]</sup>

Eigene, hier nicht vorgestellte und zum Teil im Gange befindliche Arbeiten betreffen den chemischen Transport von Germanaten,<sup>[238, 239]</sup> Silicaten (z.B.  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ <sup>[240]</sup> und  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>[172]</sup> siehe Abbildung 5a) sowie von Halogenid-Silicaten wie  $\text{Ln}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_5$ ,<sup>[241]</sup>  $\text{Ln}_3\text{Si}_2\text{O}_8\text{Cl}$ ,<sup>[172]</sup> und  $\text{Mn}_3\text{SiO}_4\text{F}_2$ .<sup>[242]</sup> Weitere neue Stoffgebiete werden sich in den nächsten Jahren erschließen, in denen die breite Anwendbarkeit der Methode zur Herstellung, Reinigung und Kristallisation von Feststoffen, besonders auf präparativem Gebiet, von Nutzen sein wird.

Schließlich konnten wir auch nicht auf die zahlreichen Strukturuntersuchungen an Einkristallen, die erst durch die beschriebenen Transportexperimente ermöglicht wurden, weiter eingehen. Dieser wichtige, hier unberücksichtigt bleibende Teil des Arbeitsgebiets, lässt sich unmittelbar aus den jeweils zitierten Arbeiten erschließen. Das Potential der Transportmethode für die Herstellung von Kristallen für physikalische Untersuchungen dürfte auch weiterhin beträchtlich sein. Um die oftmals dazu benötigten „großen“ Kristalle zu erhalten, könnten möglicherweise einige bereits vorhandene Ansätze weiter helfen, so die auf Scholz zurückgehende „Gradientenumkehr“ zur Vermeidung von Wachstumsstörungen, zusätzlicher Keimbildung etc.<sup>[243]</sup> oder die In-Situ-Beobachtung (und Steuerung) des Kristallwachstums.<sup>[244, 245]</sup>

Mit unserem Beitrag möchten wir auch die Anregung verbinden, den chemischen Transport als Untersuchungsmethode stärker zu nutzen, so zur Untersuchung der Gleichgewichtsgasphasen und zur Entwicklung neuer methodischer Ansätze zur Klärung der bislang unverstandenen Transport-

vorgänge. Besonders der qualitative und quantitative Nachweis bislang unbekannter Gasteilchen, aber auch die weniger spektakuläre systematische thermodynamische Charakterisierung von beteiligten Feststoffen und Gasteilchen wäre von Interesse.

Auch der Zeitabhängigkeit bei der Abscheidung von Verbindungen mit großen Phasenbreiten (Mischkristalle) wie auch deren thermochemischer Beschreibung (Vorhersage) sollte in Zukunft große Aufmerksamkeit zukommen. Aus den Arbeiten von Oppermann und Krabbes wie auch von Binnewies sind diesbezüglich schon wichtige Grundlagen hervorgegangen. Es spricht einiges dafür, dass bei geeigneter Versuchsführung der Transportexperimente auch Informationen zur Thermodynamik der Mischphasen erhalten werden können. Technisch interessante Fragestellungen, wie die gezielte Einstellung bestimmter Mischungs- und Dotierungsverhältnisse lassen dieses Arbeitsgebiet besonders reizvoll erscheinen.

Schwierig ist bislang die Beschreibung des Konvektionseinflusses auf die Transportraten. Besonders ist die Frage zu klären, wie gut hierbei „einfache“ Ansätze die experimentellen Gegebenheiten beschreiben.

Gewiss wird auch in Zukunft die Möglichkeit, durch ein eingehendes thermodynamisch/thermochemisches Verständnis der Reaktionen zwischen Bodenkörper und Gasphase immer neue Verbindungsklassen unter Beteiligung der Gasphase zu synthetisieren und kristallisieren, die besondere Faszination der Methode ausmachen.

*Vor allem gebührt unser Dank der Vielzahl von Mitarbeitern am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, ohne deren besonderes Engagement die hier vorgestellten Ergebnisse nicht hätten erzielt werden können. Für langjährige finanzielle Unterstützung durch die DFG und den Fonds der Chemischen Industrie danken wir vielmals. Die Herren Dr. G. Höfer und H. Baron, Fa. Heraeus-Quarzsenschmelze (Hanau), versorgen uns seit vielen Jahren kontinuierlich mit großzügigen Spenden an Quarzglasrohr. Bei beiden möchten wir uns an dieser Stelle ganz herzlich bedanken.*

Eingegangen am 20. September 1999 [A362]

