
THERMODYNAMISCHE ANALYSE DER EXISTENZBEREICHE FESTER PHASEN -
PRINZIPIEN DER SYNTHESEPLANUNG IN DER ANORGANISCHEN FESTKÖRPERCHEMIE

HABILITATIONSSCHRIFT

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium habitatus

vorgelegt
der Fakultät Mathematik/Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von
Dr. rer. nat. Peer Schmidt
geb. am 28.04.1969 in Rostock

Gutachter: Prof. Dr. M. Binnewies
(Leibniz Universität Hannover)
Prof. Dr. H. Ipser
(Universität Wien)
Prof. Dr. M. Ruck
(Technische Universität Dresden)

Eingereicht am: 01.04.2007

Tag der Verteidigung: 10.12.2007



I	Einleitung	1
II	Darstellung der Existenzbereiche anorganischer Festkörper	5
II.1	Thermodynamische Grundlagen der Phasenbildung	5
II.2	Zustandsbarogramme als Zustandsdiagramme des Druckes	20
III	Elektrochemische Spannungsreihen anorganischer Festkörper: Grundlagen und Prinzipien	57
III.1	Sauerstoffpartialdruckabhängige Existenzbereiche binärer Verbindungen	57
III.2	Sauerstoffpartialdruckabhängige Existenzbereiche mehrkomponentiger Verbindungen	62
III.3	Das Prinzip einer elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer, oxidischer Festkörper	67
III.4	Anwendungen des Prinzips einer elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer, oxidischer Festkörper	78
III.5	Die Abhängigkeit des Sauerstoff- oder elektrochemischen Potentials von der Aktivität der Komponenten $MO_{x(s)}/MO_{y(s)}$ in ternären Gemengen	92
III.6	Elektrochemische Spannungsreihe anorganischer Festkörper: Sulfide	111
III.7	Elektrochemische Spannungsreihe anorganischer Festkörper: Halogenide	115
IV	Analyse der Existenzbereiche (p, T, x) anorganischer Festkörper: Beispiele	123
IV.1	Untersuchungen zur Existenz ternärer Phosphid-Telluride M_xPTe_y	124
IV.2	Untersuchungen zur Existenz ternärer Mischkristallphasen $M_{1-n}M_nO$	139
IV.3	Untersuchungen zur Existenz quaternärer Verbindungen im System Ce/Se/O/Cl	158

V	Autotransport oder Selbsttransport - Systeme mit Gasphasentransporten unter dem eigenen Zersetzungsdruck	177
V.1	Klassifizierung von Gasphasentransporten	178
V.2	Autotransport von Halogeniden	192
V.3	Autotransport von Oxiden	204
V.4	Autotransport von Oxidhalogeniden	212
V.5	Autotransport von Chalkogenidhalogeniden	226
V.6	Autotransport quaternärer Chalkogen-Oxidhalogenide	230
VI	Zusammenfassung	239
VII	Literaturübersicht	243
VIII	Anhang	261
	Chemikalien und Geräte	261
	Tabellen thermodynamischer Daten	263
	Tabellen kristallographischer Daten	327
IX	Danksagung	341
X	Erklärung	343

Verzeichnis der maßgeblich verwendeten Bezeichnungen und Symbole

Variablen

$A; B$ bzw. $M; M'; Q, X$	Komponenten eines Systems
$x(y, z; m, n)$	Zusammensetzungsparameter (stöchiometrische Koeffizienten)
$\delta(x-\delta)$	Änderung der Zusammensetzungsparameter
a	Aktivität
a, b, c	Gitterparameter; [pm]
α, β, γ	Gitterparameter; [°]
C_p	molare Wärmekapazität; [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
F	Anzahl der thermodynamischen Freiheiten eines Systems
E	elektromotorische Kraft (EMK); Zellspannung [V]
G	freie Enthalpie; [kJ·mol ⁻¹]
H	Enthalpie; [kJ·mol ⁻¹]
K	Anzahl der Komponenten eines Systems
K_p	Gleichgewichtskonstante des Druckes
Ln	Komponente eines Systems: Lanthanoidmetall
λ	Gasphasenlöslichkeit
M	Komponente eines Systems: Metall
μ	chemisches Potential; [kJ·mol ⁻¹]
P	Anzahl der Phasen eines Systems
p	Druck; [bar] (ggf. [Torr])
p°	Standarddruck; $p^\circ = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa} = 750 \text{ Torr}$
$p^\#(A); p^\#(B)$	Druck einer reinen Systemkomponente (A bzw. B)
$p^*(B)$	Bilanzdruck einer Komponente B ($p^*(B) = \sum v_i p(i)(B)$)
$p(i); p(B)$	Partialdruck einer Spezies (i) ($i = B_{n(g)}; AB_{x(g)}; \dots$)
$p^\wedge(AB_{x(s)})$	Gleichgewichtsdruck einer Phase ohne äußeren Druck
p_a	äußerer Druck
Q	Komponente eines Systems: Chalkogen
$r_{[n]}$	Ionenradius; [pm] für die Koordinationszahl $_{[n]}$
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand; [Ω ·cm]
S	Entropie; [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
T	Temperatur; [K]
T°	Standardtemperatur für thermodynamische Daten; $T^\circ = 298 \text{ K} (25 \text{ °C})$
T_m	Schmelztemperatur (<i>melting point</i>)
T_e	Schmelztemperatur eines Eutektikums
T_p	Temperatur einer peritektischen Zersetzung
g	Temperatur; [°C]

Θ		Beugungswinkel [$^{\circ}$]
V		Volumen; [l]
	V_m	molares Volumen; [l·mol $^{-1}$]
X		Komponente eines Systems: Halogen
χ_i		Elektronegativität

Indizes

(s) (z.B. $AB_{x(s)}$)	Festkörper	
(l) (z.B. $AB_{x(l)}$)	Flüssigkeit (Schmelze)	
(g) (z.B. $AB_{x(g)}$)	gasförmige Spezies	
(z) (z.B. $A^zB_{x(s)}$)	Ladung eines Ions	
(R) (z.B. ΔG°_R ; ΔH°_R ; ΔS°_R):	Werte einer Bildungsreaktion	$A_{(s,l)} + xB_{(s,l)} \rightleftharpoons AB_{x(s)}$
(M) (z.B. ΔG°_M ; ΔH°_M ; ΔS°_M):	Werte der Bildung einer Mischung	$(1-n)A_{(s,l)} + nB_{(s,l)} \rightleftharpoons A_{1-n}B_{n(s)}$
(G) (z.B. ΔG°_G ; ΔH°_G ; ΔS°_G):	Werte einer Gasphasenreaktion	$AB_{x(s)} \rightleftharpoons AB_{x(g)}$
		$AB_{x(s)} \rightleftharpoons A_{(s)} + \frac{x}{n} B_{n(g)}$
		$AB_{x(s)} + B_{n(g)} \rightleftharpoons AB_{x+n(g)}$

Konstanten

F	Faraday-Konstante	$F = 96484,6 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
k	Boltzmann-Konstante	$k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
N_a	Avogadro-Konstante	$N_a = 6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	Gaskonstante	$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

I. Einleitung

Die Erschließung neuer, mehrkomponentiger Systeme $A/B/.../X/Y/Z$ in der anorganischen Festkörperchemie erfordert mehr und mehr gezielte und planvolle Untersuchungen. Dadurch besteht einerseits die Möglichkeit, die verbliebenen binären und ternären Systeme, die sich einer ergiebigen Ausbeute bislang widersetzt haben, zugänglich zu machen. Andererseits wird die Vielfalt der Phasen und ihrer Beziehungen untereinander in multinären Systemen mit vier und mehr Komponenten durch eine systematische Arbeitsweise handhab- und kontrollierbar. Die Planung der Synthese schließt neben einer sinnvollen Aufteilung der zu untersuchenden Bereiche der Zusammensetzung x_i auch eine fundierte Abschätzung der zu erwartenden Existenzbereiche $(p, T)_x$ der neuen Phasen ein. Die gezielte Vorgabe der Parameter der Zusammensetzung, des Druckes und der Temperatur folgt der Annahme der Einstellung eines thermodynamisch determinierten Zustandes ohne wesentliche kinetische Barrieren in einem endlichen Zeitraum t_{\min} .

Die Temperaturabhängigkeit der Existenzbereiche kondensierter Phasen wird im Allgemeinen als das entscheidende Kriterium bei der Synthese anorganischer Festkörper wahrgenommen. So finden sich in praktisch jeder die Darstellung einer Verbindung betreffenden Publikation Angaben zur Temperatur oder zu deren Verlauf bei der Reaktion. Darüber hinaus gehende physikalisch-chemische Beziehungen werden dabei stillschweigend pauschalisiert ($\mu_{j,k} = f(T)_{p^\circ}$) und damit praktisch gar nicht mehr beachtet. Solange die Darstellung neuer Verbindungen mit dieser Herangehensweise nicht grundsätzlich scheitert, ist eine kategorische Kritik sicher nicht berechtigt. Die vorliegende Arbeit soll aber Argumente für die systematische Ableitung von Syntheseparametern liefern, wenn eine vereinfachte Darstellung der Existenzbereiche fester Phasen nicht zum erwarteten Erfolg führt. Als wesentliches Kriterium neben der Temperaturabhängigkeit erweist sich im Sinne der *Gibbsschen* Phasenregel die *Druckabhängigkeit* der Phasenbildung ($\mu_{j,k} = f(p, T)_x$).

Der Parameter des Druckes bezeichnet dabei immer den Gleichgewichtsdruck $p^\wedge(AB_{x(s)})$ einer kondensierten Phase ohne Einfluss eines äußeren Druckes p_a . Es wird im Folgenden zu zeigen sein, in welcher Weise der Existenzbereich einer kondensierter Phase gegebener Zusammensetzung $AB_{x(s)}$ von der Temperatur und dem resultierenden Gesamtdruck $p_{\text{ges.}} = \sum p(i)$ beeinflusst wird bzw. wie sich die Einstellung von Partialdrücken $p(i)$ einzelner Spezies (i) im thermodynamischen Gleichgewicht auf die Phasenbildung $AB_{x(s)}$ auswirkt. Als geeignete Präsentationsform im Sinne von Zustandsdiagrammen sowohl der Temperatur als auch des Druckes sind die *Zustandsbarogramme* vorzustellen. Die Zustandsbarogramme erweisen sich als ein wesentliches Instrument bei der Planung von Festkörperreaktionen sowohl bei der Annahme *eines* Gleichgewichtsraumes (p_T) als auch bei der Analyse des Flusses der Komponenten ($\Delta p^*(k)_{T_2/T_1}$) zwischen *zwei* miteinander verknüpften Gleichgewichtsräumen ($T_2 - T_1$). In diesem Sinne sind vor allem Gasphasenabscheidungen zu charakterisieren, die systemimmanent, also ohne Zusatz eines externen Transportmittels ablaufen, aber nicht den einfachen Prinzipien einer Sublimation folgen.

Die Gleichgewichtsdrücke $\hat{p}(AB_{x(s)})$ kondensierter Phasen sind sowohl als Gesamtdruck $p_{\text{ges.}} = \sum p(i)$ als auch als Partialdruck $p(i)$ einzelner Spezies i experimentell zugänglich [4, 5, 7]. Die am häufigsten verwendeten Messanordnungen zur Bestimmung des Gesamtdrucks sind Membran- und Bourdonmanometer (vgl. [7]). Dabei werden die Drücke stets als direkte Messgröße abgebildet. Indirekte Messungen sind über druckrelevante physikalische Messgrößen, wie den piezoelektrischen Widerstand möglich. Auch die auf einer Transportwaage [5] beobachtete Änderung der Masse des Ausgangsbodenkörpers im heterogenen Festkörper-Gasphasen-Gleichgewicht kann im Sinne der Bestimmung des Gesamtdrucks ausgewertet werden.

Messungen von Partialdrücken $p(i)$ erfolgen in der Regel mit Hilfe von Festelektrolyt-zellen [4], die auf die zu messende Spezies i sensitiv ansprechen. Deren bekannteste sind sicherlich Sauerstoffsensoren im Sinne der Lambda-Sonde (Pt, $p(\text{O}_2)_1 | \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) | p(\text{O}_2)_2$, Pt; [4]). Eine direkte Potentialmessung ist bei ionenleitenden Festelektrolyten der Spezies i auch für Systeme des Schwefels (CaS) und der Halogene (CaF₂, La(Ca)OX (X = Cl, Br, I)) möglich; eine indirekte Bestimmung kann für die Halogene anhand des resultierenden Silberionenpotentials an Silberhalogenidelektroden erfolgen [4]. Die Ableitung der Druckwerte erfolgt jeweils nach der *Nernstschen* Gleichung (I.1) aus dem elektrochemischen Potential zwischen den Phasengrenzen des Festelektrolyten.

$$E = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} = -\frac{\Delta_{(1)(2)}\mu_{X_2}}{z \cdot F} = -\frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{p_{(2)}}{p_{(1)}} \quad (I.1)$$

Andererseits sind durch die fortschreitende Entwicklung der Rechentechnik thermodynamische Modellierungen von komplexen realen Mehrkomponentensystemen mit *Calphad*-Methoden (vgl. [P1, P2]) möglich. Auf der Basis gegebener oder hergeleiteter thermodynamischer Standarddaten (vgl. [1 – 3]) lassen sich die Existenz- und Koexistenzbereiche der Phasen in überschaubaren Kombinationen der Komponenten A/B/.../X/... berechnen. Die Programme folgen der Minimierung der freien Enthalpie im *SolGasMix*-Verfahren von *Eriksson* ($G^c + G^g + G^v$: (I.2); [P2]). Die komplexe Berechnung der Gleichgewichte der kondensierten Phasen mit der, eine Vielzahl von Spezies i enthaltenden Gasphase liefert dann auch die Partialdrücke $p(i)$ bzw. in deren Summe der Gesamtdruck $p_{\text{ges.}}$ des Systems bei gegebener Zusammensetzung $x_{A,B,X}$ und Temperatur T .

$$G_{\text{sys}} = G^c + G^g + G^v = \min.$$

$$G^c = \sum_{k=1}^{m^c} n_k^c \cdot \mu_k^c$$

$$G^g = \sum_{j=1}^{m^g} n_j^g \cdot \mu_j^g$$

$$G^v = \sum_{k=1}^{m^v} \sum_{i=1}^{m_k^v} n_{kj}^v \cdot \mu_{kj}^v$$

$$\mu_{j,k} = f(p, T)_x$$

$$x_i = \text{konst.} = \sum_{j=1}^{m^g} \alpha_{ij}^g \cdot n_j^g + \sum_{k=1}^{m^c} \alpha_{ik}^c \cdot n_k^c + \sum_{k=1}^{m^v} \sum_{j=1}^{m_k^v} \alpha_{ij}^v \cdot n_{kj}^v \quad (I.2)$$

Die Nutzung dieser Rechenmethoden ist sicher hilfreich bei der systematischen, thermodynamischen Analyse eines Mehrkomponentensystems. Ihre Anwendung setzt aber ein hohes Maß an Erfahrung sowohl in der Bedienung der Programme selber als auch beim Umgang mit den für die Rechnungen einzusetzenden Daten und den erhaltenen Ergebnissen voraus.

Vor diesem Hintergrund besteht das wesentliche Anliegen dieser Arbeit darin, allgemeingültige Probleme der thermodynamischen Analyse der Existenzbereiche (p , T , x) anorganischer Verbindungen darzustellen. Unter weitgehendem Verzicht auf komplexe Gleichgewichtsberechnungen sollen vielfältige Beispiele der Druckabhängigkeit der Existenz von Festkörpern anschaulich dargestellt und so in das Blickpunkt des Interesses präparativ arbeitender Festkörperchemiker gerückt werden, die keinen unmittelbaren Zugang zu den thermodynamischen Daten und Programmen haben.

Dabei ist zu zeigen, wie eine unkomplizierte, zielgerichtete Nutzung von *Zustandsbarogrammen* (p , T , x) zur Planung von Festkörpersynthesen beitragen kann, wenn sie der herkömmlichen Anwendung von Phasendiagrammen (T , x) der betreffenden mehrkomponentiger Systeme zur Seite gestellt wird.

Ein weiterer Gewinn an Anschaulichkeit und ein breiteres Verständnis für aus dem Partialdruckverhalten resultierende Redox-Gleichgewichte soll mit dem Konzept der *elektrochemischen Spannungsreihen von Festkörpern* erzielt werden. Mit Hilfe der berechneten elektrochemischen Potentiale sind die Festkörpergleichgewichte binärer Verbindungen $MQ_{x(s)}$ und $M'Q_{y(s)}$ ($Q = O, S$) bzw. $MX_{x(s)}$ und $M'X_{y(s)}$ ($X = F, Cl, Br, I$) vereinfacht abzuschätzen. So sind schließlich globale Voraussagen über die Möglichkeit der Bildung ternärer oder ggf. höherkomponentiger Phasen zu machen.

II Darstellung der Existenzbereiche anorganischer Festkörper

II.1 Thermodynamische Grundlagen der Phasenbildung

II.1.1 Existenzbereiche kondensierter Phasen

In den grundlegenden Ausführungen dieser Arbeit wird es um thermodynamische Modellierungen der Existenzbereiche anorganischer Festkörper gehen. Um der gesamten Darstellung der Berechnungen und Experimente eine logische und didaktisch sinnvolle Abfolge zu geben, sollen einige thermodynamische Grundlagen der Phasenbildung an den Anfang gestellt werden.

Bei der Beurteilung der Lage eines chemischen Gleichgewichts sind die freie Enthalpie G des Systems bzw. die chemischen Potentiale $\mu(i) = dG/dn_i$ der Phasen des Systems die entscheidenden Kriterien. Gemäß der *Gibbsschen* Phasenregel ($F = K + 2 - P$) widmet man sich dabei in Systemen mit einer Anzahl von K Komponenten der Bestimmung bzw. Berechnung von $K+1$ Parametern. In der Regel sind dies die Temperatur (T), der Druck (p) sowie $K-1$ Zusammensetzungsparameter (x_1, x_2, \dots, x_{K-1}). Der Zustand des Systems – also die Existenz bestimmter Phasen – folgt dann aus dem Verlauf ihrer chemischen Potentiale ($\mu_{1,2,\dots,N}$) und dem sich daraus ergebenden Minimum der freien Enthalpie.

Wenn nach der Phasenregel $K+1$ Parameter für die Existenz *einer* Phase relevant sind, so muss für die Visualisierung der freien Enthalpie des Systems als Funktion der Systemparameter $G = f(T, p, x, \dots, x_{K-1})$ grundsätzlich eine $(K+2)$ -dimensionale Darstellung gewählt werden. In Ableitung der dargestellten Gleichgewichtszustände erhält man bei $G_{\text{sys}} = G_{\text{min}}$ ein $(K+1)$ -dimensionales Zustandsdiagramm (T, p, x, \dots, x_{K-1}). Innerhalb dieses mehrdimensionalen Raumes kann man aber mit bestimmten Restriktionen (unter Fixierung einzelner Parameter) geeignete Schnitte wählen, die die Dimensionalität der Darstellung reduzieren. Mit der Absicht einer besseren Übersichtlichkeit werden Zustandsdiagramme auf diese Weise häufig zweidimensional aufgestellt.

Beginnen wir mit dem einfachsten Fall: In einem einkomponentigen System sei der Druck konstant. Unter den Rahmenbedingungen der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung ergibt sich die Existenz der Phasen des Systems dann nur aus der Abhängigkeit der freien Enthalpie bzw. der chemischen Potentiale von der Temperatur (Gl. II.1). Da die Entropie positiv ist, muss das chemische Potential mit zunehmender Temperatur immer absinken (II.2). Die Steigung ($\delta G/\delta T$) hängt von den Eigenschaften der jeweiligen Phase ab: grundsätzlich wird die Entropie eines Festkörpers kleiner als diejenige der flüssigen Phase gleicher Zusammensetzung sein. Die Gasphase hat naturgemäß die größte Entropie des Systems ($S_{(s)} < S_{(l)} \ll S_{(g)}$).

$$dG = dH - T \cdot dS \quad (\text{II.1})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (\text{II.2})$$

Die Kurven der Funktion $G(T)$ sind jedoch nur oberflächlich betrachtet Geraden mit konstanter Steigung ($-S$). Vielmehr unterliegen die Entropie und damit der Anstieg der Funktionen selbst einer Temperaturabhängigkeit, die in den *Kirchhoffschen* Gesetzen formuliert ist (II.3, 4).

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \quad (\text{II.3})$$

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \, dT \quad (\text{II.4})$$

Darüber hinaus ist auch die Wärmekapazität einer jeden Phase temperaturabhängig. Deren Funktion wird in der Regel als Polynom (II.5) angegeben:

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2 \quad (\text{II.5})$$

In der Summe der temperaturabhängigen Funktionen der einzelnen Zustandsgrößen (II.3, 4, 5) erhält man die vollständige Funktion der freien Enthalpie $G(T)$ (II.6).

$$G(T) = H_{T^0} + (a \cdot T + S_{T^0} \cdot T) + (a \cdot T \ln T) + \left(\frac{b}{2} \cdot T^2 + b \cdot T^2 \right) + \left(\frac{d}{3} \cdot T^3 + \frac{d}{2} \cdot T^3 \right) + \left(-c \cdot T^{-1} - \frac{c}{2} \cdot T^{-1} \right)$$

$$G(T) = A + B \cdot T + C \cdot T \ln T + D \cdot T^2 + E \cdot T^3 + F \cdot T^{-1} \quad (\text{II.6})$$

Aus dem Verlauf der G -Funktionen (bzw. der Funktionen der chemischen Potentiale $\mu(i; j; \dots)$) aller Phasen ($i; j; \dots$) eines Systems lassen sich nunmehr die Zustands- bzw. Existenzbereiche der Phasen ableiten: Die Phase mit der kleinsten freien Enthalpie repräsentiert immer den thermodynamisch stabilen Zustand. Phasenübergänge ereignen sich jeweils im Gleichgewichtszustand ($\Delta\mu = \mu(j) - \mu(i) = 0$; d.h. $\mu(j) = \mu(i) = G_{\text{sys}}$).

Für einkomponentige Systeme lassen sich die Existenzbereiche auf diese Weise übersichtlich und anschaulich darstellen (Abb. II.1): Da die Funktion des chemischen Potentials bei tiefen Temperaturen weniger entropisch motiviert ist, stellt die Phase (i) mit der negativsten Bildungsenthalpie $H(i)$ das thermodynamische Minimum dar. In praktisch allen Systemen ist das die feste Phase. Mit steigender Temperatur können sich weitere Modifikationen des Festkörpers mit ihren Funktionen des chemischen Potentials $\mu(j; k; \dots)$ anschließen. Die flüssige sowie die Gasphase werden in gleicher Weise behandelt. Da die die Entropie der Phasen größer (vgl. (II.2); $S_{(s)} < S_{(l)} \ll S_{(g)}$) und damit die Steigung der Potentialkurve steiler wird, beobachtet man in Abhängigkeit von der Temperatur einen Schnittpunkt im $(\mu-T)$ - bzw. $G-T$ -Diagramm.

Die individuellen Kurven des chemischen Potentials enden dabei nicht abrupt an den entsprechenden Umwandlungspunkten, sondern lassen sich auch darüber hinaus beschreiben (Abb. II.1). Die betreffende Phase existiert jedoch auf diesem Abschnitt der G -Funktion nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht.

Unter veränderten Ausgangsbedingungen (z. B. Druck, Zusammensetzung) des Systems kann der Gleichgewichtszustand aber entlang der Kurve verschoben werden, wie im Folgenden zu zeigen ist. Darüber hinaus kann eine Phase außerhalb des Gleichgewichts metastabil vorliegen.

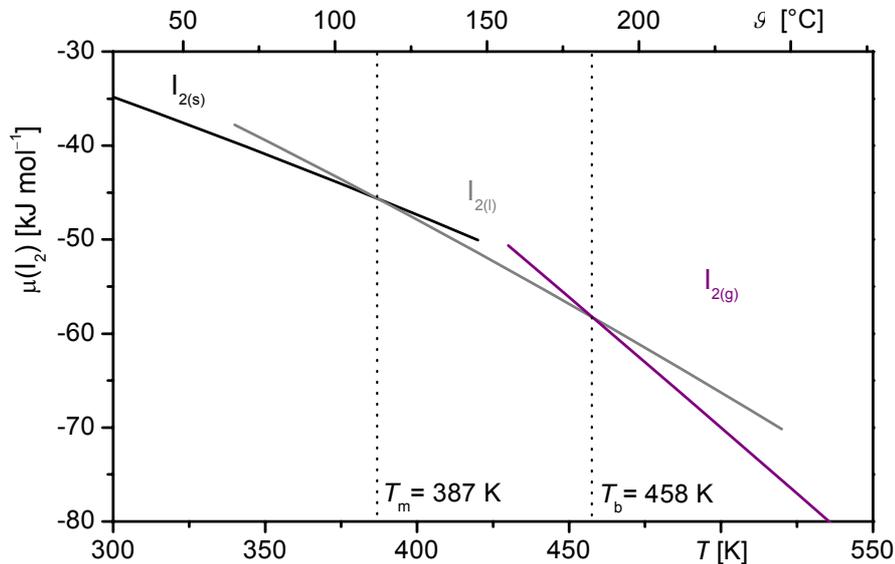


Abb. II.1 Funktionen der chemischen Potentiale von Iod (fest, flüssig, gasförmig); Schnittpunkte der Kurven am Schmelzpunkt ($T_m = 387 \text{ K}$) und Siedepunkt ($T_b = 458 \text{ K}$) ($p^\circ = 1 \text{ bar}$). Berechnet aus den thermodynamischen Standarddaten der Phasen [1].

II.1.2 Druckabhängigkeit der Existenzbereiche kondensierter Phasen

Während über die Bedeutung der Temperaturabhängigkeit der Existenzbereiche kondensierter Phasen Konsens besteht, wird deren Druckabhängigkeit gelegentlich mit verschiedenen Stufen der Ignoranz belegt. An dieser Stelle sollen die Argumente für die Relevanz des Druckes bei der Beschreibung der Existenzbereiche von Festkörpern geliefert werden:

In der Betrachtung noch immer im einkomponentigen System verharrend, ergibt sich der Druck als zweite Zustandsvariable aus der *Gibbsschen* Phasenregel. Die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie folgt aus der *Fundamentalgleichung* (II.7):

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V_m(p)$$

(II.7)

Weil die molaren Volumina von Festkörpern und Flüssigkeiten sehr klein gegenüber denen der Gasphase sind ($V_{m(g)} \approx 10^3 V_{m(l)}$), ist deren Einfluss auf die Lage des chemischen Potentials normalerweise praktisch vernachlässigbar. Die chemischen Potentiale (μ_i) weichen dann kaum von denen unter Standardbedingungen ab ($\mu(i) = \mu^\circ(i)$ ($p^\circ = 1 \text{ bar}$)) (II.8; II.9).

$$\mu_{(s)} \cong \mu_{(s)}^{\circ} \quad (II.8)$$

$$\mu_{(l)} \cong \mu_{(l)}^{\circ} \quad (II.9)$$

Wenn man dagegen den äußeren Druck auf die *kondensierten* Phasen drastisch erhöht (mechanische Druckzellen; Tribochemie o. ä.), während sich in der Gasphase der gegenüber dem äußeren Druck entspannte Gleichgewichtsdruck $p_{(g)} = f(T)$ einstellt, wird auch der Dampfdruck des Festkörpers oder der Flüssigkeit $p(A_{(s,l)})$ gegenüber dem unter Standardbedingungen beeinflusst:

Ohne äußere Einflüsse liegt die kondensierte Phase lediglich unter dem eigenen Gasdruck $p_{(s,l)} = p_{(g)}^{\wedge}$ vor. Bei Einwirkung eines zusätzlichen äußeren Druckes (p_a) ergibt sich der resultierende Gleichgewichtsdruck $p_{(s,l)}$ als Funktion aus dem auf den Bodenkörper wirkenden Gesamtdruck ($p = p^{\wedge} + p_a$) (II.10). Da die molaren Volumina von Festkörpern und Flüssigkeiten naturgemäß positiv sind ($V_{m(s,l)} > 0$), erhöht sich der Gleichgewichtsdruck der kondensierten Phasen ($p > p^{\wedge}$) mit zunehmendem äußeren Druck p_a (II.10). Die Gasphase wird also praktisch über die temperaturabhängige Sublimation/Verdampfung hinaus aus dem Bodenkörper „herausgepresst“. Bei molaren Volumina von Festkörpern in der Größenordnung $V_{m(s)} \approx 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergeben sich dabei Abweichungen im Gleichgewichtsdruck von $p/p^{\wedge} = 1,002$ ($p_a = 1 \text{ kbar}$; $T = 500 \text{ K}$) bis zu $p/p^{\wedge} \approx 10$ ($p_a = 1 \text{ Mbar}$; $T = 500 \text{ K}$).

$$\begin{aligned} \mu_{(g)} &= \mu_{(s,l)} && \rightarrow \text{Gleichgewicht} \\ (V_{m(g)} dp)_{g} &= (V_{m(s,l)} dp)_{s,l} && \rightarrow V_{m(g)} = \frac{R \cdot T}{p_{(g)}} \text{ (ideales Gas)} \\ \left(\frac{1}{p} dp \right)_{g} &= \left(\frac{V_{m(s,l)}}{R \cdot T} dp \right)_{s,l} \\ \int_{p^{\wedge}}^p \left(\frac{1}{p} dp \right)_{g} &= \int_{p^{\wedge}}^{(p^{\wedge} + p_a)} \left(\frac{V_{m(s,l)}}{R \cdot T} dp \right)_{s,l} \\ p_{(s,l)} &= p^{\wedge}_{(s,l)} \cdot e^{\frac{V_{m(s,l)}}{R \cdot T} p_a} \end{aligned} \quad (II.10)$$

Stehen der kristalline Bodenkörper und die Gasphase im selben Gleichgewichtsraum nur unter dem Gleichgewichtsdruck $p_{(g)}$, ergibt sich wegen des großen molaren Volumens $V_{m(g)}$ ein erheblicher Einfluss des Dampfdruckes auf die Lage des chemischen Potentials $\mu_{(g)}$ während unter diesen Bedingungen die Potentiale der kondensierten Phasen $\mu_{(s,l)}$ als unveränderlich angesehen werden (II.8), (II.9). Die Integration des Differential (II.7) führt zur druckabhängigen Funktion $G(p)$ (II.10).

$$\mu(p) = \mu^{\circ}(p^{\circ}) + \int_{p^{\circ}}^p V dp \quad (II.11)$$

Unter der Annahme der Existenz der Gasphase als ideales Gas ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) folgt dann aus der Gleichung (II.12) die Abhängigkeit des chemischen Potentials vom Druck:

$$\mu_{(g)} = \mu_{(g)}^{\circ} + R \cdot T \ln \frac{p}{p^{\circ}} \quad (\text{II.12})$$

Bei der thermodynamischen Beschreibung der Abhängigkeit von Gleichgewichtsdrücken ist, vor allem unter dem Aspekt aktueller Untersuchungen zu Festkörpern mit kleinsten Partikelgrößen (nanokristalline Materialien), gleichermaßen der Einfluss der *räumlichen Ausdehnung* der Teilchen auf das chemische Potential der kondensierten Phasen und damit auf ihren Gleichgewichtsdruck zu beachten: Das chemische Potential μ ändert sich gegenüber μ_{∞} eines sich im Idealfall unendlich erstreckenden Festkörpers um die Exzess-Größe der freien Oberflächenenthalpie dG_{σ} (II.13). Deren Ableitung ($dG_{\sigma}/d\sigma = \gamma$) nach der Oberfläche σ führt zu dem für Berechnungen maßgeblichen Parameter der Oberflächenspannung γ . Nach der *Wulff-Konstruktion* (vgl. [4]: die *Wulff-Konstruktion* beschreibt die Minimierung der freien Oberflächenenthalpie bei konstantem Volumen) ergibt sich das Oberflächenpotential dann aus der Oberflächenspannung γ , dem mittleren Abstand h_a der Kristallflächen vom Schwerpunkt des Polyeders und dem Molvolumen V_m . Für annähernd sphärische Partikel kann der Kugelradius r anstelle h_a verwendet werden und man erhält die *Kelvin-Gleichung* (II.14).

Grundsätzlich bewirken eine große Oberfläche bzw. geringe Partikelgrößen also eine Erhöhung des chemischen Potentials $\mu_{(s)}$ des Festkörpers und damit eine Erhöhung des Gleichgewichtsdruckes. Das Ausmaß der Druckerhöhung beträgt jedoch lediglich 1 bis 10 Prozent ($p/p_{\infty} \approx 1,01 \dots 1,1$), wenn die mittlere Radienverteilung in der Größenordnung von 10^{-8} bis 10^{-9} m liegt ($\gamma_{(s)} \approx 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$; $V_{m(s)} \approx 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$). Bei zunehmenden Partikelgrößen ($r > 10^{-8}$ m) nähert sich der resultierende Gleichgewichtsdruck p weiter dem Druck des makroskopischen Festkörpers p_{∞} an, so dass die Abweichung ($p/p_{\infty} \leq 1,001$) praktisch innerhalb der Messgenauigkeit der Druckmessungen liegt.

$$\begin{aligned} \mu_{(s)} &= \mu_{\infty(s)} + \mu_{\sigma(s)} \\ \mu_{(s)} &= \mu_{\infty(s)} + \frac{2\gamma_a V_m}{h_a} \rightarrow \mu_{(s)} = \mu_{\infty(s)} + \frac{2\gamma}{r} V_m \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

$$\begin{aligned} \mu_{(s)} - \mu_{\infty(s)} &= \frac{2\gamma}{r} V_m \\ \left(\mu_{(s)}^{\circ} + R \cdot T \ln \frac{p}{p^{\circ}} \right) - \left(\mu_{\infty(s)}^{\circ} + R \cdot T \ln \frac{p_{\infty}}{p^{\circ}} \right) &= \frac{2\gamma}{r} V_m \\ p &= p_{\infty} \cdot e^{\frac{2\gamma}{r \cdot R \cdot T} V_m} \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Am Beispiel des Iods ist die Druckabhängigkeit der Existenzbereiche der einzelnen Phasen eindrucksvoll zu zeigen. Wegen der beschriebenen sehr geringen Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale der festen und flüssigen Phase ändert sich die Lage ihrer Kurven im μ - T -Diagramm (Abb. II.2) praktisch nicht. Dagegen beeinflusst der Druck die Funktion ($\mu(T, I_{2(g)})$) deutlich. Eine Erhöhung des Druckes gegenüber dem Standarddruck ($p > p^\circ = 1 \text{ bar}$) bewirkt dabei gemäß Gleichung (II.12) wegen $\ln(p/p^\circ) > 0$ eine Erhöhung des chemischen Potentials. Umgekehrt erhält man bei einer Verminderung des Druckes $p < p^\circ$ eine Erniedrigung des chemischen Potentials der Gasphase. Durch die veränderte Lage der $\mu(p)$ -Funktionen verschieben sich auch die Schnittpunkte mit den Kurven der kondensierten Phasen ($I_{2(s)}, I_{2(l)}$). Unterhalb des am Tripelpunkt bei $T = 387 \text{ K}$ vorliegenden Druckes $p(I_2) = 0,125 \text{ bar}$ kann die Funktion des flüssigen Iods in keinem Temperaturbereich mehr das Minimum der freien Enthalpie des Systems repräsentieren, da die Potentiale der festen Phase oder der Gasphase in jedem Fall tiefer liegen (Abb. II.2). Unter diesen Umständen sublimiert Iod.

Aus der Darstellung der chemischen Potentiale der Phasen in ihrer Abhängigkeit von den Zustandsgrößen Temperatur und Druck kann das Zustandsdiagramm abgeleitet werden: Diagramme in der in Abb. II.3 gezeigten Form generiert man durch eine zweidimensionale Projektion der charakteristischen Umwandlungspunkte ($\Delta\mu = 0$; $\mu(i) = \mu(j)$) der dreidimensionalen Abhängigkeit $\mu(T, p)$.

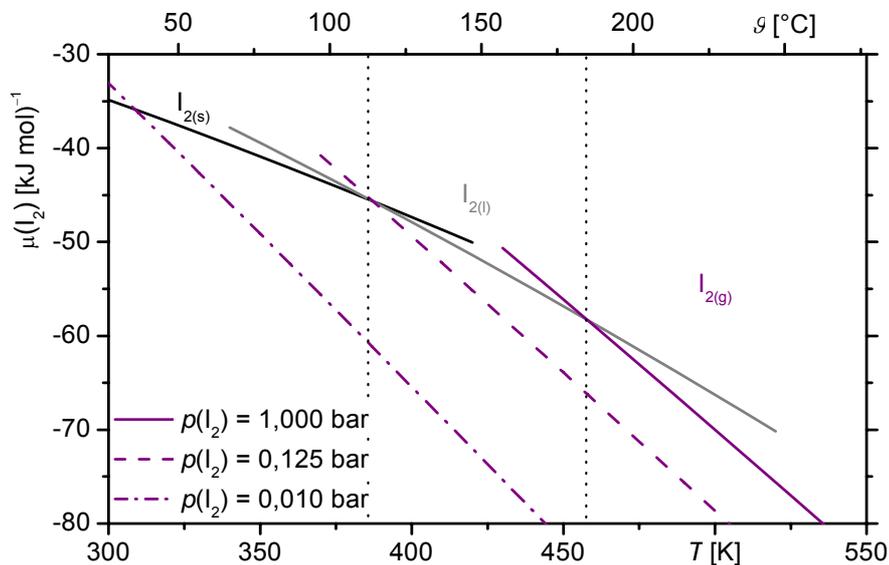


Abb. II.2 Druckabhängigkeit des chemischen Potentials $\mu(I_{2(g)})$, berechnet mit den Standarddaten der Phasen [1] und (II.12). Bestimmung des Siedepunkts bzw. der Sublimationspunkte im Schnittpunkt der Kurven $\mu(T, I_{2(s,l)}) = \mu(T, p, I_{2(g)})$.

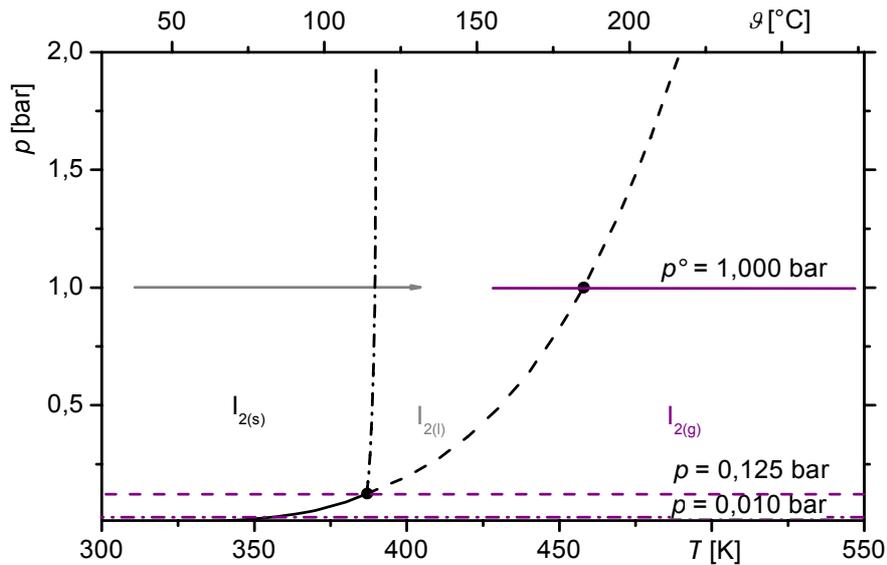


Abb. II.3 Zustandsdiagramm Iod, berechnet aus den Temperatur- und Druckabhängigkeiten der chemischen Potentiale $\mu(T, I_{2(s)})$, $\mu(T, I_{2(l)})$, $\mu(T, p, I_{2(g)})$ gemäß Abb. II.2.

Wie die Abb. II.2 andeutet, erfolgt die Berechnung der charakteristischen Umwandlungspunkte aus dem Vergleich der chemischen Potentiale der möglichen Phasen des Systems. Während bisher die Gleichgewichtstemperatur bei gegebenem Druck $G(T)_p$ untersucht wurde, kann man auch leicht den Gleichgewichtsdruck bei gegebener Temperatur berechnen. Dabei gelten für das Gleichgewicht (II.15) die Gleichgewichtsbeziehungen (II.16):

$$A_{(s)} \rightleftharpoons A_{(g)} \quad (II.15)$$

$$\Delta G_G = \mu(A_{(g)}) - \mu(A_{(s)})$$

$$\Delta G_G = \left(\mu^\circ(A_{(g)}) + R \cdot T \ln \frac{p}{p^\circ} \right) - \mu^\circ(A_{(s)}) = 0 \text{ (Ggw.)}$$

$$-R \cdot T \ln \frac{p}{p^\circ} = \mu^\circ(A_{(g)}) - \mu^\circ(A_{(s)}) = \Delta G^\circ_{G(s/g)} \quad (II.16)$$

$$\Delta G^\circ_{G(s,l/g)} = \Delta H^\circ_{G(s,l/g)} - T \cdot \Delta S^\circ_{G(s,l/g)}$$

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{\Delta S^\circ_{G(s,l/g)}}{R} - \frac{\Delta H^\circ_{G(s,l/g)}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \left(\begin{array}{l} \text{vereinfacht mit } p^\circ = 1 \text{ bar :} \\ \lg p = \frac{\Delta S^\circ_{G(s,l/g)}}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ_{G(s,l/g)}}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} \end{array} \right) \quad (II.17)$$

Unter Verwendung der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung für die Gasphasenreaktion (ΔG°_G) (II.16) ergibt sich dann eine lineare Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante (K_p) bzw. des Partialdruckes $p(i)$ von der inversen Temperatur (T^{-1}) (II.17). Gemäß der Ableitung ($d(\ln p)/d(T^{-1})$) erhält man die *Clausius-Clapeyronsche* Gleichung mit dem Anstieg der Geraden der Druckfunktion ($-\Delta H^\circ_{G(s,l/g)}/R$) (II.18), wobei ($\Delta H^\circ_{G(s/g)}$) die Sublimations- und ($\Delta H^\circ_{G(l/g)}$) die Verdampfungsenthalpie kennzeichnet. In allgemeiner Form stellt sich die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur in der *Augustschen* Gleichung (II.19) dar.

$$\frac{d \ln p / p^\circ}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H^\circ_{G(s,l/g)}}{R} \quad (\text{II.18})$$

$$\lg \frac{p}{p^\circ} = A - \frac{B}{T} \quad (\text{II.19})$$

Bei Darstellung des linearen Zusammenhanges erhält man ein $(\lg(p)/(T^{-1}))$ -Diagramm – das *Zustandsbarogramm* des betreffenden Systems. Das Barogramm birgt den Vorteil, dass die Funktionen zur Beschreibung des Existenzbereiches einer Phase unmittelbar abgebildet werden (Abb. II.4).