- [1] R. Bunsen, *J. Prakt. Chem.* **1852**, 56, 53.
- [2] H. Saint-Claire Deville, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, 120, 176–187.
- [3] L. Troost, P. Hautefeuille, *Ann. Chim. Phys.* **1876**, 7(5), 452.
- [4] L. Troost, P. Hautefeuille, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1885**, 100, 1220.
- [5] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, 749.
- [6] A. E. van Arkel, J. H. De Boer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 345–350.
- [7] A. E. van Arkel, *Metallwirtschaft* **1934**, 13, 405.
- [8] W. Biltz, W. Fischer, R. Yuza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, 176, 121–142.
- [9] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- [10] Literaturverzeichnis in H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, XI–XXV.
- [11] R. Diehl, R. Nitsche, *J. Cryst. Growth* **1975**, 28, 237–240.
- [12] S. Fiechter, J. Eckstein, R. Nitsche, *J. Cryst. Growth* **1983**, 61, 275–283.
- [13] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *J. Cryst. Growth* **1983**, 64, 353–366.

- [14] M. M. Faktor, I. Garrett, *Growth of Crystals from the Vapour*, Chapman and Hall, London, **1974**.
- [15] H. Wiedemeier, S. B. Trivedi, *Naturwissenschaften* **1986**, *73*, 376–377.
- [16] H. Wiedemeier, L. L. Regel, W. Palosz, *J. Cryst. Growth* **1992**, *119*, 79–93.
- [17] S. Gerighausen, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1057–1060.
- [18] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *568*, 62–72.
- [19] R. Gruehn, H.-J. Schweizer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 80–93. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 82–95.
- [20] M. Spieß, R. Gruehn, *Naturwissenschaften* **1978**, *65*, 594.
- [21] R. Glaum, O. Trappe, *Das Computerprogramm CVTRANS zur Modellierung chemischer Transportexperimente*, Universität Gießen, **1999**. Das Programm, sowie eine Beschreibung sind im Internet verfügbar: <http://www.uni-giessen.de/~gea5>.
- [22] R. Glaum, Dissertation, Universität Gießen, **1990**.
- [23] R. Glaum, Habilitationsschrift, Universität Gießen, **1999**.
- [24] R. Gruehn, *Z. Anal. Chem.* **1966**, *221*, 146–166.
- [25] A. Simon, Diplomarbeit, Universität Münster, **1964**.
- [26] H. Schäfer, *Erläuterungen und ausgewählte Praktikumsaufgaben zum chemischen Transport*, Universität Münster, **1989**.
- [27] E. Kaldis, *J. Cryst. Growth* **1971**, *9*, 281–294.
- [28] E. Kaldis in *Cryst. Growth Theory and Techniques*, Vol. 1 (Hrsg.: C. H. L. Goodman), Plenum, New York, **1974**.
- [29] J. J. Nickl, J. D. Koukoussas, A. Mühlratzer, *J. Less-Common Met.* **1973**, *32*, 243–373.
- [30] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 28–41. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 40–56.
- [31] R. Gruehn, *J. Less-Common Met.* **1966**, *11*, 119–126.
- [32] A. Schmidt, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1992**.
- [33] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *580*, 78–94.
- [34] M. Lenz, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1994**, *137*, 499–508.
- [35] M. Lenz, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 867–878.
- [36] O. Trappe, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1994**.
- [37] K. Nocker, Dissertation, Universität Gießen, **1993**.
- [38] K. Nocker, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 699–710.
- [39] A. Hackert, V. Plies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 74–80.
- [40] B. Commerscheidt, Universität Gießen, **1999**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [41] M. Ritschel, H. Oppermann, *Krist. Techn.* **1980**, *15*, 395–401, 535–542.
- [42] H. Schornstein, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 129–144.
- [43] W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Dantzig, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 751–755.
- [44] H.-J. Schweizer, Dissertation, Universität Gießen, **1983**.
- [45] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *400*, 242–252.
- [46] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *450*, 21–26.
- [47] W. Piekarczyk, *J. Cryst. Growth* **1987**, *82*, 367–376.
- [48] W. Piekarczyk, *J. Cryst. Growth* **1988**, *89*, 267–286.
- [49] G. Schmidt, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *478*, 111–118.
- [50] G. Eriksson, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 2651–2658.
- [51] B. I. Noläng, M. W. Richardson, *J. Cryst. Growth* **1976**, *34*, 198–204.
- [52] M. W. Richardson, B. I. Noläng, *J. Cryst. Growth* **1977**, *42*, 90–97.
- [53] J. Becker, Universität Gießen, **1985**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [54] H. Schäfer, B. Morcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *290*, 279–291.
- [55] H. Schäfer, H. Jacob, K. Etzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 27–41.
- [56] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1981**, *55*, 599–610.
- [57] H. Schäfer, M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *461*, 22–28.
- [58] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *461*, 29–31.