Das heißt, der thermodynamische Ursprung der Darstellung bleibt, im Gegensatz zum Zustandsdiagramm, erhalten. Wie aus der Argumentation hervorgeht, werden im Barogramm Gleichgewichtszustände zwischen zwei (oder mehr) Phasen als Linien, Existenzbereiche der Phasen als Flächen abgebildet (Abb. II.4). Diese Charakteristik folgt auch zwingend der *Gibbsschen Phasenregel*: mit $F = K + 2 - P = 2$ ($K = 1$; $P = 1$) sind im Einphasengebiet alle Parameter (p , T) frei und man kann sich in der zweidimensionalen Darstellung des Barogramms beliebig entlang der Achsen – auf der Fläche des Existenzbereiches der Phase – bewegen. Erreicht man schließlich die Grenze des Existenzbereiches und damit die Koexistenz mit einer Nachbarphase, wird die Zahl der Phasen erhöht ($P = 2$) und die Anzahl der Freiheiten reduziert sich ($F = 1$). In der Darstellung des Barogramms folgt die Fixierung eines Parameters $p = f(T)$ und die nunmehr nur noch einparametrische Freiheit stellt sich entsprechend als eindimensionale Linie dar. Der Existenzbereich von $I_{2(s)}$ erstreckt sich demnach bei $T \leq 114 \text{ }^\circ\text{C}$ (387 K) oberhalb der Gleichgewichtslinie $p(I_{2(s)})$ (schwarze Linie, Abb. II.4). Ist $p(I_2) < p(I_{2(s)})$ sublimiert die Phase vollständig zu $I_{2(g)}$.

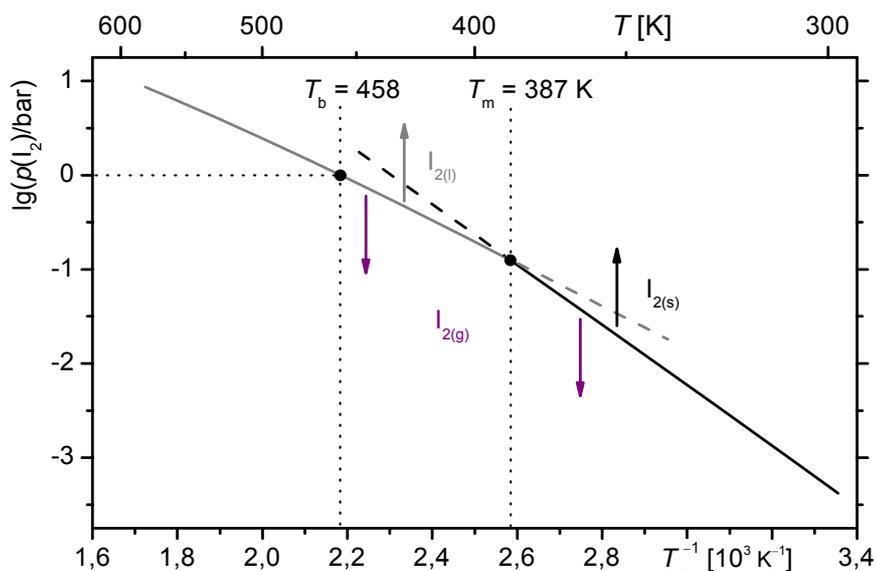


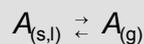
Abb. II.4 Zustandsbarogramm des Einkomponentensystems Iod, berechnet mit den thermodynamischen Standarddaten der Phasen [1] nach (II.17).

Die flüssige Phase kondensiert bei $T > 114 \text{ °C}$ (387 K) und Drücken oberhalb der Gleichgewichtslinie $p(l_{2(l)})$ (graue Linie, Abb. II.4); bei Drücken $p(l_2) < p(l_{2(l)})$ verdampft $l_{2(l)}$.

Während die Darstellung eines p - T -Zustandsdiagramms im einkomponentigen Fall oft noch hinreichend übersichtlich ist, bietet das Barogramm die Möglichkeit, Phasenbeziehungen auch in höherkomponentigen Systemen in Abhängigkeit des Druckes, der Temperatur und der Zusammensetzung der kondensierten Phasen zu dokumentieren.

Anhand des gezeigten Beispiels ist auch der zunächst allgemeingültige Begriff *Druck* zu klären. Unter der Voraussetzung eines idealen Gases ergibt sich der *Druck* aus der Häufigkeit und dem mittleren Impuls der Stöße der Teilchen an die Wand (bzw. Grenze) eines abgeschlossenen Systems. Damit sich die Systemgrenze im mechanischen Gleichgewicht befindet, muss der äußere (Kompensations-)Druck natürlich denselben Betrag haben. Das heißt, durch Anlegen eines veränderten äußeren (hydrostatischen) Drucks bzw. eine Verschiebung der Systemgrenzen kann Arbeit am System verrichtet und der innere Gasdruck des ansonsten abgeschlossenen Systems beeinflusst werden.

Im Einkomponenten-System hat die Gasphase dieselbe Zusammensetzung wie die übrigen kondensierten Phasen. Die Verhältnisse sind relativ einfach, da der *Gasdruck* als *Gesamtdruck* p_{ges} identisch zum *Partialdruck* $p(i)$ der Komponente (i) ist. Dieser Fall ist in Abb. II.2 dargestellt. Führt man dem System weitere, inerte Komponenten zu, verändert sich nach dem *Daltonschen Gesetz* zwar der Gesamtdruck als $p_{\text{ges}} = \Sigma(p_i)$ (II.20), nicht aber der Partialdruck der Komponente (i). Für die Einstellung des *Sättigungsdampfdrucks* im Gleichgewicht zwischen den kondensierten Phasen und der Gasphase ist weiterhin nur der an dem Gleichgewicht beteiligte Partialdruck $p(i)$ relevant, die übrigen Partialdrücke gehen dagegen nicht in die Gleichgewichtskonstante K_p ein.



$$K_p = p(A_{(g)})$$

$$p_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^n p_i = p_1 + p_2 + \dots + p_{n-1} + p(A_{(g)}) \quad (\text{II.20})$$

So beobachtet man die Sublimation von Iod bei Raumtemperatur auch unter atmosphärischem Druck $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$ (Luft, Stickstoff, Argon,...), wenn der *Partialdruck* $p(l_2)$ 0,01 bar nicht übersteigt. Dieser Gleichgewichtsdruck ergibt sich nach (II.17) ausschließlich mit $p(l_2) = K_p = f(G_{G,T}(I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(g)}))$.

In diesem Sinne erfolgen alle weiteren Diskussionen in dieser Arbeit zur *Druckabhängigkeit* von Existenzbereichen kondensierter Phasen mit dem Argument des *Partialdrucks*. Enthält das System mehr als eine Komponente, muss die Zusammensetzung der Gasphase nicht identisch zur Zusammensetzung der kondensierten Phasen sein. In einem solchen Fall ist eindeutig zu definieren, welche Partialdruckabhängigkeit der chemischen Gleichgewichte betrachtet wird (vgl. Abschnitt II.1.3).

II.1.3 Druckabhängigkeit der Existenzbereiche kondensierter Phasen in mehrkomponentigen Systemen

Verändert sich die Anzahl der Komponenten des Systems ($K > 1$), erhöht sich gemäß der *Gibbsschen* Phasenregel die Anzahl der Freiheiten um $(K-1)$ Zusammensetzungsparameter ($x_A, x_B, \dots, x_{(K-1)}$). Unter diesen Umständen ist zu klären, wie sich die Zusammensetzungen der kondensierten Phasen und der Gasphase zueinander verhalten.

Im einfachen Fall ergeben sich in einem zweikomponentigen System A/B unveränderliche Zusammensetzungsparameter $x_{(s)} = x_{(l)} = x_{(g)}$ aller Phasen. Dann ist die Verbindung AB_x als *eine* Pseudokomponente anzusehen. Die Verhältnisse vereinfachen sich aufgrund des Wegfalls des Zusammensetzungsparameters und man kann das Zustandsdiagramm und -barogramm im Sinne eines Einkomponentensystems diskutieren. Das wohl geläufigste Beispiel dafür ist das System von Wasserstoff und Sauerstoff mit der Verbindung H_2O , die sowohl in den festen Phasen und in der Flüssigkeit als auch in der Gasphase die Zusammensetzung nicht ändert.

Vergleichbar dazu lassen sich die Existenzbereiche der im Folgenden für die eigenen Untersuchungen relevanten Verbindung SeO_2 darstellen. Auf die Bestimmung bzw. Präzisierung der thermischen Eigenschaften und thermodynamischen Daten von SeO_2 soll dabei an anderer Stelle ausführlicher eingegangen werden.

Ein fester Bodenkörper SeO_2 sublimiert unter Standardbedingungen (p°) bei $329\text{ }^\circ\text{C}$ (602 K) (Abb. II.5). Die Gasphase hat dabei praktisch die Zusammensetzung $SeO_{2(g)}$, die übrigen Gasphasenspezies haben einen um über vier Größenordnungen niedrigeren Partialdruck (Abb. II.6).

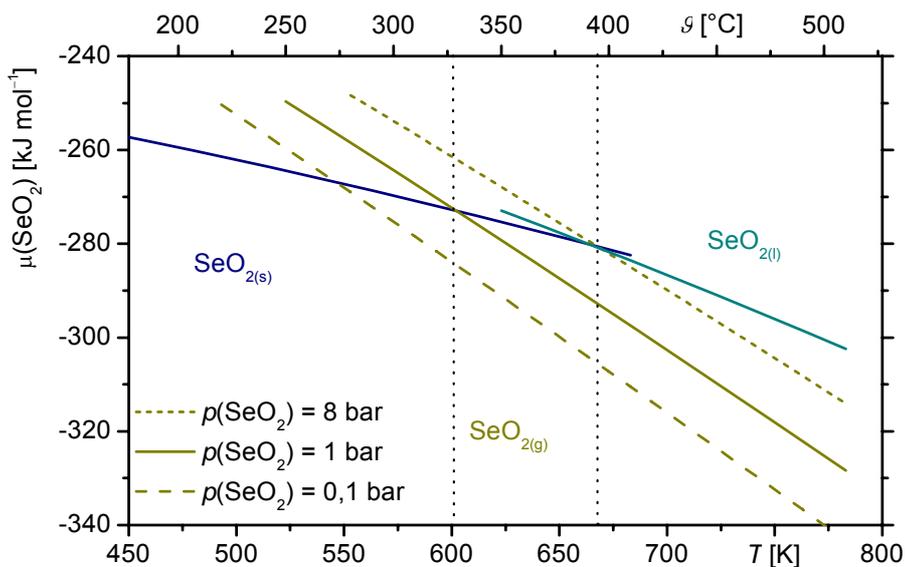


Abb. II.5 Druckabhängigkeit des chemischen Potentials $\mu(SeO_{2(g)})$, berechnet mit den Standarddaten der Phasen (vgl. Anhang) und (II.12). Bestimmung des Siedepunkts bzw. der Sublimationspunkte im Schnittpunkt der Kurven $\mu(T, SeO_{2(s, l)}) = \mu(T, p, SeO_{2(g)})$.

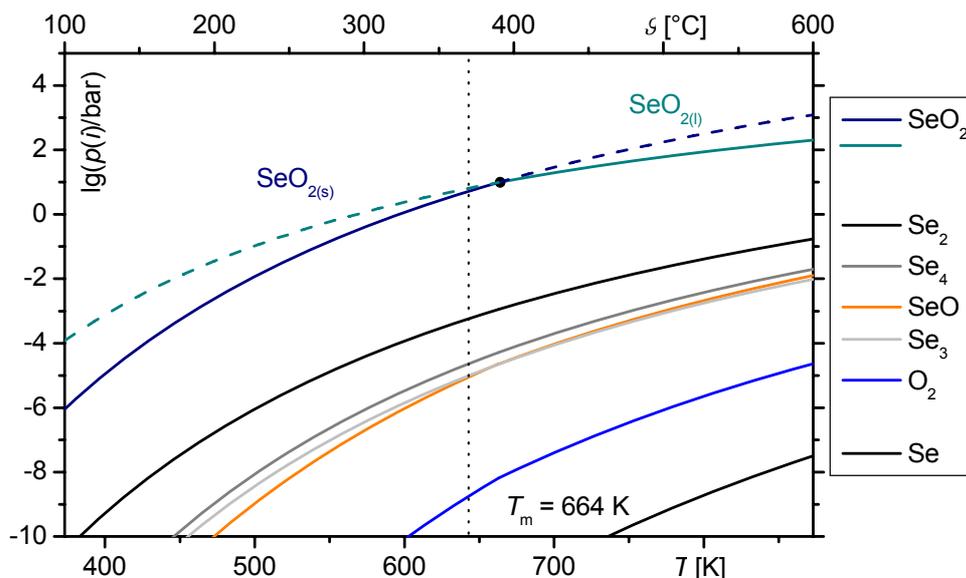


Abb. II.6 Gasphasenzusammensetzung über einem Ausgangsbodenkörper SeO_2 , berechnet mit den Standarddaten der Phasen und dem Programm TRAGMIN [P1]. Bestimmung des Schmelzpunktes $T_m(\text{SeO}_2)$ im Schnittpunkt der Sublimations- $p(\text{SeO}_{2(s)})$ und Verdampfungsdruckkurve $p(\text{SeO}_{2(l)})$.

Verringert man den Gleichgewichtsdruck, liegt die Sublimationstemperatur entsprechend niedriger, da das chemische Potential ($\mu(\text{SeO}_{2(g)}) = \mu^\circ(\text{SeO}_{2(g)}) + RT \ln p$) wegen $p < p^\circ$ abgesenkt wird.

Interessanter ist die Betrachtung der Gleichgewichtslage bei höheren Drücken. Während SeO_2 unter Standardbedingungen keinen Schmelzeffekt zeigt, da das Potential der flüssigen Phase stets über dem der festen oder der Gasphase liegt, kann $\mu(\text{SeO}_{2(l)})$ durch Anhebung des Potentials $\mu(\text{SeO}_{2(g)})$ bei Drücken oberhalb von 8 bar dennoch das Minimum der freien Enthalpie des Systems repräsentieren (Abb. II.5). Zur Detektierung des Schmelzpunktes ist es erforderlich, einen hohen Gleichgewichtsdruck der Verbindung zu ermöglichen, ohne dass diese vorher vollständig sublimiert. Idealerweise ist der Bodenkörper dabei in ein druckresistentes Gefäß ohne freies Gasvolumen eingeschlossen.

Unter dieser Voraussetzung konnte der Schmelzpunkt von SeO_2 in einer geschlossenen Quarzglasampulle mit einem Ampullenvolumen ($V < 0,1$ ml) unter einem berechneten Gleichgewichtsdruck $p(\text{SeO}_2) = 8$ bar zu 391 °C (664 K) bestimmt werden.

Aus der Darstellung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale der Phasen (Abb. II.5) kann das Zustandsdiagramm der Pseudokomponente SeO_2 (Abb. II.7) abgeleitet werden. Die Besonderheit dieses Zustandsdiagramms liegt eben darin, dass der Tripelpunkt weit oberhalb des Standarddruckes p° bei $p = 8$ bar liegt. Bei „normalen“ Partialdrücken $p(\text{SeO}_2)$ wird somit bei Temperaturerhöhung immer die Gleichgewichtslinie zwischen der festen Phase und der Gasphase, also die Sublimationsdruckkurve ($\text{SeO}_{2(s)}/\text{SeO}_{2(g)}$) überschritten (Abb. II.7).

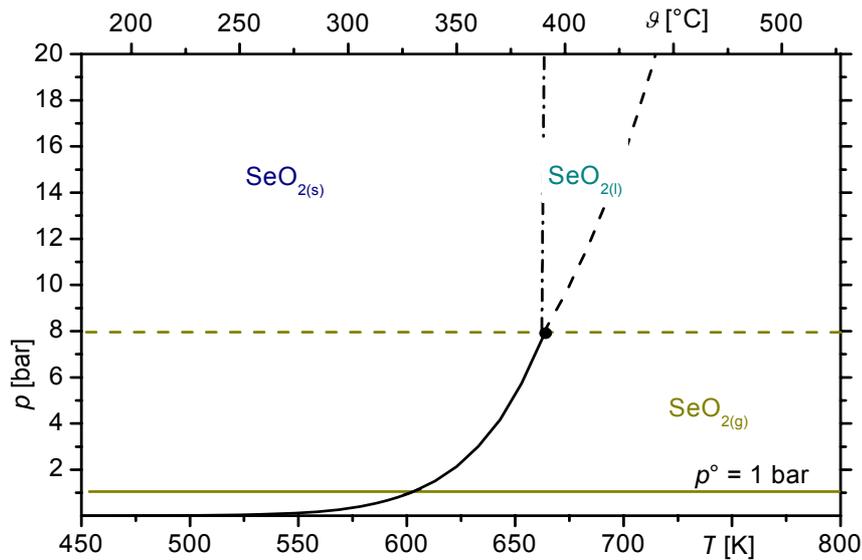


Abb. II.7 Zustandsdiagramm von SeO_2 , berechnet aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale $\mu(T, \text{SeO}_{2(s)})$, $\mu(T, \text{SeO}_{2(l)})$, $\mu(T, p, \text{SeO}_{2(g)})$ gemäß Abb. II.5.

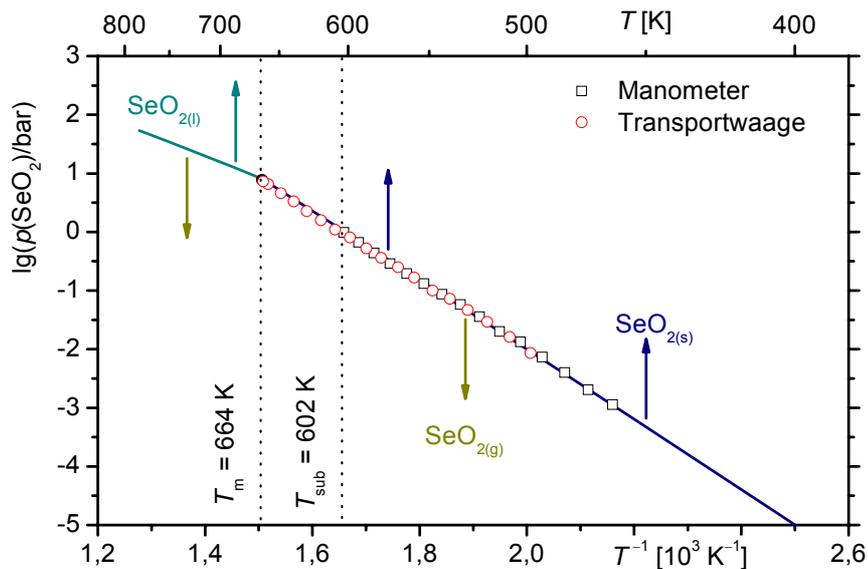


Abb. II.8 Zustandsbarogramm des pseudo-einkomponentigen Systems SeO_2 , berechnet mit den thermodynamischen Standarddaten der Phasen nach (II.17). Vergleich der berechneten Kurve mit Messungen des Gesamtdrucks im Membrannullmanometer (\square) und auf der Transportwaage (\circ) (vgl. [5]).

Das Zustandsbarogramm stellt schließlich die thermodynamischen Funktionen der Existenz der kondensierten Phasen im System SeO_2 dar. Dabei kennzeichnen die Flächen oberhalb ($p \nearrow$; $T \searrow$) der Gleichgewichtslinien $p(\text{SeO}_{2(s)})$ und $p(\text{SeO}_{2(l)})$ die Existenzbereiche der jeweils stabilen kondensierten Phasen $\text{SeO}_{2(s)}$ ($T \leq 664 \text{ K}$; $T^{-1} \geq 1,506 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) und $\text{SeO}_{2(l)}$ ($T \geq 664 \text{ K}$; $T^{-1} \leq 1,506 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

Unterhalb der Gleichgewichtslinien ($p \searrow$; $T \nearrow$) liegt $\text{SeO}_{2(g)}$ als stabile Phase vor. Der Sublimationsdruck von $\text{SeO}_{2(s)}$ ist als Gesamtdruck in einem Membrannullmanometer bis zu einem Druck von 1 bar ($\lg(p/\text{bar}) = 0$) detektierbar ((□) Abb. II.8). Dabei wird die berechnete Kurve deckungsgleich wiedergegeben. In einem weiteren Experiment kann man den geradlinigen Verlauf des Sublimationsdruckes und damit auch des chemischen Potentials ($\mu(\text{SeO}_{2(s)})$) über den Sublimationspunkt $T(p^\circ)$ hinaus bestätigen: Die Messung der Änderung der Masse der kondensierten Phase während der Sublimation in einer geschlossenen Ampulle bekannten Volumens auf einer Transportwaage (vgl. [5]) führt zur Ableitung von $p(\text{SeO}_{2(s)})$ bis zu einem Druck von 8 bar am Schmelzpunkt der Verbindung ((○) Abb. II.8).

Zu Beginn dieses Kapitels stand die Aussage, dass sich in einem mehrkomponentigen System bei fixen Zusammensetzungsparametern der Phasen einfachere Verhältnisse für das chemische Gleichgewicht schaffen lassen. Die Gasphasengleichgewichte von SeO_2 sind damit scheinbar hinreichend geklärt.

In der in Abb. II.6 gezeigten Zusammensetzung der Gasphase über einem koexistierenden Bodenkörper von $\text{SeO}_{2(s,l)}$ und $\text{Se}_{(s,l)}$ fällt zum Beispiel der Partialdruck des Sauerstoffs $p(\text{O}_2)$ kaum ins Auge. Für die Betrachtung des Gesamtdrucks spielt dieser Beitrag tatsächlich keine Rolle. Es sind aber Bedingungen ($p(i)$, T) denkbar, unter denen die Sublimation von SeO_2 und Selen unterdrückt wird, während eine reaktive Gasphase den Sauerstoffpartialdruck in dem Sinne beeinflusst, dass der Koexistenzzersetzungsdruck der Reaktion (II.21) unterschritten und $\text{SeO}_{2(s,l)}$ reduziert wird. Es ist später zu zeigen, dass natürlich auch andere kondensierte Phasen in dieser Weise Einfluss auf den Sauerstoffpartialdruck nehmen können.

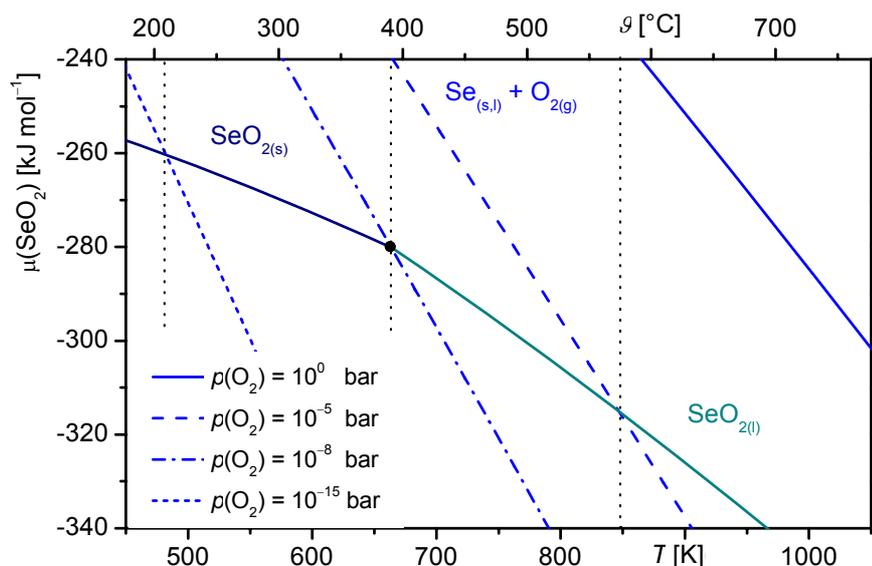
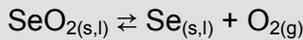


Abb. II.9 Druckabhängigkeit des chemischen Potentials $\mu(\text{Se}+\text{O}_{2(g)})$, berechnet mit den Standarddaten der Phasen (vgl. Anhang) und (II.12). Bestimmung der Zersetzungspunkte des Gleichgewichts (II.21) im Schnittpunkt der Kurven $\mu(T, \text{SeO}_{2(s,l)}) = \mu(T, p(\text{O}_2), \text{Se}+\text{O}_{2(g)})$.



(II.21)

Das heißt, neben der Druckabhängigkeit des Existenzbereiches von $\text{SeO}_{2(s)}$ in Hinsicht auf den Sublimationsdruck ist eine weitere Abhängigkeit bezüglich des Zersetzungsdruckes (II.21) gegeben. In diesem Fall ist das System nicht mehr in seinem Zusammensetzungsparameter fixiert und muss mit der vollständigen Anzahl der Komponenten K und der entsprechenden Anzahl von Parametern ($K + 1$) beschrieben werden.

Die Darstellung der chemischen Potentiale beider Seiten des Gleichgewichts (II.21) verdeutlicht die Bedingungen für die Existenz von SeO_2 (Abb. II.9). Gemäß (II.12) verringert sich das chemische Potential der Gasphase ($\mu_{i(g)}$), und somit das Gesamtpotential $\mu(\text{Se}+\text{O}_2)$ wenn der Partialdruck $p(i)$ kleiner als der Standarddruck $p^\circ = 1$ bar ist.

Unter diesen Voraussetzungen wird der Existenzbereich von $\text{SeO}_{2(s)}$ bei Sauerstoffpartialdrücken $p(\text{O}_2) \geq 10^{-8}$ bar nicht beeinflusst. Wird der Partialdruck jedoch weiter erniedrigt ($p(\text{O}_2) < 10^{-8}$ bar), kann das chemische Potential $\mu(\text{Se}+\text{O}_2)$ die Kurve $\mu(\text{SeO}_{2(s)})$ unterschreiten und damit die Phasenbildung von SeO_2 umkehren. Bereits bei Sauerstoffpartialdrücken ($p(\text{O}_2) < 10^{-15}$ bar) verschiebt sich die Temperatur des Gleichgewichts (Zersetzungstemperatur T_Z) auf $T_Z < 200$ °C (Abb. II.9). Da in diesem Temperaturbereich die Sublimation von $\text{SeO}_{2(s)}$ mit $p(\text{SeO}_2) < 10^{-3}$ bar praktisch zum Erliegen kommt, kann die Verbindung wirkungsvoll reduziert werden.

Das mit den Standarddaten nach Gleichung (II.17) berechnete Zustandsbarogramm (Abb. II.10) gibt nunmehr die Existenzbereiche von $\text{SeO}_{2(s)}$ und $\text{SeO}_{2(l)}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ wieder. Diese Darstellung hat zwar grundsätzlich die gleiche Charakteristik wie das in Abb. II.8 gezeigte Barogramm, die Aussage ist jedoch differenziert, da den beiden Barogrammen unterschiedliche Gleichgewichte zu Grunde liegen.

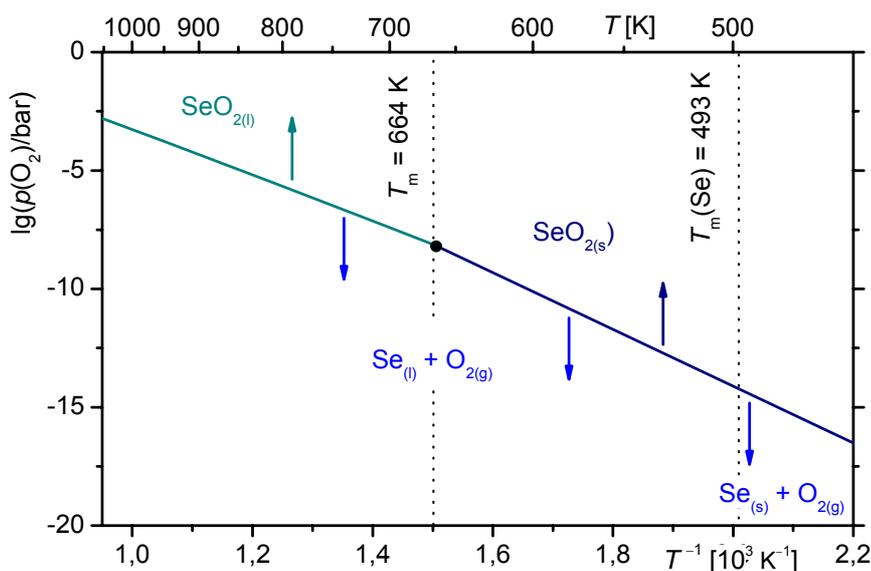


Abb. II.10 Zustandsbarogramm des zweikomponentigen Systems Se/O, berechnet mit den thermodynamischen Standarddaten der Phasen nach (II.17).

Gemäß der *Gibbsschen* Phasenregel wird in einem Zweikomponentensystem die Linie des Gleichgewichtsdrucks ($p = f(T, x)$, Abb. II.10) grundsätzlich bei einem Dreiphasengleichgewicht ($F = K + 2 - P = 1$; $K = 2$; $P = 3$) zweier kondensierter Phasen ((s)+(s')) oder (s)+(l)) und der Gasphase eingestellt. Auf den Flächen des Barogramms beobachtet man dann Zweiphasengleichgewichte ((s)-(g) bzw. (l)-(g)) mit den freien Parametern der Temperatur und des Partialdrucks bei einer festgelegten Zusammensetzung.

Anhand des gegebenen Beispiels wird deutlich, welchen Einfluss die Parameter Druck und Temperatur auf die Lage des chemischen Gleichgewichts und damit auf die Ausprägung der Existenzbereiche der kondensierten Phasen haben können. Für die Visualisierung dieser Gleichgewichte und der daraus resultierenden Existenzbereiche haben sich die Zustandsbarogramme als besonders hilfreich erwiesen, da unter der Voraussetzung der Zuordnung des richtigen Partialdrucks $p(i)$ die Zustände übersichtlich und unverfälscht hinsichtlich ihres thermodynamischen Ursprungs wiedergegeben werden.

Natürlich müssen alle Partialdrücke der Barogramme auch bei der Berechnung der komplexen Gasphasenzusammensetzung (Abb. II.6 – vgl. Abb. II.8; II.10) korrekt erhalten werden. Abgesehen davon, dass die Programme für solche thermodynamischen Modellierungen nicht uneingeschränkt zur Verfügung stehen, sind die manuell zu berechnenden Barogramme aber oft plakativer im Sinne einer hohen Prägnanz und Eindeutigkeit.

Für den synthetisch arbeitenden Chemiker sollte es wichtig sein, die Druckabhängigkeit gleichermaßen wie die Temperaturabhängigkeit der Phasenbildung bei der Wahl seiner Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen, oder sie wenigstens nicht völlig zu ignorieren.

II. 2 Zustandsbarogramme als Zustandsdiagramme des Druckes

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, wie die Parameter (p , T , x_{K-1}) eines Systems aus K Komponenten in geeigneter Weise mit Hilfe eines Zustandsbarogramms grafisch dargestellt werden können. Dabei wurden immer Gleichgewichte zwischen einer oder zwei kondensierten Phasen und der Gasphase betrachtet. Die Zusammensetzung der Phasen konnte (bei inkongruenter Auflösung des Bodenkörpers in die Gasphase) unterschiedlich sein, veränderte sich aber während der Gleichgewichtsreaktion nicht ($x(i)_{(s,l)} = \text{konst.} \neq x(i)_{(g)} = \text{konst.}$; vgl. (II.21)). Die sich mit Verschieben des Gleichgewichts ändernden *Mengenanteile* der einzelnen Phasen beeinflussten deren Zusammensetzung dabei nicht. Hier ist der Begriff der *Zusammensetzung* unbedingt in seiner Bedeutung als *Molenbruch* und nicht im Sinne von Phasenanteilen eines Gemenges zu verwenden.

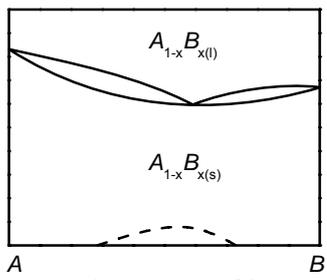
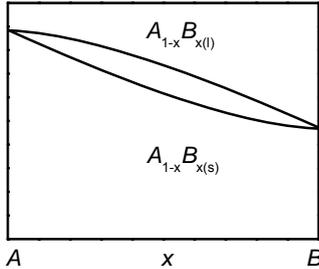
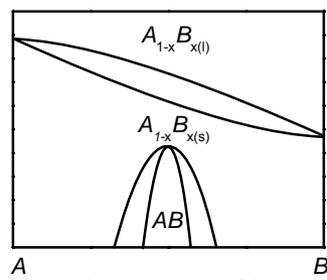
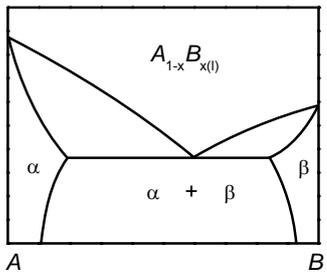
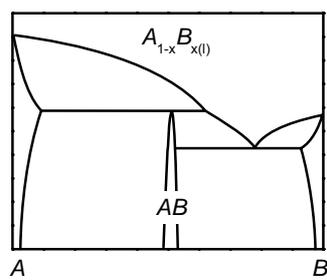
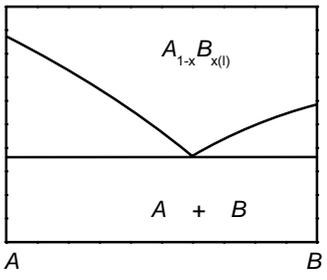
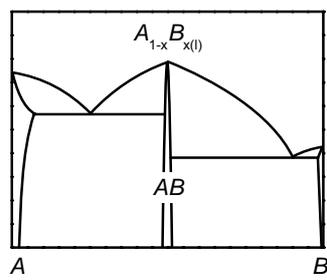
Wie bereits gezeigt, folgen die Gleichgewichtslinien der Barogramme unter der genannten Voraussetzung konstanter Zusammensetzungen der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung (II.18) mit einem nahezu linearen Anstieg, wenn die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie klein ist.

In einem binären System A/B treten die einzelnen Phasen aber nicht unbedingt ohne Wechselwirkungen der Komponenten A und B untereinander auf. Jede chemische Reaktion beeinflusst durch ihre freie Reaktionsenthalpie das chemische Potential der gebildeten mehrkomponentigen Phase und somit auch deren Dampfdruck. Im Folgenden sollen die Charakteristika von Zustandsbarogrammen abgeleitet werden, die sich aus den binären Zustandsdiagrammen mit unterschiedlichen Erscheinungen der Phasenbildung ergeben. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Beschreibung von Gleichgewichten entlang der Dreiphasenlinien fest-flüssig-gasförmig ((s)-(l)-(g)). Da in den meisten Fällen eine homogene Löslichkeit der Komponenten in der flüssigen Phase gegeben ist, ändert sich deren Zusammensetzung $x_{(l)}$ abhängig von der Form des Zustandsdiagramms (vgl. Tab. II.1) stetig entlang der Liquiduslinien, so dass man keine einfache, lineare Abhängigkeit des Dampfdrucks mehr erhält. Die *Clausius-Clapeyronsche* Gleichung wird dann um die Abhängigkeit des Druckes von der Zusammensetzung erweitert (II.22).

$$\frac{d \ln p}{d \frac{1}{T}} = \left[\frac{\delta \ln p}{\delta \frac{1}{T}} \right]_{x_j} + \left[\frac{\delta \ln p}{\delta x_i} \right]_T \cdot \left[\frac{dx_i}{d \frac{1}{T}} \right] \quad (\text{II.22})$$

Tab. II.1 Entwicklung der Zustandsdiagramme binärer Systeme A/B und deren thermodynamische Triebkräfte der Phasenbildung. Repräsentanz des Minimums der freien Enthalpie des Systems ($G^\circ_{\text{sys}} = G^\circ_{\text{min}}$) durch die Beiträge der entropiegesteuerten Mischkristallbildung $A_{1-x}B_x(s)$ ($\Delta G^\circ_{M'}(A_{1-x}B_x(s))$) in Konkurrenz zur Bildung geordneter Phasen $A(s) + B(s)$ bzw. $AB(s)$ ($\Delta G^\circ_R(AB(s))$).

Entmischung:	Mischkristallbildung:	Verbindungsbildung:
$\Delta H^\circ_{M'} \nearrow (> 0)$	$\Delta H^\circ_{M'} = 0$	$\Delta H^\circ_R \searrow (< 0)$
$\Delta S^\circ_{M'} \searrow (> 0)$	$\Delta S^\circ_{M'} > 0$	$\Delta S^\circ_R \searrow (> 0)$

<p>$G^\circ_{\text{sys}} = G^\circ_{\text{min}}$ ($\Delta G^\circ_{M''}$ vs. $\Delta G^\circ_{M'}$)</p> <p>$\Delta G^\circ_{M'}(A_{1-x}B_x) = \Delta H^\circ_{M'} - T \cdot \Delta S^\circ_{M'}$ $\Delta G^\circ_{M''}(A+B) \approx 0$</p>  <p>$\Delta H^\circ_{M'} < (T \cdot \Delta S^\circ_{M'})$</p>		<p>$G^\circ_{\text{sys}} = G^\circ_{\text{min}}$ ($\Delta G^\circ_{M''}$ vs. $\Delta G^\circ_{M'}$)</p> <p>$\Delta G^\circ_{M'}(A_{1-x}B_x) = \Delta H^\circ_{M'} - T \cdot \Delta S^\circ_{M'}$ $\Delta G^\circ_R(AB) = \Delta H^\circ_R - T \cdot \Delta S^\circ_R$</p>  <p>$\Delta H^\circ_R \approx (-T \cdot \Delta S^\circ_{M'})$</p>
 <p>$\Delta H^\circ_{M'} > (T \cdot \Delta S^\circ_{M'})$</p>		 <p>$\Delta H^\circ_R < (-T \cdot \Delta S^\circ_{M'})$</p>
 <p>$\Delta H^\circ_{M'} > 0; \Delta S^\circ_{M'} \approx 0$</p>		 <p>$\Delta H^\circ_R \ll (-T \cdot \Delta S^\circ_{M'})$ ($\Delta H^\circ_R < 0; \Delta S^\circ_R \approx 0$)</p>

Auf die mathematischen Ableitungen der charakteristischen Differentialgleichungen [6] ist hier verzichtet. Im Vordergrund steht vielmehr eine systematische Beschreibung der sich bedingenden charakteristischen Formen von Zustandsbarogrammen und Zustandsdiagrammen binärer Systeme. Damit erschließt sich einerseits die Möglichkeit, den Verlauf von Partialdrücken $p = f(T, x)$ für bekannte binäre Mischungen A/B abzuschätzen, andererseits sind bei Kenntnis der Darstellung thermischer Effekte in experimentell bestimmten Barogrammen die Zustandsdiagramme abzuleiten.

Wie aus dem Schema der Tabelle II.1 hervorgeht, gibt es grundsätzlich verschiedene Konstitutionstypen von Zustandsdiagrammen binärer Systeme, die sich aus den unterschiedlichen Größenordnungen der jeweiligen Triebkräfte der Phasenbildung ergeben. Gemäß der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung ist die freie Enthalpie der Phasen des Systems durch die Enthalpie und die durch die Temperatur gewichtete Entropie bestimmt. Bei einer idealen Mischung der Komponenten sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase liefert ausschließlich die Entropie die Motivation ($\Delta G_{M'}^{\circ}(A_{1-x}B_{x(s)}) = -T \cdot \Delta S_{M'}^{\circ}$; $\Delta H_{M'}^{\circ} = 0$) für die Phasenbildung. Die Mischungsenthalpie $\Delta H_{M'}^{\circ}$ ist dabei nahezu Null.

Bei unterschiedlich starken Wechselwirkungen von Teilchen der Komponenten A und B kommt es zu Ordnungsphänomenen im Sinne einer Aggregation $A-A$, $B-B$ oder $A-B$ (nichtideale Mischung). Dabei können die Enthalpien $\Delta H_{M'}^{\circ}$ positiv (Entmischung von $A-B$ zu $A-A$, $B-B$) oder ΔH_{R}° negativ (Verbindungsbildung $A-B$) sein. Unter welchen Bedingungen eine Phase das thermodynamische Minimum repräsentiert, hängt von den Beträgen der Mischungsenthalpie bzw. -entropie und der Temperatur ab. Die Zustandsdiagramme entwickeln sich dabei kontinuierlich von der Charakteristik eines idealen Mischkristalls zu der nichtidealer Phasen ($\Delta G_{M'}^{\circ}(A_{1-x}B_{x(s)}) = \Delta H_{M'}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{M'}^{\circ}$; $\Delta H_{M'}^{\circ} \geq 0$; $\Delta S_{M'}^{\circ} \geq 0$) mit einer Mischungslücke und weiter zu, im festen Zustand vollständig entmischten, eutektischen Systemen ($\Delta G_{M'}^{\circ}(A_{1-x}B_{x(s)}) = \Delta H_{M'}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{M'}^{\circ}$; $\Delta H_{M'}^{\circ} > 0$; $\Delta S_{M'}^{\circ} \approx 0$; vgl. Tab. II.1, linke Spalte).

Im anderen Fall steht eine geordnete feste Phase $AB_{(s)}$ ($\Delta G_{R}^{\circ}(AB_{(s)})$) in Konkurrenz zur Mischkristallbildung $A_{1-x}B_{x(s)}$ ($\Delta G_{M}^{\circ}(A_{1-x}B_{x(s)})$) (Tab. II.1, rechte Spalte). Mit zunehmender Stabilität der Verbindung $AB_{(s)}$ ($\Delta G_{R}^{\circ}(AB_{(s)}) = \Delta H_{R}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{R}^{\circ}$; $\Delta H_{R}^{\circ} < 0$; $\Delta S_{R}^{\circ} \leq 0$) entwickeln sich Zustandsdiagramme peritektischer und dystektischer Systeme. Diese kontinuierliche Entwicklung ist auch in den Zustandsbarogrammen zu erkennen. Aus diesem Grund folgt die Ableitung und Beschreibung der Barogramme dem Verlauf des Schemas in Tab. II.1:

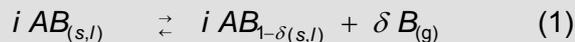
Der Druck eines binären Systems, der im Dreiphasengleichgewicht ($F = K + 2 - P$: $P = 3$; $K = 2 \leadsto F = 1$) durch die Temperatur und die Zusammensetzung fixiert ist (II.22), folgt dem charakteristischen Verlauf des Zustandsdiagramms ($T = f(x)$) mit $p = f(T = f(x))$. Die Temperaturabhängigkeit des Druckes bei konstanter Zusammensetzung ($p = f(T)_x$) wird dabei im ersten Teil der erweiterten *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung (II.22) wiedergegeben. Bezogen auf die inverse Temperatur (T^{-1}) ist der Wert immer negativ ($d(\ln p)/d(T^{-1}) = -\Delta H_{G}^{\circ}/R < 0$; $\Delta H_{G}^{\circ}(\text{Subl./Verd.}) > 0$). Daraus folgt stets ein Druckanstieg bei zunehmender Temperatur ($d(\ln p)/d(T) > 0$). Die Abhängigkeit des Druckes von der Änderung der Zusammensetzung ($p = f(x)_T$) wird dagegen im zweiten Teil der Gleichung berücksichtigt.