- [59] H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1973**, *30*, 141–143.
- [60] M. Lenz, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 731–740.
- [61] H. Schäfer, H. Jacob, K. Etzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 42–55.
- [62] H. Schäfer, K. Etzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *291*, 294–304.
- [63] H. Schäfer, M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 137–150.
- [64] R. F. Rolsten, *Iodide Metals and Metal Iodides*, Wiley, New York, **1961**.
- [65] K.-T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, **1988**.
- [66] J. H. Dettingmeyer, J. Tillack, H. Schäfer, *Unsere Forschung in Deutschland*, Bd. II, PHILIPS, **1972**.
- [67] M. Lenz, R. Gruehn, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2967–2994.
- [68] G. Dittmer, U. Niemann, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 355–369.
- [69] R. Neddermann, S. Gehrighausen, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 21–23.
- [70] R. Neddermann, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 17–21.
- [71] S. Gerighausen, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 936–940.
- [72] R. Neddermann, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 733–736.
- [73] S. Gehrighausen, E. Milke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1542–1548.
- [74] S. Gehrighausen, E. Milke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1361–1366.
- [75] J.-M. Albrecht, J. Ouvard, R. Wandji, B. Roques, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1969**, *268*, 1518–1520.
- [76] J. J. Nickl, J. D. Koukoussas, *J. Less-Common Met.* **1971**, *23*, 73–81.
- [77] D. V. Hoanh, W. Bieger, G. Krabbes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *560*, 128–140.
- [78] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *568*, 73–84.
- [79] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *573*, 24–42.
- [80] H. Schäfer, W. Fuhr, *J. Less-Common Met.* **1965**, *8*, 375–387.
- [81] R. Glaum, Universität Gießen, **1999**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [82] H. Schäfer, *J. Cryst. Growth* **1971**, *9*, 17–30.
- [83] A. Finch, P. J. Gardner, I. H. Wood, *J. Chem. Soc.* **1965**, 746–751.
- [84] A. Finch, P. J. Gardner, K. K. SenGupta, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2958–2960.
- [85] A. Finch, P. J. Gardner, A. Hameed, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2869–2874.
- [86] R. Hillel, J.-M. Letoffe, J. Bouix, *J. Chim. Phys.* **1973**, *73*, 845–848.
- [87] M. Lenz, Dissertation, Universität Gießen, **1995**.
- [88] K. Czekay, R. Glaum, Universität Gießen, **1999**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [89] D. J. Braun, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *445*, 157–166.
- [90] H.-G. von Schnerring, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273.
- [91] J. Martin, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 180–181.
- [92] Y. A. Ugai, O. Y. Gukov, A. A. Illarionov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1978**, *14*, 1012.
- [93] D. Özalp, Dissertation, Universität Gießen, **1993**.
- [94] J. Martin, R. Gruehn, *Solid State Ionics* **1990**, *43*, 19–22.
- [95] H. Mathis, R. Glaum, R. Gruehn, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 781–784.
- [96] W. Jeitschko, U. Flörke, U. D. Scholz, *J. Solid State Chem.* **1984**, *52*, 320–326.
- [97] A. Schmidt, geplante Dissertation, Universität Gießen, **2000**.
- [98] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1276.
- [99] U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 218–224.
- [100] A. Schmidt, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1693–1702.
- [101] „Solid State Chemistry“: H. Schäfer, *NBS Spec. Publ.* **1972**, *364*, 413–436 (Proc. 5th Mater. Res. Symp.).
- [102] H. Oppermann, M. Ritschel, *Krist. Techn.* **1975**, *10*, 485–503.
- [103] L. Bald, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *521*, 97–110.
- [104] G. Krabbes, H. Oppermann, *Kristall Techn.* **1977**, *12*, 929–939.
- [105] H. Görzel, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1773–1780.
- [106] D. B. Rogers, R. D. Shannon, J. L. Gillson, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 314–316.
- [107] H. Görzel, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1992**.
- [108] U. Schaffrath, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1986**.
- [109] U. Schaffrath, Dissertation, Universität Gießen, **1989**.
- [110] G. Brauer, U. Holtschmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *279*, 129–137.
- [111] F. Dageförde, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 103–106.
- [112] F.-J. Seiwert, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *503*, 151–164.
- [113] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1982**, *57*, 585–592.
- [114] H. Schornstein, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 103–118.
- [115] A. Gilbert-Rühl, Staatsexamensarbeit, Universität Gießen, **1991**.
- [116] A. Hussain, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1991**, *108*, 831–833.
- [117] V. Plies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *602*, 97–104.

- [118] A. Hackert, V. Plies, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1651–1657.
- [119] K. Nocker, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 699–710.
- [120] W. Busbach, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1992**.
- [121] M. Spieß, Dissertation, Universität Gießen, **1978**.
- [122] T. Dahmen, R. Gruehn, Universität Gießen, **1994**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [123] L. Bald, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 509, 23–37.
- [124] T. Dahmen, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 609, 139–149.
- [125] T. Dahmen, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1993**, 130, 636–644.
- [126] T. Dahmen, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 417–423.
- [127] H. Görzel, Dissertation, Universität Gießen, **1997**.
- [128] P. Rittner, R. Glaum, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 162–169.
- [129] R. Glaum, M. Weil, D. Özalp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1839–1846.
- [130] M. Weil, R. Glaum, *Eur. J. Inorg. Solid State Chem.* **1998**, 35, 495–508.
- [131] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 91–93.
- [132] R. Glaum, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1672–1678.
- [133] R. Glaum, M. Walter-Peter, D. Özalp, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 145–162.
- [134] A. Kostencki, Dissertation, Universität Gießen, **1997**.
- [135] M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 507, 77–80.
- [136] H. W. Bange, Diplomarbeit, Universität Freiburg, **1990**.
- [137] V. P. Orlovskii, V. P. Repko, G. U. Safromov, Kh. U. Kurbamov, U. N. Tseitlin, V. I. Pakhormov, I. V. Tamamaev, A. N. Volodima, *Russ. J. Inorg. Mater.* **1971**, 223–226.
- [138] R. Glaum, A. Schmidt, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, 52, 762–764.
- [139] M. Trojan, D. Brandová, J. Fábry, J. Hybler, K. Jurek, V. Petricek, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 2038–2040.
- [140] M. Gruß, Dissertation, Universität Gießen, **1998**.
- [141] F. Reinauer, Dissertation, Universität Gießen, **1998**.
- [142] D. W. Muenow, O. M. Uy, J. L. Margrave, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 3459–3467.
- [143] D. R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, 2. Aufl., National Standard Reference Data System, NSRDS-NBS 37, **1971**.
- [144] V. P. Glushko, *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Vol. 1/1, Hemisphere Publishing Corporation, New York, **1989**.
- [145] I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin, **1973**.
- [146] M. Gerk, Dissertation, Universität Gießen, **1996**.
- [147] Z. A. Konstant, A. I. Dimante, *Inorg. Mater. (USSR)* **1977**, 13, 83–87.
- [148] H. Mathis, R. Glaum, R. Gruehn, 7. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“, Bonn, **1994**.
- [149] H. Schornstein, Dissertation, Universität Gießen, **1991**.
- [150] F. Emmenegger, A. Petermann, *J. Cryst. Growth* **1968**, 2, 33–39.
- [151] F. Emmenegger, *J. Cryst. Growth* **1968**, 3/4, 135–140.
- [152] R. Roß, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 591, 95–106.
- [153] R. Roß, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 75–85.
- [154] R. Roß, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 63–71.
- [155] R. Roß, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 614, 47–52.
- [156] R. Roß, B. Kratzheller, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 587, 47–60.
- [157] B. Kratzheller, R. Roß, R. Gruehn, *J. Alloys Compd.* **1992**, 183, 75–84.
- [158] F. Krumeich, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 14–24.
- [159] R. Roß, Dissertation, Universität Gießen, **1990**.
- [160] H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1–12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 22–33.
- [161] J. Sturm, Dissertation, Universität Gießen, **1976**.
- [162] N. Hübner, Dissertation, Universität Gießen, **1992**.
- [163] U. Schaffrath, R. Gruehn in *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds* (Hrsg.: G. Meyer, L. Morss), Kluver Academic, Dordrecht, **1991**.
- [164] B. Langenbach-Kuttert, J. Sturm, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 548, 33–44.
- [165] B. Langenbach-Kuttert, J. Sturm, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 117–128.
- [166] J. Sturm, R. Gruehn, R. Allmann, *Naturwissenschaften* **1975**, 62, 296.
- [167] R. Hofmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 590, 81–92.
- [168] H. Schäfer, V. P. Orlovskii, M. Wiemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 390, 13–24.
- [169] F. H. Wehmeier, *J. Cryst. Growth* **1970**, 6, 341–345.