Entsprechend dem möglichen unterschiedlichen Verlauf der Solidus- und Liquiduslinien binärer Zustandsdiagramme kann der Wert des partiellen Differentials ($d(x_i)/d(T^{-1})$) sowohl negativ als auch positiv sein. Ist der Wert ($d(x_i)/d(T^{-1})$) negativ, beobachtet man immer einen Anstieg des Druckes mit steigender Temperatur ($d(\ln p)/d(T) > 0$). Diese Druckzunahme fällt höher als der lineare Anstieg ($-\Delta H^\circ_G/R$) aus, da der Bodenkörper im Verlauf der Gleichgewichtsreaktion bei steigender Temperatur mit der druckreicheren Komponente angereichert wird ($d(x_i) > 0$).

Verarmt der Bodenkörper mit steigender Temperatur ($d(T^{-1}) < 0$) an der druckbestimmenden (flüchtigen) Komponente ($d(x_i) < 0$), wird das partielle Differential positiv und der Druck kann, wenn der stets negative Wert von ($\delta(\ln p)/\delta(T^{-1})$) kompensiert wird, wieder sinken. In diesem Fall hat die Abhängigkeit des Druckes von der Zusammensetzung einen größeren Einfluss als dessen Temperaturabhängigkeit.

Bei temperaturunabhängiger, konstanter Zusammensetzung einer Phase ($d(x_i) = 0$) entfällt der Term ($d(x_i)/d(T^{-1})$) und die Gleichgewichtszustände lassen sich wieder auf einfachere Rechnungen (vgl. Kap. II.1.3) zurückführen.

Für die abgebildeten Zustandsdiagramme soll grundsätzlich die Konvention gelten, dass nach den formalen Gleichgewichten (II.23) B die flüchtigere Komponente und damit bestimmend für den Gesamtdruck ist ($p_B \approx p_{\text{ges}}$).



(II.23)

Die tatsächliche Zusammensetzung der Gasphase ist aus dem Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten ($p^\#_B/p^\#_A$) abzuleiten. Bei idealen Lösungen der kondensierten Phasen ergeben sich die Partialdrücke der Komponenten nach dem *Raoult*schen Gesetz (II.24) und bilden in der Summe den Gesamtdruck (p_{ges}) des Systems. Der Zusammensetzungsparameter ($x_{B(g)}$) der Gasphase ergibt sich dann nach (II.25).

$$p_A = x_{A(s,l)} p^\#_A; \quad p_B = x_{B(s,l)} p^\#_B$$

$$p_{\text{ges}} = x_{A(s,l)} p^\#_A + x_{B(s,l)} p^\#_B = (1 - x_{B(s,l)}) p^\#_A + x_{B(s,l)} p^\#_B$$

(II.24)

$$x_{B(g)} = \frac{p_B}{p_{\text{ges}}}$$

$$x_{B(g)} = \frac{x_B p^\#_B}{p^\#_A + x_{B(s,l)} (p^\#_B - p^\#_A)}$$

(II.25)

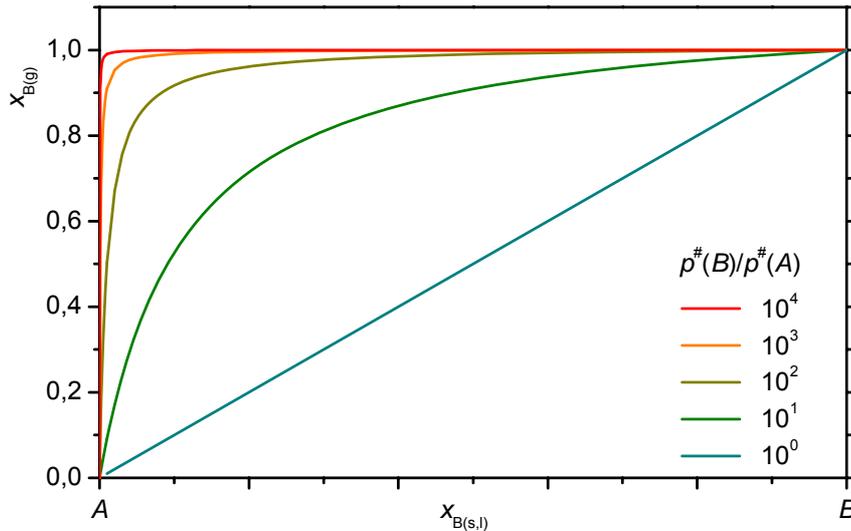


Abb. II.11 Zusammensetzungsparameter ($x_{B(g)}$) der Gasphase eines binären Systems A/B bei idealer Mischung der Komponenten in den kondensierten Phasen, aber unterschiedlichen Größenordnungen der Partialdrücke der reinen Stoffe ($p_B^\# / p_A^\# \geq 1$); Darstellung der Abhängigkeit von der Bodenkörperzusammensetzung ($x_{B(s,l)}$).

Liegen die Partialdrücke in der gleichen Größenordnung ($p_B^\# / p_A^\# = 1 \dots 10$), erhält man in der Gasphase stets eine signifikante Mischung der Komponenten. So hat die Mischung $A_{0,5}B_{0,5}$ bei ($p_B^\# / p_A^\# = 10$) eine Zusammensetzung der Gasphase $x_{B(g)} = 0,91$ (Abb. II.11). Problematisch ist dann insbesondere die Beschreibung der Gasphasenreaktion (II.23) für Bodenkörper mit einem geringen Gehalt der formal druckbestimmenden Komponente B ($x_{B(s,l)} < 0,5$). Die Gasphase verarmt zunehmend an B , bei ($p_B^\# / p_A^\# = 10$; $x_{B(s,l)} < 0,1$) kehrt sich die Dominanz der Spezies $A_{(g)}$, $B_{(g)}$ mit $x_{B(g)} \leq 0,5$ sogar um. Der Gesamtdruck liegt dann entsprechend über dem im Gleichgewicht (II.23) berechneten Druck ($p_{\text{ges.}} = p_B / x_{B(g)}$).

Bei größeren Differenzen der Partialdrücke ($p_B^\# / p_A^\# \geq 10^2$) werden die Verhältnisse einfacher. Die Dominanz von B in der Gasphase ist mit $x_{B(g)} > 0,91$ bis zu Bodenkörperzusammensetzungen $x_{B(s,l)} \geq 0,1$ gegeben. Unterscheiden sich die Drücke der reinen Phasen A bzw. B um mindestens drei Größenordnungen, besteht die Gasphase auch bei A -reichen Zusammensetzungen der kondensierten Phasen ($x_{B(s,l)} \leq 0,1$) praktisch ausschließlich aus $B_{(g)}$ ($x_{B(g)} \leq 0,99$). Für die Analyse der üblichen thermischen bzw. tensimetrischen Effekte des Zustandsbarogramms (Verlauf der Dreiphasenlinie, Eutektika, Peritektika, Dystektika) sind diese Verhältnisse hinreichend genau.

Im Übrigen soll die Menge (l) der kondensierten Phasen $AB_{(s,l)}$ bzw. $A_{1-x}B_{x(s,l)}$ gegenüber der Stoffmenge der Gasphase ($B_{(g)}$) in jedem Fall so groß sein, dass die Zusammensetzung des Bodenkörpers auch dann praktisch konstant ist, wenn ausschließlich B verdunstet ($\delta \approx 0$ bzw. $y \approx x$ (II.23)). Wie aber ändert sich nun der Zusammensetzungsparameter $x_{(s,l)}$ gemäß dem temperaturabhängigen Verlauf des Zustandsdiagramms?

II.2.1 Zustandsbarogramme von binären Systemen

mit Bildung lückenloser (idealer) Mischkristalle $A_{1-x}B_{x(s)}$

Bei einem lückenlosen Mischkristall $A_{1-x}B_{x(s)}$ mit einem Minimum des Schmelzpunkts der reinen Phase B ($T_m(B) < T_m(A)$) (Abb. II.11) bildet sich bei Überschreiten der Soliduslinie ($x_{(s)T_1}$) eine an B angereicherte flüssige Phase ($x_{(l)T_1} > x_{(s)T_1}$). Bei Temperaturerhöhung verarmen die Zusammensetzungen entlang der Solidus- ($x_{(s)}$) bzw. Liquiduslinie ($x_{(l)}$) jeweils an B unter stetiger Veränderung ihrer Mengenverhältnisse zueinander. Bei Erreichen der Temperatur T_2 ist der feste Bodenkörper zugunsten der flüssigen Phase vollständig aufgebraucht. Die Zusammensetzung der Schmelze stellt sich entsprechend der Ausgangszusammensetzung X ein und verändert sich bei Temperaturerhöhung nicht mehr. Die Gasphase hat bei ($p_B^\# / p_A^\# = 10^3$) für den festen bzw. flüssigen Bodenkörper X eine nahezu temperaturunabhängige Zusammensetzung $x_{B(g)} \geq 0,996$. Der geringe Einfluss der Temperatur auf die Gasphasenzusammensetzung ergibt sich in jeden Fall nur mittelbar aus der Temperaturabhängigkeit der Bodenkörperzusammensetzung ($x_{(s,l)} = f(T)$) im Zustandsdiagramm (Abb. II.12).

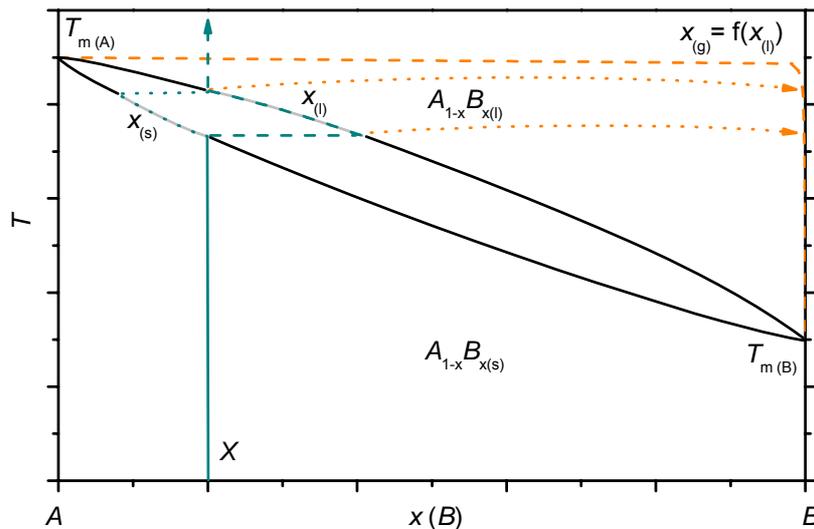


Abb. II.12 Verlauf der Zusammensetzung der Phasen $x_{(s)}$, $x_{(l)}$ (---) und $x_{(g)}$ (---) bei Temperaturerhöhung in einem binären System A/B mit Bildung lückenloser (idealer) Mischkristalle $A_{1-x}B_{x(s)}$ in der festen Phase und idealer Lösung der Komponenten in der flüssigen Phase. Der Schmelzpunkt des reinen Festkörpers der flüchtigen Komponente B ($T_{m(B)}$) ist niedriger als der der nichtflüchtigen Komponente A ($T_{m(A)}$). Zusammensetzung der Gasphase (---) in Abhängigkeit von der Bodenkörperzusammensetzung ($x_{(l)}$): $x_{(g)}, (x_{(l)} > 0,01) > 0,90$ bei ($p_B^\# / p_A^\# = 10^3$).

Liegt im System ein Mischkristall $A_{1-x}B_x(s)$ mit einem Maximum am Schmelzpunkt der reinen Phase B ($T_m(B) > T_m(A)$) (Abb. II.13) vor, bildet sich bei Überschreiten der Soliduslinie ($x_{(s)T_1}$) eine an B verarmte, flüssige Phase ($x_{(l)T_1} < x_{(s)T_1}$). Mit steigender Temperatur reichern sich die kondensierten Phasen entlang der Solidus- ($x_{(s)}$) bzw. Liquiduslinie ($x_{(l)}$) jeweils an B an. Mit Überschreiten der Temperatur T_2 ist der Festkörper verbraucht, und die Schmelze liegt bei Temperaturerhöhung unveränderlich in der Ausgangszusammensetzung X vor (Abb. II.13).

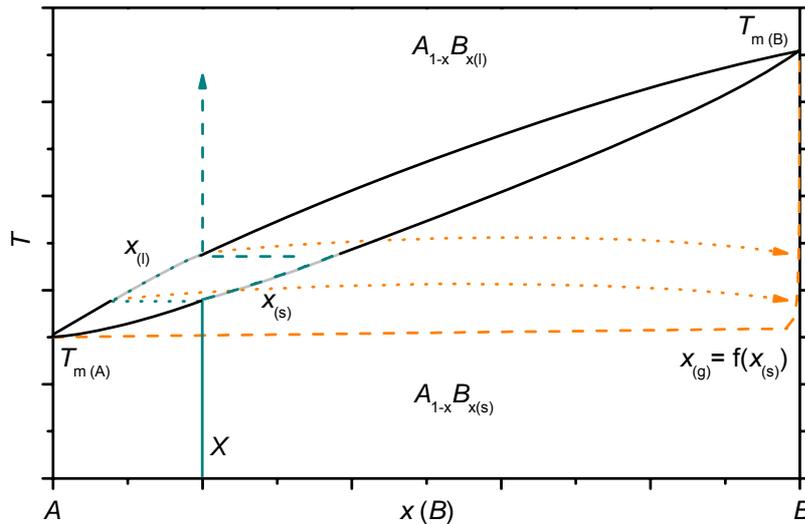


Abb. II.13 Verlauf der Zusammensetzung der Phasen $x_{(s)}$, $x_{(l)}$ (---) und $x_{(g)}$ bei Temperaturerhöhung in einem binären System A/B mit Bildung lückenloser (idealer) Mischkristalle $A_{1-x}B_x(s)$ in der festen Phase und idealer Lösung der Komponenten in der flüssigen Phase. Der Schmelzpunkt des reinen Festkörpers der flüchtigen Komponente B ($T_m(B)$) ist höher als der der Komponente A ($T_m(A)$). Zusammensetzung der Gasphase (---): $x_{(g)}$, ($x_{(s)} > 0,01$) $> 0,90$ bei $(p_B^\# / p_A^\# = 10^3)$.

Welche charakteristischen Druckfunktionen folgen aber aus dem temperaturabhängigen Verlauf der Zusammensetzungsparameter $x_{(s,l)}$ in den vorliegenden Beispielen?

Im Fall einer idealen Lösung der Komponenten im Festkörper $A_{1-x}B_x(s)$ erniedrigt sich das chemische Potential $\Delta G_M^\circ(A_{1-x}B_x(s))$ gemäß (II.26) um den Betrag $(RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x))$:

$$\begin{aligned} \mu^\circ(A_{(s)}) &= \mu^\#(A_{(s)}) + RT \ln(x_A) \\ \mu^\circ(B_{(s)}) &= \mu^\#(B_{(s)}) + RT \ln(x_B) \\ \Delta G^\circ(A_x B_{1-x}) &= (1-x)(\mu^\#(A_{(s)})) + x(\mu^\#(B_{(s)})) + RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) \end{aligned} \quad (II.26)$$

Dabei sinkt der Druck gegenüber dem der reinen Phase B unter annähernd idealen Bedingungen gemäß dem *Raoult*schen Gesetz ($p_B = x_B \cdot p_B^\#$). Für Scharen von idealen Mischkristallen definierter Zusammensetzung x_B erhält man so ebenfalls Scharen paralleler Linien ($x_B \cdot p_B^\#$) im Barogramm, deren Druck bei konstanter Temperatur mit abnehmendem $x_{B(s,l)}$ stetig sinkt.

Wie bereits erwähnt, führt die Sublimation von $B_{(g)}$ aus dem Ausgangsbodenkörper praktisch nicht zur Veränderung seiner Zusammensetzung, wenn der Bodenkörper in ausreichend großer Stoffmenge vorliegt und das Gasvolumen zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes hinreichend klein ist. Bei geringen Mengen der kondensierten Phase in einem großen Gasvolumen beobachtet man dagegen einen nichtlinearen Druckverlauf aufgrund des sich stetig ändernden Zusammensetzungsparameters (vgl. II.20). Dabei werden in Abhängigkeit der Temperatur, der Einwaage und des freien Gasvolumens mehrere Scharen von Drucklinien gekreuzt, und der Druck sinkt unter den theoretischen Wert $p(X) = f(T^{-1})_X$ der Ausgangszusammensetzung X .

Bei Erreichen der Soliduslinie ändern sich die Zusammensetzungsparameter der festen und der flüssigen Phase unabhängig von der Einwaage entsprechend dem Verlauf der charakteristischen Linien im Zustandsdiagramm (Abb. II.14). Da beide Phasen $A_{1-x}B_{x(s)}$, $A_{1-x}B_{x(l)}$ im Gleichgewicht stehen, muss der Druck über dem Festkörper dem der Flüssigkeit entsprechen. Wegen der stetigen Abnahme von x_B bei steigender Temperatur verringert sich formal auch der Druck des Gemenges. Dieser Effekt steht in Konkurrenz zum linearen, zusammensetzungsunabhängigen Druckanstieg ($-\Delta H_G^\circ/R$). Die Berechnung der Kurve erfolgt nach (II.22) mit $(d(x)/d(T^{-1})) = (x_{B(g)} - x_{B(l)}) / (x_{B(l)} - x_{B(s)})$ (II.27) [6]. Mit $x_{B(g)} > x_{B(l)} > x_{B(s)}$ wird der zweite Teil des Differentials immer positiv; je größer dabei die Differenz ($x_{B(g)} - x_{B(l)}$; $x_{B(g)} \approx 1$) ist, desto größer (positiver) wird der Wert von $(d(\ln p)/d(T^{-1}))$ bzw. umso kleiner (negativer) $(d(\ln p)/d(T))$. Das heißt, der Druck sinkt bei kleinen $x_{B(l)}$ mit steigender Temperatur.

$$\frac{d \ln p}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H_{G(l/g)}^\circ}{R} + \left[\frac{x_{B(g)} - x_{B(l)}}{x_{B(l)} - x_{B(s)}} \right] \cdot \frac{\Delta H_{Z(s/l)}^\circ}{R} \quad (\text{II.27})$$

Daraus ergibt sich ein charakteristischer, gewölbter Verlauf der Dreiphasenlinie ($A_{1-x}B_{x(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$) mit einem Druckmaximum (Abb. II.14). Die Kurve geht dabei vom Druck am Schmelzpunkt der reinen Komponente B aus. Die Abnahme der Zusammensetzung x_B der kondensierten Phasen an B führt dann zum Druckabfall der Dreiphasenlinie auf den Schmelzpunkt der reinen Komponente A zu.

Die abrupten Änderungen des ansonsten kontinuierlichen, linearen Druckverlaufes bei Erreichen und Verlassen der Dreiphasenlinie kennzeichnen die jeweiligen charakteristischen Temperaturen der Solidus- (vgl. $T_{1(z)}$) und Liquiduskurve ($T_{2(z)}$; Abb. II.14) der Ausgangsbodenkörperzusammensetzung Z im Zustandsdiagramm.

Ist der Bodenkörper bei Überschreiten der Liquiduslinie vollständig aufgebraucht, verändert sich die Zusammensetzung der gebildeten Schmelze nicht mehr, die Drucklinien folgen dann wieder der linearen Temperaturabhängigkeit. Wie für die feste Lösung $A_{1-x}B_{x(s)}$ erhält man auch für eine ideale Lösung der flüssigen Phase Scharen paralleler Drucklinien (II.28).

$$\begin{aligned}
 (M) \quad & A_{(s)} + B_{(s)} \rightleftharpoons A_{1-x}B_{x(s)} & \Delta G_M^\circ : \Delta H_M^\circ = 0; \Delta S_M^\circ > 0 & \quad (II.28) \\
 (G_1) \quad & B_{(s)} \rightleftharpoons B_{(g)} & \lg p(B_{(s)}) = \frac{\Delta S_{G1}^\circ}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H_{G1}^\circ}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} & \\
 (G_2) \quad & \frac{1}{x} A_{1-x}B_{x(s)} \rightleftharpoons \frac{1-x}{x} A_{(s)} + B_{(g)} & \lg p(A_{1-x}B_{x(s)}) = \frac{\Delta S_{G1}^\circ - (\frac{1}{x} \Delta S_M^\circ)}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H_{G1}^\circ}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} &
 \end{aligned}$$

Der Anstieg des Druckes der Verdampfung (l/g) ist dabei immer flacher als jener der Sublimation bzw. Zersetzung (s/g) der korrespondierenden festen Phase, da die Bildungsenthalpie der Flüssigkeit ($H_B^\circ(A_{1-x}B_{x(l)}, T)$) grundsätzlich positiver als die des Festkörpers ($H_B^\circ(A_{1-x}B_{x(s)}, T)$) ist. Die den Anstieg des Druckes ($-\Delta H_G^\circ/R$) bestimmende Reaktionsenthalpie ($\Delta H_{G(l/g)}^\circ$) wird damit kleiner.

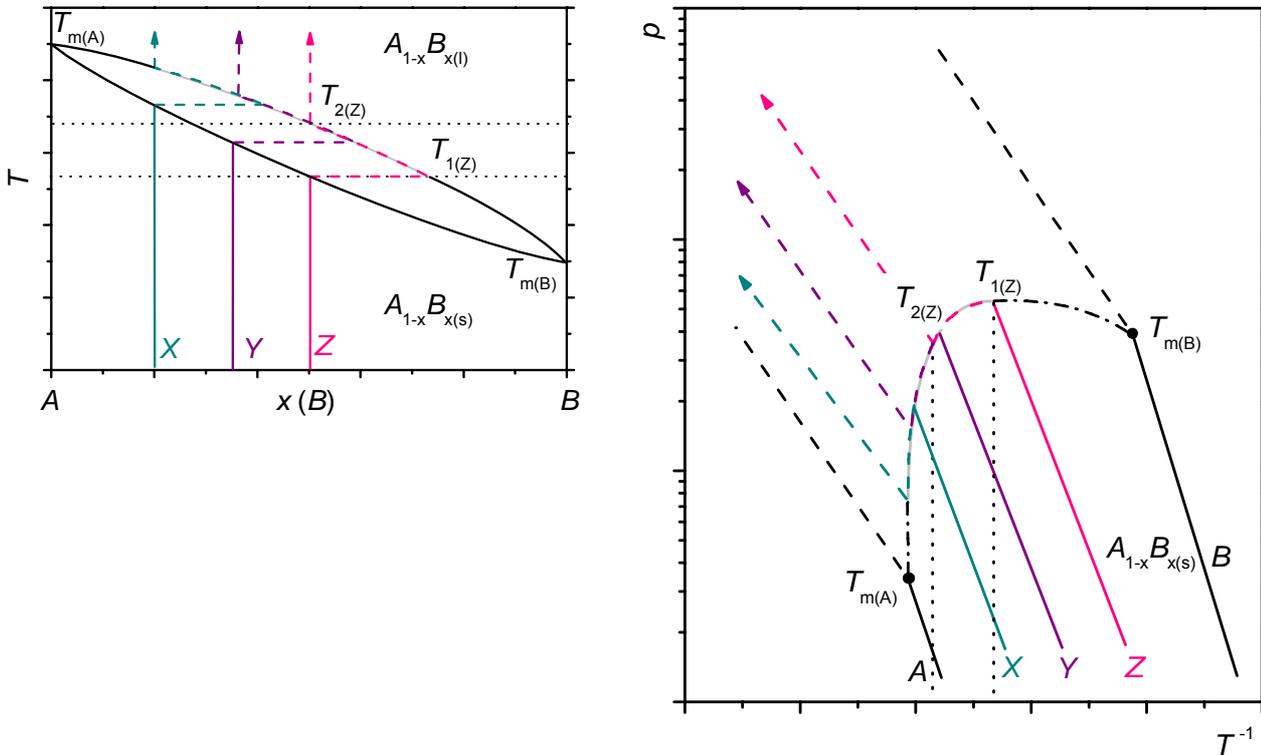


Abb. II.14 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems mit Bildung lückenloser (idealer) Mischkristalle $A_{1-x}B_{x(s)}$ und einem Minimum des Schmelzpunktes der reinen Phase B ($T_m(B) < T_m(A)$).

In einem System lückenloser Mischkristallbildung $A_{1-x}B_x(s)$ mit dem Schmelzpunktmaximum am Schmelzpunkt der reinen Phase B ($T_m(B) > T_m(A)$) verlaufen die Drucklinien der festen Phasen gleichfalls nahezu parallel, wobei der Druck $p(B)$ der an B angereicherten Mischkristalle $A_{1-x}B_x(s)$ bei konstanter Temperatur stetig zunimmt ($p_X < p_Y < p_Z$; Abb. II.15).

Bei Erreichen der Soliduslinie ändern sich die Parameter der festen $x_{B(s)}$ und der flüssigen Phase $x_{B(l)}$ unabhängig von der Einwaage in Richtung B -reicherer Zusammensetzungen (vgl. Abb. II.13). Wegen der stetigen Zunahme von x_B bei steigender Temperatur erhöht sich der Druck des Bodenkörpers über den linearen, zusammensetzungsunabhängigen Druckanstieg ($-\Delta H^{\circ}_G/R$) hinaus. Die Berechnung der Kurve erfolgt nach den Differentialgleichungen (II.22) bzw. (II.27). Mit $x_{B(g)} > x_{B(l)} < x_{B(s)}$ wird der zweite Teil des Differentials $(d(x)/d(T^{-1}))$ immer negativ, so dass der Druck $(d(\ln p)/d(T^{-1}) < 0)$ in jedem Fall steigt $(d(\ln p)/d(T) > 0)$.

Die charakteristischen Temperaturen der Solidus- ($T_{1(Z)}$) und Liquiduslinie ($T_{2(Z)}$) sind in diesem Zustandsbarogramm wiederum anhand der Punkte der Unstetigkeiten der Druckfunktionen zu ermitteln (Abb. II.15).

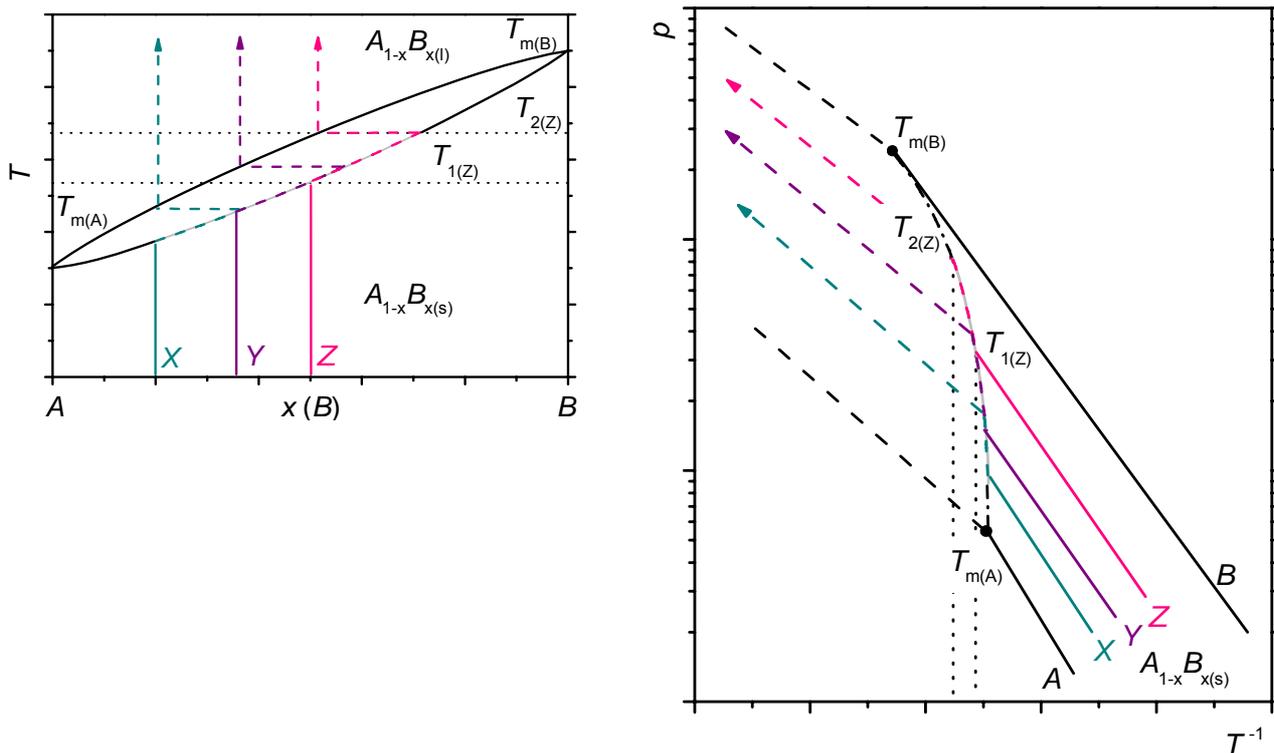


Abb. II.15 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit Bildung lückenloser (idealer) Mischkristalle $A_{1-x}B_x(s)$ und einem Maximum des Schmelzpunktes der reinen Phase B ($T_m(B) > T_m(A)$).

II.2.2 Zustandsbarogramme von binären Systemen mit Bildung lückenloser Mischkristalle $A_{1-x}B_x(s)$ und einem Maximum oder Minimum der Schmelztemperatur

Systeme mit nichtidealer Mischung vor allem der festen Lösung bzw. unausgewogenen Wechselwirkungen zwischen der festen und der flüssigen Lösung $A_{1-x}B_x(s,l)$ können zu komplizierteren Zustandsdiagrammen führen. Dabei kommt es zur Ausbildung von Schmelzpunktmaxima ($T_{m(A)} < T_{m(Y)} > T_{m(B)}$) oder -minima ($T_{m(A)} > T_{m(Y)} < T_{m(B)}$) an invarianten Punkten der Zusammensetzung Y . Die Mischkristallphase $A_{1-x}B_x(s)$, die die Zusammensetzung des invarianten Punktes Y repräsentiert, verhält sich dabei wie eine kongruent schmelzende Randphase des Systems. Da deren Zusammensetzung im temperaturabhängigen Verlauf unverändert bleibt ($x_{B(s)} = x_{B(l)} = Y$), entfällt das partielle Differential ($d(x_i)/d(T^{-1}) = 0$) und der Druck verläuft entlang einer Geradenfunktion ($d(\ln p)/d(T^{-1}) = -\Delta H_{G(s/g);(l/g)}^{\circ}/R$). Aufgrund der Schmelzenthalpie ändert sich lediglich die Steigung der Druckfunktion am Umwandlungspunkt ($T_{m(Y)}$) (Abb. II.16; II.17).

Aufgrund dieses Verhaltens entsprechend einer kongruent schmelzenden Randphase wird das binäre System A/B grundsätzlich in zwei Subsysteme A/Y und Y/B aufgeteilt. Von dem Punkt der invarianten Zusammensetzung am *Schmelzpunktmaximum* (Abb. II.16) bildet sich dann jeweils ein System mit einem Temperaturminimum der druckbestimmenden Phase B und ein System mit einem Maximum der druckbestimmenden Phase $A_{1-x}B_x(s) = Y$. Für jedes Teilsystem gelten die für die idealen Systeme (Abb. II.14, II.15) getroffenen Aussagen.

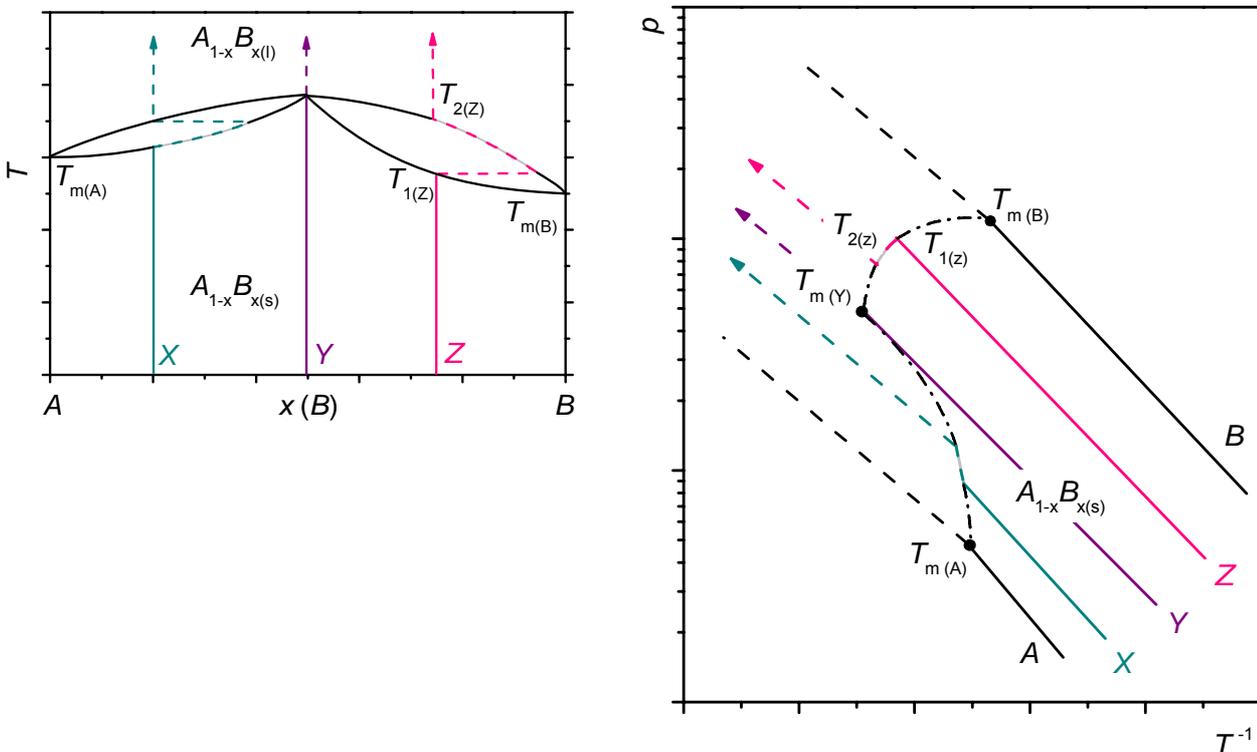


Abb. II.16 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit Bildung lückenloser Mischkristalle $A_{1-x}B_x(s)$ und einem Maximum des Schmelzpunktes der invarianten Zusammensetzung Y : ($T_{m(A)} < T_{m(Y)} > T_{m(B)}$).

Mit $(x_{B(g)} > x_{B(l)} > x_{B(s)})$ im rechten Abschnitt des Zustandsdiagramms (Y/B ; $x_{B(s)} > x(Y)$) wird der zweite Teil der Differentialgleichung (II.25) positiv, und die Dreiphasenlinie verläuft mit einem Druckmaximum vom Schmelzpunkt der reinen Phase B auf den Schmelzpunkt $T_{m(Y)}$ zu (Abb. II.16). Trotz Temperaturerhöhung sinkt dabei der Druck im Verlauf zu $T_{m(Y)}$ wegen der stetigen Abnahme von $x_{B(l)}$ und $x_{B(s)}$ entlang der Solidus- bzw. Liquiduslinie.

Im linken Teil des Zustandsdiagramms (A/Y ; $x_{B(s)} < x(Y)$; Abb. II.16) werden die Bodenkörperphasen im Temperaturverlauf der Solidus- und Liquiduslinie mit der druckbestimmenden Komponente B angereichert. Wegen $(x_{B(l)} < x_{B(s)})$ wird $(d(\ln p)/d(T^{-1}))$ (II.25) immer negativ und der Druck steigt bei Temperaturerhöhung nichtlinear (steiler) an. Die beiden charakteristischen Kurven A/Y und Y/B vereinigen sich im Schmelzpunkt der invarianten Zusammensetzung Y des Mischkristalls $A_{1-x}B_x(s)$.

Beobachtet man in einem binären Zustandsdiagramm A/B ein *Minimum* der Schmelztemperatur im invarianten Punkt Y , kommt es in gleicher Weise zur Teilung in Subsysteme A/Y und Y/B . Wegen des Schmelzpunktminimums des Teilsystems A/Y im Punkt Y verarmen die kondensierten Phasen ($x_{B(s)} < x(Y)$) mit zunehmender Temperatur an B ($x_{B(l)} > x_{B(s)}$) und der Druck sinkt entlang der Dreiphasenlinie (Abb. II.17).

Im B -reichen Teil des Systems ($x_{B(s)} > x(Y)$) steigt die Temperatur des Schmelzpunktes mit zunehmendem Gehalt (x_B) wieder an. Die kondensierten Phasen werden während des Schmelzvorganges im Dreiphasen-Gleichgewicht an B angereichert ($x_{B(g)} > x_{B(l)} < x_{B(s)}$), so dass der Druck zwischen $T_{m(Y)}$ und $T_{m(B)}$ steiler ansteigt (Abb. II.17).

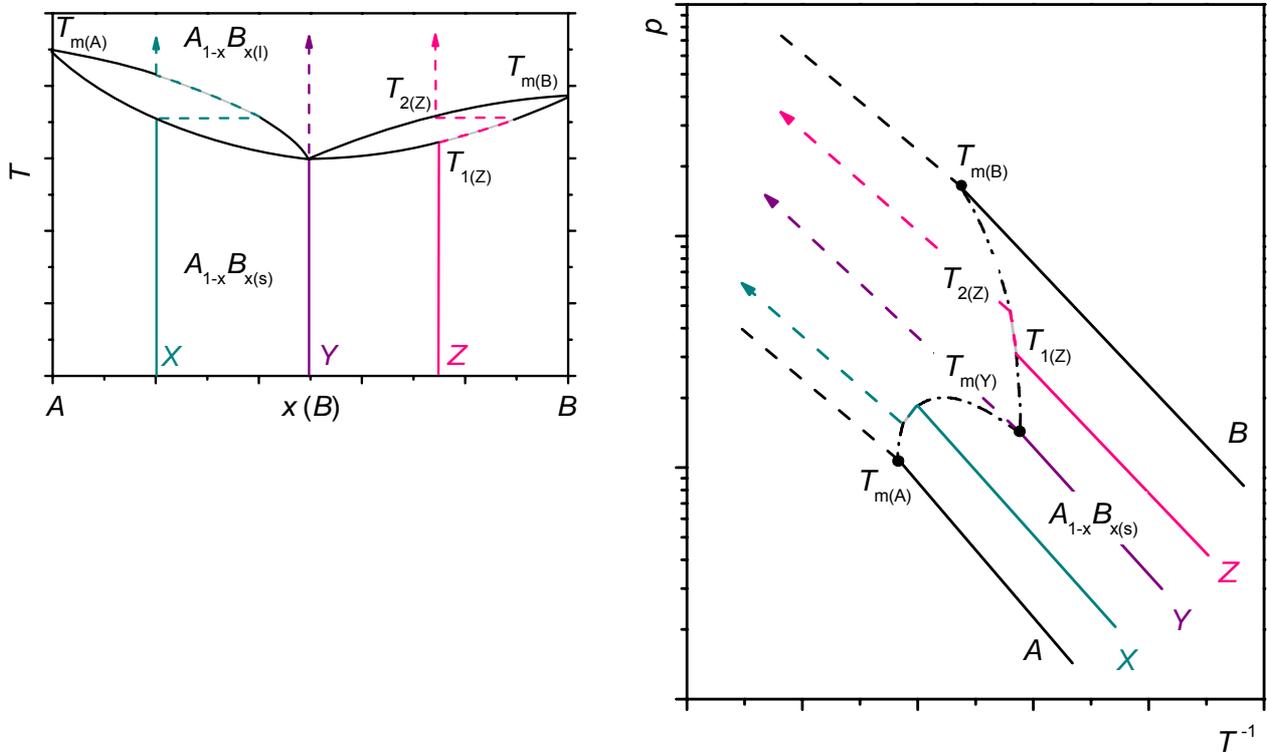


Abb. II.17 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit Bildung lückenloser Mischkristalle $A_{1-x}B_x(s)$ und einem Minimum des Schmelzpunktes der invarianten Zusammensetzung Y : ($T_{m(A)} > T_{m(Y)} < T_{m(B)}$).

II.2.3 Zustandsbarogramme von binären Systemen mit Randphasenlöslichkeiten

$\alpha(A_{1-x}B_x; x \geq 0) + \beta(A_{1-x}B_x; x \leq 1)$ und einem Eutektikum

Bei einer bis zum Erreichen der Schmelze durchgängigen Mischungslücke der Komponenten wird das binäre Zustandsdiagramm A/B in zwei Mischkristallbereiche $\alpha(A_{1-x}B_x; x \geq 0)$ und $\beta(A_{1-x}B_x; x \leq 1)$ aufgeteilt, die ein gemeinsames Schmelzpunktminimum am eutektischen Punkt (T_e) zeigen. Die Teilsysteme α und β verhalten sich dabei in ihrem Druckverlauf vergleichbar zu den Abschnitten A/Y bzw. B/Y im Zustandsdiagramm eines binären Systems mit lückenloser Mischkristallbildung und Schmelzpunktminimum (Abb. II.17):

Im Mischkristall α verarmen die kondensierten Phasen im Temperaturverlauf entlang der Solidus- bzw. Liquiduslinie an B . Mit $(d(x_i)/d(T^{-1}) > 0; x_{B(g)} > x_{B(l)} > x_{B(s)})$ beobachtet man ausgehend vom Schmelzpunktminimum am eutektischen Punkt einen Druckverlauf mit einem Maximum und der folgenden Druckabnahme zum Schmelzpunkt der reinen Phase A (Abb. II.18). Die Mischphasen $\beta(A_{1-x}B_x; x \leq 1)$ zeigen im temperaturabhängigen Verlauf der Zusammensetzung entlang der Solidus- und Liquiduslinie eine Anreicherung mit B . Mit dem Verlauf der Zusammensetzung $(d(x_i)/d(T^{-1}) < 0; x_{B(g)} > x_{B(l)} < x_{B(s)})$ erhält man einen über den linearen Part hinausgehenden Druckanstieg (Abb. II.18).

Unterhalb der eutektischen Temperatur T_e ist darüber hinaus der Verlauf der Mischungslücke bzw. der Grenzzusammensetzungen $x(\alpha(T))$ und $x(\beta(T))$ der festen Lösungen anhand der Druckfunktionen zu charakterisieren: Aufgrund unterschiedlicher Beiträge der Mischungsenthalpien ($\Delta H_{M\alpha/\beta}^p$) verlaufen die Drücke $p(\alpha, \beta)$ nicht mehr parallel, und man beobachtet charakteristische Schnittpunkte der Geraden.