- [170] P. Kleinert, J. Kirchhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 147–155.
- [171] A. Preuß, R. Gruehn, *J. Solid State Chem.* **1994**, 110, 363–369.
- [172] L. P. Zenser, Dissertation, Universität Gießen, **1999**.
- [173] A. Preuß, Dissertation, Universität Gießen, **1996**.
- [174] N. Hübner, R. Gruehn, *J. Alloys Compd.* **1992**, 183, 85–97.
- [175] N. Hübner, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 86–94.
- [176] L. P. Zenser, M. Weil, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 423–428.
- [177] G. Schmidt, Dissertation, Universität Gießen, **1991**.
- [178] G. Schmidt, R. Gruehn in *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds* (Hrsg.: G. Meyer, L. Morss), Kluver Academic, Dordrecht, **1991**.
- [179] G. Schmidt, R. Gruehn, *L. Less-Common Met.* **1989**, 156, 75–86.
- [180] G. Schmidt, R. Gruehn, Posterbeitrag, vorgestellt auf dem XVth Congress of the International Union of Crystallography, Bordeaux, Frankreich, **1990**, PS-07.06.03.
- [181] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Less-Common Met.* **1990**, 158, 275–285.
- [182] J. Busch, R. Hofmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 67–75.
- [183] J. Busch, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 640–648.
- [184] B. Behler, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1992**.
- [185] W. Müller, J. C. Spirlet, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 786–800.
- [186] R. N. Singh, R. L. Coble, *J. Cryst. Growth* **1974**, 21, 261–266.
- [187] K. Naito, N. Kamegashira, Y. Nomura, *J. Cryst. Growth* **1971**, 8, 219–220.
- [188] N. Kamegashira, K. Ohta, K. Naito, *J. Cryst. Growth* **1978**, 44, 1–4.
- [189] Y. Nomura, N. Kamegashira, K. Naito, *J. Cryst. Growth* **1981**, 52, 279–284.
- [190] J. Busch, G. Hoffmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1056–1065.
- [191] M. Schleifer, J. Busch, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1985.
- [192] J. Busch, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1066–1072.
- [193] M. Schleifer, Dissertation, Universität Gießen, **1999**.
- [194] T. Droß, Universität Gießen, **1999**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [195] N. Hübner, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 87–96.
- [196] U. Schaffrath, R. Gruehn, *Naturwissenschaften* **1987**, 74, 342–343.
- [197] U. Schaffrath, R. Gruehn, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 61–73.
- [198] N. Hübner, U. Schaffrath, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 591, 107–117.
- [199] N. Hübner, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 602, 119–128.
- [200] N. Hübner, K. Fiedler, A. Preuß, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1214–1220.
- [201] H. Kämmerer, R. Gruehn, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 81–86.
- [202] H. Kämmerer, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1526–1532.
- [203] R. Hofmann, Dissertation, Universität Gießen, **1993**.
- [204] M. Thomas, R. Gruehn, *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 219–225.
- [205] L. H. Brixner, J. C. Calabrese, C. M. Foris, *Mat. Res. Bull.* **1983**, 18, 1493–1498.
- [206] B. Langenbach-Kuttert, G. Steinmann, W. Mertin, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 573, 119–127.
- [207] U. Schaffrath, R. Gruehn, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 412–418.
- [208] U. Schaffrath, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 589, 139–157.
- [209] G. Steinmann, Diplomarbeit, Universität Gießen **1987**.
- [210] H. Weitzel, Dissertation, Universität Gießen, **1998**.
- [211] B. Behler, Dissertation, Universität Gießen, **1996**.
- [212] H. Weitzel, B. Behler, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 221–232.
- [213] U. Schaffrath, R. Gruehn, *Naturwissenschaften* **1988**, 75, 140–141.
- [214] G. Guo, M. Wang, J. Chen, J. Huang, Q. Zhang, *J. Solid State Chem.* **1994**, 113, 434–437.
- [215] U. Schaffrath, R. Gruehn, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1567–1574.
- [216] G. Henche, K. Fiedler, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 77–87.
- [217] H. Schäfer, W. J. Hönes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 288, 62–80.
- [218] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 775–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 713–727.
- [219] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 479, 105–112.
- [220] H. Schäfer, W. Lenhard, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 482, 163–166.
- [221] K. Lascelles, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 382, 249–256.
- [222] H. Schäfer, J. Nowitzki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 457, 13–19.