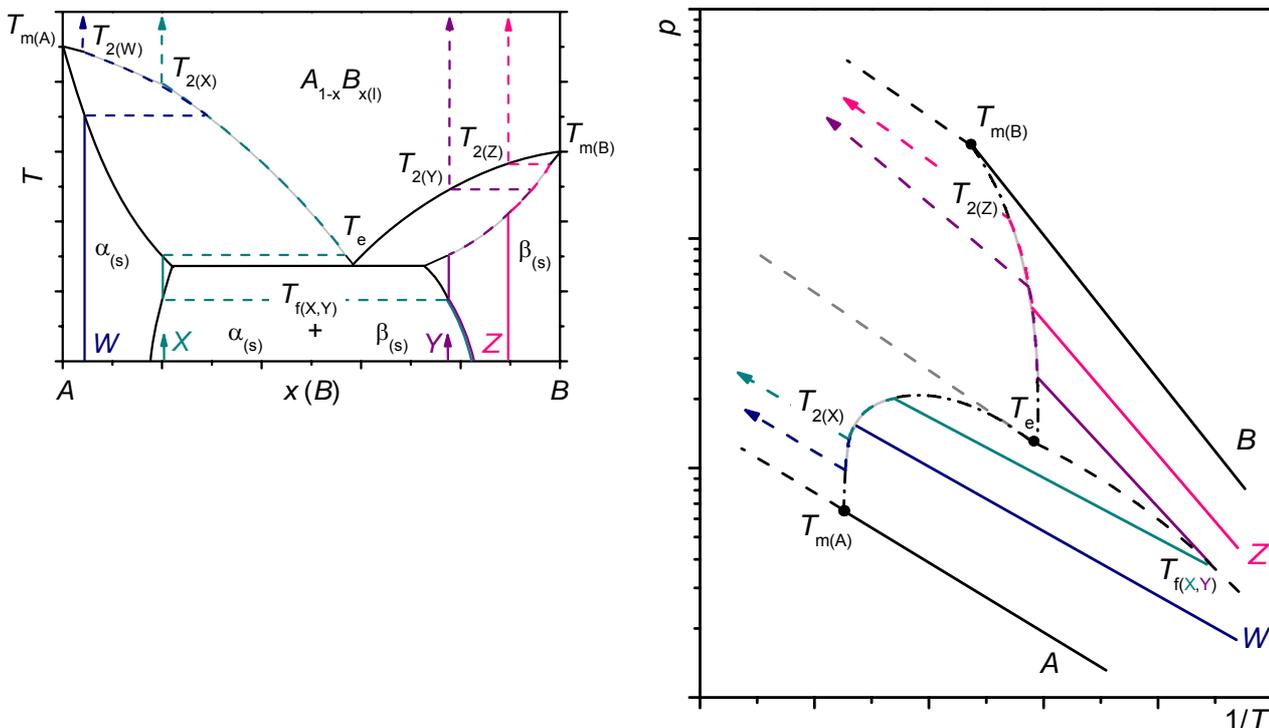


Abb. II.18 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit Randphasenlöslichkeiten $\alpha(A_{1-x}B_x; x \geq 0) + \beta(A_{1-x}B_x; x \leq 1)$ und einem Eutektikum.

Innerhalb des Mischkristalls $\beta(A_{1-x}B_x = Z)$ erhält man bei konstanter Zusammensetzung wegen $(d(x_i)/d(T^{-1}) = 0)$ einen linearen Anstieg der Druckfunktion. Liegt die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers Y außerhalb der Mischphase im Zweiphasengebiet $(\alpha + \beta)$, wird zunächst der Druck der koexistierenden, druckreichsten Phase $(\beta(T))$ detektiert. Da die Grenzzusammensetzung $x(\beta(T))$ der Mischphase mit zunehmender Temperatur an A angereichert wird $(d(x_i)/d(T^{-1}) > 0)$, steigt der Druck nichtlinear, mit flacher werdender Steigung, an. Erreicht der Ausgangsbodenkörper die Grenzzusammensetzung $\beta(A_{1-x}B_x = Y)$ wird der Anstieg der Druckfunktion zusammensetzungsunabhängig und verläuft mit steigender Temperatur linear als Tangente an die Kurve $p(\beta(T))$. Die Linearität bleibt im Existenzbereich des Mischkristalls $\beta(A_{1-x}B_x = Y)$ erhalten und ändert sich erst mit Erreichen der Liquiduslinie.

Auch A -reiche Zusammensetzungen $(A_{1-x}B_{x(s)} = X; \text{Abb. II.18})$ im Zweiphasengebiet $(\alpha + \beta)$ müssen in ihrem Druck zunächst der druckreichsten, koexistierenden Phase $(\beta(T))$ folgen. Der unterschiedliche *Gehalt* der Gemenge X und Y an den Randphasen α und β hat dabei keinen Einfluss auf den Gleichgewichtsdruck. Die den Druck bestimmende *Zusammensetzung* $x(\beta(T))$ ist bei der selben Temperatur T immer identisch. Erreicht der Bodenkörper die Grenzzusammensetzung $(x(\alpha(T)) = X)$, wird die Zusammensetzung der nunmehr druckbestimmenden Phase (α) deutlich ärmer an B . Man beobachtet ausgehend von $p(\beta(T))$ einen Abknick des Druckverlaufs am Punkt der Bildung T_f der Phase $\alpha(A_{1-x}B_x = X)$ und in der Folge eine eigenständige, lineare Druckfunktion bis zum Erreichen der Soliduslinie bei der gegebenen Zusammensetzung. Für beide Mischphasen α bzw. β kann man somit die Bildungstemperaturen $T_f(\alpha, \beta) = f(x)$ bzw. die Grenzzusammensetzungen $x(\alpha, \beta) = f(T)$ aus dem Druckverlauf im Zweiphasengebiet $(\alpha + \beta)$ ermitteln.

II.2.4 Zustandsbarogramme von binären Systemen mit sehr geringen bzw. ohne Randphasenlöslichkeiten $(\alpha(A_{1-x}B_x; x \rightarrow 0) + \beta(A_{1-x}B_x; x \rightarrow 1))$ und einem Eutektikum

Unterhalb der eutektischen Temperatur sind Gemenge der beiden Festkörper $\alpha/A_{(s)} + \beta/B_{(s)}$ (vgl. $X, Y, Z; \text{Abb. II.19}$) beliebiger Homogenität der (physikalischen) Mischung im Sinne der Thermodynamik immer zweiphasig. Wird die Randphasenlöslichkeit $\beta(A_{1-x}B_x)$ sehr klein, so sind nur wenige Scharen von Linien unterhalb des Drucks der reinen Phase B zu beobachten. Die Soliduslinie wird steiler (Abb. II.19), $d(x_i)$ damit kleiner und der Verlauf des Druckes $p(\beta(T))$ nähert sich dem linearen Anstieg $p(B_{(s)})$. Sind die Komponenten im festen Zustand schließlich vollständig entmischt, hat die jeweilige Phase A bzw. B die Aktivität bzw. das chemische Potential der reinen Komponente, und man erhält in Abhängigkeit der Ausgangsbodenkörperzusammensetzung nur noch die Druckfunktionen $p(A_{(s)}) + p(B_{(s)})$.

Unterhalb des Schmelzpunktminimums am eutektischen Punkt T_e haben demnach alle Ausgangsbodenkörper $((1-x) A_{(s)} + x B_{(s)})$ denselben Druck $p(x) = p(B_{(s)}(T))$; der eutektische Punkt liegt im Barogramm auf der Druckgeraden von B bei $p(B_{(s)}(T_e))$.

Liegt die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers rechts des Eutektikums (vgl. $x = Z$; Abb. II.19), verbleibt B nach Überschreiten von T_e als druckreiche Phase im Zweiphasengebiet ($A_{1-x}B_{x(l)} + B_{(s)}$). Der Druck verläuft also weiter entlang $p(B_{(s)})$ bis der feste Bodenkörper $B_{(s)}$ unter Bildung der Schmelze $A_{1-x}B_{x(l)}$ der Ausgangszusammensetzung Z vollständig verbraucht ist. Liegt nur noch die Schmelze $A_{1-x}B_{x(l)}$ ($x = Z$) vor, erniedrigt sich der Partialdruck $p(B)$ gegenüber der reinen Komponente B . Die Druckgerade knickt bei der Temperatur der Liquiduslinie (T_Z) ab und verläuft weiter mit einem linearen, zusammensetzungsunabhängigen Anstieg ($-\Delta H_{G(l/g)}/R$; $d(x)/d(T^{-1}) = 0$).

Bei einer Ausgangszusammensetzung des Bodenkörpers links des eutektischen Punktes bildet sich bei Überschreiten der Eutektikalen im Zustandsdiagramm ein Zweiphasengebiet ($A_{(s)} + A_{1-x}B_{x(l)}$). Der nunmehr von der (B -reichen) Schmelze ($A_{1-x}B_{x(l)}$) bestimmte Druck verläuft vom eutektischen Punkt $p(T_e)$ entlang der Dreiphasenlinie auf den Schmelzpunkt der Komponente A zu (Abb. II.19). Da die Zusammensetzung $x(A_{1-x}B_{x(l)})$ entlang der Liquiduslinie mit zunehmender Temperatur kleiner wird ($d(x)/d(T^{-1}) > 0$), sinkt der Druck gegenüber dem linearen, temperaturabhängigen Anstieg ($d(\ln p)/d(T^{-1})_{xi}$).

Geht der Ausgangsbodenkörper bei Überschreiten der Liquiduslinie (T_x ; Abb. II.19) vollständig in die flüssige Phase über, verändert sich die Zusammensetzung nicht mehr und man erhält einen linearen Druckanstieg. In der Schmelze ist dabei zumeist eine vollständige Mischbarkeit der Komponenten gegeben, und die Druckfunktionen $p(A_{1-x}B_{x(l)})$ bilden oberhalb der Liquiduslinien ($T_{m(A)} - T_e$; $T_e - T_{m(B)}$) wieder parallele Scharen von Geraden $p(A_{1-x}B_{x(l)}) = f(x, T)$.

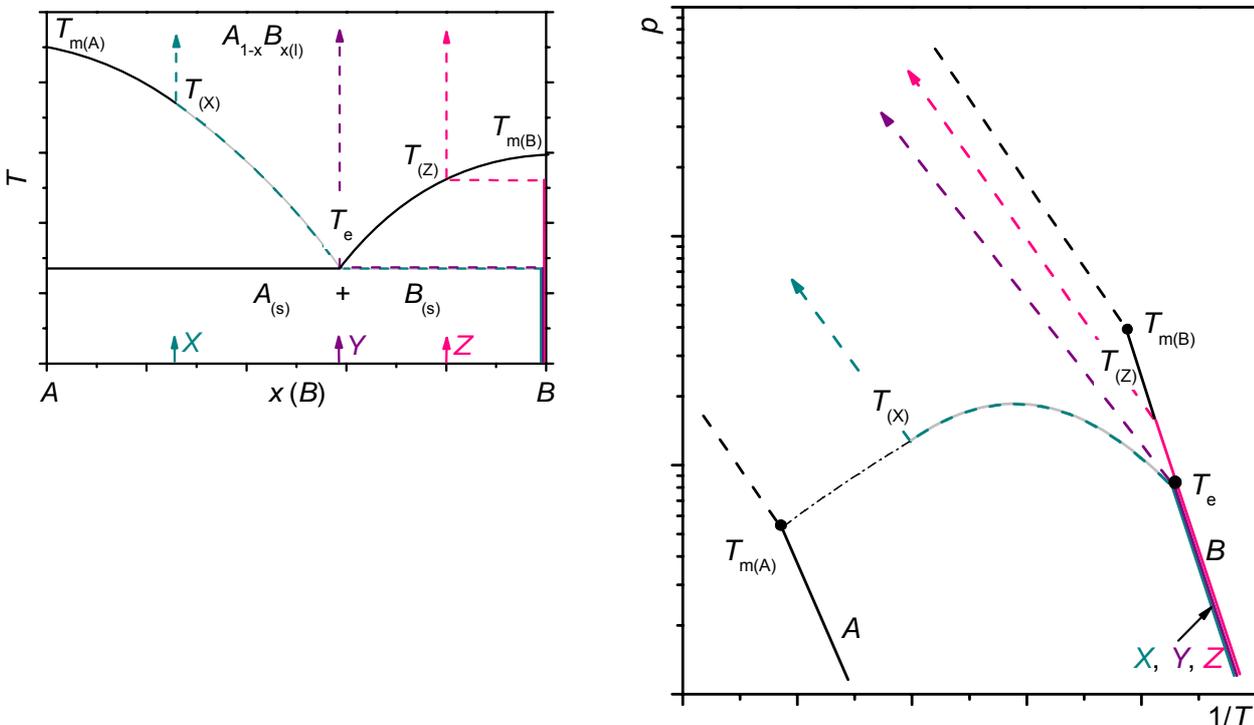


Abb. II.19 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit einem Eutektikum; ohne Randphasenlöslichkeiten: $\alpha(A_{1-x}B_x; x \rightarrow 0) + \beta(A_{1-x}B_x; x \rightarrow 1)$.

II.2.5 Zustandsbarogramme von binären Systemen

mit Bildung einer Verbindung $AB_{(s)}$ und Mischkristallbildung $A_{1-x}B_{x(s)}$

Bestehen attraktive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der Komponenten A und B , kann es über die entropiegesteuerte Mischkristallbildung $\alpha(A_{1-x}B_x)$ hinaus zur Bildung von Verbindungen $AB_{(s)}$ mit einer definierten Anordnung der Atomsorten in der Kristallstruktur kommen. Während die Existenz von (ungeordneten, d.h. entropischen) Mischkristallen durch hohe Temperaturen begünstigt wird, ist die Bildung geordneter Verbindungen $AB_{(s)}$, vornehmlich durch die Gitterenthalpie bei tiefen Temperaturen motiviert. Die Konkurrenz der jeweiligen Beiträge der freien Enthalpie bestimmt dann die Lage der Existenzbereiche der einzelnen Phasen und letztlich die Form des Zustandsdiagramms.

Liegt die Phase $AB_{(s)}$ mit einer begrenzten Randphasenlöslichkeit $\gamma(A_{1-x}B_x; 0 < x < 1)$ vor, so beobachtet man innerhalb des Existenzbereiches Scharen paralleler Druckgeraden (Abb. II.20). Zum Phasenfeld des Mischkristalls (α) hin wird der Existenzbereich von $\gamma(AB)$ durch Zweiphasengebiete ($\alpha + \gamma$) bzw. ($\gamma + \alpha'$) abgetrennt. In deren Begrenzung bilden sich Solidus(α)-Solidus(γ)- und Solidus(γ)-Solidus(α')-Linien. Die Effekte des Druckverlaufs beim Übergang von $\gamma(AB)$ zur festen Lösung (α) entlang der Soliduslinien (α , α') sind dabei vergleichbar denen entlang der Liquiduslinien eines Mischkristalls mit einem Maximum des Schmelzpunktes (Abb. II.16).

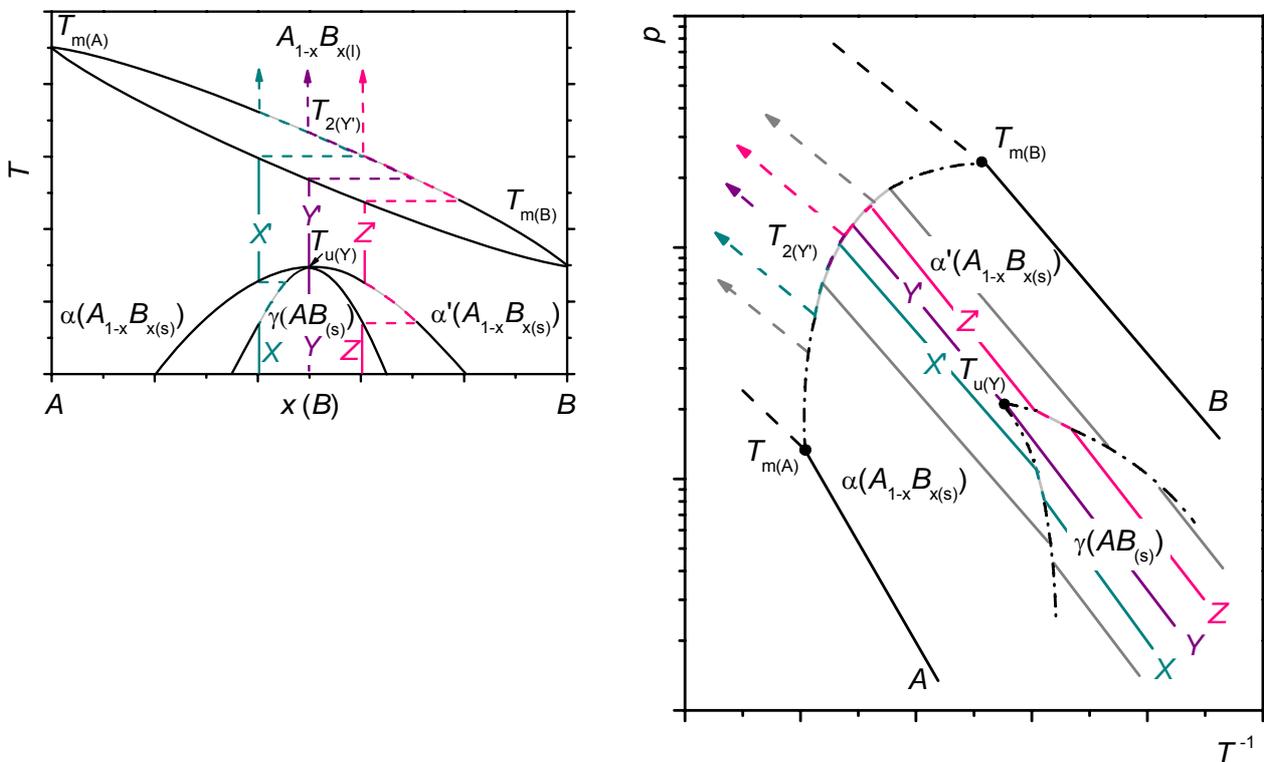


Abb. II.20 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit Bildung einer Verbindung $AB_{(s)}$ in Konkurrenz zur Mischkristallbildung $A_{1-x}B_{x(s)}$.

Auf der rechten Seite ($x = Z$; Abb. II.20) des Maximums der Umwandlungstemperatur ($T_{u(\gamma)}$) wird die Zusammensetzung entlang der Soliduslinie (α') mit zunehmender Temperatur ärmer an B ($d(x)/d(T^{-1}) > 0$) und der Druck steigt flacher als der lineare Anstieg bzw. kann in einer geschwungenen Kurve wieder abfallen ($d(\ln p)/d(T^{-1}) > 0$).

Bei Zusammensetzungen links des Maximums der Umwandlungstemperatur ($x = X$; Abb. II. 20) verläuft der Druck zunächst im Existenzbereich (γ) linear. Bei Eintritt in das Zweiphasengebiet wird die Zusammensetzung entlang der Soliduslinie (γ) B -reicher; der Druck steigt wegen ($d(x)/d(T^{-1}) < 0$) steiler an. Erreicht die Bodenkörperzusammensetzung (X) den Existenzbereich (α) an der Soliduslinie (α), wird der Druck wieder zusammensetzungsunabhängig ($d(x)/d(T^{-1}) = 0$) und verläuft linear mit einem flacheren Anstieg als entlang der Soliduslinie (γ).

Der Übergang des Mischkristalls $\alpha(A_{1-x}B_x)$ in die Schmelze erfolgt wie in Kapitel II.2.1 (Abb. II.14) beschrieben.

II.2.6 Zustandsbarogramme von binären Systemen mit Bildung einer Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Peritektikum

Gewinnt die geordnete Phase $AB_{(s)}$ an Stabilität ($\Delta H^{\circ}_R < 0$), vergrößert sich deren Existenzbereich ($T_u = T_p$) auf Kosten der Existenzbereiche entropiemotivierter Phasen ($A_{1-x}B_{x(s,l)}$). Im vorliegenden Beispiel steht die Verbindung $AB_{(s)}$ am peritektischen Punkt in einer inkongruenten Zersetzungsreaktion mit der festen Phase $A_{(s)}$ und einer B -reichen Schmelze ($A_{1-x}B_{x(l)}$) in Konkurrenz (Abb. II.21).

Die Verbindung $AB_{(s)}$ wird dabei gegenüber den Komponenten A und B um den Betrag der freien Reaktionsenthalpie ($\Delta G^{\circ}_R(AB_{(s)}) = \Delta H^{\circ}_R - T \cdot \Delta S^{\circ}_R$; $\Delta H^{\circ}_R < 0$; $\Delta S^{\circ}_R \leq 0$) stabilisiert. Der Zersetzungsdruck $p(AB_{(s)})$ (II.29) folgt dem Gleichgewicht (G_2) und wird dabei gegenüber dem Gleichgewicht (G_1) der reinen Komponente (B) um den gewichteten Beitrag der freien Enthalpie der Phasenbildung ($\Delta G^{\circ}_R(AB_{(s)}) < 0$) erniedrigt. Damit ergibt sich eine individuelle, charakteristische Zersetzungsdruckkurve $p(AB_{(s)})$ im Barogramm des Systems A/B (Abb. II.21).



$${}_{(G1)} B_{(s)} \rightleftharpoons B_{(g)} \quad \lg p(B_{(s)}) = \frac{\Delta S^{\circ}_{G1}}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{G1}}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$$

$${}_{(G2)} AB_{(s)} \rightleftharpoons A_{(s)} + B_{(g)} \quad \lg p(AB_{(s)}) = \frac{\Delta S^{\circ}_{G1} - \Delta S^{\circ}_R}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{G1} - \Delta H^{\circ}_R}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$$

Der Verlauf des Druckes von Zusammensetzungen rechts der eutektischen Zusammensetzung ($x(Z) > x_e$; Abb. II.21) entspricht dem einfacher eutektischer Systeme (II.2.4; Abb. II.19). Die Besonderheit des peritektischen Systems liegt im Verlauf des Druckes im Bereich der peritektischen Zersetzung von $AB_{(s)}$.

Da es keinen kongruenten Schmelzpunkt $T_{m(AB)}$ gibt, verlaufen alle Druckkurven von Zusammensetzungen $x < x_e$ in charakteristischer Weise entlang der Dreiphasenlinien ($AB_{(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$ bzw. $A_{(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$).

Gemenge im Zweiphasengebiet $AB_{(s)} + B_{(s)}$ ($x = Y$; Abb. II.21) zeigen zunächst einen Druckverlauf entlang der druckreichen koexistierenden Phase $B_{(s)}$. Am Eutektikum bildet sich eine Schmelze der Zusammensetzung x_e in Koexistenz zu $AB_{(s)}$. Entlang der Liquiduslinie verringert sich die Zusammensetzung der Schmelze stetig bis zur Einstellung der Ausgangszusammensetzung ($A_{1-x}B_{x(l)}$; $x = Y$). Mit $(d(x)/d(T^{-1}) > 0)$ fällt der Druck entlang der Dreiphasenlinie auf den Punkt der peritektischen Zersetzung von $AB_{(s)}$.

Ausgehend vom Ausgangsbodenkörper $AB_{(s)}$ mit $p(AB_{(s)})$ (II.29) bildet sich oberhalb der Temperatur der inkongruenten, peritektischen Zersetzung (T_p) eine B -reiche Schmelze, die im weiteren Temperaturverlauf der Dreiphasenlinie ($A_{(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$) zwischen T_p und $T_{m(A)}$ folgt. Da die Zusammensetzung $x_{(l)}$ der Schmelze mit der Temperatur abnimmt ($d(x)/d(T^{-1}) > 0$), sinkt der Druck zu $T_{m(A)}$ hin wieder ab. Nach Einstellung der Ausgangszusammensetzung ($x(A_{1-x}B_{x(l)}) = x(AB_{(s)})$) verlässt der Druck die Dreiphasenlinie und zeigt einen linearen, zusammensetzungsunabhängigen Verlauf.

Der Druck von Gemengen A -reicherer Zusammensetzungen wird zunächst im Zweiphasengebiet $A_{(s)} + AB_{(s)}$ (vgl. X Abb. II.21) durch den Zersetzungsdruck $p(AB_{(s)})$ bestimmt. Nach der peritektischen Zersetzung des Anteils $AB_{(s)}$ im Gemenge verläuft der Druck weiter entlang der Dreiphasenlinie ($A_{(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$) bis zur Einstellung der Ausgangsbodenkörperzusammensetzung ($x(A_{1-x}B_{x(l)}) = X$).

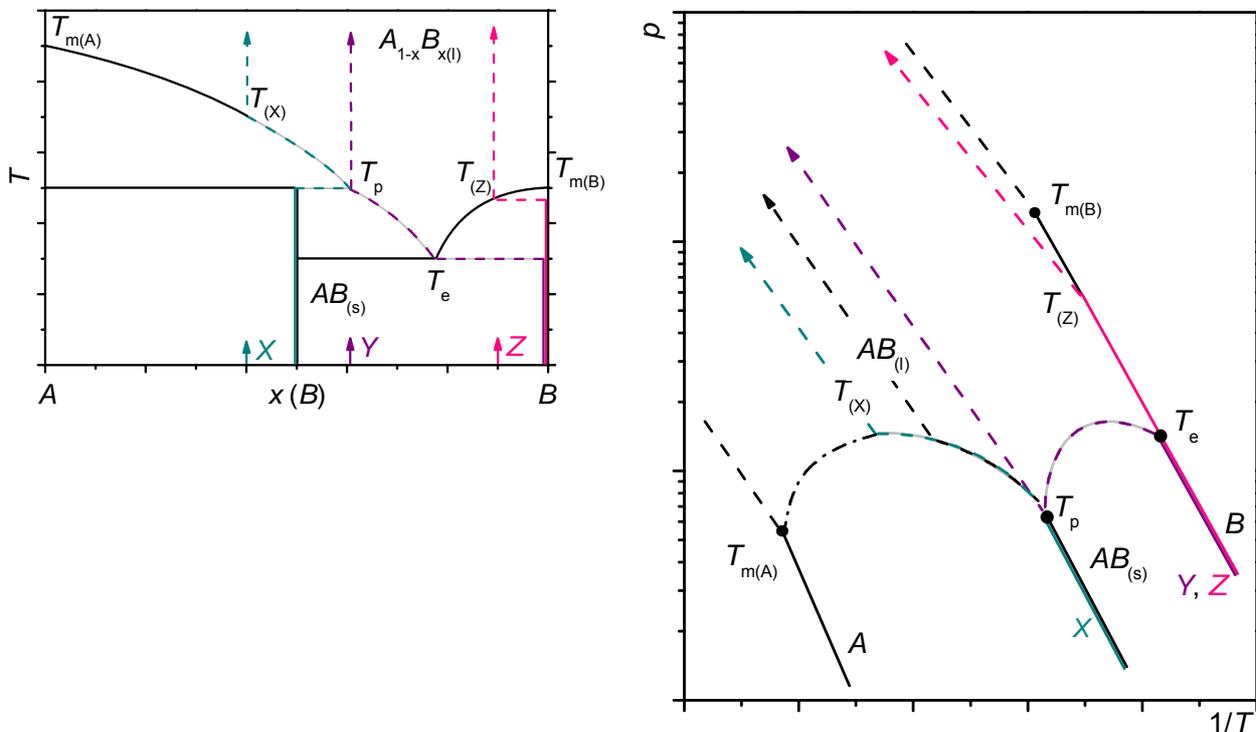


Abb. II.21 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit Bildung einer Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Peritektikum⁽¹⁾.

Repräsentiert die Komponente B das Maximum des Schmelzpunktes des Systems ($T_{m(B)} > T_{m(A)}$) oder ist die Zusammensetzung der peritektischen Verbindung zu B verschoben (Abb. II.22), kann das Peritektikum auch auf der rechten Seite des Zustandsdiagramms, zwischen $T_{m(B)}$ und T_e , liegen.

Der Zersetzungsdruck der Verbindung $AB_{(s)}$ folgt dann zunächst der charakteristischen Geraden $p(AB_{(s)})$. Die inkongruente Zersetzung von $AB_{(s)}$ bei der peritektischen Temperatur (T_p) führt zur Bildung von $B_{(s)}$ und einer B -armen Schmelze ($A_{1-x}B_{x(l)}$), das heißt, die aus diesem Gleichgewicht resultierende Phase $B_{(s)}$ wird oberhalb T_p druckbestimmend. Die Zersetzungsdruckgerade $p(AB_{(s)})$ muss demnach bei T_p in die Sublimationslinie $p(B_{(s)})$ münden, der Druck des Ausgangsbodenkörpers $AB_{(s)}$ folgt dem Gleichgewichtsdruck $p(B_{(s)})$ solange, bis die ursprüngliche Zusammensetzung in der Schmelze erreicht ist ($x(A_{1-x}B_{x(l)}) = x(AB)$). Danach erfolgt ein Abknick zum weiteren, linearen Verlauf des Zersetzungsdruckes der Schmelze ($A_{1-x}B_{x(l)}$).

Gemenge im Zweiphasengebiet $A_{(s)} + AB_{(s)}$ (vgl. X, Y ; Abb. II.22) zeigen zunächst den dominierenden Gleichgewichtsdruck $p(AB_{(s)})$. Unter veränderten Gleichgewichtsbedingungen verläuft der Druck weiter entlang $p(B_{(s)})$ ($x > x_e$; vgl. Y) bzw. nach Bildung der eutektischen Schmelze ($x < x_e$; vgl. X) auf der Dreiphasenlinie bis zur Einstellung der Ausgangsbodenkörperzusammensetzung ($x(A_{1-x}B_{x(l)}) = X$).

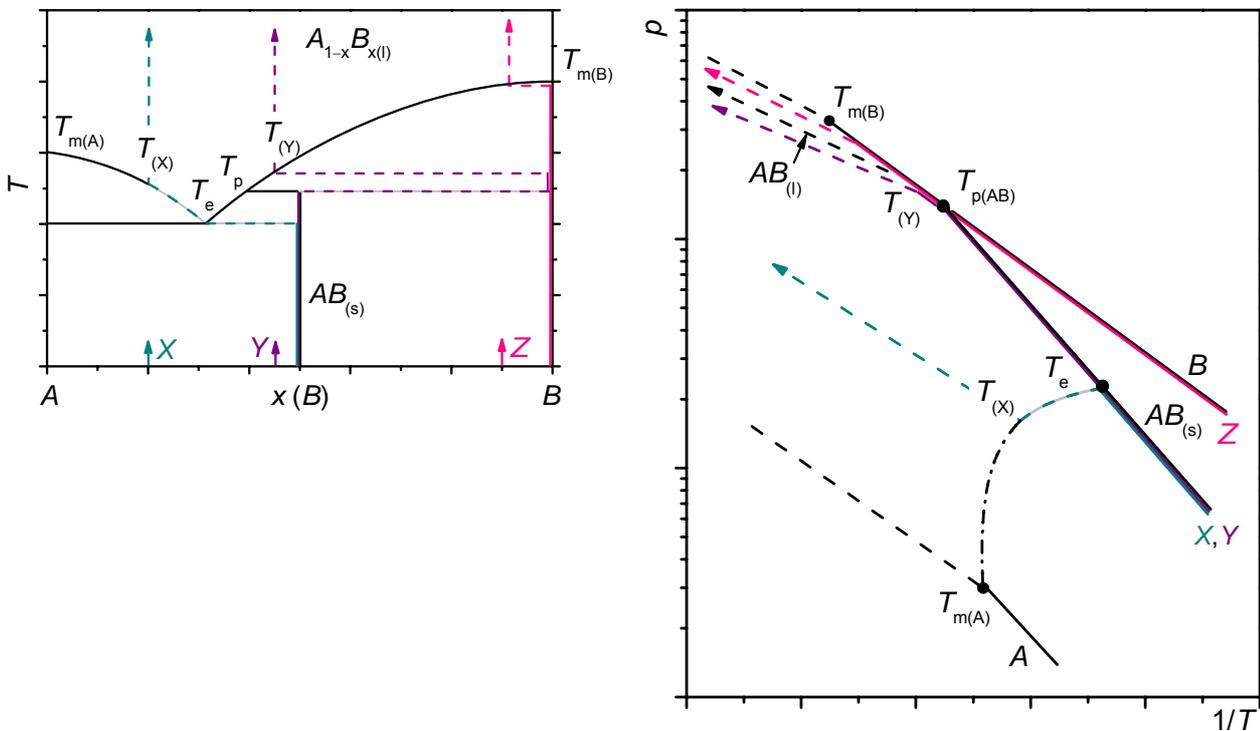


Abb. II.22 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit Bildung einer Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Peritektikum⁽¹¹⁾.

II.2.7 Zustandsbarogramme von binären Systemen mit Bildung einer Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Dystektikum

Bei ausreichend hoher Stabilität der Verbindung $AB_{(s)}$ ($\Delta G^{\circ}_R(AB_{(s)}) = \Delta H^{\circ}_R - T \cdot \Delta S^{\circ}_R$; $\Delta H^{\circ}_R < 0$; $\Delta S^{\circ}_R \approx 0$) wird der Existenzbereich bezüglich der Temperatur gegenüber der Schmelzphase ($A_{1-x}B_{x(l)}$) ausgedehnt und man beobachtet schließlich ein lokales Schmelzpunktmaximum $T_{m(AB)}$ am Dystektikum, dem kongruenten Übergang des Festkörpers $AB_{(s)}$ in die flüssige Phase.

Die individuelle, charakteristische Zersetzungsdrukckurve $p(AB_{(s)})$ im Barogramm des Systems A/B (Abb. II.23) resultiert aus der Stabilisierung der Verbindung gegenüber den Komponenten A/B um den Betrag der freien Enthalpie der Phasenbildung $\Delta G^{\circ}_R(AB_{(s)})$ und dessen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante K_p (vgl. II.26). Sowohl das Zustandsdiagramm als auch das Barogramm werden durch die Existenz von $AB_{(s)}$ bis zum kongruenten Schmelzpunkt in zwei eutektische Systeme A/AB und AB/B unterteilt. Diese verhalten sich in den charakteristischen Druckverläufen der verschiedenen Zusammensetzungen (vgl. W, X, Y, Z ; Abb. II.23) wie Systeme mit einfachen Eutektika (II.2.4; Abb. II.19).

Die Barogramme der Subsysteme A/AB und AB/B vereinigen sich im Verlauf der Dreiphasenlinien ($A_{(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$; $x_{e2} < x < x(AB)$) von T_{e2} nach $T_{m(A)}$ bzw. ($AB_{(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$; $x(AB) < x < x_{e1}$) zwischen T_{e1} und $T_{m(AB)}$.

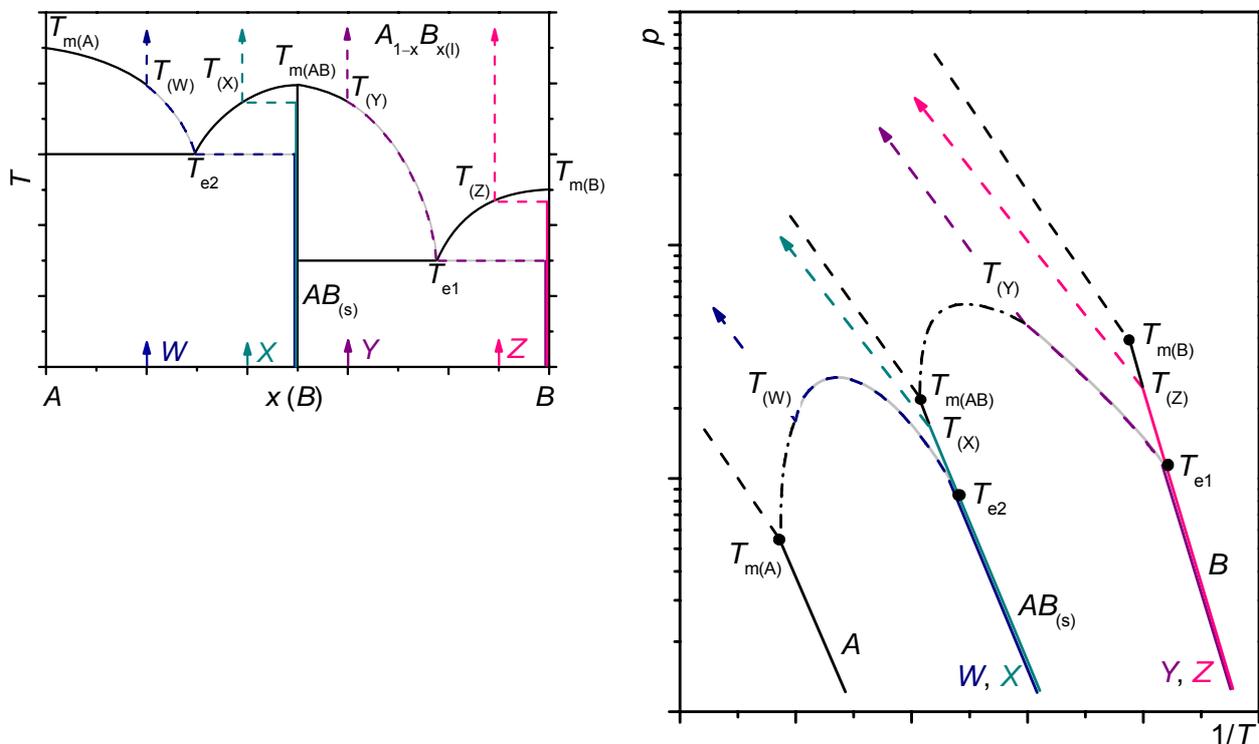


Abb. II.23 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit Bildung einer Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Dystektikum.

II.2.8 Zustandsbarogramme von binären Systemen mit kombinierten thermischen Effekten

II.2.8.1 Zustandsbarogramme von binären Systemen mit einem Löslichkeitsbereich der Verbindung $AB_{(s)}$: $\gamma(A_{1-x}B_x; 0 < x < 1)$ und einem Dystektikum

Die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Charakteristika in den Zustandsbarogrammen binärer Systeme lassen sich natürlich, wie in den Zustandsdiagrammen selbst, nahezu beliebig kombinieren. Die Aufstellung und Interpretation solcher Barogramme bedarf dann zunehmend großer Sorgfalt.

Im folgenden Beispiel habe die dystektisch schmelzende Verbindung $AB_{(s)}$ einen Homogenitätsbereich $\gamma(A_{1-x}B_x; 0 < x < 1)$. Innerhalb des Mischkristalls $\gamma(A_{1-x}B_x = X, Y)$ erhält man bei konstanter Zusammensetzung ($d(x_i)/d(T^{-1}) = 0$) einen linearen Anstieg der Druckfunktion mit Scharen von Linien $p(\gamma)$.

Unterhalb der Eutektika ($T_{e1}; T_{e2}$) ist das Verhalten der Phase $\gamma(A_{1-x}B_x; 0 < x < 1)$ vergleichbar mit eutektischen Systemen mit begrenzter Löslichkeit der Randphasen (vgl. II.2.4; Abb. II.19). B -reiche Zusammensetzungen $\gamma(A_{1-x}B_x = Z)$ im Zweiphasengebiet ($\gamma + B_{(s)}$) müssen in ihrem Druck zunächst der druckreichsten, koexistierenden Phase ($B_{(s)}$) folgen (Abb. II.24). Erreicht der Bodenkörper die Grenzzusammensetzung ($x(\gamma(T)) = Z$), wird die Zusammensetzung der nunmehr druckbestimmenden Phase (γ) deutlich ärmer an B . Man beobachtet ausgehend von $p(B_{(s)})$ einen Knick im Druckverlauf am Punkt der Bildung $T_{f(Z)}$ der Phase $\gamma(A_{1-x}B_x = Z)$ und in der Folge eine eigenständige, lineare Druckfunktion bis zum Erreichen der Soliduslinie bei der gegebenen Zusammensetzung.

Liegt die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers $\gamma(A_{1-x}B_x = W)$ außerhalb des Existenzbereichs der Mischkristalle im Zweiphasengebiet ($A_{(s)} + \gamma$) (Abb. II.24), wird zunächst der Druck der koexistierenden, druckreichen Phase ($\gamma(T)$) detektiert. Da die Grenzzusammensetzung $x(\gamma(T))$ der Mischphase mit zunehmender Temperatur an A angereichert wird ($d(x_i)/d(T^{-1}) > 0$), steigt der Druck nichtlinear, mit flacher werdender Steigung, an. Erreicht der Ausgangsbodenkörper die Grenzzusammensetzung $\gamma(A_{1-x}B_x = W)$ wird der Anstieg der Druckfunktion zusammensetzungsunabhängig und folgt linear als Tangente der Kurve $p(\gamma(T))$. Diese Linearität bleibt im Existenzbereich des Mischkristalls $\gamma(A_{1-x}B_x = W)$ erhalten und ändert sich erst mit Erreichen der Liquiduslinie.

Beim Übergang in die Schmelze verhält sich die Phase $\gamma(A_{1-x}B_x)$ wie ein Mischkristall mit einem Schmelzpunktmaximum $T_{m(AB)}$ (vgl. II.2.2; Abb. II.16). An der B -reichen, (rechten) Phasengrenze verarmen die kondensierten Phasen entlang der Solidus- bzw. Liquiduslinie an B ($d(x)/d(T^{-1}) > 0$), so dass der Druck zum dystektischen Schmelzpunkt $T_{m(AB)}$ hin abfällt (Abb. II.24). Mit der Zunahme von $x(\gamma)$ an der Soliduslinie der A -reichen, (linken) Phasengrenze beobachtet man eine von T_{e2} nach $T_{m(AB)}$ steil ansteigende Dreiphasenlinie ($d(x)/d(T^{-1}) < 0$) (Abb. II.24).

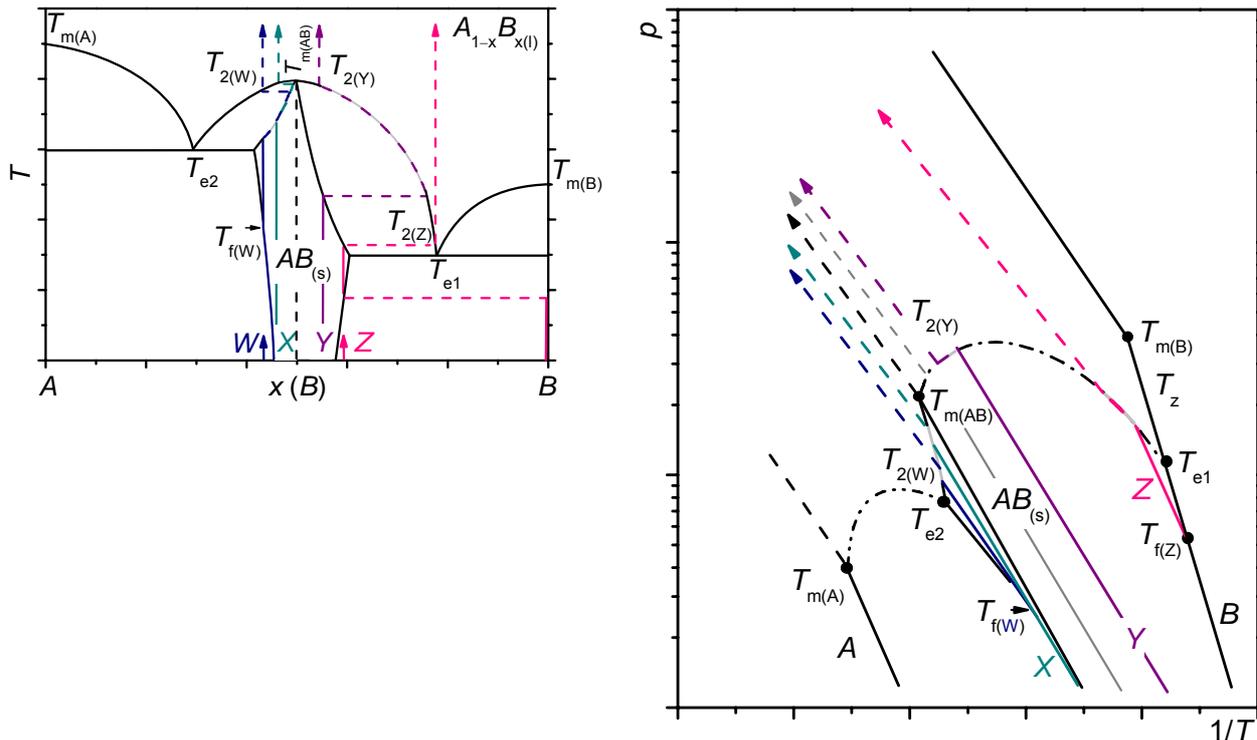


Abb. II.24 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit einem Löslichkeitsbereich der Verbindung $AB_{(s)}$: $\gamma(A_{1-x}B_x)$; $0 < x < 1$) und einem Dystektikum.

II.2.8.2 Zustandsbarogramme von binären Systemen

mit eutektoider Bildung der Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Dystektikum

Setzt die Bildung der Verbindung $AB_{(s)}$ nicht nur partiell für Vertreter $\gamma(A_{1-x}B_x)$ entlang der Phasengrenzzusammensetzungen $x(\gamma(T))$, sondern grundsätzlich bei einer definierten Temperatur für eine Phase $AB_{(s)}$ ein, erhält man ein System mit eutektoider Phasenbildung.

Unterhalb der Temperatur der Bildung von $AB_{(s)}$ ($T_{f(AB)}$) liegen die Komponenten des Systems in einem festen, zweiphasigen Gemenge $A_{(s)} + B_{(s)}$ vor. Da die chemischen Potentiale unverändert bleiben, stellt sich der Druck beliebiger Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen ($0 < x \leq 1$; $k = W, X, Y, Z$; Abb. II. 25) als Sublimationsdruck der reinen Phase $B_{(s)}$ ein.

Oberhalb der Temperatur der Phasenbildung der Verbindung wird $AB_{(s)}$ gegenüber den Komponenten $A_{(s)}$, $B_{(s)}$ um den Betrag der freien Reaktionssenthalpie $\Delta G^\circ_R(AB)$ stabilisiert. Der Zersetzungsdruck $p(AB_{(s)})$ (vgl. II.26) wird dabei gegenüber dem Gleichgewicht der reinen, druckreichen Komponente ($B_{(s)}$) um den normierten Beitrag der temperaturabhängigen, freien Enthalpie ($\Delta G^\circ_R(AB_{(s)}) < 0$) erniedrigt. Die charakteristische Zersetzungsdruckkurve $p(AB_{(s)})$ mit dem Schnittpunkt der Geraden $p(B_{(s)})$ bei $T_{f(AB)}$ resultiert aus einem gegenüber $p(B_{(s)})$ flacheren, linearen Anstieg ($(\Delta H^\circ_{G1} - \Delta H^\circ_R)/R$). Oberhalb T_f ergibt sich die Stabilität der Phase aus einer relativ großen, entropiebedingten Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie ($\Delta G^\circ_R(AB_{(s)}) = f(T) \curvearrowright \Delta S^\circ_R > 0$).

Gemäß dem Gleichgewicht der Gasphasenreaktion (G_2) (II.30) ist das das Resultat einer positiven Bildungsenthalpie $\Delta H^\circ_B(AB_{(s)}, 298)$ ($\Delta H^\circ_R \geq 0$) und einer großen Standardentropie ($S^\circ(AB_{(s)}, 298)$; $\Delta S^\circ_R > 0$), der typischen Charakteristik der Bildung von Hochtemperaturphasen. Im Ergebnis wird sowohl $\Delta H^\circ_{G2}(= \Delta H^\circ_{G1} - \Delta H^\circ_R)$ als auch ΔS°_{G2} kleiner (II.30).

$(R) \quad A_{(s)} + B_{(s)} \rightleftharpoons AB_{(s)} \quad \Delta G^\circ_R : \quad \Delta H^\circ_R \geq 0; \Delta S^\circ_R > 0 \quad (II.30)$
$(G_1) \quad B_{(s)} \rightleftharpoons B_{(g)} \quad \lg p(B_{(s)}) = \frac{\Delta S^\circ_{G1}}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ_{G1}}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$
$(G_2) \quad AB_{(s)} \rightleftharpoons A_{(s)} + B_{(g)} \quad \lg p(AB_{(s)}) = \frac{\Delta S^\circ_{G1} - \Delta S^\circ_R}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ_{G1} - \Delta H^\circ_R}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$

Im Bereich der Existenz von $AB_{(s)}$ verhält sich das System wie das einer einfachen dystektischen Verbindung (vgl. I.2.7; Abb. II.23) bzw. wie zwei zusammengesetzte, einfach eutektische Systeme (vgl. I.2.4; Abb. II.19). Man beobachtet entsprechend den Verlauf der Dreiphasenlinien $A_{(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$ (vgl. W, Abb. II.25) von $T_{m(A)}$ bis T_{e2} bzw. $AB_{(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$ (vgl. Y; Abb. II.25), zwischen $T_{m(AB)}$ und T_{e1} .

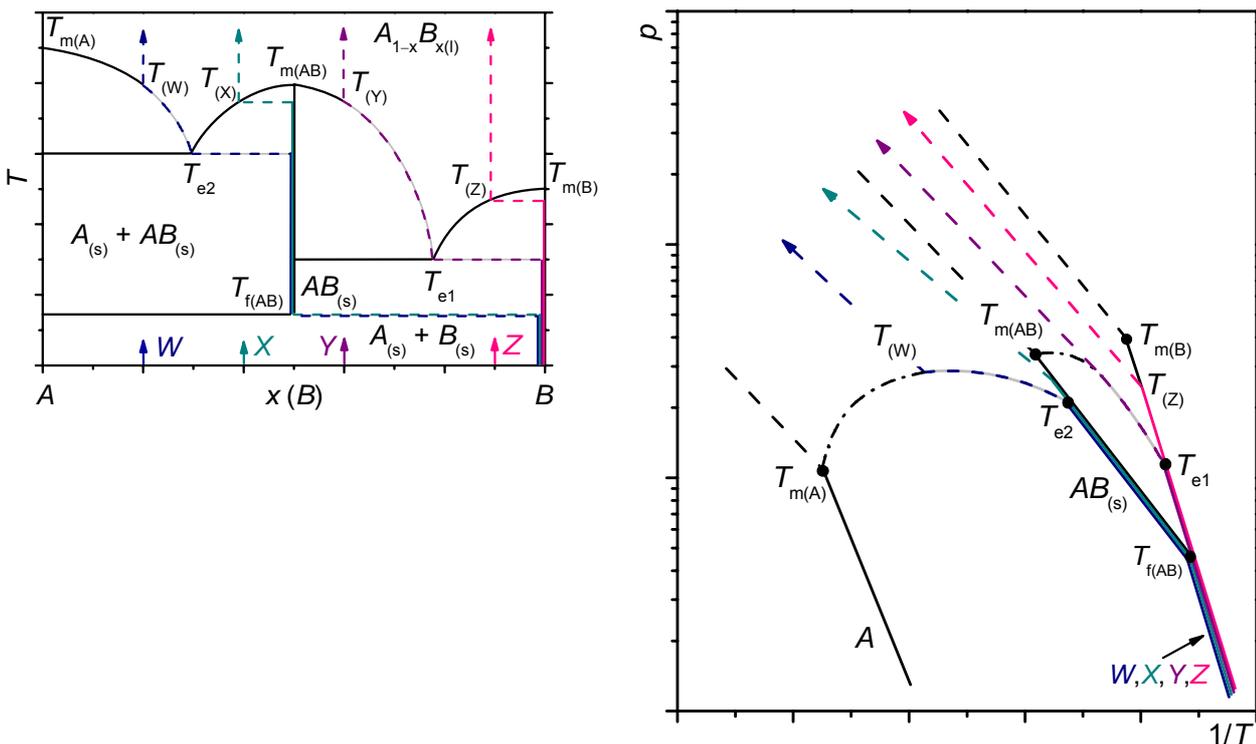


Abb. II.25 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit eutektoider Bildung der Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Dystektikum.

II.2.8.3 Zustandsbarogramme von binären Systemen

mit eutektoider Bildung der Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Peritektikum

Gleichermaßen wie bei dystektischen Verbindungen scheint die eutektoider Bildung von Phasen möglich, die sich im weiteren Temperaturverlauf inkongruent (peritektisch) zersetzen.

Im ersten Fall kombiniert man die eutektoiden Phasenbildung (vgl. II.2.8.2; Abb. II.25) von $AB_{(s)}$ mit einem Peritektikum⁽¹⁾ mit $x(AB) < x_p < x_e$ (vgl. II.2.6; Abb. II.21). Unterhalb der Temperatur der Bildung von $AB_{(s)}$ ($T_{f(AB)}$) stellt sich der Druck beliebiger Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen ($0 < x \leq 1$; $x = W, X, Y, Z$; Abb. II. 26) als Sublimationsdruck der reinen Phase $B_{(s)}$ ein. Die eigenständige Gerade $p(AB_{(s)})$ hat ihren Ursprung bei $T_{f(AB)}$ auf der Linie $p(B_{(s)})$ und verläuft mit einem gegenüber $p(B_{(s)})$ flacheren Anstieg.

Gemenge im Zweiphasengebiet $AB_{(s)} + B_{(s)}$ ($x = Y$; Abb. II.26) zeigen zunächst einen Druckverlauf entlang der druckreichen koexistierenden Phase $B_{(s)}$. Am Eutektikum bildet sich eine Schmelze der Zusammensetzung x_e in Koexistenz zu $AB_{(s)}$, entlang der Liquiduslinie verringert sich die Zusammensetzung der Schmelze stetig bis zur Einstellung der Ausgangszusammensetzung ($A_{1-x}B_{x(l)}$; $x = Y$). Mit $(d(x)/d(T^{-1}) > 0)$ fällt der Druck entlang der Dreiphasenlinie auf den Punkt der peritektischen Zersetzung von $AB_{(s)}$.

Der Druck von Gemengen A-reicherer Zusammensetzungen im Zweiphasengebiet $A_{(s)} + AB_{(s)}$ (vgl. X Abb. II.26) wird bis $T_{f(AB)}$ durch den Sublimationsdruck $p(B_{(s)})$, oberhalb dieser Temperatur durch den Zersetzungsdruck $p(AB_{(s)})$ bestimmt. Nach der peritektischen Zersetzung des Anteils $AB_{(s)}$ im Gemenge verläuft der Druck weiter entlang der Dreiphasenlinie ($A_{(s)}/A_{1-x}B_{x(l)}/B_{(g)}$) bis zur Einstellung der Ausgangsbodenkörperzusammensetzung ($x(A_{1-x}B_{x(l)}) = X$).

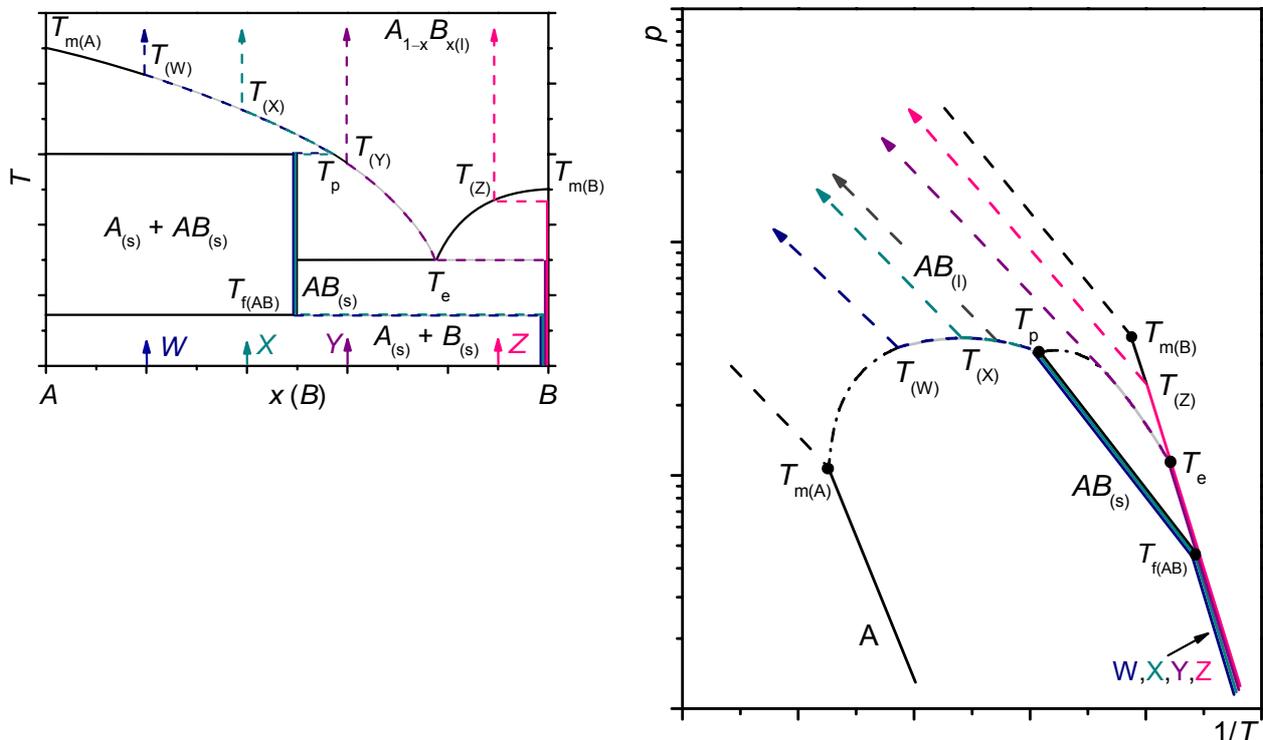


Abb. II.26 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit eutektoider Bildung der Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Peritektikum⁽¹⁾.

In einer zweiten Fallstudie kann man die eutektoiden Phasenbildung (vgl. II.2.8.2; Abb. II.25) von $AB_{(s)}$ mit einem Peritektikum^(II) ($x_e < x(AB) < x_p$; vgl. II.2.6; Abb. II.22) kombinieren. Unterhalb der Temperatur der Bildung von $AB_{(s)}$ ($T_{f(AB)}$) stellt sich der Druck beliebiger Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen ($0 < x \leq 1$; $x = W, X, Y, Z$; Abb. II. 27) als Sublimationsdruck der reinen Phase B ein. Die eigenständige Gerade $p(AB_{(s)})$ hat ihren Ursprung am Punkt der eutektoiden Phasenbildung ($T_{f(AB)}$) auf der Linie $p(B_{(s)})$. Wie bereits beschrieben, verläuft der Druck $p(AB_{(s)})$ mit einem gegenüber $p(B_{(s)})$ flacheren Anstieg.

Am Punkt der peritektischen Zersetzung von $AB_{(s)}$ bildet sich neben einer A -reichen Schmelze ($A_{1-x}B_{x(l)}$) reines $B_{(s)}$. Der Druck des Gemenges muss also oberhalb T_p wieder dem Sublimationsdruck $p(B_{(s)})$ folgen. *Das ist aber unmöglich!* Wenn $p(AB_{(s)})$ linear verläuft ($d(\ln p)/d(T^{-1}) = -\Delta H^\circ_G/R$), weil sich die Zusammensetzung der Phase praktisch nicht ändert ($d(x)/d(T^{-1}) = 0$), kann der Druck nicht gleichzeitig aus der Geraden $p(B_{(s)})$ bei $T_{f(AB)}$ entspringen und bei T_p wieder in sie einmünden (Abb. II.27); die zwei Geraden haben nur *einen* gemeinsamen Schnittpunkt.

Während das gezeigte Zustandsdiagramm selbst für den geübten Betrachter keine vordergründige „Unmöglichkeit“ zeigt, belegt die Untersuchung des zugehörigen Barogramms diesen Fakt eindeutig und sehr anschaulich. Die Analyse eines solchen Falles erlaubt es also, experimentelle Ergebnisse oder ihre Interpretation auf die Realisierbarkeit im thermodynamischen Gleichgewicht hin zu überprüfen.

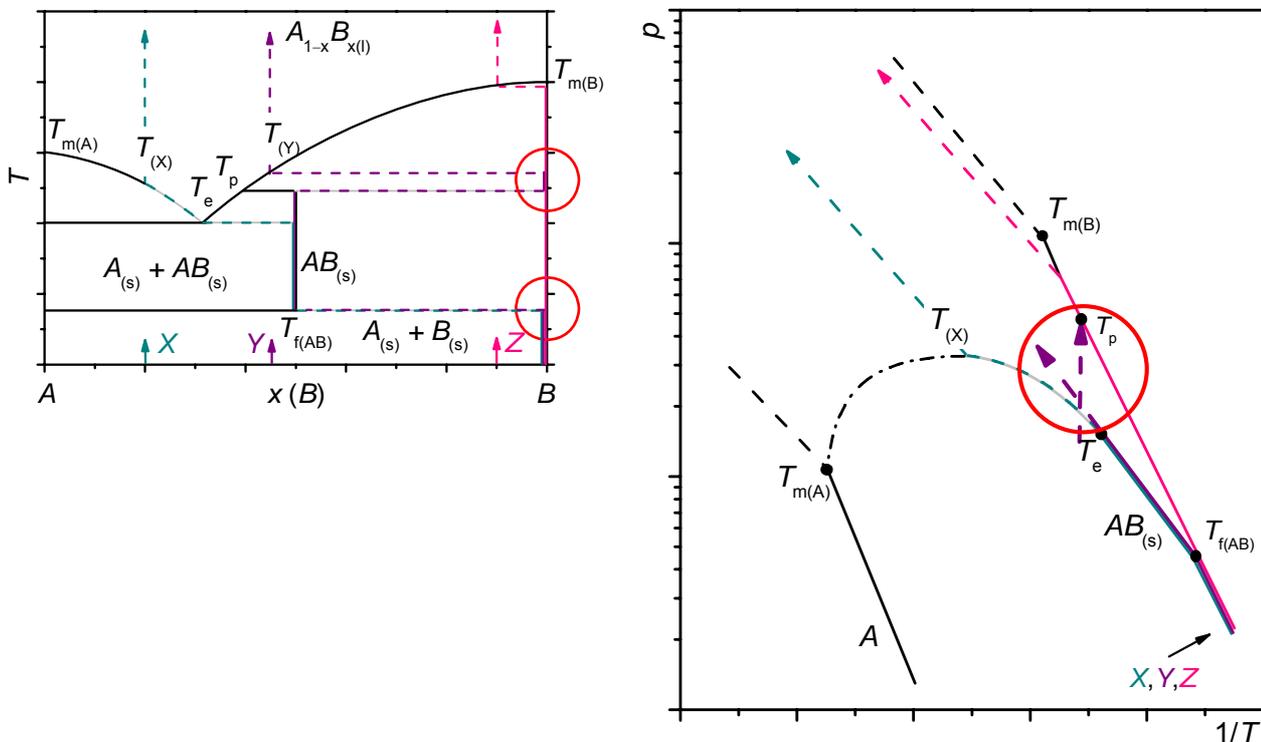


Abb. II.27 Hypothetisches Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit eutektoider Bildung der Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Peritektikum^(II). Dieser Konstitutionstyp ist im thermodynamischen Gleichgewicht nicht realisierbar!

Eine solche Überprüfung der experimentellen Belege kann zu zwei Alternativen der Darstellung führen, bei denen eine eutektoiden Phasenbildung $AB_{(s)}$ mit anschließender peritektischer Zersetzung unter der Voraussetzung möglich ist, dass $B_{(s)}$ eine deutliche Löslichkeit $\beta(A_{1-x}B_x; x \leq 1)$ (vgl. II.2.3) aufweist:

Ist die untersuchte Phase „ $AB_{(s)}$ “ Bestandteil einer Mischphase β , beobachtet man im Zustandsbarogramm den Druckverlauf der Phasenbildung ausgehend von $p(B_{(s)})$ (vgl. $x = Z$; Abb. II.28), wobei aufgrund der Veränderung der Grenzzusammensetzung $\beta(A_{1-x}B_x)$ im unteren Temperaturbereich eine Kurve erhalten wird, die erst bei Erreichen der Ausgangszusammensetzung $x = Z$ in eine Gerade übergeht. Während der peritektischen Zersetzung der Phase geht der Druck nicht vollständig auf $p(B_{(s)})$ zurück, sondern verläuft mit zunehmendem Gehalt x_B der festen Phase $\beta(A_{1-x}B_x)$ entlang der Soliduslinie in einer steilen Kurve auf den Druck am Schmelzpunkt ($T_{m(B)}$) zu.

Ist die Verbindung $AB_{(s)}$ (vgl. $x = Y$; Abb. II.28) nicht Bestandteil eines Löslichkeitsbereiches $\beta(A_{1-x}B_x; x \leq 1)$, besteht die Möglichkeit einer eutektoiden Bildung bei tiefen Temperaturen aus $A_{(s)}$ (bzw. $\alpha(A_{1-x}B_x; x \geq 0)$) und $\beta(A_{1-x}B_x; x \leq 1)$, wenn die peritektische Zersetzung zu $\beta(A_{1-x}B_x)$ mit einer gegenüber der Bildung bei $T_{f(AB)}$ veränderten Zusammensetzung ($x_p < x_f$) und einer Schmelze $A_{1-x}B_{x(l)}$ erfolgt. Dabei verläuft der Druck $p(AB_{(s)})$ wie eine Sekante zur Kurve der Drücke $p(\beta(T))$, die aufgrund der im Temperaturverlauf an B verarmenden Grenzzusammensetzungen ($d(x(\beta))/d(T^{-1}) > 0$) flacher wird (II.22) (Abb. II.28).

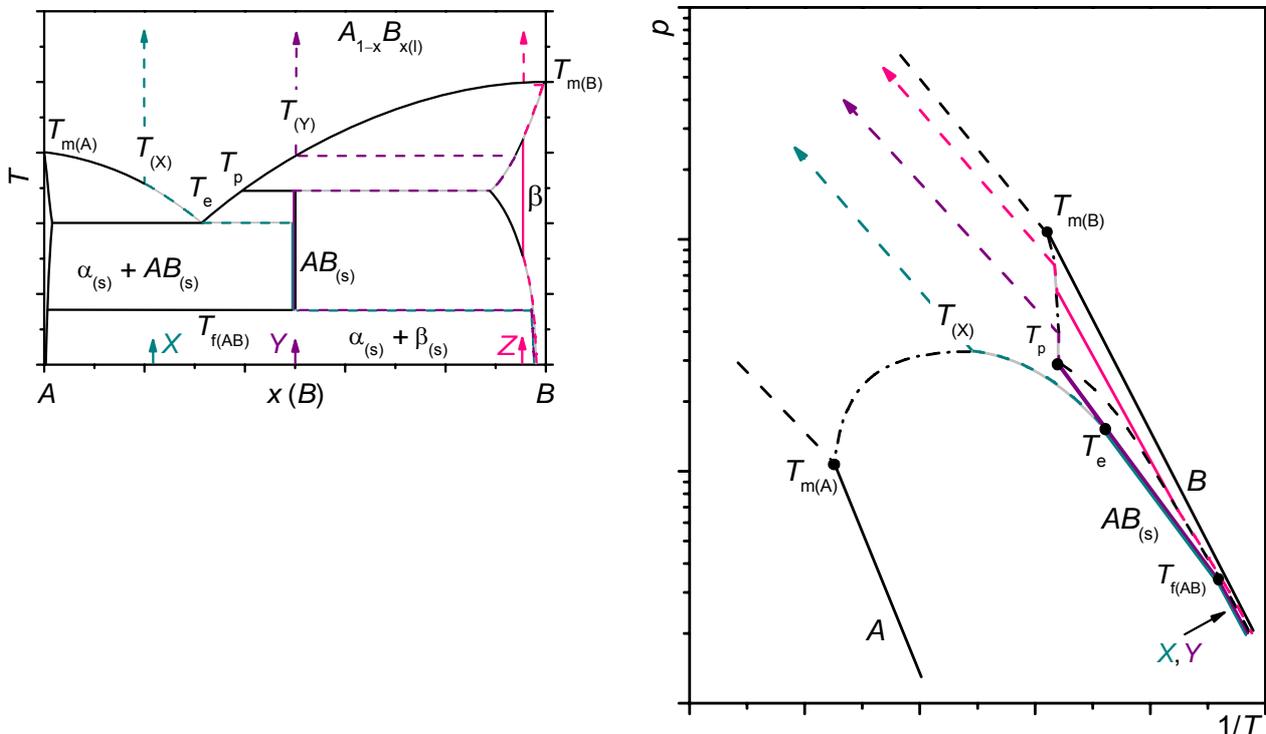


Abb. II.28 Zustandsdiagramm (links) und Barogramm (rechts) eines binären Systems A/B mit eutektoider Bildung der Verbindung $AB_{(s)}$ und einem Peritektikum^(II). Darstellung des Existenzbereichs der Verbindung im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Randphasen $\alpha(A_{1-x}B_x; x \geq 0) + \beta(A_{1-x}B_x; x \leq 1)$ bei veränderlicher Löslichkeit $x(\alpha, T)$ und $x(\beta, T)$.

II.2.9 Szenarium der Phasenbildung im System Se/I

Der Einfluss der thermodynamischen Kenngrößen auf den Existenzbereich (p , T , x) einer Phase $AB_{x(s)}$ soll abschließend am Beispiel des binären Systems Selen/Iod demonstriert werden. Das System Se/I wird in seinem Konstitutionstyp als einfach eutektisch, ohne Bildung fester, binärer Phasen beschrieben ($T_e = 331(1) \text{ K}$ ($\vartheta_e = 58(1) \text{ °C}$); $x_e \approx 0,50(2)$; [8]).

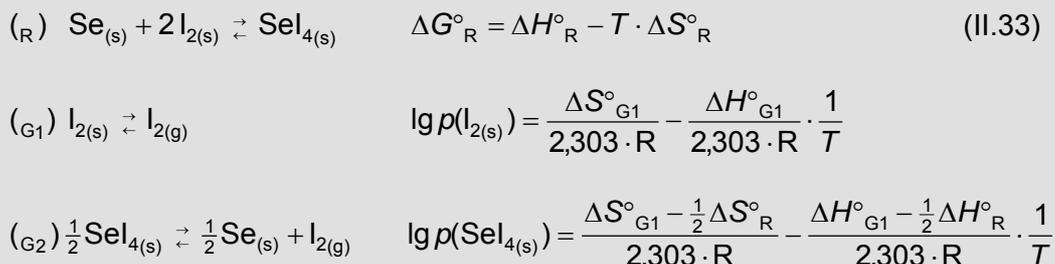
Ausgangspunkt der Modellierungen [P2] ist die Berechnung des Zustandsdiagramms Se/I ohne die Bildung einer Phase $SeI_{x(s)}$. Unter der Annahme einer nahezu idealen Lösung der Komponenten in der flüssigen Phase erhält man mit den Standarddaten der Randphasen ($Se_{(s,l)}$; $I_{2(s,l)}$; [1]) ein den experimentellen Werten [8] entsprechendes Eutektikum bei $T_e = 332 \text{ K}$ und $x_e = 0,5$. Die Optimierung erfolgte unter Anpassung der freien Exzessenthalpie (ΔG_{ex}) als Maß für die Abweichung vom Wert einer idealen Mischung $Se_{1-x}I_x(l)$ (II.31). Die Parameter L_{ij}^V bilden dabei die Koeffizienten eines *Redlich-Kister*-Polynoms zur Anpassung der Temperatur- und Zusammensetzungsabhängigkeit von $\Delta G_{ex}(x, T)$ [P2].

$$\begin{aligned} \Delta G_{M(l)} &= x \cdot \Delta G(Se_{(l)}) + (1-x) \cdot \Delta G(I_{(l)}) + RT(x \cdot \ln x + (1-x) \cdot \ln(1-x)) + \Delta G_{ex(l)} \\ \Delta G_{ex(l)}(x, T) &= x \cdot (1-x) \cdot [L_{ij}^0 + L_{ij}^1 \cdot (2x-1)] \\ L_{ij}^0 &= -1,0 + 6,2 \cdot 10^{-3} \cdot T; \quad L_{ij}^1 = -0,1 - 3,8 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned} \quad \text{(II.31)}$$

Der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dem Zustandsdiagramm und dem Barogramm des Systems wird das Szenarium der Bildung einer festen Phase $SeI_{4(s)}$ zugrunde gelegt. Dabei werden jeweils nur die Bildungsenthalpie $\Delta H_B^\circ(SeI_{4(s)}, 298)$ und die Standardentropie $S^\circ(SeI_{4(s)}, 298)$ variiert. Deren Temperaturabhängigkeit gemäß den *Kirchhoffschen* Gesetzen (II.3), (II.4) folgt aus der molaren Wärmekapazität $C_p(T)$, die nach der *Neumann-Kopp*schen Regel (II.32) berechnet und im Weiteren nicht verändert wurde.

$$\begin{aligned} C_p(T, SeI_{4(s)}) &= C_p(T, Se_{(s)}) + 2 C_p(T, I_{2(s)}) \\ C_p(T, SeI_{4(s)}) &= (78,141 + 0,188 \cdot T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad \text{(II.32)}$$

Der Existenzbereich von $SeI_{4(s)}$ ist in den folgenden Rechnungen jeweils abhängig vom Wert der freien Enthalpie ($\Delta G_R^\circ < 0$) für die Bildungsreaktion (R) (II.33). Die in den Barogrammen dargestellten Partialdrücke der festen Phasen ergeben sich entsprechend aus der Sublimation bzw. Verdampfung von $I_{2(s,l)}$ (G_1) sowie der inkongruenten Zersetzung von $SeI_{4(s)}$ zu $I_{2(g)}$ und festem Selen (G_2) (II.33).



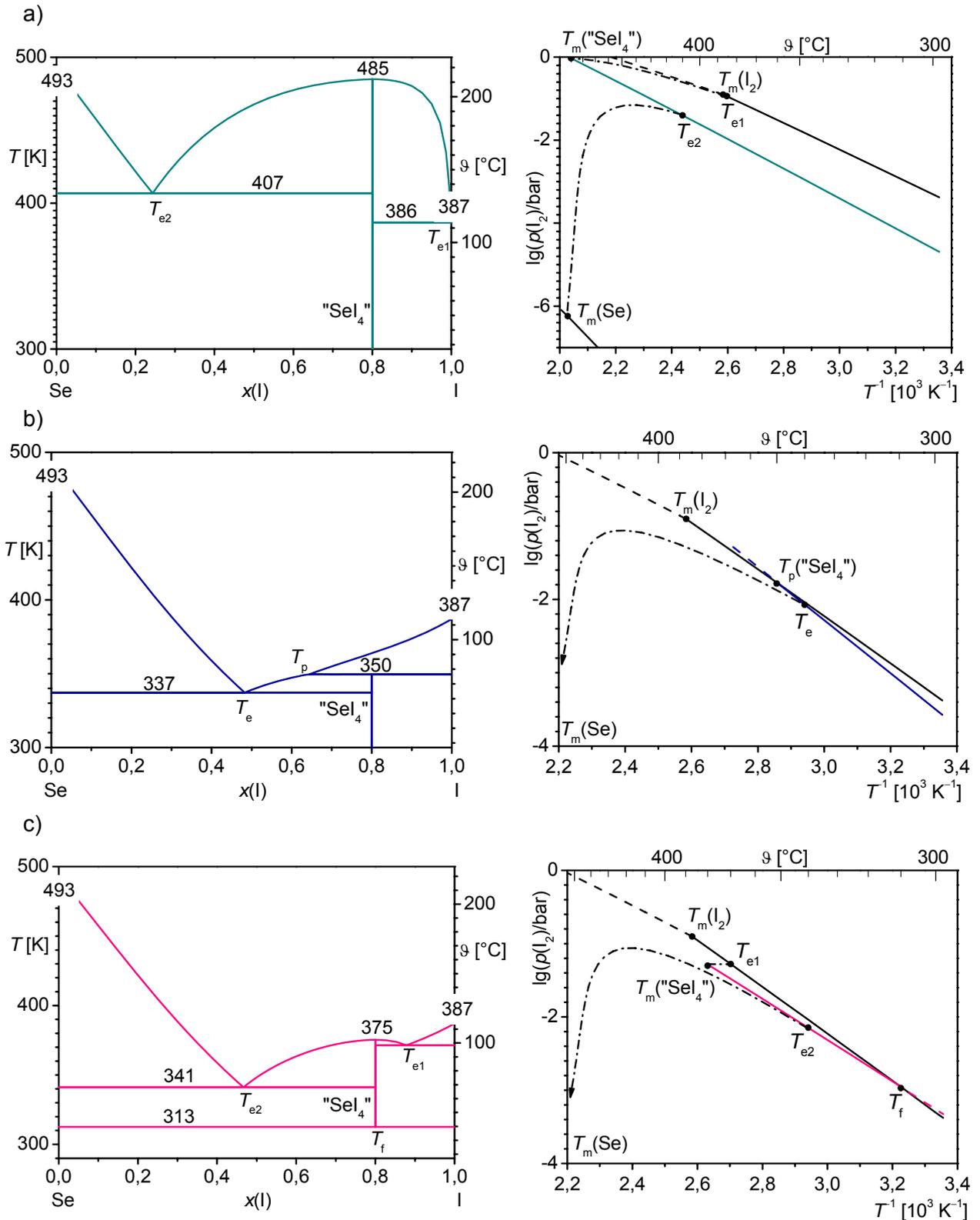


Abb. II.29 Berechnete Zustandsdiagramme [P2] und -barogramme [P1] des binären Systems Se/I unter der Annahme der Existenz der Verbindung $\text{SeI}_{4(s)}$ bei unterschiedlicher Motivation der Phasenbildung ($\text{Se}_{(s)} + 2 \text{I}_{2(s)} = \text{SeI}_{4(s)}$): **a)** dystektische Schmelze ($T_m(\text{SeI}_4)$); $\Delta H_R^0 < 0$; $\Delta S_R^0 = 0$; **b)** peritektische Zersetzung ($T_p(\text{SeI}_4)$); $\Delta H_R^0 < 0$; $\Delta S_R^0 < 0$; **c)** eutektoider Bildung + dystektische Schmelze (T_f bzw. $T_m(\text{SeI}_4)$); $\Delta H_R^0 > 0$; $\Delta S_R^0 > 0$

Unter Einflussnahme auf die Reaktionsenthalpie ΔH_R° und/oder die Reaktionsentropie ΔS_R° der Phasenbildung von $\text{Sel}_{4(s)}$ (II.33) können bei der Modellierung drei einfache Fallstudien entwickelt werden.

a)

Verläuft die Bildung der Verbindung $\text{Sel}_{4(s)}$ ohne entropischen Einfluss ($\Delta S_R^\circ = 0$), wird deren Existenz allein durch einen Gewinn an (Gitter-)Enthalpie ($\Delta H_R^\circ < 0$) motiviert. Der Anstieg der Geraden des Druckes ist dann mit $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ < 0$ steiler ($(\Delta H_{G1}^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_R^\circ)/R$) (II.33) als der für den Druck der reinen Komponente $\text{I}_{2(s)}$ ($(\Delta H_{G1}^\circ)/R$), während der Ordinatenabschnitt ($\Delta S_{G1}^\circ/R = \Delta S_{G2}^\circ/R$; $\Delta S_R^\circ = 0$) der Funktion (II.33) unverändert bleibt. Bei gleichen Ordinatenabschnitten schneiden sich die Kurven $p(\text{Sel}_{4(s)})$ und $p(\text{I}_{2(s)})$ praktisch nie ($T^{-1} = 0 \rightsquigarrow T = \infty$), so dass $\text{Sel}_{4(s)}$ im Existenzbereich der Festkörper in jedem Fall das thermodynamische Minimum repräsentiert.

Mit den Standardwerten

$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ = -15,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & \rightsquigarrow \Delta H_B^\circ(\text{Sel}_{4(s)}, 298) = -15,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ und} \\ \Delta S_R^\circ = 0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} & \rightsquigarrow S_B^\circ(\text{Sel}_{4(s)}, 298) = 274,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

wird dann der Zersetzungsdruck $p(\text{Sel}_{4(s)})$ gegenüber dem Sublimationsdruck $p(\text{I}_{2(s)})$ im Temperaturbereich von 300 K um etwa eine Größenordnung erniedrigt (Abb. II.29a). Mit zunehmend negativeren Werten der Reaktionsenthalpie ΔH_R° wird die Druckgerade entsprechend steiler und der Druck wird gegenüber der reinen Komponente weiter erniedrigt ($\Delta H_R^\circ = -50; -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rightsquigarrow \Delta(\lg(p/\text{bar})) = -4,4; -8,7$).

Das Zustandsdiagramm weist in der Modellierung mit den gegebenen Standardwerten der Verbindung einen dystektischen Schmelzpunkt $T_m(\text{Sel}_4) = 485 \text{ K}$ auf (Abb. II.29a). Mit zunehmender Stabilität der festen Phase und unveränderten Wechselwirkungsparametern der Schmelze erhöht sich der theoretische Schmelzpunkt von $\text{Sel}_{4(s)}$ entsprechend ($\Delta H_R^\circ = -50; -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rightsquigarrow T_m(\text{Sel}_4) = 784; 1277 \text{ K}$).

b)

Bei einer exothermen Phasenbildung von $\text{Sel}_{4(s)}$ ($\Delta H_R^\circ < 0$) können auch zusätzliche entropische Effekte auftreten, die gleichermaßen Einfluss auf die Lage der Gleichgewichte im Zustandsdiagramm und -barogramm haben. Nimmt die Entropie der Verbindung bei der Reaktion gegenüber den Randphasen zu, so erhöht sich deren Stabilität weiter. Der Ordinatenabschnitt der Druckfunktion ($(\Delta S_{G1}^\circ - \frac{1}{2}\Delta S_R^\circ)/R$) (II.33) wird mit $\Delta S_R^\circ > 0$ kleiner, und man erhält eine Parallelverschiebung der Druckgeraden $p(\text{Sel}_{4(s)})$ um den Betrag ($(\frac{1}{2}\Delta S_R^\circ)/R$) zu niedrigeren Partialdrücken $p(\text{I}_2)$. In diesem Fall ändert sich der Konstitutionstyp des Zustandsdiagramms mit einer dystektischen Schmelze von $\text{Sel}_{4(s)}$ nicht und die Charakteristik des Barogramms bleibt erhalten.

Geht die Bildung von $\text{Sel}_{4(\text{s})}$ mit einer Abnahme der Entropie ($\Delta S^\circ_{\text{R}} < 0$) gegenüber den Randphasen einher, wird die Stabilität der Verbindung verringert. Mit ($\Delta S^\circ_{\text{R}} < 0$) wird der Ordinatenabschnitt der Druckfunktion ($(\Delta S^\circ_{\text{G1}} - 1/2\Delta S^\circ_{\text{R}})/R$) (II.33) größer, wodurch die Druckgerade $p(\text{Sel}_{4(\text{s})})$ um den Betrag ($(-1/2\Delta S^\circ_{\text{R}})/R$) zu höheren Partialdrücken $p(\text{I}_{2(\text{g})})$ verschoben wird. Aufgrund des steileren Anstiegs gegenüber der Funktion der reinen Komponente I_2 repräsentiert $p(\text{Sel}_{4(\text{s})})$ bei tiefen Temperaturen das thermodynamische Minimum, während bei einer höheren Temperatur die Druckgerade $p(\text{I}_{2(\text{s})})$ geschnitten wird (Abb. II.29b).

Bei weiterer Temperaturerhöhung ist der Druck $p(\text{I}_{2(\text{s})})$ kleiner als $p(\text{Sel}_{4(\text{s})})$ und damit dominierend für das Festkörper- und Gasphasen-Gleichgewicht.

Das Zustandsdiagramm und -barogramm ergibt sich in der in Abb. II.29b dargestellten Form mit den Standardwerten:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{R}} = -15,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & \quad \leadsto \quad \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Sel}_{4(\text{s})}, 298) = -15,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ und} \\ \Delta S^\circ_{\text{R}} = -40,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} & \quad \leadsto \quad S^\circ_{\text{B}}(\text{Sel}_{4(\text{s})}, 298) = 233,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

c)

Eine eutektoide Phasenbildung erfolgt mit zunehmender Stabilisierung der festen Phase $\text{Sel}_{4(\text{s})}$ gegenüber den Komponenten ($\text{Se}_{(\text{s})} + 2 \text{I}_{2(\text{s})}$) bei steigender Temperatur (Abb. II.29b). Die Existenz der Verbindung ist dann maßgeblich durch deren Entropie bestimmt ($\Delta H^\circ_{\text{R}} > 0$; $\Delta S^\circ_{\text{R}} > 0$) (II.33), während die positive Reaktionsenthalpie bei tiefen Temperaturen ($T < T_f$) eine Zersetzung in die Elemente bewirkt. Mit $\Delta H^\circ_{\text{R}} > 0$ wird der Anstieg ($(\Delta H^\circ_{\text{G1}} - 1/2\Delta H^\circ_{\text{R}})/R$) der resultierenden Druckfunktion $p(\text{Sel}_{4(\text{s})})$ flacher. Durch die positive Reaktionsentropie wird der Zersetzungsdruck $p(\text{Sel}_{4(\text{s})})$ jedoch bei zunehmender Temperatur gegenüber $p(\text{I}_{2(\text{s})})$ erniedrigt ($(\Delta S^\circ_{\text{G1}} - 1/2\Delta S^\circ_{\text{R}})/R$; $\Delta S^\circ_{\text{R}} > 0$) (II.33) und es kommt zum Schnittpunkt mit der steileren Gerade ($(\Delta H^\circ_{\text{G1}})/R$) der reinen Komponente $\text{I}_{2(\text{s})}$ bei der Temperatur der Verbindungsbildung ($T_f = 313 \text{ K}$; Abb. II.29c). Mit einer weiteren Erhöhung der Temperatur repräsentiert die binäre Verbindung $\text{Sel}_{4(\text{s})}$ das thermodynamische Minimum mit dem entsprechenden Gleichgewichtsdruck (II.33), (Abb. 29c).

Die charakteristischen Temperaturen des Existenzbereichs der Verbindung (T_f ; $T_m(\text{Sel}_4)$) sind in besonderer Weise durch die Relation der enthalpischen und der entropischen Beiträge der *Gibbs-Helmholtz*-Funktion der Phasenbildung (II.33) geprägt. So resultiert die gleichzeitige Abnahme von $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ und $\Delta S^\circ_{\text{R}}$ bei konstanten Werten $\Delta G^\circ_{\text{R}}(\bar{T})$ einer mittleren Gleichgewichtstemperatur ($T_f < \bar{T} < T_m$) in steileren ($(\Delta H^\circ_{\text{G1}} - 1/2\Delta H^\circ_{\text{R}})/R$; $\Delta H^\circ_{\text{R}} \searrow$) Druckgeraden und bewirkt niedrigere Phasenumwandlungstemperaturen T_f und T_m . Der gegenläufige Effekt zeigt sich entsprechend bei Zunahme der Standardwerte.