- [223] F. T. Lange, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1992**.
- [224] F. T. Lange, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1747–1754.
- [225] H. Oppermann, C. Henning, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, im Druck.
- [226] H. Gunsilius, W. Urland, R. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *550*, 35–49.
- [227] D. Hake, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *613*, 45–48.
- [228] H. A. Øye, D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2229–2236.
- [229] H. Schäfer, M. Binnewies, R. Laumanns, H. Wächter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *461*, 31–34.
- [230] W. Lenhard, H. Schäfer, H.-U. Hürter, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *482*, 19–26.
- [231] D. Hake, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 99–105.
- [232] W. Redlich, T. Petzel, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 54–59.
- [233] J. Beck, J. Wetterau, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6202–6204.
- [234] J. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 23–27.
- [235] S. Veprek, C. Bredel, H. Schäfer, *J. Cryst. Growth* **1971**, *9*, 266–272.
- [236] S. Veprek, *Chimia* **1980**, *34*, 489–501.
- [237] M. Venugopalan, S. Veprek, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *107*, 1–58.
- [238] B. Krug, R. Gruehn, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 105–112.
- [239] B. Krug, Dissertation, Universität Gießen, **1986**.
- [240] J. Hofmann, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1977**, *37*, 155–158.
- [241] H. Schnell, R. Gruehn, *7. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“*, Bonn, **1994**.
- [242] L.-P. Zenser, R. Gruehn, M. Weil, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, im Druck.
- [243] H. Scholz, *Solid State Commun.* **1976**, *19*, 429–433.
- [244] E. Schönherr, M. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 138–144.
- [245] H. Negishi, T. Miyahara, M. Inoue, *J. Cryst. Growth* **1994**, *144*, 320–328.
- [246] J. Martin, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1988**.
- [247] H. Mathis, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1990**.
- [248] M. Blum, R. Glaum, Posterbeitrag, vorgestellt auf der VI<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Zürich, **1997**.
- [249] M. H. Möller, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 225–236.
- [250] T. Kohlmann, Universität Gießen, **1988**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [251] L. Bald, M. Spieß, R. Gruehn, T. Kohlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *498*, 153–160.
- [252] M. Krause, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1007–1014.
- [253] M. Krause, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 427–431.
- [254] M. Krause, T. Dahmen, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 672–681.
- [255] T. Dahmen, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1569–1577.
- [256] T. Dahmen, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1993**, *204*, 57–65.
- [257] H. Rühl, R. Glaum, Universität Gießen, **1995**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [258] U. Kaiser, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1755–1759.
- [259] U. Kaiser, Dissertation, Universität Gießen, **1996**.
- [260] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 41–47.
- [261] U. Kaiser, G. Steinmann-Möller, S. Sieg, R. Glaum, R. Gruehn, Posterbeitrag, vorgestellt auf dem XV<sup>th</sup> Congress of the International Union of Crystallography, Bordeaux, Frankreich, **1990**, PS-07.06.04.
- [262] U. Kaiser, G. Schmidt, R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 113–120.
- [263] R. Glaum, R. Gruehn, M. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 111–116.
- [264] M. Weil, R. Glaum, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 1000–1003.
- [265] F. Reinauer, R. Glaum, R. Gruehn, *Eur. J. Solid Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 779–791.
- [266] F. Reinauer, R. Glaum, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 722–731.
- [267] H. Brunner, R. Gruehn, W. Mertin, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 549–553.
- [268] H. Brunner, R. Gruehn, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 318–320.
- [269] C. Klüber, Staatsexamensarbeit, Universität Gießen, **1986**.
- [270] M. Thomas, Universität Gießen, **1991**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [271] C. C. Torardi, L. H. Brixner, C. M. Foris, *J. Solid State Chem.* **1985**, *58*, 204–210.
- [272] R. Hofmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *602*, 105–117.
- [273] B. Langenbach-Kuttner, Dissertation, Universität Gießen, **1986**.
- [274] U. Schaffrath, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *565*, 67–80.
- [275] U. Schaffrath, G. Steinmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *565*, 54–66.
- [276] G. Steinmann-Möller, Dissertation, Universität Gießen **1990**.
- [277] U. Schaffrath, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *573*, 107–118.
- [278] G. Steinmann, U. Schaffrath, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *582*, 61–74.