Das Zustandsdiagramm und -barogramm der eutektoiden Phasenbildung von $\text{Sel}_{4(\text{s})}$ wurde mit den folgenden Werten berechnet:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{R}} = +15,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & \quad \leadsto \quad \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Sel}_{4(\text{s})}, 298) = 15,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ und} \\ \Delta S^\circ_{\text{R}} = +49,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} & \quad \leadsto \quad S^\circ_{\text{B}}(\text{Sel}_{4(\text{s})}, 298) = 323,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Für einfache Konstitutionstypen von Zustandsdiagrammen und –barogrammen kann abschließend eine Zusammenfassung zur Abhängigkeit von den Standarddaten der betreffenden Festkörperreaktion zur Bildung der Phasen $A_{1-x}B_{x(s)}$ bzw. $AB_{x(s)}$ gegeben werden (Tab. II.2). Dabei sind vor allem grundlegende Tendenzen des Einflusses der Werte ΔH°_R und ΔS°_R auf die Lage der Zersetzungsdruckkurven $p(A_{1-x}B_{x(s)})/p(AB_{x(s)})$ (II.34) aufgezeigt. Die konkrete Ausbildung der jeweiligen, charakteristischen Typen erfolgt sowohl in Abhängigkeit von der Relation der enthalpischen und entropischen Beiträge der Bildung des Festkörpers als auch von den Wechselwirkungsparametern der flüssigen Phase.

$$\begin{aligned}
 (M) \quad (1-x)A_{(s)} + xB_{(s)} &\rightleftharpoons A_{1-x}B_{x(s)} & \Delta G^{\circ}_M &= \Delta H^{\circ}_M - T \cdot \Delta S^{\circ}_M & (II.34) \\
 (R) \quad A_{(s)} + xB_{(s)} &\rightleftharpoons AB_{x(s)} & \Delta G^{\circ}_R &= \Delta H^{\circ}_R - T \cdot \Delta S^{\circ}_R \\
 (G_1) \quad B_{(s)} &\rightleftharpoons B_{(g)} & \lg p(B_{(s)}) &= \frac{\Delta S^{\circ}_{G1}}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{G1}}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} \\
 (G_2) \quad \frac{1}{x}A_{1-x}B_{x(s)} &\rightleftharpoons \frac{1-x}{x}A_{(s)} + B_{(g)} & \lg p(A_{1-x}B_{x(s)}) &= \frac{\Delta S^{\circ}_{G1} - \frac{1-x}{x}\Delta S^{\circ}_M}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{G1} - \frac{1-x}{x}\Delta H^{\circ}_M}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} \\
 (G_2') \quad \frac{1}{x}AB_{x(s)} &\rightleftharpoons \frac{1}{x}A_{(s)} + B_{(g)} & \lg p(AB_{x(s)}) &= \frac{\Delta S^{\circ}_{G1} - \frac{1}{x}\Delta S^{\circ}_R}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{G1} - \frac{1}{x}\Delta H^{\circ}_R}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

Tab. II.2 Zusammenfassung zu Tendenzen der Ausprägung charakteristischer Konstitutionstypen von Zustandsdiagrammen und –barogrammen in Abhängigkeit von der thermodynamischen Funktion (ΔG°_R ; ΔG°_M) der Festkörpergleichgewichte (II.34).

$\Delta H^{\circ}_{M,R}$	$\Delta S^{\circ}_{M,R}$	Gleichgewicht	Konstitutionstyp	Beispiel
= 0	> 0	$G_2 (A_{1-x}B_{x(s)})$	Mischkristallbildung	Abb. II.14 - 17
≥ 0	= 0	$G_1 (A_{(s)} + B_{(s)})$	Entmischung + Eutektikum	Abb. II.19
< 0	≤ 0	$G_2' (AB_{x(s)})$	Verbindungsbildung + Peritektikum	Abb. II.21
< 0	≥ 0	$G_2' (AB_{x(s)})$	Verbindungsbildung + Dystektikum	Abb. II.23
≥ 0	≥ 0	$G_2' (AB_{x(s)})$	Eutektoide Bildung + Dystektikum; Peritektikum	Abb. II.25 Abb. II.26

II.2.10 Anwendung der Analyse von Zustandsbarogrammen

- zu Systemen AX/SeO_2 (A = Alkalimetall; X = Halogen)

Im Zuge der Untersuchungen ternärer und quaternärer Systeme $Ln/Se/O/(X)$ (Ln = Seltenerdmetall, X = Halogen), die später noch beschrieben werden sollen, stellte sich auch die Frage geeigneter Methoden zur Kristallzucht. Da Gasphasenabscheidungen wegen der Kondensation von $LnOX_{(s)}$ im Bodenkörper grundsätzlich ausscheiden, wurden im Weiteren Möglichkeiten zur Kristallisation mit Flussmitteln untersucht. Durch die Verwendung von Flussmitteln schienen zwei Probleme bei der Synthese der ternären ($Ln_2Se_xO_{3+2x}$) und quaternären Verbindungen ($LnSe_xO_{1+2x}X$) lösbar: Zunächst würde der Schmelzpunkt der Verbindungen erniedrigt (kryoskopischer Effekt) und deren Kristallisation aus einer flüssigen Phase könnte ggf. in einen experimentell zugänglichen Temperaturbereich verlagert werden. Zugleich würde der Siedepunkt des freien SeO_2 durch eine Lösung im Flussmittel erhöht (ebullioskopischer Effekt) und damit der Sättigungsdampfdruck $p(SeO_{2(s,l)})$ erniedrigt. Das ist insofern bemerkenswert, als der SeO_2 -Zersetzungsdruck der ternären und quaternären Selenate^(IV) grundsätzlich der limitierende Parameter bei der Wahl der Synthesetemperaturen der Verbindungen $Ln_2Se_xO_{3+2x}$ und $LnSe_xO_{1+2x}X$ ist.

Die thermischen Eigenschaften potentieller Flussmittel in Kombination mit SeO_2 wurden systematisch für die Reihe der Alkalimetallhalogenide AX (A = Li, Na, K, Rb, Cs; X = Cl, Br) untersucht. In diesen einfachen Modellsystemen sollte zunächst geklärt werden, in welchem Zusammensetzungsbereich und bei welchen Temperaturen (T_e) die Schmelzpunktminima liegen, um welche Größenordnung der SeO_2 -Dampfdruck über einer Schmelze definierter Zusammensetzung $A_{1-x}Se_xO_{2x}X_{1-x}$ erniedrigt werden kann und zudem, ob feste Phasen $ASe_nO_{2n}X$ existieren, die in Konkurrenz zur Phasenbildung in den Systemen $Ln/Se/O/(X)$ treten können.

Die thermischen Eigenschaften der Systeme wurden über thermische Analysen (DTA) und Gesamtdruckmessungen im Membrannullmanometer untersucht. Im Folgenden sollen die Ergebnisse am Beispiel des Systems $CsBr/SeO_2$ vor allem unter dem Aspekt der Analyse von Zustandsbarogrammen und der Ableitung des Zustandsdiagramms aus den charakteristischen Effekten des Barogramms $p(SeO_2) = f(T, x)$ vorgestellt werden.

Das Zustandsdiagramm wurde mittels thermischer Analyse (DTA; LABSYS TM Setaram) verschiedener, definierter Ausgangsgemenge $(1-x) CsBr + x SeO_2$ untersucht. Die Messung der thermischen Effekte der Proben erfolgte in verschlossenen, evakuierten Messampullen aus Quarzglas, deren freies Gasvolumen ($V < 0,1$ ml) hinreichend klein ist, um praktisch keine Verschiebung der Zusammensetzung der kondensierten Phase durch Sublimation oder thermische Zersetzung in die Gasphase zu bewirken.

Im Ergebnis der thermischen Analyse mehrmaliger Aufheiz- und Abkühlzyklen der Gemenge auf dem Schnitt $CsBr/SeO_2$ erhält man ein Schmelzpunktminimum (Eutektikum) bei $T_e = 245(5)$ °C und $x_e = 80(2)$ Mol.-% SeO_2 . Die Eutektikale wird über den gesamten Zusammensetzungsbereich ($x = 0,1 \dots 0,9$) beobachtet (■; Abb. II.30).

Entlang der Liquiduslinie sind die thermischen Effekte über einen großen Temperaturbereich verschmiert und nicht eindeutig detektierbar. Das wurde zunächst als Indiz dafür gewertet, dass ein einfach eutektisches System ohne Bildung einer Phase $\text{CsSe}_n\text{O}_{2n}\text{Br}$ vorliegt. Die weiteren untersuchten Systeme AX/SeO_2 zeigten ein analoges Verhalten, wobei die Temperaturen und Zusammensetzungen des Eutektikums geringfügig variierten ($T_e(\text{AX}/\text{SeO}_2) = 250(25) \text{ }^\circ\text{C}$; $x_e(\text{AX}/\text{SeO}_2) = 80(5) \text{ Mol.-% SeO}_2$).

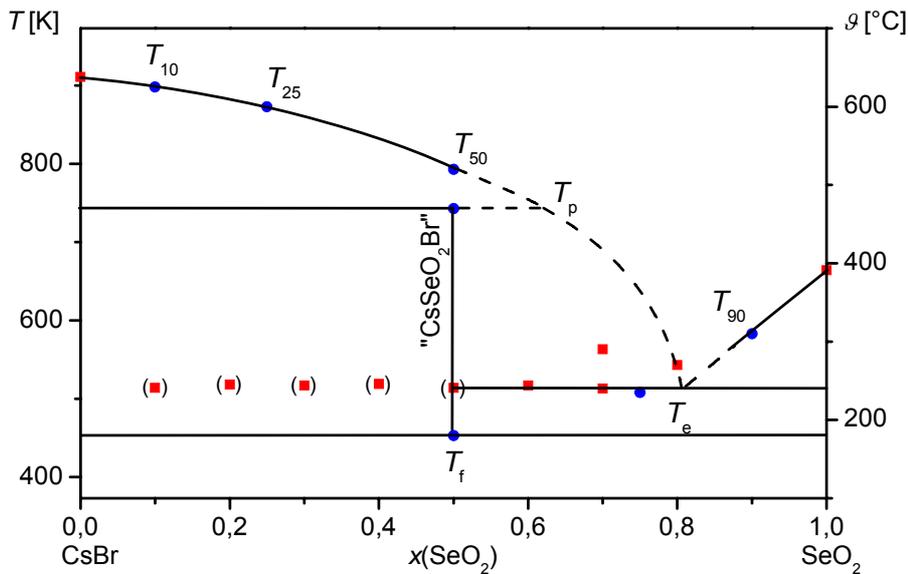


Abb. II.30 Zustandsdiagramm des quasibinären Systems CsBr/SeO_2 nach den Ergebnissen der Thermischen Analyse (DTA; ■) und der Druckmessungen im Membrannullmanometer (●; vgl. [7]).

Die Messungen des Gesamtdrucks erfolgten in einem verschlossenen, evakuierten Membrannullmanometer. Durch die Methode bedingt werden die Phasen-Gleichgewichte nicht dynamisch (also mit konstanter Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit), sondern statisch untersucht: an isothermen Punkten kann der Partialdruck $p(\text{SeO}_2)$ der Zersetzung des Gemenges so lange registriert werden, bis seine Konstanz die Gleichgewichtseinstellung ausweist. Mit zwei bis vier Messpunkten am Tag ($\Delta T = 20 \text{ K}$) ist die Methode deutlich repräsentativer für die Darstellung von Gleichgewichtszuständen.

Bei SeO_2 -reichen Gemengen $\text{Cs}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}_{2x}\text{Br}_{1-x}$ ($x > 0,5$) beobachtet man unterhalb der eutektischen Temperatur (T_e) den für ein eutektisches System erwarteten Verlauf der Gleichgewichtsdrücke entlang $p(\text{SeO}_{2(s)})$. Bei $T > T_e$ folgt der Druck für ($x > x_e$; vgl. (■) $\text{Cs}_{0,1}\text{Se}_{0,9}\text{O}_{1,8}\text{Br}_{0,1}$; Abb. II.31) weiter der druckbestimmenden kondensierten Phase im Koexistenzgebiet ($p(\text{SeO}_{2(s)})$). Für ($x < x_e$; vgl. (■) $\text{Cs}_{0,25}\text{Se}_{0,75}\text{O}_{1,5}\text{Br}_{0,25}$; Abb. II.31) verläuft der Druck entlang der Liquiduslinie $p(\text{Cs}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}_{2x}\text{Br}_{1-x(l)})$. Die Temperatur des Eutektikums ist am Abknick der Kurve der Dreiphasenlinie (■) bei $T_e = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T^{-1} = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) eindeutig zu bestimmen.

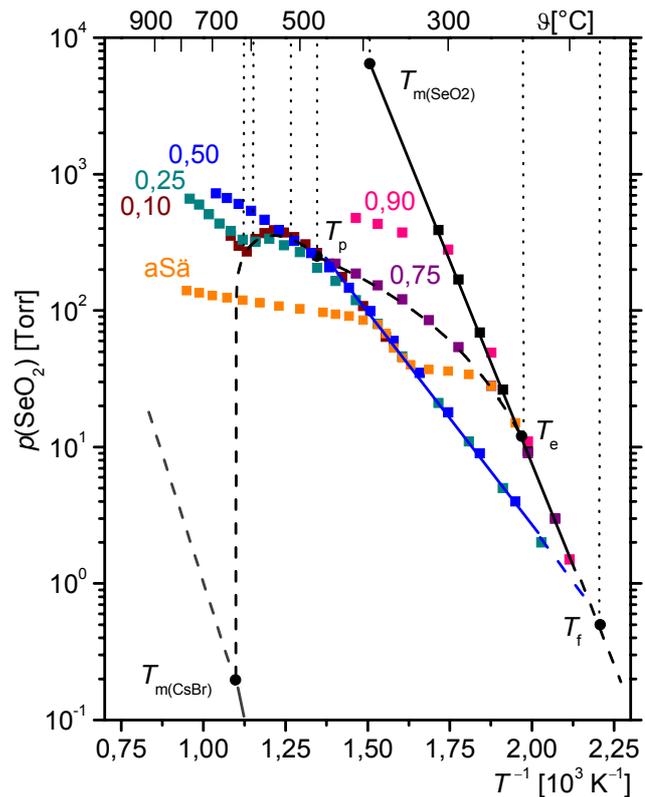


Abb. II.31 Zustandsbarogramm ($\lg(p(\text{SeO}_2)/\text{Torr})/T^{-1}$) des quasibinären Systems CsBr/SeO₂ mit den Ergebnissen der einzelnen Druckmessungen im Membrannullmanometer. Zusammensetzungen der Ausgangsbodenkörper Cs_{1-x}Se_xO_{2x}Br_{1-x}: (■) $x = 0,90$; (■) $x = 0,75$; (■) $x = 0,50$; (■) $x = 0,25$; (■) $x = 0,10$; (■) $x = 0,65$ (15 mg → außerhalb der Sättigung).

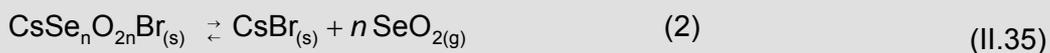
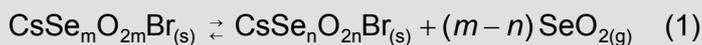
Gemenge der paritätischen Zusammensetzung „CsSeO₂Br“ bzw. weiterer, CsBr-reicher Ausgangsbodenkörper folgen nicht dem Sublimationsdruck von SeO₂, sondern zeigen in der festen Phase bei ausreichend langen Einstellungszeiten ($\Delta t = 2 \dots 4$ h) des Gleichgewichts eine zunehmende Partialdruckerniedrigung ((■); (■); Abb. II.31). Dieser Verlauf charakterisiert die Bildung einer neuen quaternären Phase CsSe_nO_{2n}Br ($n \leq 1$). Der deutlich nicht-parallele Verlauf im Druck $p(\text{CsSe}_n\text{O}_{2n}\text{Br}_{(s)})$ zu $p(\text{SeO}_{2(s)})$ führt bei tieferen Temperaturen (außerhalb des Messbereichs des Manometers) zu einem Schnittpunkt der beiden Kurven. Dieser Schnittpunkt (T_f) kann mit den Geradengleichungen der beiden Druckfunktionen zu $T_f = 180(5)^\circ\text{C}$ bestimmt werden und ist einer eutektoiden Phasenbildung zuzuordnen (vgl. II.2.8.3; Abb. II.26). Die eutektoide Zersetzung bei der Abkühlung ($T < T_f = 180(5)^\circ\text{C}$) der Verbindung ist sicher ein Grund, warum die thermischen Effekte der Phase auch bei einer thermischen Analyse über mehrere Zyklen nicht beobachtet werden.

Die Drücke der Gemenge Cs_{1-x}Se_xO_{2x}Br_{1-x} ($x \leq 0,5$) (vgl. (■) 0,5 CsBr + 0,5 SeO₂; (■) 0,75 CsBr + 0,25 SeO₂; (■) 0,9 CsBr + 0,1 SeO₂; Abb. II.31)) folgen nach einem Bereich des linearen Anstiegs (Abb. II.31) einer Kurve mit flacher werdendem Anstieg bzw. abfallendem Druck.

Das heißt, die Drücke aller Gemenge ($x < 0,5$) verlaufen von $p(\text{CsSe}_n\text{O}_{2n}\text{Br}_{(s)})$ über die Dreiphasenlinie ($\text{CsBr}_{(s)}/\text{Cs}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}_{2x}\text{Br}_{1-x(l)}/\text{SeO}_{2(g)}$); es gibt kein Eutektikum (e_2). Die Zusammensetzung $x_{(l)}$ der Schmelze $\text{Cs}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}_{2x}\text{Br}_{1-x(l)}$ im peritektischen Gleichgewicht bei T_p ist anhand der wenigen Messungen nicht eindeutig bestimmbar. In mehreren Versuchen müsste die Zusammensetzung gefunden werden, deren Druck auf der Dreiphasenlinie ($\text{CsSe}_n\text{O}_{2n}\text{Br}_{(s)}/\text{Cs}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}_{2x}\text{Br}_{1-x(l)}/\text{SeO}_{2(g)}$) genau auf den peritektischen Punkt zuläuft und dort mit dem vollständigen Übergang in die Schmelze wieder einem linearen Anstieg zeigt.

Für die untersuchten Zusammensetzungen $\text{Cs}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}_{2x}\text{Br}_{1-x}$ ($x = 0,1; 0,25; 0,5$) kann dagegen die Temperatur der Liquiduslinie (T_x ; Abb. II.31) am Übergang aus der Dreiphasenlinie in den linearen Bereich der Schmelze (Abb. II.31) bestimmt werden.

Bei Messungen außerhalb der Sättigung wurden bewusst kleine Bodenkörpermengen vorgelegt, um die Konstanz der Zusammensetzung und damit die Gültigkeit der Reaktionsgleichung des Gleichgewichts über den Messbereich aufzuheben. Es folgt eine Kaskade von Gleichgewichtsbeziehungen. Deren Analyse erlaubt es, die Koexistenzen der Verbindungen im System anhand der Abfolge der charakteristischen Gleichgewichtsdrücke zu bestimmen. Im vorliegende Fall folgt aus der Messung von 15 mg eines Gemenges $\text{Cs}_{0,35}\text{Se}_{0,65}\text{O}_{1,3}\text{Br}$ ein Druckverlauf entlang $p(\text{SeO}_{2(s)})$; mit einer Geraden gemäß der Ausdehnung der Gasphase als ideales Gas ($p/T = \text{konst.}; V = 31 \text{ ml}; n_{(g)} = (m-n)$; (II.35)) wird der Gleichgewichtsdruck $p(\text{CsSe}_n\text{O}_{2n}\text{Br}_{(s)})$ eingestellt und nach vollständiger Zersetzung der quaternären Phase folgt ein weiterer Anstieg des Druckes ($p/T = \text{konst.}; n_{(g)} = m \sim$ nicht n , sondern die Summe der Stoffmenge der Gasspezies aus der ersten und zweiten Stufe, also m ! (II.35)). Damit ist eindeutig die Koexistenz der Phasen $\text{CsBr}_{(s)}$, $\text{CsSe}_n\text{O}_{2n}\text{Br}_{(s)}$ und $\text{SeO}_{2(s)}$ im Zustandsdiagramm CsBr/SeO_2 nachgewiesen.



Die Auswertung der Geradenanstiege ($p/T = nR/V$; Abb. II.32) erlaubt die Bestimmung der Stoffmengenbilanzen in der Gasphase für die Reaktion (1) ($n_{(g)(1)} = (m-n) = 3,018 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) (II.35) bzw. für die Gesamtreaktion ($n_{(g)} = (m) = 6,654 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$). Bezogen auf die Ausgangsmasse ergeben sich damit ein Masseverlust ($n_{(g)} = n(\text{SeO}_{2(g)})$) der ersten Stufe von $-22,3 \%$ sowie ein Gesamtabbau des Ausgangsbodenkörpers um $-49,2 \%$. Ausgehend von einem Verbleib von reinem $\text{CsBr}_{(s)}$ hat der für die Messung vorgelegte Bodenkörper dann die Zusammensetzung $\text{CsSe}_{1,86(3)}\text{O}_{3,72(6)}\text{Br}$ (65 Mol.-% SeO_2). Aus dem Abbau der ersten Stufe ($-22,3 \%$) folgt eine Zusammensetzung der quaternären Verbindung $\text{CsSe}_n\text{O}_{2n}\text{Br} = \text{CsSe}_{1,02(5)}\text{O}_{2,04(10)}\text{Br}$ (50,5 Mol.-% SeO_2).

Durch die Druckmessung wird damit, wenn auch mit hohem Aufwand, eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der Phase und deren genaue Einordnung im Zustandsdiagramm möglich.

Das Zustandsdiagramm des Systems CsBr/SeO₂ kann somit in der in Abb. II. 28 gezeigten Form bezüglich aller Parameter (x , T) vollständig aus den Daten der Druckmessungen generiert werden, während die Ergebnisse der thermischen Analyse zu verfälschten Aussagen über die Phasenbeziehungen im System CsBr/SeO₂ führen.

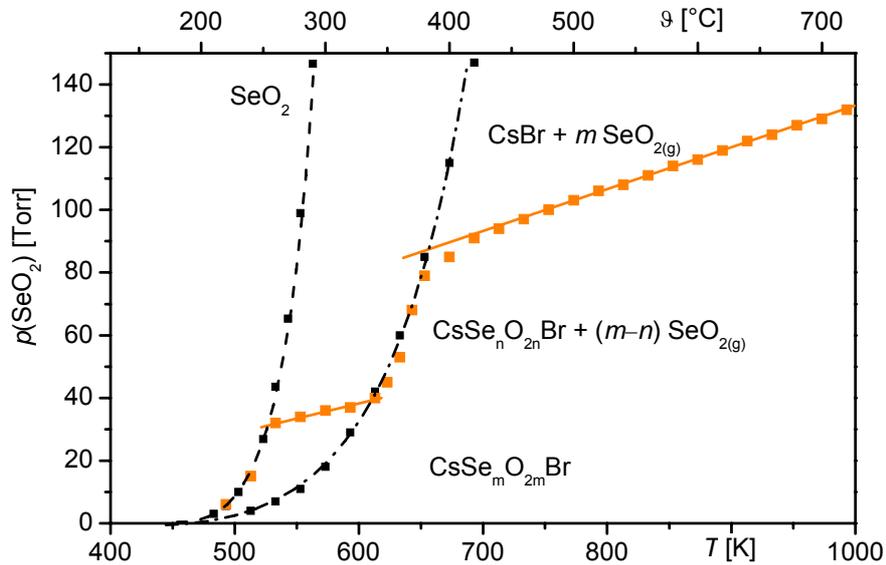


Abb. II.32 Zustandsbarogramm (p/T) des quasibinären Systems CsBr/SeO₂. Bestimmung der Zusammensetzung n der festen Phase CsSe _{n} O_{2 n} Br über die Analyse des Anstiegs der Gasausdehnung ($a = p/T = n \cdot R/V$; $b = p/T = m \cdot R/V$) in den Bereichen außerhalb der Sättigungsdrukke $p(\text{SeO}_{2(s)})$ bzw. $p(\text{CsSe}_n\text{O}_{2n}\text{Br}_{(s)})$.

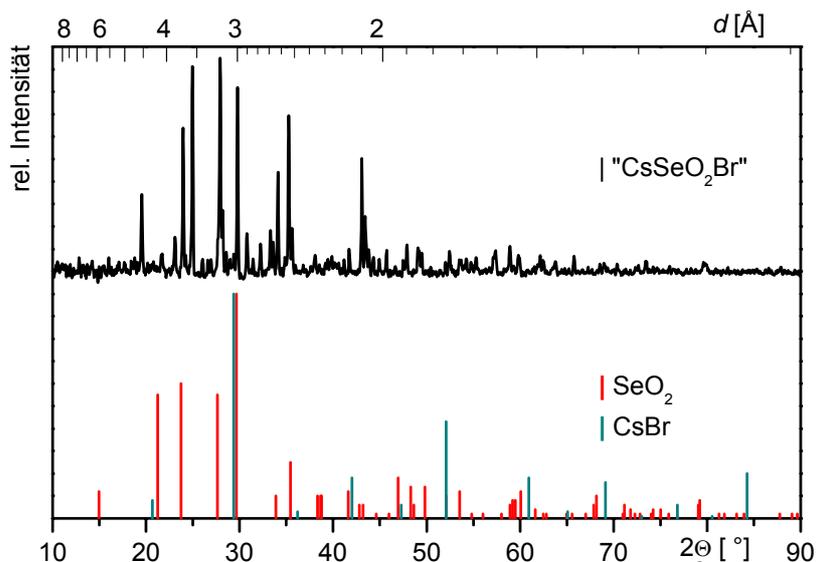


Abb. II.33 Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha$) [P3] der Verbindung CsSe_{1,02(5)}}O_{2,04(10)}}Br im Vergleich zu den Reflexschemata der binären Randphasen des Systems CsBr/SeO₂ (CsBr: 5-588; SeO₂: 22-1314 [P4]).

Die Synthese der Verbindung $\text{CsSe}_{1,02(5)}\text{O}_{2,04(10)}\text{Br}$ gelingt mit Kenntnis des Zustandsdiagramms über Festkörperreaktion aus äquimolaren Mengen CsBr und SeO_2 in evakuierten Glasampullen bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C. Zu niedrigeren Temperaturen zersetzt sich die Phase eutektoid; bei höheren Temperaturen führt der Zersetzungsdruck ($p(\text{CsSe}_{1,02(5)}\text{O}_{2,04(10)}\text{Br}_{(s)}) > 10$ Torr) zu nicht phasenreinen Produkten der Umsetzung (CsBr-reiche Bodenkörper). Das Beugungsbild weist eine eigenständige röntgenographische Charakteristik der Verbindung aus (Abb. II.33). Eine Indizierung der Pulvermessungen ist nicht möglich. Die Phase kristallisiert in jeden Fall nicht isotyp zu den einzigen bisher bekannten Vertretern der Alkalimetall-Halogeno-Selenate^(IV) $A\text{SeO}_2\text{F}$ ($Pm\bar{3}m$; $A = \text{Rb}$: $a = 4,5197(2)$ Å; $A = \text{Cs}$: $a = 4,663(1)$ Å; [9]). Die Synthese geeigneter Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse ist bei Versuchen der Kondensation von Schmelzen entlang der Liquiduslinie ($T_p \dots T_e$) bisher nicht gelungen. Man erhält stets mikrokristalline, verwachsene Produkte.

Gegenüber trockener Luft ist die Verbindung stabil. Da sie jedoch wie die Ausgangsstoffe hygroskopisch ist, erfolgte die Handhabung der Proben immer in einem Argon-Handschuhkasten bzw. in geschlossenen Probengefäßen.

III Elektrochemische Spannungsreihen anorganischer Festkörper – Grundlagen und Prinzipien

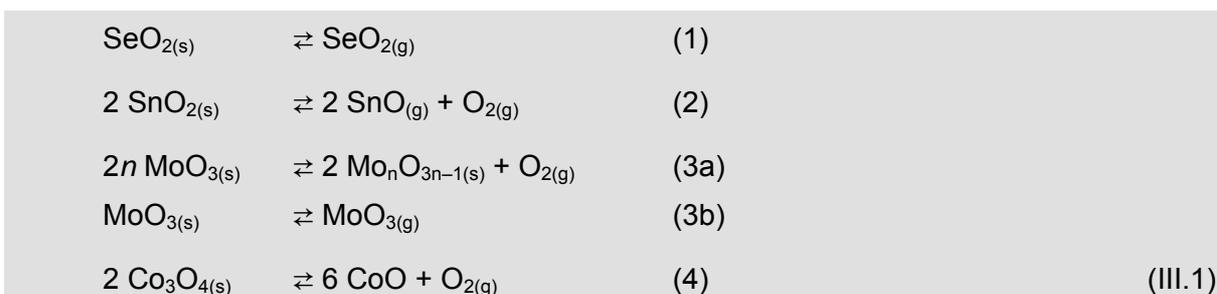
III.1 Sauerstoffpartialdruckabhängige Existenzbereiche binärer Verbindungen

Im Folgenden soll vor allem die Beschreibung von Existenzbereichen (p , T , x) anorganischer, *oxidischer* Festkörper im Mittelpunkt des Interesses stehen. Dabei muss zunächst geklärt werden, um welche Art der Druckabhängigkeit $p(i) = f(T, x)$ es sich handelt:

Im Abschnitt II.1.3 wurde die Druckabhängigkeit des Existenzbereiches fester Phasen in Systemen mit mindestens zwei Komponenten beschrieben. Dabei kann es im thermischen Verhalten grundsätzlich zu Erscheinungen der Sublimation, der Zersetzungssublimation oder der inkongruenten Zersetzung des Ausgangsbodenkörpers in Richtung eines neuen, kondensierten (festen oder flüssigen) Bodenkörpers und der Gasphase (Abb. III.1) kommen. Der Existenzbereich (p , T , x) der zu untersuchenden Phase hängt dabei, solange keine weiteren Komponenten hinzutreten, immer vom *dominierenden* Gasphasengleichgewicht ab.

In diesem Sinne beobachtet man für SeO_2 eine reine Sublimation ((1) - III.1), die inkongruente Zersetzung der Phase in Richtung $\text{Se}_{(s,i)}$ ist praktisch nicht wirksam, da der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ um mehrere Größenordnungen unterhalb des Sublimationsdruckes $p(\text{SeO}_{2(s)})$ liegt. Wie später zu zeigen ist, gewinnt der Sauerstoffpartialdruck der Verbindung erst an grundsätzlicher Bedeutung, wenn weitere reaktive Komponenten mit dem System in Kontakt treten und im Sinne von Reduktions- oder Oxidationsmitteln wirksam werden.

Im Falle des SnO_2 erfolgt die Auflösung des Bodenkörpers in die Gasphase zwar kongruent ($n_{\text{Sn}(g)}:n_{\text{O}(g)} = 1:2$), jedoch nicht in Form *einer*, die Ausgangszusammensetzung repräsentierenden Spezies (i) (Abb. III.1). Die dominierende Gasphase ergibt sich aus der Reaktion ((2) – III.1) im Sinne einer Zersetzungssublimation zu $\text{SnO}_{(g)}$ und $1/2 \text{O}_{2(g)}$.



Die Übergänge zu den weiteren Effekten der Auflösung in die Gasphase sind fließend. So beobachtet man für $\text{MoO}_{3(s)}$ neben einer Sublimation ($\text{MoO}_{3(g)}$) auch die inkongruente Zersetzung in Richtung molybdänreicherer Bodenkörper ($\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$) unter einem definierten Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ ((3a, b) – III.1). Die Partialdrücke $p(\text{MoO}_3)$ und $p(\text{O}_2)$ liegen dabei nahezu innerhalb einer Größenordnung (Abb. III.1). Praktisch ist die Sublimation von $\text{MoO}_{3(s)}$ wegen der gleichzeitig ablaufenden inkongruenten Zersetzung nur unter Sauerstoff- bzw. Luftatmosphäre möglich, nicht aber unter dem eigenen Zersetzungsdruck.

Obwohl für eine Reihe von Elementen oxidische Gasphasenspezies $MO_{x(g)}$ existieren, wird deren Partialdruck häufig nicht wirksam für die Auflösung des Bodenkörpers in die Gasphase. Existieren solche Spezies gar nicht, vereinfachen sich die Gleichgewichte weiter, und man kann die Festkörper-Gasphasen-Reaktionen ausschließlich mit dem Mechanismus einer inkongruenten Zersetzung unter Abgabe von Sauerstoff beschreiben. Dieser Fall ist am Beispiel der thermischen Zersetzung von $Co_3O_{4(s)}$ dokumentiert. Der Gesamtdruck und damit der Existenzbereich von $Co_3O_{4(s)}$ in Koexistenz zu $CoO_{(s)}$ wird nur durch den Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ bestimmt (Abb. II.1).

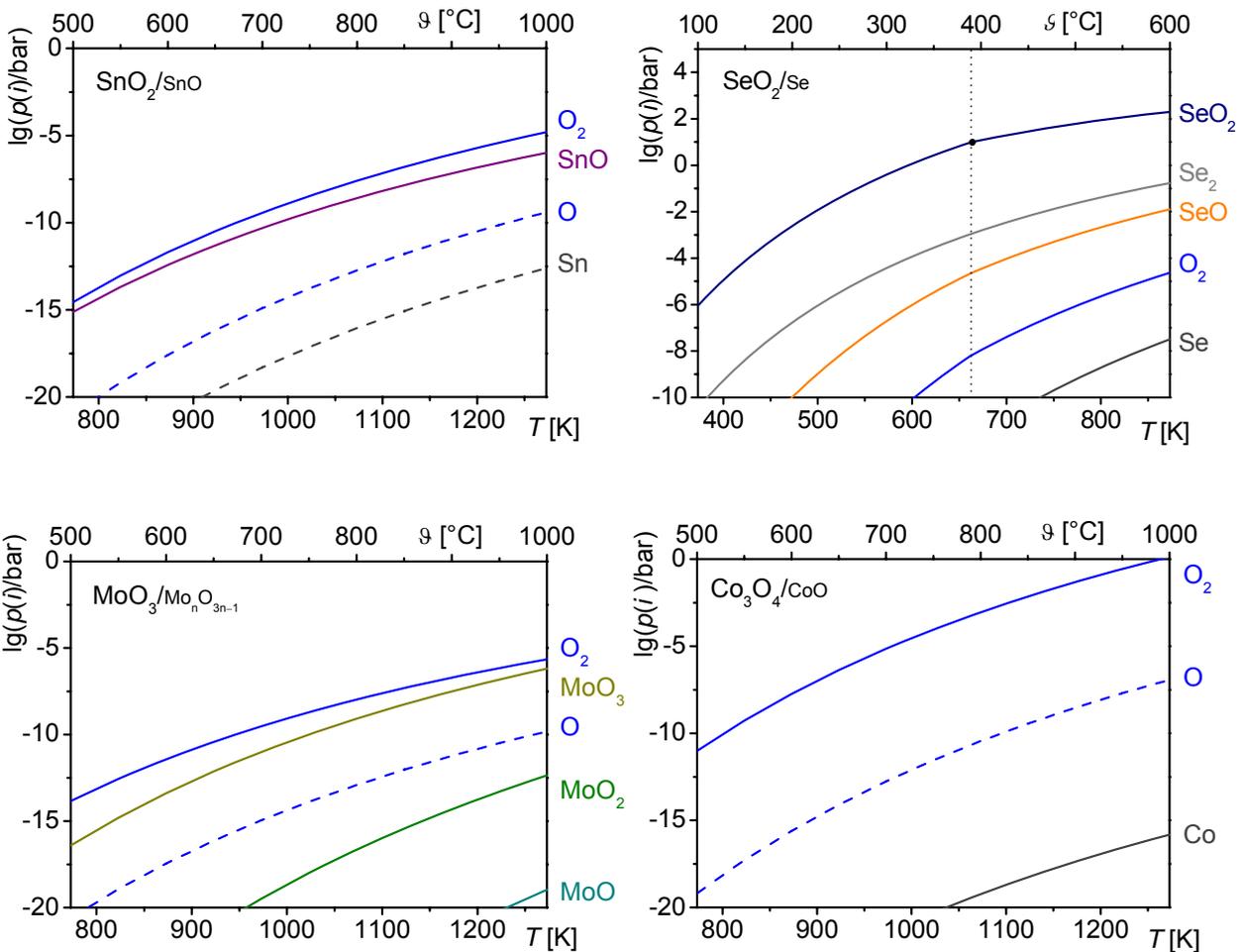


Abb. III.1 Gasphasenzusammensetzung und Mechanismus des Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichts über verschiedenen oxidischen Bodenkörpern $MO_{x(s)}$:

oben links: $SeO_{2(s)}$ (Sublimation) rechts: $SnO_{2(s)}$ (Zersetzungssublimation)
 unten links: $MoO_{3(s)}$ (Sublim. + Zersetzung) rechts: $Co_3O_{4(s)}$ (inkongruente Zersetzung)

Darstellung der Partialdrücke $p(i)$, berechnet mit dem Programm TRAGMIN [P1] und den Standarddaten der festen Phasen und Gasphasenspezies [1].

Weil die folgende Argumentationskette ausschließlich Gleichgewichte unter dem Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks zur Grundlage hat, soll zur besseren Verständlichkeit zunächst auf das Beispiel mit einem eindeutigen Zersetzungsverhalten eingegangen werden: Im System Co/O existieren mindestens zwei thermodynamisch stabile Verbindungen CoO [10] und Co₃O₄ [11]. Der Existenzbereich von Co₂O₃ [12] ist im binären Zustandsdiagramm [13], das sich auf $p^\circ = 1$ bar bezieht, nicht angegeben, da die Phase nur unter hohem Druck ($p(\text{O}_2) > 10^5$ bar; (1300 K) [12]) zu erhalten ist.

Die Existenz von Co₃O_{4(s)} im thermodynamischen Gleichgewicht ist bis zu einer Temperatur von etwa 900 °C beschrieben (vgl. Abb. III.4). Mit Hilfe der G-Funktionen lässt sich die Abhängigkeit des Existenzbereiches der Verbindung vom Sauerstoffpartialdruck illustrieren. Da Co₃O_{4(s)} mit CoO_(s) und O_{2(g)} in Koexistenz steht, sind das chemische Potential des Ausgangsbodenkörpers $2\mu(\text{Co}_3\text{O}_{4(s)})$ einerseits und die Summe der Potentiale ($6\mu(\text{CoO}_{(s)}) + \mu(\text{O}_{2(g)})$) andererseits zu vergleichen. Während die Festkörper wegen $dV_{m(s)} \approx 0$ als reine Phasen mit dem Standardpotential im Gleichgewicht vorliegen, verändert sich das Potential $\mu(\text{O}_{2(g)})$ nach (II.11) um $(R \cdot T \ln(p/p^\circ))$; $p^\circ = 1$ bar). Der Gleichgewichtszustand zwischen den Edukten und Produkten der Reaktion (III.2) ($\Delta G_G = 0$) liegt im Schnittpunkt der Funktionen G_1 und G_2 ; er ist abhängig von den Parametern p und T (III.2). Entsprechend befindet sich oberhalb der Temperatur des Schnittpunkts der Existenzbereich von Co₃O_{4(s)} ($T < T_{\Delta G=0,p}$) und unterhalb liegen CoO_(s) und O_{2(g)} ($T > T_{\Delta G=0,p}$) vor (Abb. III.2).

$$\begin{aligned}
 2 \text{ Co}_3\text{O}_{4(s)} &\rightleftharpoons 6 \text{ CoO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} & \Delta G_G &= G_2 - G_1 \\
 & & G_1 &= 2 \cdot \mu^\circ(\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}) \\
 & & G_2 &= 6 \cdot \mu^\circ(\text{CoO}_{(s)}) + \mu^\circ(\text{O}_{2(g)}) + R \cdot T \ln \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \\
 \Delta G^\circ_G &= -R \cdot T \ln \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \\
 \mu^\circ(\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}) &= (-935,2 + 0,012 \cdot T - 2,35 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 5,25 \cdot 10^{-8} \cdot T^3) \\
 \mu^\circ(\text{CoO}_{(s)}) &= (-240,1 - 0,0275 \cdot T - 6,05 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 9,90 \cdot 10^{-9} \cdot T^3) \\
 \mu^\circ(\text{O}_{2(g)}) &= (-1,58 - 0,189 \cdot T - 3,60 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 5,80 \cdot 10^{-9} \cdot T^3) \quad \text{(III.2)}
 \end{aligned}$$

Der experimentelle Nachweis der Gleichgewichtseinstellung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Am einfachsten gelingt die thermische Zersetzung von (zuvor an Luft bei etwa 400 °C getempertem und damit vollständig oxidiertem) Co₃O₄ in einer thermischen Analyse (Thermogravimetrie – TG). Unter definierten Sauerstoffpartialdruckbedingungen zersetzt sich die Verbindung in reinem Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 1$ bar) bei 960(5) °C, an Luft ($p(\text{O}_2) = 0,21$ bar) bei 905(5) °C und unter „technischem Argon“ (Ar4.6; $p(\text{O}_2) \approx 10^{-3}$ bar) bei 810(5) °C vollständig zu CoO ($\Delta m = -6,6$ %). Die Hysterese der Onsetpunkte der DTG ist mit 10 bis 15 K bei Raten von 10 K·min⁻¹ der Aufheiz- und Abkühlkurven unter Sauerstoff bzw. Luft gering. Unter den atmosphärischen Bedingungen von technischem Argon beobachtet man eine um etwa 50 K verzögerte und im weiteren Verlauf verlangsamte Reoxidation von CoO_(s) (Abb. III.3).

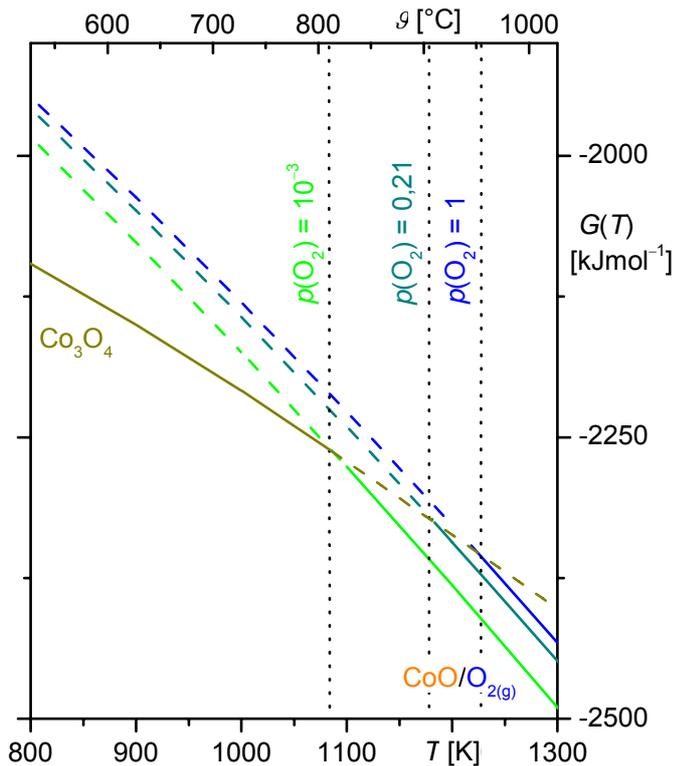


Abb. III.2 Druckabhängigkeit des chemischen Potentials $\mu(\text{CoO}_x)$, berechnet mit den Standarddaten der Phasen [1]. Bestimmung des Zersetzungspunktes $T_Z(p)$ im Schnittpunkt der Kurven $\mu(T, \text{Co}_3\text{O}_{4(\text{s})}) = \mu(T, p, \text{CoO}_{(\text{s})}/\text{O}_{2(\text{g})})$; Existenzbereich der thermodynamisch stabilen Phase: $\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{s})}$ (—) bzw. $\text{CoO}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ (— $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$; — 0,21; — 1 bar) im Minimum der freien Enthalpie $G(T)$.

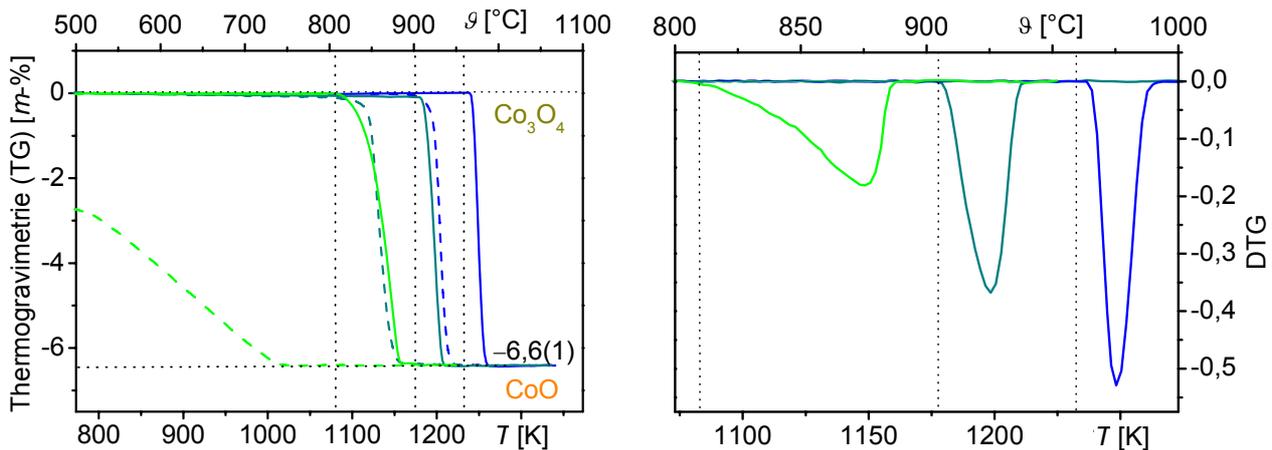


Abb. III.3 Thermische Analyse (Thermogravimetrie – TG; STA 409 Luxx Netzsch; links) und deren Ableitung (DTG; rechts) von $\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{s})}$ zur Bestimmung des Zersetzungspunktes unter verschiedenen Atmosphären und Heizmodi (— O_2 – Aufheizkurve; --- O_2 – Abkühlkurve; — Luft – heiz; --- Luft – kühl, — Argon(4.6) – heiz; --- Argon(4.6) – kühl). Bestimmung der Zersetzungstemperatur im Onsetpunkt der DTG-Kurven der Aufheizung.

Die experimentellen Werte entsprechen den aus den Gleichgewichtsberechnungen abgeleiteten $T_Z(p(O_2) = 1 \text{ bar}) = 955 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_Z(p(O_2) = 0,21 \text{ bar}) = 905 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_Z(p(O_2) = 10^{-3} \text{ bar}) = 810 \text{ }^\circ\text{C}$ (vgl. Abb. III.2) ohne Einschränkung. Aus der Berechnung der chemischen Potentiale $\mu(i)$ der an dem Gleichgewicht beteiligten Phasen (i) erschließt sich nach (II.16) auch die Gleichgewichtskonstante der Zersetzungsreaktion ($2 \text{ Co}_3\text{O}_{4(s)} = 6 \text{ CoO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$; $K_p = p(O_2)$) wie die der Zersetzung von CoO ($2 \text{ CoO}_{(s)} = 2 \text{ Co} + \text{O}_{2(g)}$). Deren Darstellung im Zustandsbarogramm (Abb. III.4) gibt alle Parameter (x , T , $p(O_2)$) der Existenzbereiche der Phasen im System Co/O wieder. Bei Kenntnis der Daten bzw. Funktionen der flüssigen Phase $\text{Co}_{1-n}\text{O}_{n(l)}$ (vgl. III.2) wäre das Barogramm vollständig in seinem Aussagegehalt als Diagramm aller Parameter und aller Phasen des Systems.

Hier offenbart sich das Dilemma der Präsentation des Zustandsdiagramms (Abb. III.4): Wenn das Diagramm nach der *Gibbsschen* Phasenregel ($F = K - P + 2$; $F_{\text{max}} = 3$ (p , T , x)) unter der Einschränkung ($p^\circ(O_2) = 1 \text{ bar} \cap F = 2$ (T , x)) gültig ist, ist zwar der Existenzbereich von $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ richtig angegeben, $\text{CoO}_{(s)}$ müsste dann aber konsequenterweise unterhalb von $955 \text{ }^\circ\text{C}$ wegen der Oxidation zu Co_3O_4 aus dem Gleichgewichtszustand verschwinden. Als Konzession sind die unter diesen Bedingungen metastabilen Verbindungen gestrichelt dargestellt.

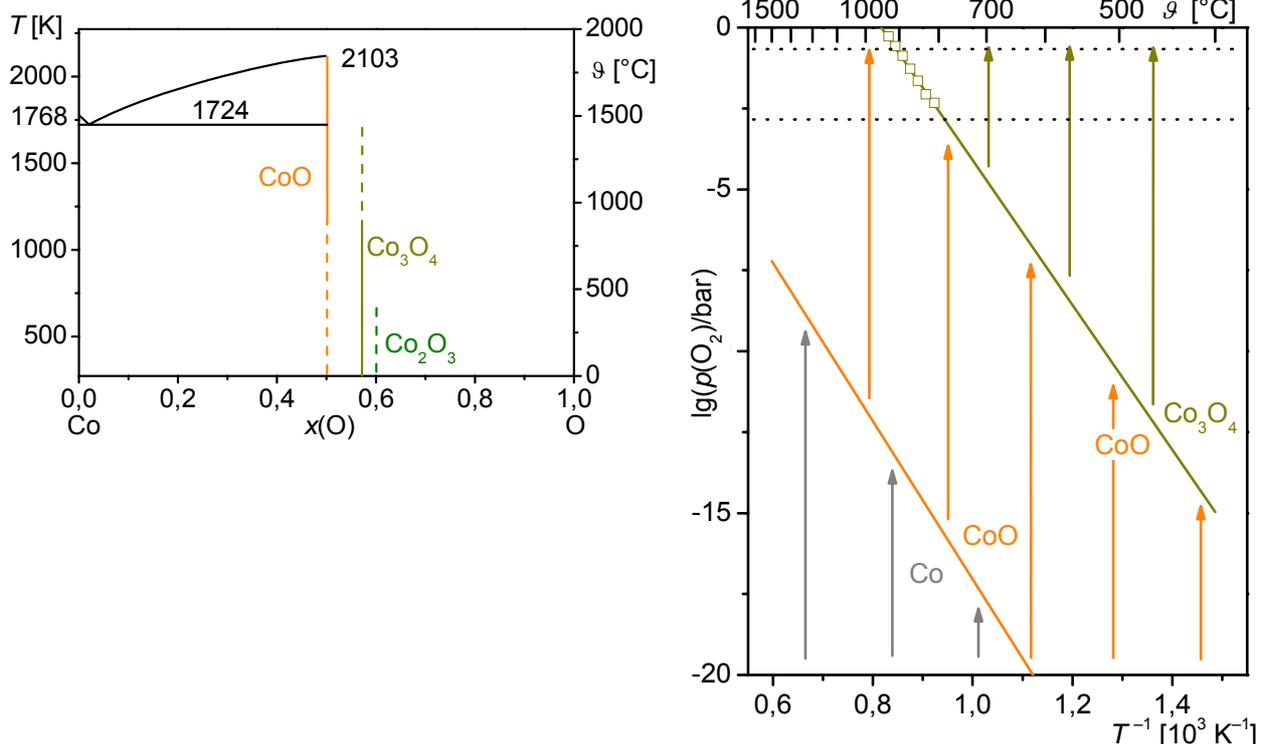


Abb. III.4 Zustandsdiagramm des Systems Co/O ($p(O_2) = 1$) nach [13] und mit den Daten der thermischen Effekte [1]. Zustandsbarogramm berechnet aus den Standarddaten der Verbindungen und der Gasphasenspezies [1] sowie im experimentellen Nachweis aus Messungen des Gesamtdruckes (\square ; $p_{\text{ges}} = p(O_2)$; $10^{-3} < p(O_2) < 10^0 \text{ bar}$) im Membrannullmanometer [7]. Darstellung der Existenzbereiche der Phasen Co_3O_4 \uparrow ; CoO \uparrow ; Co $\underline{\uparrow}$.

Im Falle der Verbindung $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ ist der Sauerstoffpartialdruck im Messbereich des Membrannullmanometers [7] ($10^{-3} < p(\text{O}_2) < 10^0$ bar) detektierbar. Das Experiment bestätigt sowohl die Berechnungen als auch die Ergebnisse der thermischen Analyse. Während jedoch in der thermischen Analyse mehrere Messungen zur Bestimmung des Existenzbereiches $T = f(p(\text{O}_2))$ notwendig waren, repräsentiert die Druckmessung den direkten Zusammenhang $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = f(T^{-1})$ innerhalb eines Experiments. Die Zersetzungstemperaturen T_Z sind im Barogramm an den Schnittpunkten der Isobaren ($p(\text{O}_2) = 1; 0,21; 0,001$ bar) mit der Geraden des Gleichgewichtsdruckes $p(\text{Co}_3\text{O}_{4(s)})$ zu bestimmen (Abb. III.4).

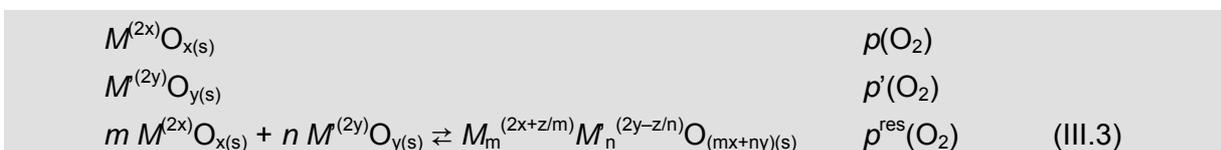
Aus den so ermittelten Existenzbereichen ($p(\text{O}_2), T, x$) ergeben sich direkte Schlussfolgerungen zur Synthese der Phasen des Systems mit einer definierten Zusammensetzung $\text{CoO}_{x(s)}$. Dabei ist für einen gegebenen Partialdruck $p(\text{O}_2)$ ein bestimmter Temperaturbereich ($T(p) \pm \Delta T$) zwischen den Geraden ($\lg p = f(T^{-1})$) der Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichte (Abb. III.4) festgelegt. Im anderen Fall ist der Sauerstoffpartialdruck bei einer festgelegten Synthesetemperatur T in einem Bereich ($p(T) \pm \Delta p$; vgl. $\text{CoO} \uparrow$; Abb. III.4) zwischen den Gleichgewichtsdrücken einzustellen, die den Existenzbereich der Phase begrenzen.

III.2 Sauerstoffpartialdruckabhängige Existenzbereiche mehrkomponentiger Verbindungen

Wie gezeigt werden konnte, ist die Einstellung des Partialdruckes $p(\text{O}_2)$ essentiell für eine phasenreine Darstellung der gewünschten Produkte. Bei der Kombination binärer Oxide $\text{MO}_{x(s)} + \text{MO}_{y(s)}$ in einem Festkörpergleichgewicht zu ternären oder ggf. höherkomponentigen Produkten $\text{MMO}_{x+y(s)}$ gilt das natürlich gleichermaßen für $p(\text{O}_2)$ von $\text{MO}_{x(s)}$ wie für $p'(\text{O}_2)$ ($\text{MO}_{y(s)}$). Es ist im Sinne der Thermodynamik leicht einzusehen, dass auch über einem mehrphasigen Bodenkörper $\text{MO}_{x(s)} + \text{MO}_{y(s)}$ nur *eine* Gasphase vorliegen kann. Dann muss sich bei der Gleichgewichtseinstellung der festen Phasen untereinander bzw. der Bodenkörper mit der Gasphase *ein* definierter Sauerstoffpartialdruck ($p^{\text{res}}(\text{O}_2)(\text{MMO}_{x+y(s)})$) ergeben.

Liegt die Existenz der Ausgangsverbindungen $\text{MO}_{x(s)}$ und $\text{MO}_{y(s)}$ im selben Partialdruckbereich, verändert sich der Gleichgewichtsdruck $p^{\text{res}}(\text{O}_2)$ der resultierenden Bodenkörper im Vergleich zu dem der Ausgangsverbindungen nicht. Die binären Verbindungen werden in ihrem Existenzbereich nicht beeinflusst und können ggf. unter Erhalt ihres Oxidationsstatus` miteinander reagieren ($z = 0$; III.3).

Unterscheiden sich die Partialdruckbereiche $p(\text{O}_2)$ von $\text{MO}_{x(s)}$ und $p'(\text{O}_2)$ ($\text{MO}_{y(s)}$), muss sich im Gleichgewicht ein neuer, mittlerer Druck $p^{\text{res}}(\text{O}_2)$ einstellen. Dieser ergibt sich aus der Oxidation der Komponente M ($m M^{(2x)} \rightarrow m M^{(2x+z/m)}$) und der Reduktion vom M ($n M^{(2y)} \rightarrow n M^{(2y-z/n)}$) ($z > 0$; III.3). Die unterschiedlichen Ausgangspotentiale sind dabei Triebkraft zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts.



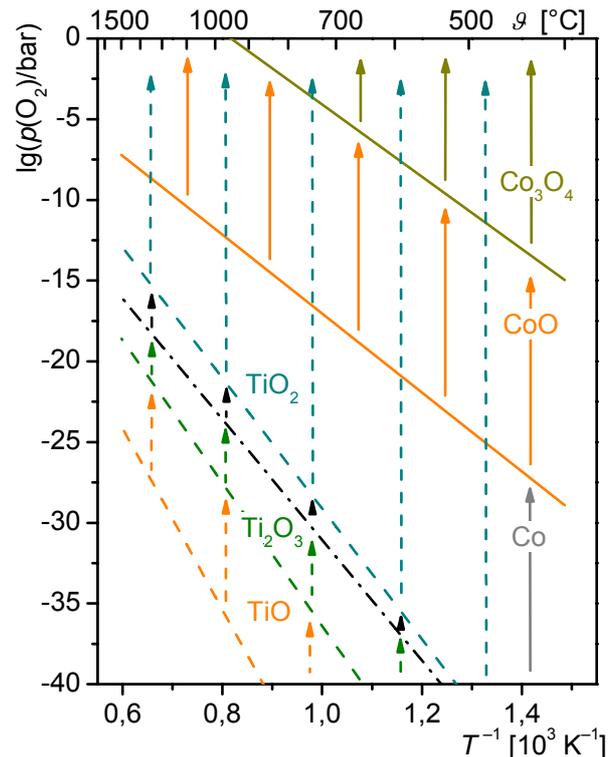
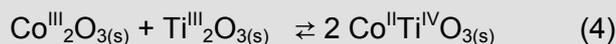
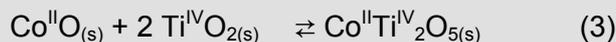
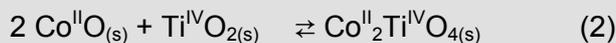
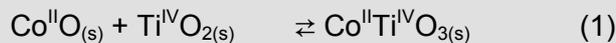


Abb. III.5 Gemeinsames Zustandsbarogramm der Systeme Co/O und Ti/O, berechnet aus den Standarddaten der Verbindungen und der Gasphasenspezies [1]. Darstellung der Existenzbereiche ($\lg(p) = f(T^{-1})$): Co_3O_4 \uparrow ; CoO \uparrow ; TiO_2 \uparrow ; $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ \uparrow ; Ti_2O_3 \uparrow und TiO \uparrow .

Die Verhältnisse lassen sich anschaulich an der relativ einfachen ternären Kombination der Systeme Co/O und Ti/O darstellen. Die Existenzbereiche der binären Phasen der Systeme sind in einem gemeinsamen Zustandsbarogramm eingezeichnet. Zu einem *gemeinsamen Existenzbereich* und damit zur Möglichkeit der ternären Phasenbildung kommt es grundsätzlich nur bei *überlappenden Flächen* ($\lg(p(\text{O}_2))/(T^{-1})$), vgl. CoO \uparrow und TiO_2 \uparrow ; Abb. III.5). Folgerichtig ist die Existenz der festen Phasen CoTiO_3 ((1) III.4) [14]; Co_2TiO_4 ((2) III.4) [15] und CoTi_2O_5 ((3) III.4) [16] im System Co/Ti/O bekannt.



Haben die binären Phasen der beiden Ausgangssysteme dagegen unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke $p(\text{O}_2)$, kommt es zwingend zu einem Redoxgleichgewicht, um den Gradienten im Sauerstoffpotential ($\Delta p(\text{O}_2) = p(\text{MO}_{x(\text{s})}) - p'(\text{MO}_{y(\text{s})})$) auszugleichen (III.3).

Obwohl z.B. die binären Verbindungen $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s})$ (*R3c* (167); [12]) und $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$ (*R3c* (167) [17]) isotyp mit vergleichbaren Ionenradien und Gitterkonstanten sind, ist deren gemeinsame Existenz bzw. die Bildung einer Reihe von Mischkristallphasen $(\text{Co}_{1-n}\text{Ti}_n)_2\text{O}_3(\text{s})$ thermodynamisch nicht möglich. Das System gleicht den Potentialgradienten aus und die Ilmenit-Phase $\text{CoTiO}_3(\text{s})$ [14] bildet sich unter Reduktion von Co^{III} zu Co^{II} und Oxidation von Ti^{III} zu Ti^{IV} ((4) III.4) bis zur Einstellung der gemeinsamen Gleichgewichtsbedingung $\lg(p(\text{O}_2)) = f(T^{-1})$ für $\text{CoO}(\text{s})$ und $\text{TiO}_2(\text{s})$ (Abb. III.5). In gleicher Weise sind die isotypen Verbindungen $\text{CoO}(\text{s})$ (*Fm3m* (225); [10]) sowie $\text{TiO}(\text{s})$ (*Fm3m* (225); [18]) nicht koexistenzfähig (Abb. III.5) und bilden somit keine gemeinsamen Phasen. Ein Ausgangsgemenge von $\text{CoO}(\text{s})$ und $\text{TiO}(\text{s})$ führt in einer Redoxreaktion zu elementarem Cobalt und $\text{TiO}_2(\text{s})$ ((5) III.4).

Der Einfluss von Reaktionsenthalpien und -entropien auf die Stabilität der gebildeten ternären Phasen und damit auf die veränderte Lage der Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)/T$) soll hier zunächst unberücksichtigt bleiben. Wie das Beispiel zeigt, sind grundsätzliche Abschätzungen auch ohne Einbeziehung konkreter Rechnungen zu den ternären Verbindungen möglich. In Grenzfällen nicht zu großer Differenzen der Sauerstoffpartialdrücke $p/p'(\text{O}_2)$ sind detailliertere Berechnungen sinnvoll für ein Verständnis der Phasenbeziehungen im untersuchten System. Auf diesen Fragenkomplex soll aber an anderer Stelle (Kapitel III.5) ausführlich eingegangen werden.

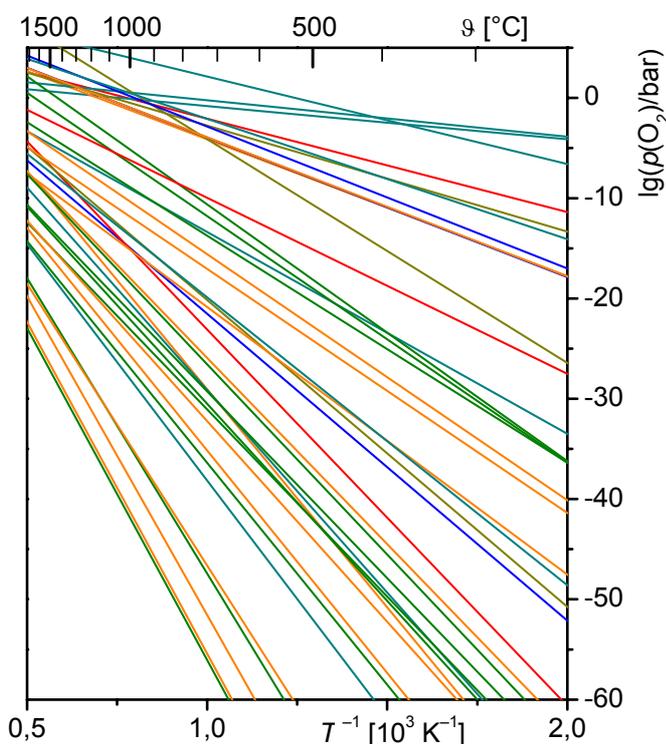


Abb. III.6 Gemeinsames Zustandsbarogramm der binären Oxide der Elemente der dritten und vierten Periode des PSE ($M = \text{Na}, \dots, \text{Se}$), berechnet aus den Standarddaten der Verbindungen und der Gasphasenspezies [1 – 3]. Für die Ableitung von Phasenbeziehungen $\text{MO}_{x(\text{s})}/\text{MO}_{y(\text{s})}$ ungeeignete Darstellung der Zersetzungsfunktionen ($\lg(p) = f(T^{-1})$) der binären Verbindungen ($M_2\text{O}$ —; MO —; $M_3\text{O}_4$ —; $M_2\text{O}_3$ —; MO_2 —; $M_2\text{O}_5$ —).

Aus den Überlegungen zur Darstellung der Existenzbereiche oxidischer Festkörper erwächst die Idee, im Vergleich der Zustandsbarogramme aller binären Systeme eine Systematik zur Einordnung der Existenz mehrkomponentiger Oxide bzw. zur Vorhersage noch möglicher und ggf. „unmöglicher“ Kombinationen ($m MO_x + n MO_y + \dots + 1 M'O_z = M_m M_n M' O_{mx+ny+z}$) zu erstellen.

Die Aufstellung *eines gemeinsamen* Zustandsbarogramms der kondensierte Oxide bildenden Elemente (vgl. Abb. III.6, Darstellung nur für die Elemente der dritten und vierten Periode des PSE) ist jedoch völlig ungeeignet für die Umsetzung einer solchen Zielstellung. Während die Kombination von Barogrammen zweier einfacher binärer Systeme mit einem gebotenen Maß an Übersichtlichkeit und Plausibilität möglich ist, schwindet die Diversifizierbarkeit in hohem Maße mit zunehmender Anzahl der im Barogramm dargestellten Funktionen der allgemeinen Zersetzungsdruckgleichgewichte ((_G) III.5) bzw. der Existenzbereiche der binären Phasen. Letztlich wird die Möglichkeit zu globalen Aussagen über die Gleichgewichtsbeziehungen einer beliebigen Kombination von Phasen $MO_{x(s)}$ und $MO_{y(s)}$ durch die schlechte Übersicht stark eingeschränkt (Abb. III.6).

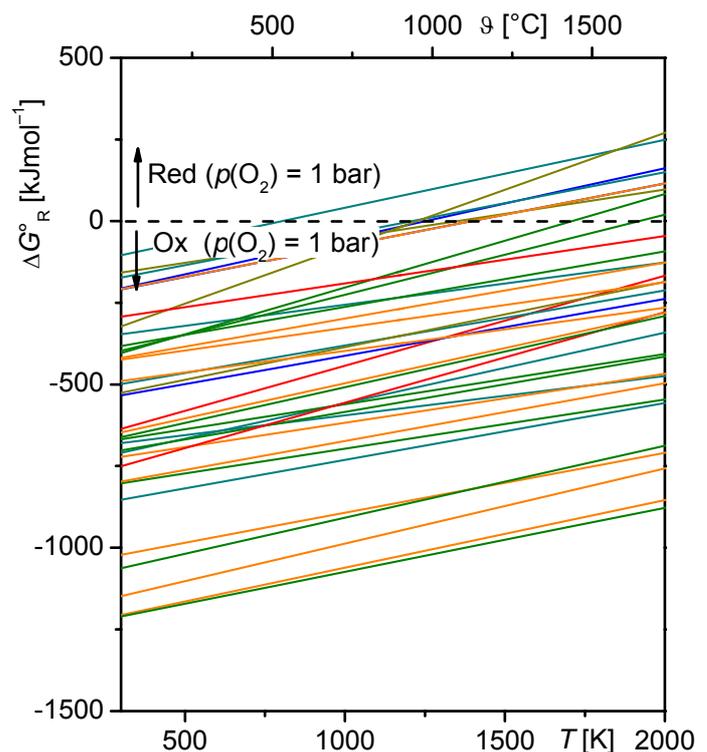


Abb. III.7 Zum Zustandsbarogramm (Abb. III.6) korrespondierendes *Richardson-Jeffes*-Diagramm (vgl. [20]) der Systeme M/O der dritten und vierten Periode des PSE ($M = Na, \dots, Se$), berechnet aus den Standarddaten der Verbindungen [1 – 3]. Für die Ableitung von Phasenbeziehungen $MO_{x(s)}/MO_{y(s)}$ ungeeignete Darstellung der Funktionen der freien Reaktionsenthalpie ($\Delta G^\circ_R = -\Delta G^\circ_G = f(T)$) der Bildungsreaktion ((2) III.5) der binären Verbindungen (M_2O —; MO —; M_3O_4 —; M_2O_3 —; MO_2 —; M_2O_5 —).

$$\begin{aligned}
 \text{(R)} \quad n \text{MO}_{x(s,l)} + \text{O}_{2(g)} &= \text{M}_n\text{O}_{nx+2(s,l)} & \Delta G^\circ_{\text{R}} &= -\Delta G^\circ_{\text{G}} = \Delta H^\circ_{\text{R}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{R}} \\
 \text{(G)} \quad \text{M}_n\text{O}_{nx+2(s,l)} &= n \text{MO}_{x(s,l)} + \text{O}_{2(g)} & \lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) &= \lg(K_p/\text{bar}) = \frac{\Delta S^\circ_{\text{G}}}{2,3 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ_{\text{G}}}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

(III.5)

Das ist aber nicht allein das Problem der Darstellung der Phasenbeziehungen in einem Zustandsbarogramm. Auch die Auftragung anderer thermodynamischer Kenngrößen zur Visualisierung der Gleichgewichtsbeziehungen, wie z. B. in *Ellingham-* [19] oder *Richardson-Jeffes-Diagrammen* [20] (Abb. III.7) als Funktion der freien Enthalpie der Bildungsgleichgewichte der Phasen $\text{M}_n\text{O}_{nx+2(s)}$ ($\Delta G^\circ_{\text{R}} = f(T)$), führt zu keiner Verbesserung der Anschaulichkeit. Hier ist die Dimensionalität des Problems mit den Parametern Element (Ordnungszahl), Zusammensetzung, Druck und Temperatur tatsächlich zu komplex für eine zweidimensionale Darstellung.

Die Alternative ist deshalb zunächst immer eine Auswahl einer kleinen Anzahl zu untersuchender Systemkomponenten ($M, \dots M'$). Globale Aussagen bedürfen dann der Aufstellung einer Vielzahl von *Ellingham-* bzw. *Richardson/Jeffes-Diagrammen* oder von Zustandsbarogrammen. Das wäre in jedem Fall ein Fortschritt für die Anschaulichkeit und die Vollständigkeit der thermodynamischen Informationen. Allerdings sind die für wissenschaftlich-technische Untersuchungen notwendigen Kombinationen der Elemente ($M, M', \dots M''$) wenig vorhersehbar und also nicht in einem systematischen Katalog bereitzustellen.

Das läuft letzten Endes darauf hinaus, dass die zu untersuchenden Systeme von den Arbeitsgruppen individuell berechnet werden müssten. Da die Expertise für diese Rechnungen häufig nicht im Vordergrund der Tätigkeit steht und da die benötigten thermodynamischen Daten nicht uneingeschränkt verfügbar sind, können solche thermodynamisch motivierten Voruntersuchungen schnell empirisch geprägten Experimenten weichen. Aus dieser Sicht erwächst nochmals verstärkt die Motivation, eine leicht zugängliche Systematik zur Einordnung der Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)/T$) mehrkomponentiger Oxide zu erstellen.

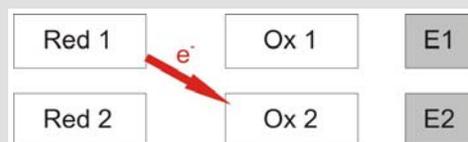
III.3 Das Prinzip einer elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer, oxidischer Festkörper

Aus der Zielstellung einer globalen Einordnung der Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)$, T) bzw. der abgeleiteten Redox-Potentiale oxidischer Festkörper ist nunmehr eine dem Datengehalt der Barogramme (III.6) bzw. der Diagramme der Freien Enthalpie (III.7) äquivalente, aber übersichtliche Darstellungsform abzuleiten. Einen didaktischen Anhaltspunkt zur Lösung des Problems und einen für Chemiker vertrauten Terminus liefert dabei das Konzept der *elektrochemischen Spannungsreihe* für Ionen in wässrigen Lösungen [21]. Darin wird das Potential der Oxidation bzw. Reduktion von Metallen und Ionen durch den Vergleich mit dem Potential der Standardwasserstoffelektrode klassifiziert und geordnet. Aufgrund dieser Systematik sind schließlich Abschätzungen zur Gleichgewichtslage miteinander verbundener Redox-Systeme $M/M^{(x)} + M'/M'^{(y)}$ möglich:

„Die Standardpotentiale sind ein Maß für das Redoxverhalten eines Redoxsystems in wässriger Lösung. Man ordnet daher die Redoxsysteme nach der Größe ihrer Standardpotentiale und erhält eine Redoxreihe, die als Spannungsreihe bezeichnet wird.

Mit Hilfe der Spannungsreihe lässt sich voraussagen, welche Redoxreaktionen möglich sind. Die reduzierte Form eines Systems gibt Elektronen nur an die oxidierte Form von solchen Redoxsystemen ab, die in der Spannungsreihe darunter stehen.

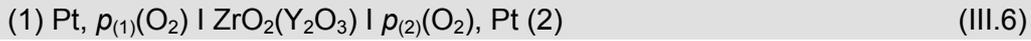
Einfacher ausgedrückt: es reagieren Stoffe links oben mit Stoffen rechts unten:



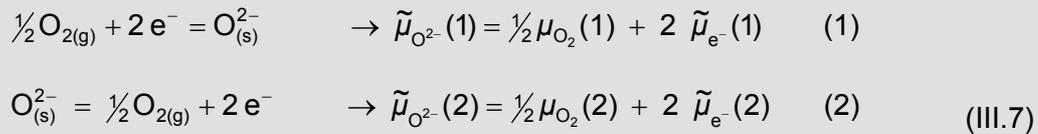
Li	=	Li^+	+	e^-	$E^\circ = -3,04 \text{ V}$
Mg	=	Mg^{2+}	+	2 e^-	$E^\circ = -2,36 \text{ V}$
Al	=	Al^{3+}	+	3 e^-	$E^\circ = -1,68 \text{ V}$
Fe	=	Fe^{2+}	+	2 e^-	$E^\circ = -0,41 \text{ V}$
Cu	=	Cu^{2+}	+	2 e^-	$E^\circ = +0,34 \text{ V}$
Pt	=	Pt^{2+}	+	2 e^-	$E^\circ = +1,20 \text{ V}$
					...” [21]

Diese Aussage über eine *geordnete Reihe* zur *Vorhersage* von Redoxgleichgewichten reflektiert dabei genau die gegebene Zielstellung zur systematischen Ordnung der Sauerstoffpotentiale für oxidische Festkörper. Der elektrochemische Hintergrund einer *Spannungsreihe* für Metalloxide kann mit der Vorstellung einer einfachen, asymmetrischen Festelektrolytzelle gegeben werden. Ungeachtet dessen, ob die Spannung aller Metalle bzw. Metalloxide tatsächlich in einer solchen Zelle messbar ist, lassen sich doch ihre theoretischen Potentiale thermodynamisch berechnen und entsprechend in die Spannungsreihe einordnen. Die folgenden Überlegungen haben also durchaus einen realistischen, elektrochemischen Hintergrund bezüglich des Aufbaus und der Wirkungsweise der Sauerstoff-Festelektrolytzellen (III.6), werden aber zunächst ausschließlich als Gedankenexperiment ausgeführt.

Im einfachsten Fall besteht die Festelektrolytzelle aus zwei durch einen Sauerstoffionenleiter (z.B. YSZ: $xY_2O_3 \cdot (1-x)ZrO_2$; $x \geq 0,08$) verbundenen Gleichgewichtsräumen (vgl. [4]). Sind die Potentiale der Sauerstoffpartialdrücke $p_1(O_2)$ und $p_2(O_2)$ (III.6) verschieden, baut sich zwischen den Phasengrenzen ein elektrochemisches Potential der Elektronen auf, dessen Gradient im Fall einer potentiometrischen Messung (hochohmiger Widerstand) als Zellspannung detektierbar wird.



An den Phasengrenzen kommt es dabei zu den den Einbau bzw. den Austritt von Sauerstoff beschreibenden Gleichgewichten (III.7), die die Elektrodenpotentiale (1) und (2) definieren:



Die Zellspannung U (oder $E = EMK$: Elektromotorische Kraft) ergibt sich dann als Differenz der Elektrodenpotentiale ($\tilde{\mu}_{e^-}(1)$; (2)). Da das Ionenpotential ($\tilde{\mu}_{O^{2-}}$) im Festelektrolyten zwischen den Phasengrenzen konstant ist ($\Delta_{(1)(2)}\tilde{\mu}_{O^{2-}} = 0$), folgt die Zellspannung in Form der *Nernstschen* Gleichung (III.8) letztlich nur aus den chemischen Potentialen des Sauerstoffs ($\mu(O_2)_{(1),(2)}$) bzw. deren Ableitung aus den Sauerstoffpartialdrücken $p_{(1)}(O_2)$, $p_{(2)}(O_2)$ der Gleichgewichtsräume der Zelle.

$$\begin{aligned} E \cdot F &= \Delta_{(1)(2)}\tilde{\mu}_{e^-} = \frac{1}{2}\Delta_{(1)(2)}\tilde{\mu}_{O^{2-}} - \frac{1}{4}\Delta_{(1)(2)}\mu_{O_2} & (1) + (2) \\ & \left(\Delta_{(1)(2)}\mu_{O_2} = \left(\mu_{O_2}^\circ + R \cdot T \ln \frac{p_{(2)}}{p^\circ} \right) - \left(\mu_{O_2}^\circ + R \cdot T \ln \frac{p_{(1)}}{p^\circ} \right) \right) \\ E &= -\frac{\Delta G}{z \cdot F} = -\frac{\Delta_{(1)(2)}\mu_{O_2}}{4 \cdot F} = -\frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{(2)}}{p_{(1)}} & (III.8) \end{aligned}$$

Der dargestellte Fall beschreibt das Prinzip von potentiometrischen Gassensoren, in denen der Sauerstoffpartialdruck eines Gases ($p_{(1)}(O_2)$) gegen den Partialdruck eines Referenzgases ($p_{(2)}(O_2)$) anhand der Messung der Zellspannung bestimmt wird. Im bekannten Beispiel der *Lambda-Sonde* (z. B. geregelter Autokatalysator; [22]) erfolgt die Referenzmessung einfach mit dem Bezug zum Sauerstoffpartialdruck der Luft ($p(O_2)_{Luft} \approx 0,21 \text{ bar}$).

Zur Bestimmung von Standardpotentialen oxidischer Festkörper kann man nunmehr eine Zelle definieren, in der der Gleichgewichtsbodenkörper $M_{(s)}/MO_{x(s)}$ über den Festelektrolyten mit einem sauerstoffhaltigen Referenzgas in Kontakt steht (III.9), (Abb. III.8).



Unter praktischen Erwägungen wäre, z. B. im Hinblick auf die Arbeitsweise der *Lambda-Sonde*, ein Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck der Luft denkbar. Da es sich bei der Definition der elektrochemischen Zelle aber zunächst um eine gedankliche Konstruktion handelt, ist der Bezug auf $p(O_2) = 1 \text{ bar}$ sinnvoller.

Das Standardelektrodenpotential der Sauerstoffelektrode (E°_{O} ; $p^\circ_{\text{O}_2}(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$) ist als Referenz mit dem Wert *Null* definiert. Mit diesem Wert wird ein unmittelbarer Bezug zur Thermodynamik der Zersetzungsreaktion (III.5) gegeben, indem bei $p_{(1)}(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ über dem Festkörper ($\lg(p_{(1)}) = 0$) eine Zellspannung $E = 0 \text{ V}$ resultiert (Abb. III.9 – 13). Eine relative Verschiebung der Nullpunkte des Sauerstoffpotentials und des elektrochemischen Potentials ($E = -0,034 \text{ V}$; $p_{(2)}(\text{O}_2)_{\text{Luft}} = 0,21 \text{ bar}$) wird damit vermieden.

Darüber hinaus kann das hier vorgestellte Konzept so leichter auf andere Festkörpersysteme übertragen werden, indem Spannungsreihen der Halogenide oder Chalkogenide mit demselben Bezug der Referenzelektrode ($p_{(2)}(\text{X}_2) = 1 \text{ bar}$) definiert und damit vergleichbar werden; andere Partialdrücke wären in diesen Fällen völlig willkürlich.

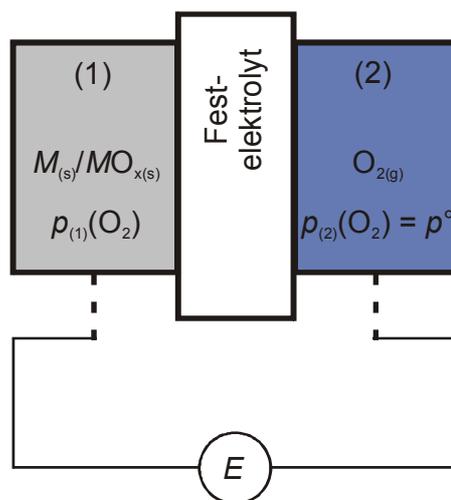


Abb. III.8 Aufbau einer potentiometrischen Zelle zur Definition des Standardpotentials der Bildung bzw. thermischen Zersetzung oxidischer Festkörper $\text{MO}_{x(s)}$ (III.10).

Die Zellspannung ist bei dem Bezug auf die Standardsauerstoffelektrode ($E^\circ_{\text{O}} = 0$) identisch mit dem Standardelektrodenpotential des Festkörpersystems $M_{(s)}/\text{MO}_{x(s)}$. Wenn die Spannung durch die formalen Elektrodenreaktionen ((1), (2) III.10) bestimmt wird, dann ist das Standardelektrodenpotential nach der *Nernstschen* Gleichung (III.11) definiert:



$$E^\circ = -\frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{p^\circ_{\text{O}_2}}{p_{(1)}} = +\frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{(1)}(M_{(s)}/\text{MO}_{x(s)})}{1 \text{ bar}} \quad (\text{III.11})$$

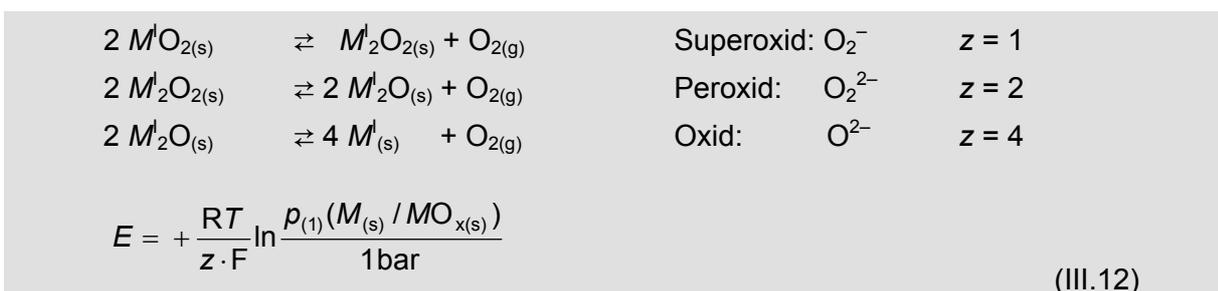
Die Berechnung der *Nernstschen* Potentiale zur Aufstellung einer Spannungsreihe (Abb. III.9 – 13; Anhang: Tab. VIII.3, 4) erfolgte für Temperaturen $T = 700, 1000, 1300 \text{ K}$ auf der Grundlage der thermodynamischen Ableitung der Sauerstoffpartialdrücke der Zersetzungsgleichgewichte (III.5). Dieser Temperaturbereich ist für die meisten Fragestellungen zu den Festkörper- bzw. Festkörper-Gasphasengleichgewichten entscheidend. Ein Bezug auf die Raumtemperatur ist wegen der vielfältigen kinetischen Probleme in der Regel nicht praxisrelevant.

Die Funktionen der Gleichgewichtskonstanten $\lg(K_p) = \lg(p(O_2)) = A - B \cdot T^{-1}$ wurden aus den entsprechenden Reaktionsgleichungen und den thermodynamischen Daten der Phasen $M_{(s)}/MO_{x(s)}/MO_{x+n} \dots$ sowie von $O_{2(g)}$ [1] bei einer mittleren Temperatur $\bar{T} = 1000$ K erhalten (Tab. VIII.3, 4). In wenigen Fällen wurden die Funktionen mit Daten berechnet, die nur bei tieferen Temperaturen ($T < 1000$ K) gesichert sind. Beim Auftreten von Phasenumwandlungen einer der beteiligten Phasen wurden verschiedene, auf den jeweiligen Temperaturbereich bezogene Funktionen ermittelt. Für bei 1000 K metastabile Modifikationen einer Verbindung ändert sich das Potential gegenüber der thermodynamisch stabilen Phase nicht drastisch. So unterscheiden sich die Partialdrücke der Modifikationen von $SiO_{2(s)}$ (β -Quartz, β -Tridymit, β -Cristobalit) nur um $\Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \approx 0,1$; die Sauerstoffpartialdrücke der TiO_2 -Phasen Rutil und Anatas liegen um etwa eine Größenordnung auseinander. Die stabile Verbindung hat dabei gegenüber der metastabilen Phase stets das niedrigere Sauerstoff- bzw. das negativere elektrochemische Potential. In der grafischen Darstellung sind jeweils die Potentiale ($p(O_2)$; E) der bei der Bezugstemperatur $T = 1000$ K thermodynamisch stabilen Modifikationen aufgetragen.

Für einzelne Elemente ist die Spannungsreihe nach aktuellem Kenntnisstand nicht vollständig: Insbesondere einige metallreiche Verbindungen (Suboxide) sind zwar kristallchemisch, aber nicht hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften beschrieben. Aufgrund der fehlenden Daten können die Potentiale dieser Phasen nicht zuverlässig berechnet werden. Für Abschätzungen der Existenzbereiche von solchen Verbindungen $MO_{x-\delta(s)}$ kann man jedoch zunächst die Größenordnung des Potentials der Gleichgewichtsreaktion des betreffenden Metalls $M_{(s)}$ mit dem, hinsichtlich der thermodynamischen Daten bekannten, sauerstoffärmsten Oxid $MO_{x(s)}$ bestimmen. $MO_{x-\delta(s)}$ ist innerhalb dieses Bereiches einzuordnen, konkrete Werte ($p(O_2) = f(T)$) sind schließlich experimentell zu ermitteln.

Bei der Definition der Elektrodenspannung E (III.11) auf der Basis des Sauerstoffpartialdruckes $p(O_2)$ muss die Anzahl der übertretenden Elektronen berücksichtigt werden: Die Elektrodenreaktion (2) widerspiegelt die grundsätzliche Annahme der Bildung eines Oxidanions (O^{2-}) mit dem Übertrag von 4 Elektronen bei der Bildung bzw. Auflösung von $O_{2(g)}$. Für die meisten der berechneten Systeme trifft diese Annahme ohne Einschränkungen zu; die verschiedenen Oxide des jeweiligen Systems (MO_x , MO_{x+m} , MO_{x+n}, \dots) bilden sich unter Ausprägung unterschiedlicher Oxidationsstufen des Kations ($M^{(2\{x+m; n; \dots\})}$).

Liegen dagegen die Verbindungen, vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle, als Peroxide oder Superoxide vor, verändert sich z in der *Nernstschen* Gleichung (III.12).



Die Potentiale E verschieben sich dann gegenüber der auf die Oxide normierten Relation $E = f(p(\text{O}_2))$ (III.11). Die Abhängigkeit von z ist in der Tabelle der Sauerstoffpartialdrücke (Anhang: Tab. VIII.4) und der zugeordneten Elektrodenpotentiale berücksichtigt. In der zusammenfassenden Darstellung (Abb. III.10) sind die Sonderfälle entsprechend markiert.

Um die Gleichgewichte (III.10) nicht zu verfälschen und um das Prinzip einer Spannungsreihe für *Festkörper* zu wahren, sollten für die jeweiligen Bodenkörper $M_{(s)}/MO_{x(s)}$ keine anderen Gasphasenreaktionen als die dem Sauerstoffpartialdruck zugrunde liegende Zersetzung (III.5) wirksam werden. Im Fall einiger Verbindungen (z.B. $\text{As}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{Sb}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{SeO}_{2(s)}$, ...) ist dieser Grundsatz nicht gewährt, da bei 1000 K bereits Sublimation stattfindet. Man kann sich behelfen, indem dem Gleichgewichtsraum (1) nur ein minimales freies Gasvolumen gewährt wird, so dass die Bodenkörper unter dem eigenen Gleichgewichtssublimationsdruck einkondensiert werden. In diesem Fall werden weiterhin das Festkörpergleichgewicht (III.5) und die Elektrodenreaktion ((1) III.10) wirksam. In der gedanklichen Konstruktion der Zelle zur Bestimmung der Elektrodenpotentiale scheint dieses Vorgehen sinnvoll, bei der Anwendung der Ergebnisse der Spannungsreihe für Festkörperreaktionen ist dieser Umstand jedoch in besonderer Weise zu berücksichtigen.

In der Darstellung der Abbildungen III.9 – III.13 kennzeichnen Flächen die Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)$; E) der Phasen $MO_{x(s)}$, $MO_{x+n(s)}$. Linien - und damit diskrete Werte ($p(\text{O}_2)$; E) - charakterisieren die Phasengleichgewichte $M_{(s)}/MO_{x(s)}/\text{O}_{2(g)}$ (III.5); ((1) III.10) bzw. $MO_{x(s)}/MO_{x+n(s)}/\text{O}_{2(g)}$. Die quantitative Aussage der Diagramme bezieht sich sowohl auf den Sauerstoffpartialdruck als auch auf das Zellpotential: Die Beträge des elektrochemischen Potentials kennzeichnen gleichzeitig die Spannung, die in einer Elektrolysezelle theoretisch notwendig wäre, um Arbeit am System zu verrichten und die jeweilige Elektrodenreaktion ((1) III.10) umzukehren, d.h. das Oxid $MO_{x(s)}$ zu reduzieren. Dabei wird durch die Sauerstoffionenleitung über den Festelektrolyten ein definierter Partialdruck auf der Seite des Gleichgewichts ((1) III.10) eingestellt, der dem des chemischen Gleichgewichts (III.5) entspricht.

In einer qualitativen Aussage kann man die Elemente des Periodensystems in die im Gleichgewicht mit Sauerstoff *unedlen* Elemente ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) \leq -40$; $E \leq -2,0$ V: Erdalkalimetalle: Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Gruppe III/IV: Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf; Seltenerdelemente: Ln; Gruppe XIII: B, Al), die *halbedlen* und schließlich die *edlen* ($\lg(p(\text{O}_2)) \geq 0$; $E \geq 0$: Pd, Ag, Pt, Au) einordnen. Die Grenzwerte der unedlen und edlen Metalle charakterisieren dabei deren chemisches Verhalten: alle *unedlen* Elemente müssen durch Schmelzflusselektrolyse oder über metallothermische Verfahren hergestellt werden, die *edlen* Elemente bilden sich durch Zersetzung ihrer Oxide freiwillig im Gleichgewicht mit Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 1$ bar).

Die Festlegung des Wertes $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) \leq -40$ bei $T = 1000$ K für die unedlen Metalle ist zunächst formal. Die Zuordnung erfolgt über die Potentiale ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) \leq -15$; $T = 2000$ K): Für die betreffenden Elemente ist eine Reduktion von $MO_{x(s)}$ zu $M_{(s,l)}$ mit Kohlenstoff ($2\text{C} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$; $\lg(K_p/\text{bar})_{2000} = 15$) thermodynamisch nicht mehr möglich (vgl. $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$: $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})_{2000} = -18$; aber $\text{Si}/\text{SiO}_{2(s)}$: $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})_{2000} = -14,5$).

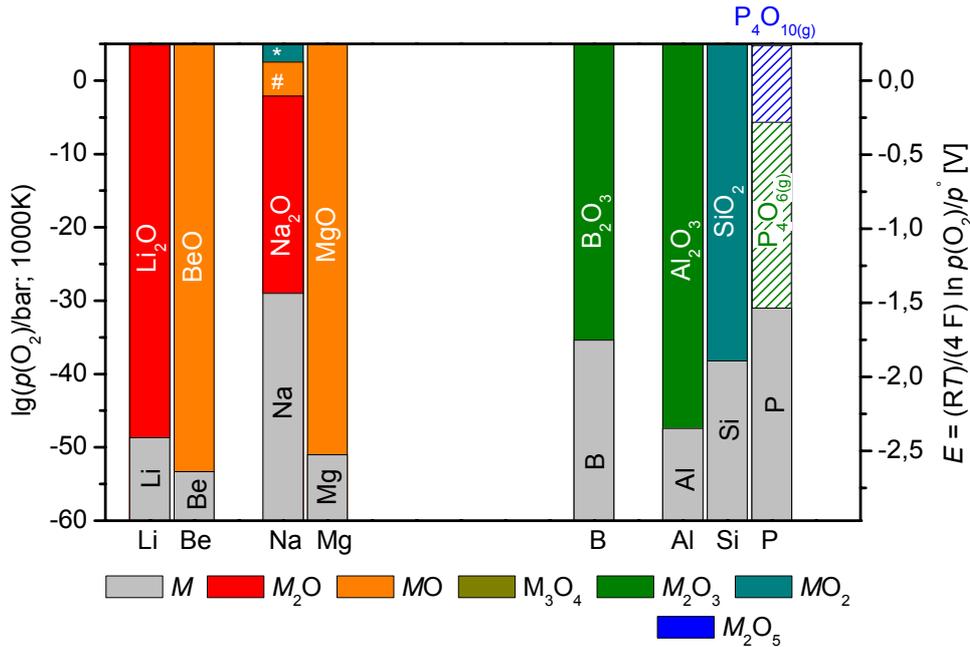


Abb. III.9 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper der Elemente der 2. und 3. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Sauerstoffpotentials ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.5) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.10), (III.11). *) $z = 1$; $E' = 4 E$; #) $z = 2$; $E' = 2 E$.

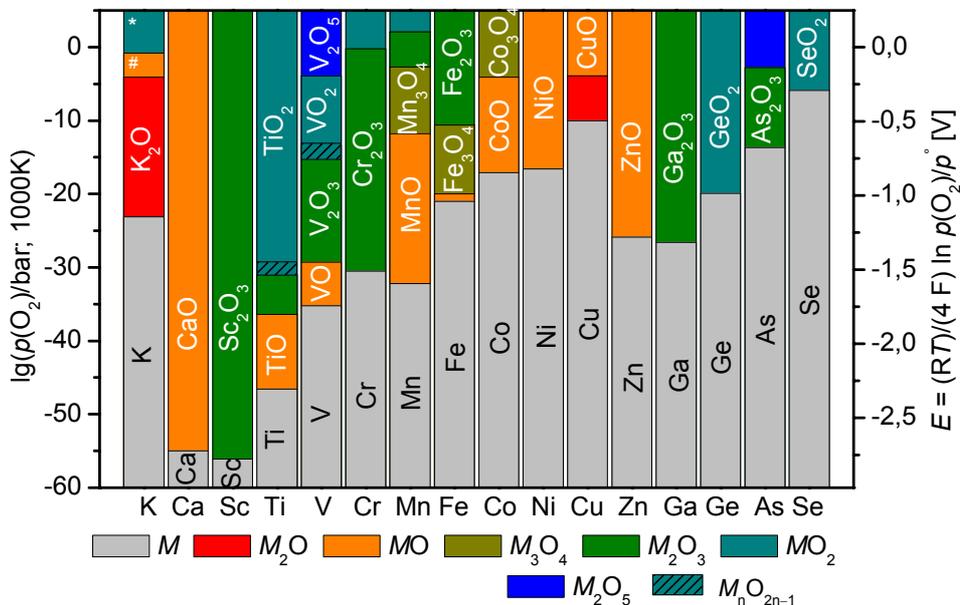


Abb. III.10 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper der Elemente der 4. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Sauerstoffpotentials ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.5) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.10), (III.11). *) $z = 1$; $E' = 4 E$; #) $z = 2$; $E' = 2 E$.

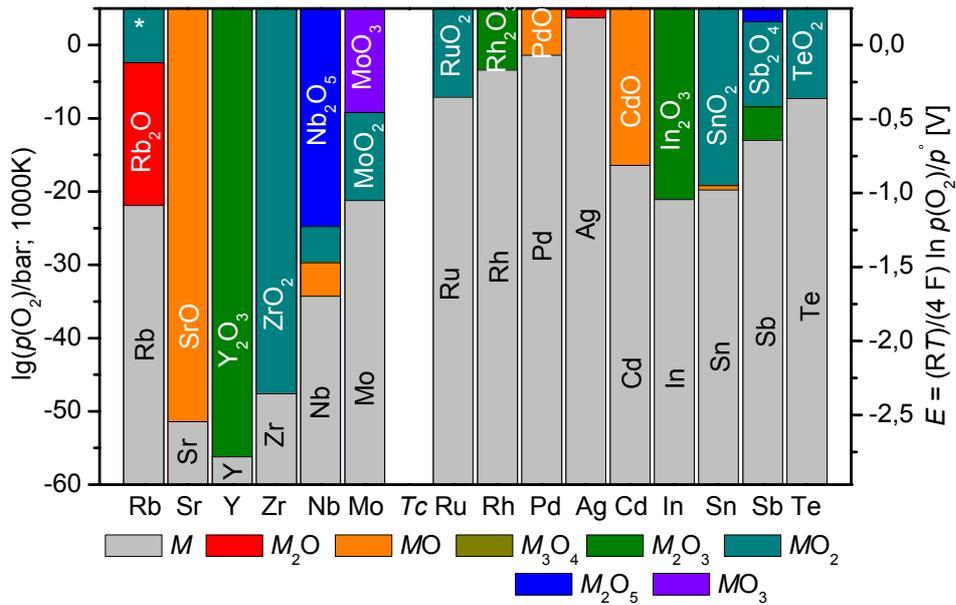


Abb. III.11 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper der Elemente der 5. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Sauerstoffpotentials ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.5) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.10), (III.11). *) $z = 1$; $E' = 4 E$; #) $z = 2$; $E' = 2 E$.

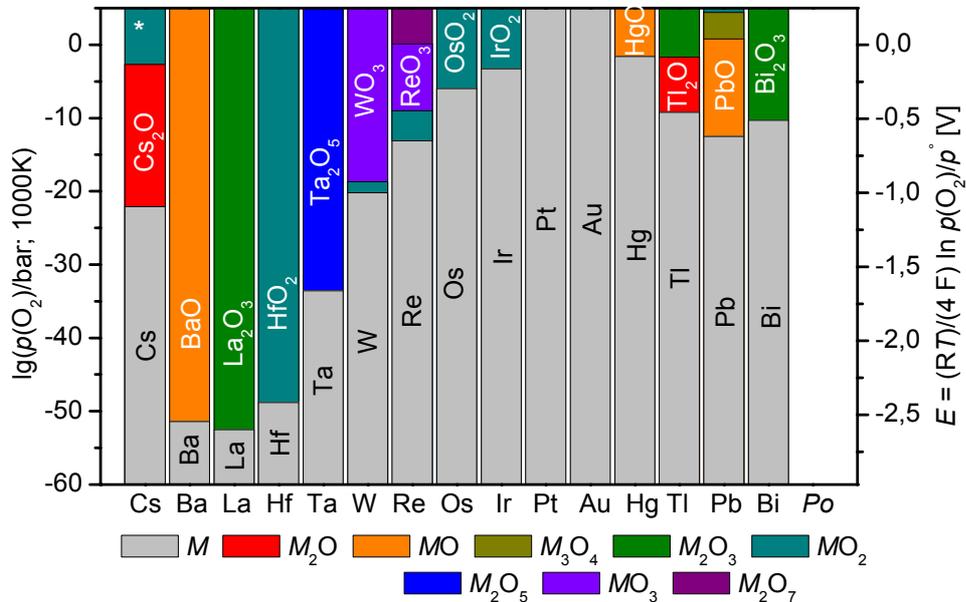


Abb. III.12 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper der Elemente der 6. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Sauerstoffpotentials ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.5) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.10), (III.11). *) $z = 1$; $E' = 4 E$; #) $z = 2$; $E' = 2 E$.

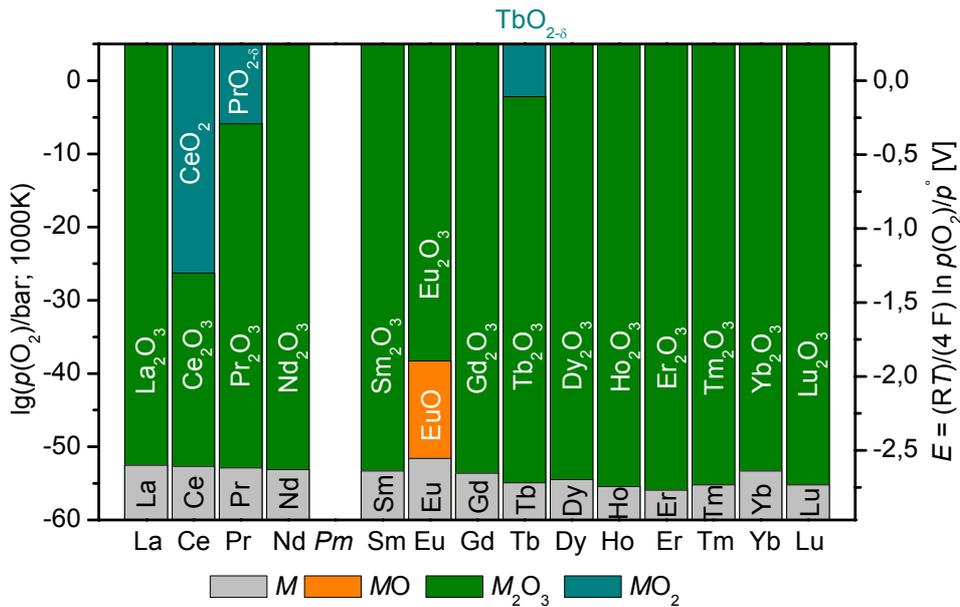
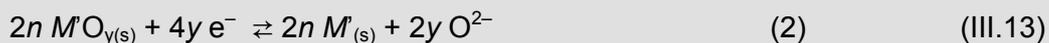
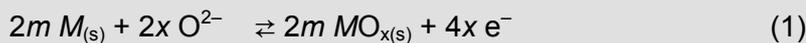


Abb. III.13 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper der Seltenerdelemente (Lanthanide). Charakterisierung der Phasen anhand des Sauerstoffpotentials ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.5) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.10), (III.11).

Um schließlich der Zielstellung nahe zu kommen, die Redox-Gleichgewichte in beliebigen Kombinationen von Festkörpersystemen $M_{(s)}/MO_{x(s)} - M'_{(s)}/M'O_{y(s)}$ quantitativ zu charakterisieren, ist unter Ersatz der Standard-Sauerstoffelektrode ein *Daniel-Element* zweier Festkörperelektroden (III.13; 14) zu konstruieren (Abb. III.14).



$$E = -\frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{p_2}{p_1} = +\frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{(1)}(M_{(s)} / MO_{x(s)})}{p_{(2)}(M'_{(s)} / M'O_{y(s)})} \quad (\text{III.14})$$

Die resultierende Spannung charakterisiert den Gradienten zwischen den Gleichgewichtsräumen im elektrochemischen wie im Sauerstoffpotential. Wird eine solche Zelle potentiometrisch (mit hohem Widerstand) betrieben, beobachtet man lediglich den Ausgangszustand der Systeme $M_{(s)}/MO_{x(s)} - M'_{(s)}/M'O_{y(s)}$. Unter coulometrischen Bedingungen führt der Fluss sowohl der Elektronen als auch der Oxidionen entlang des Festelektrolyten gleichermaßen zum Ausgleich der Elektrodenpotentiale ($E \rightarrow 0$) wie zum Ausgleich der Sauerstoffpartialdrücke der Elektrodenreaktionen ($p_{(1)} = p_{(2)}$).

Voraussetzung dieser idealisierten Betrachtung und der Schlussfolgerungen daraus ist der Ausschluss jeglicher kinetischer Effekte der Gleichgewichtseinstellung der Teilreaktionen ((1), (2) III.10) bzw. des Transfers im Elektrolyten. Darüber hinaus muss der Partialdruckausgleich strikt nur über den Elektrolyten erfolgen, d.h. das System ist nach außen vollständig geschlossen.

Wie bereits diskutiert, sollen außer dem Zersetzungsgleichgewicht zur Ausbildung des Sauerstoffpartialdruckes (III.5) keine weiteren Festkörper-Gasphasengleichgewichte im Sinne von Sublimationen bzw. inkongruenten thermischen Zersetzungen wirksam werden. Schließlich soll der Elektrolyt im Gleichgewicht mit den Elektrodensystemen $M_{(s)}/MO_{x(s)}$ – $M'_{(s)}/M'O_{y(s)}$ nicht selbst reduziert werden bzw. keine Reaktionen zur Bildung höherkomponentiger Verbindungen eingehen.

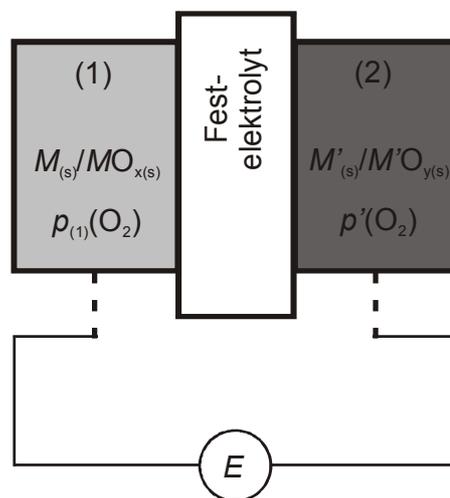


Abb. III.14 Aufbau einer potentiometrischen Zelle zur Definition des Potentials im Redoxgleichgewicht der Systeme $M_{(s)}/MO_{x(s)}$ – $M'_{(s)}/M'O_{y(s)}$ (III.13).

Aus den Diagrammen zur elektrochemischen Spannungsreihe lassen sich die folgenden Grundsätze ableiten (III.15):

Oxidische Festkörper lassen sich nach ihrem Standardpotential gegenüber einer Sauerstoffelektrode ($p^\circ(O_2) = 1 \text{ bar}$) in einer Spannungsreihe einordnen (vgl. Tab. VIII.3, 4).

Mit Hilfe der Spannungsreihe lässt sich voraussagen, welche Redoxreaktionen der Systeme zur Gleichgewichtseinstellung führen. Die reduzierte Form $M_{(s)}$ eines Systems $M_{(s)}/MO_{x(s)}$ gibt dabei Elektronen nur an die oxidierte Form $M'O_{y(s)}$ eines Redoxsystems $M'_{(s)}/M'O_{y(s)}$ ab, das in der Spannungsreihe positiver ist ($E_{(1)}(M_{(s)}/MO_{x(s)}) < E_{(2)}(M'_{(s)}/M'O_{y(s)})$).

In der grafischen Darstellung der Spannungsreihe (Abb. III.9 – 13) erfolgt der Potentialausgleich immer bis zur Gleichgewichtseinstellung entlang einer *waagerechten* Linie der elektrochemischen und der Sauerstoffpotentiale ($E_{(1)}(M_{(s)}/MO_{x(s)}) = E_{(2)}(M'_{(s)}/M'O_{y(s)}); p_{(1)}(O_2) = p_{(2)}(O_2)$) (Abb. III.15). (III.15)

Löst man sich von dem streng elektrochemischen Prinzip der Spannungsreihe (III.13), (III.14), indem man die elektrochemische Zelle (Abb. III.14) als experimentelle Anordnung aufhebt, bleibt das Konzept zur Einordnung der Existenzbereiche fester Phasen bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks bestehen. Das heißt, das elektrochemische Prinzip ist hinreichend begründet, die Aussage der Spannungsreihe reicht aber weit darüber hinaus zu vielfältigen Anwendungen bei der Synthese anorganischer Festkörper.

In diesem Sinne wird im letzten Schritt des Gedankenexperiments der Festelektrolyt als Phasengrenze zwischen den Systemen $M_{(s)}/MO_{x(s)} - M'_{(s)}/M'O_{y(s)}$ entfernt. Dadurch kommt es zum direkten Kontakt der Redoxpaare und zu einem Potentialausgleich an den Grenzflächen der Festkörper oder über die gemeinsame Gasphase ($p(O_2) = \bar{p}_{(1)(2)}(O_2)$; vgl. Abb. III.15).

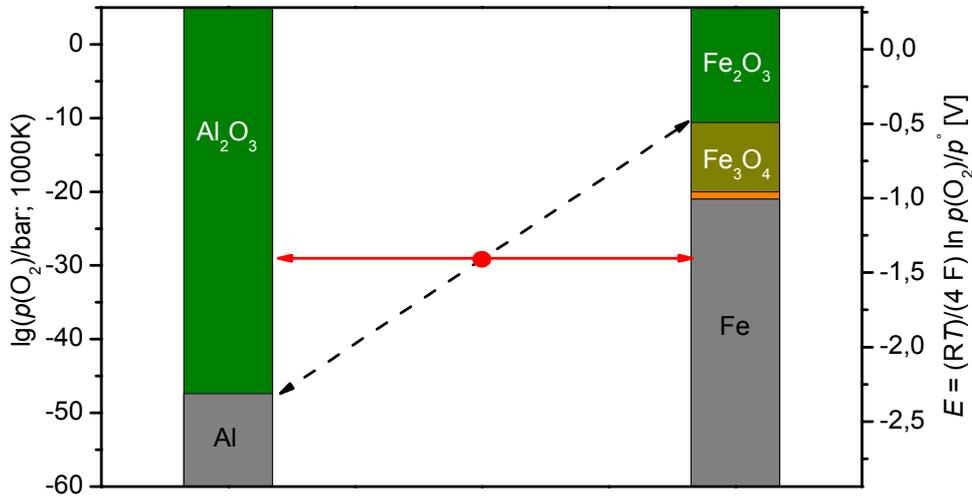
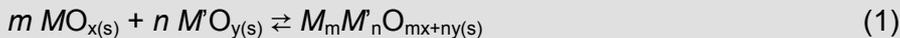


Abb. III.15 Einstellung des chemischen Gleichgewichts im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper im System $Al_{(s)}/Al_2O_{3(s)} - Fe_{(s)}/FeO_{(s)}/Fe_3O_{4(s)}/Fe_2O_{3(s)}$. Die Gleichgewichtseinstellung (\longleftrightarrow) repräsentiert den Verlauf der aluminothermischen bzw. *Thermit*-Reaktion: $2 Al_{(s,l)} + Fe_2O_{3(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 2 Fe_{(s,l)}$ (III.19).

Auf diese Weise sind mit Hilfe der Spannungsreihe grundsätzlich die Festkörpergleichgewichte potentieller Redoxpaare $M_{(s)}/MO_{x(s)} - M'_{(s)}/M'O_{y(s)}$ abzuschätzen (III.16).

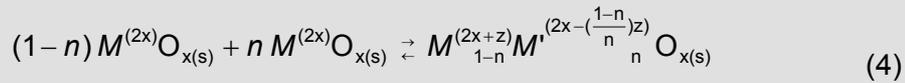
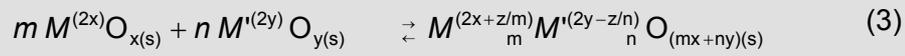
Im Gleichgewicht können nur Verbindungen mit demselben Existenzbereich ($p(O_2)$), d. h. in der Darstellung der Spannungsreihe (Abb. III.9 – 13) auf einer *waagerechten* Linie benachbarte Phasen, nebeneinander vorliegen. Liegen die Verbindungen $MO_{x(s)}$ und $M'O_{y(s)}$ (parallel zueinander) in einem gemeinsamen Existenzbereich, *kann* eine Festkörperreaktion zur Phasenbildung $M_m M'_n O_{mx+ny(s)}$ bzw. $M_{1-n} M'_n O_{x(s)}$ führen:



Bei unterschiedlichen Existenzbereichen muss eine Redoxreaktion zum Potentialausgleich führen. Erfolgt die Gleichgewichtseinstellung innerhalb der binären Systeme $M_{(s)}/MO_{x(s)} - M'_{(s)}/M'O_{y(s)}$, findet eine *Thermit*-Reaktion statt (vgl. Abb. III.15). Der häufig drastische Verlauf einer solchen Reaktion, der auf der starken Exothermie des Potentialausgleichs ($M_{(s)}/M'O_{y(s)}$) beruht, kann auch als *Self Propagating High Temperature Synthesis* (= SHS [28, 29]) aufgefasst werden.



Erfolgt eine Phasenbildung bei der Gleichgewichtseinstellung im ternären System, müssen sich die formalen Oxidationsstufen der Komponenten M , M' in der resultierenden Verbindung durch das zugrunde liegende Redoxgleichgewicht ändern.



(III.16)

III.4 Anwendungen des Prinzips einer elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer, oxidischer Festkörper

Auf der Grundlage dieser Prinzipien und mit der Anschaulichkeit der Diagramme der Spannungsreihe lassen sich die Redoxgleichgewichte von Festkörperreaktionen beliebiger Kombination der Elemente M und M' in einfacher Weise abschätzen.

Dabei können zur Beurteilung des Redoxverhaltens einer möglichen Festkörperreaktion im ternären System $M/M'/O$ prinzipiell drei thermodynamisch motivierte Strategien der Phasenbildung verfolgt werden (III.17).

$$m MO_{x(s)} + n M'O_{y(s)} \rightleftharpoons M_m M'_n O_{mx+ny(s)}$$

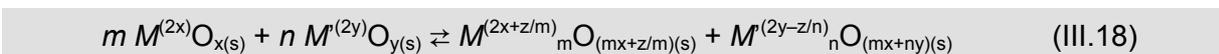
$$\Delta G^\circ(M_m M'_n O_{mx+ny(s)}) = m \Delta G^\circ(MO_{x(s)}) + n \Delta G^\circ(M'O_{y(s)}) + \Delta G^\circ_R$$

$$\Delta G^\circ_R = \Delta H^\circ_R - T \cdot \Delta S^\circ_R$$

a) ↙	b) ↓	↘ c)
$\Delta H^\circ_R > 0$	$\Delta H^\circ_R = 0$	$\Delta H^\circ_R < 0$
$\Delta S^\circ_R \approx 0$	$\Delta S^\circ_R > 0$	$\Delta H^\circ_R \approx 0$
Entmischung:	Mischkristall:	Verbindung:
$m MO_{x(s)} + n M'O_{y(s)}$	$M_{1-n} M'_n O_{x(s)}$	$M_m M'_n O_{mx+ny(s)}$
$(M_m^{(2x+z/m)} O_{(mx+z/m)(s)})$		
$+ M'_n^{(2y-z/n)} O_{(ny-z/n)(s)}$		
		(III.17)

a) Entmischung der Phasen: $m MO_{x(s)} + n M'O_{y(s)} / M_m^{(2x+z/m)} O_{(mx+z/m)(s)} + M'_n^{(2y-z/n)} O_{(mx+ny)(s)}$

Einfach und anschaulich ist die Argumentation mit Hilfe der Spannungsreihe bei Gleichgewichten, die zur Entmischung der Komponenten führen. In diesem Fall sind ausschließlich die in den Diagrammen dargestellten Potentiale der binären Phasen relevant. Die Gleichgewichtseinstellung führt bei identischem Potential zu unveränderten Phasenbeziehungen $m MO_{x(s)} + n M'O_{y(s)}$; bei Ausgleich eines Potentialgradienten zur Redox-Reaktion (III.18).



Dieses Gleichgewicht kennzeichnet das Prinzip der *Thermit*-Reaktionen. Grundlage aller heutigen Anwendungen ist die Entwicklung des Aluminothermischen Verfahrens zum Schweißen von Schienen in den Jahren 1894 bis 1914 durch *Goldschmidt* [23]. Bei diesem Verfahren (III.19) wird die starke Exothermie ($\Delta H^\circ_R \approx -900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ_R \approx -100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) zur Reaktionsführung ausgenutzt.



Im Sinne der Spannungsreihe ist der große Gradient im Sauerstoffpartialdruck ($\Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) = 35$) bzw. im elektrochemischen Potential von $\Delta E = 1,8 \text{ V}$ (Abb. III.15) die Triebkraft für die Reaktion, die sich nach ihrer Initiierung selbst unterhält.

Die Entwicklung des aluminothermischen Prozesses zur Erzeugung von metallischem Eisen wird bis heute fortgeführt [24] und immer noch mit jährlich etwa 10 Patenten belegt.

Möglichkeiten zur Durchführung von *Thermit*-Verfahren bei der Darstellung weiterer Metalle sind eindeutig durch die relative Lage der Redoxpotentiale in der Spannungsreihe gekennzeichnet. Im technischen Maßstab haben sich vor allem Aluminium und Magnesium wegen ihres verhältnismäßig günstigen Preises als Reduktionsmittel etabliert. Damit lassen sich alle Oxide mit einem Sauerstoffkoexistenzersetzungsdruck $p(\text{O}_2)_{\text{M/MO}_x} > p(\text{O}_2)_{\text{Al/Al}_2\text{O}_3}$ bzw. $p(\text{O}_2)_{\text{Mg/MgO}}$ reduzieren. In der Normierung der Spannungsreihe (Abb. III.9 – 13) auf $T = 1000 \text{ K}$ sind das Partialdrücke $p(\text{O}_2)_{\text{M/MO}_x} > 10^{-47} \text{ bar}$ (Al) bzw. 10^{-51} bar (Mg). Auch wenn diese Partialdrücke physikalisch nicht relevant sind (Δ etwa 1 Molekül $\text{O}_{2(\text{g})}$ auf 10^{25} m^3), gibt die daraus berechnete relative Lage der Redoxpotentiale eindeutig die Richtung der Einstellung des chemischen Gleichgewichts an: Die Reaktion verläuft dann nicht vorrangig über die Gasphase sondern auf dem direkten Weg der Diffusion der Oxidionen über die Korngrenzen der Festkörper.

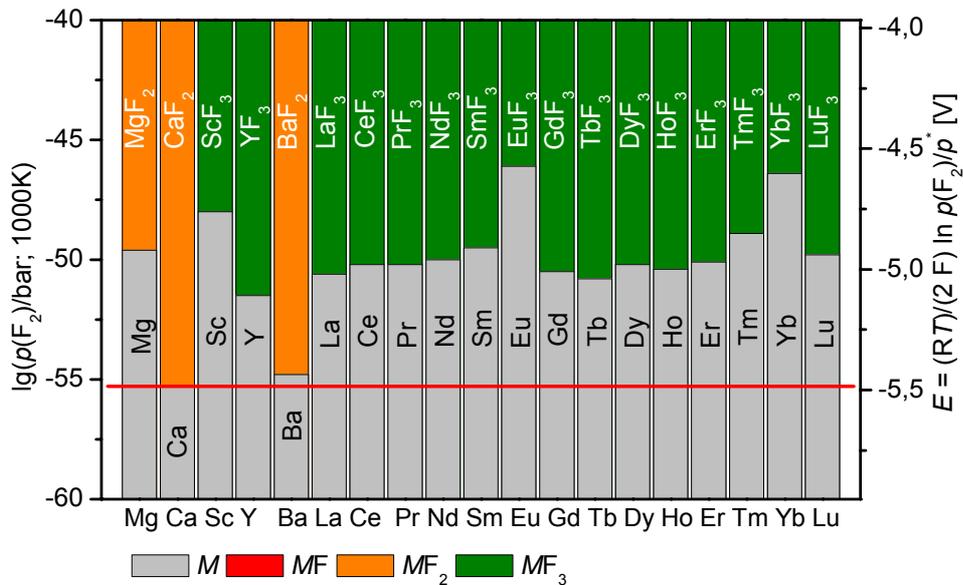


Abb. III.16 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für Fluoride des Magnesiums und Calciums sowie der Elemente ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ba}, \text{La}; Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Charakterisierung der Phasen anhand des Fluorpotentials ($\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion.

Wegen der niedrigen Sauerstoffpotentiale sind die technischen Synthesen der Metalle Beryllium, Magnesium, Calcium, Aluminium und Scandium nur als Schmelzflusselektrolysen durchführbar. Die in ihrem Potential $p(\text{O}_2)(M_{(\text{s})}/MO_{x(\text{s})})$ ebenfalls sehr tief liegenden, unedlen Elemente ($M = \text{Y}, \text{Ba}, \text{La}; Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) werden dagegen analog zum *Kroll*-Prozess [24] metallothermisch aus den Fluoriden mit Ca bzw. einer Legierung Ca/Mg dargestellt.

Die Möglichkeit der Reduktion ist in gleicher Weise, wie für die Oxide gezeigt (III.15; III.16), anhand einer Spannungsreihe der Fluoride (vgl. Kap. III.7) zu belegen. Dabei reduziert Calcium mit einem stark negativen Potential die Verbindungen $MF_{x(s)}$ der in der Spannungsreihe darüber (mit einem höheren Fluorpartialdruck bzw. positiveren elektrochemischen Potential) stehenden Elemente (Abb. III.16).

Neuere Anwendungen für *Thermit*-Verfahren der Oxide ergeben sich insbesondere für die Synthese mehrkomponentiger, intermetallischer Phasen oder Legierungen von hochschmelzenden Elementen mit niedrigem Sauerstoffpotential (kleiner *EMK*). Die Darstellung aus den Elementen weist oft hohe Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsstoffe (insbesondere O und N auf der Oberfläche → Arbeiten unter Inert-/Schutzgasbedingungen), die Homogenität der Ausgangsbodenkörper und nicht zuletzt an die Synthesetemperatur und die Kontrolle der Partialdrücke der Komponenten auf.

Gelingt es dagegen, für die Oxide ($a M'O_{u(s)} + b M''O_{v(s)} + c M'''O_{w(s)}$) der Komponenten einer Legierung $M'_aM''_bM'''_c$ ein geeignetes Reduktionsmittel *M* zu finden, können die Probleme der Synthese aus den Elementen ganz oder teilweise umgangen werden.

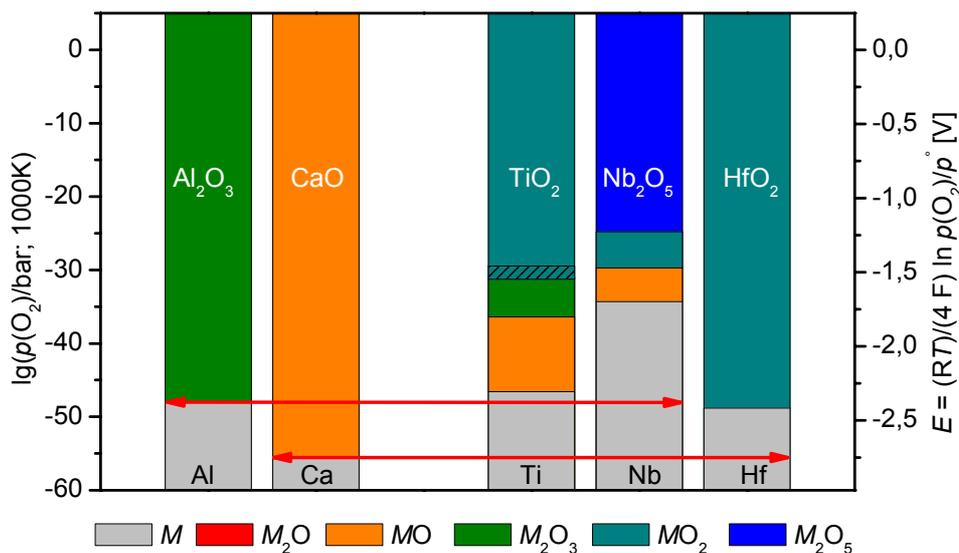
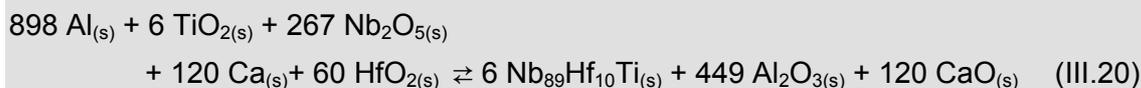


Abb. III.17 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $Al/Al_2O_{3(s)} - Ti/TiO_{(s)}/Ti_2O_{3(s)}/TiO_{2(s)} - Nb/NbO_{(s)}/NbO_{2(s)}/Nb_2O_{5(s)} - Hf/HfO_{2(s)} - Ta/Ta_2O_{5(s)}$. Die Gleichgewichtseinstellung (\longleftrightarrow) repräsentiert den Verlauf der Reaktion (III.20).

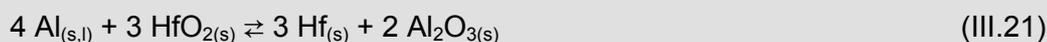
Die Legierung $Nb_{89}Hf_{10}Ti$, bekannt unter dem Produktnamen *C103*, wird seit über 30 Jahren in der Raumfahrt wegen des hohen Schmelzpunktes und der großen Korrosionsbeständigkeit als Material für die Schubdüsen von Raketentriebwerken verwendet [26]. Bis in die jüngste Vergangenheit wurde die Synthese des Materials auf konventionellem Wege über die Schmelze der Komponenten im Lichtbogenofen durchgeführt [26].

Aktuelle Untersuchungen [27] zeigen, dass die Darstellung der Legierung auch unter den Bedingungen einer *Thermit*-Reaktion mit Aluminium und Calcium als Reduktionsmittel möglich ist (III.20):



Die Darstellung der Potentiale im Sinne der Spannungsreihe (Abb. III.10-12 \leadsto Abb. III.17) belegt auf anschauliche Weise den Verlauf der Reaktion (III.20). Bei Vorlage einer genügend großen Menge des Reduktionsmittels (Al) stellt sich das Gleichgewicht genau auf der Linie der Potentiale E bzw. $p(\text{O}_2)(\text{Al}_{(s)}/\text{Al}_2\text{O}_{3(s)})$ ein. Daraus resultieren dann reduzierte Bodenkörpergemenge oder Phasen $\text{Ti}_{(s)} + \text{Nb}_{(s)} (+ \text{Hf}_{(s)})$.

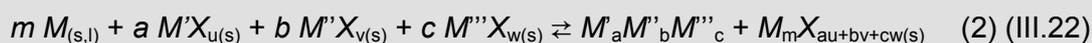
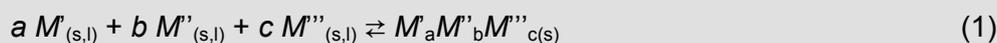
Die Bildung von Hafnium im Gleichgewicht mit Aluminium (III.21) ist leicht endergon ($\Delta H^\circ_{\text{R}} \approx 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ_{\text{R}} \approx -140 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) und sollte daher nicht freiwillig ablaufen: $\text{HfO}_{2(s)}$ liegt in der Spannungsreihe neben $\text{Al}_{(s,l)}$ (Abb. III.17).



Die dieser Reaktion fehlende Triebkraft wird aber durch einen geringen Zusatz von Calcium wettgemacht. Darüber hinaus liefert die Bildung der ternären Phase $\text{Nb}_{89}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{(s)}$ (aus den formal intermediär entstandenen Elementen) einen Beitrag zur thermodynamischen Bilanz der Gesamtreaktion (III.20).

Diese Art von *Thermit*-Reaktionen können auch als Teilaspekt in das Konzept der selbstunterhaltenden Hochtemperatursynthesen (*Self Propagating High Temperature Synthesis* = *SHS* [28, 29]) eingebunden werden. Grundprinzip von *SHS*-Prozessen ist ein auf einer stark negativen Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ basierender Selbstunterhalt der Reaktion ohne äußere Zufuhr von Energie. Nach einer nur kurzen thermischen Initiierung ($T \geq 800 \text{ K}$) reicht die in der Reaktion frei werdende Wärmemenge zum Erhalt der Synthesetemperaturen ($T \geq 1500 \text{ K}$) bis zur vollständigen Umsetzung der Gemenge [28].

SHS-Reaktionen können mit Hilfe der Enthalpie der direkten Umsetzung der Komponenten (M' , M'' , M''') zum gewünschten Produkt $M'_a M''_b M'''_{c(s)}$ ((1) III.22) oder mit der Reaktionswärme von indirekten Synthesen ((2) III.22) geführt werden.

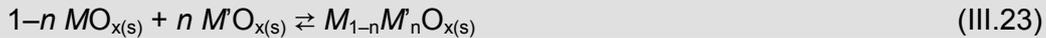


Bei den *Thermit*-Reaktionen generiert die Redox-Reaktion ($m M_{(s,l)} + a M'X_u \rightarrow M_m X_{au(s)} + a M'_{(s,l)}$) ((2) III.22) aufgrund großer Potentialgradienten (E ; $p(X)(M_{(s)}/M_m X_{au(s)})$; ($M'_{(s)}/M'X_{u(s)}$); (M'' ; M''' ; ...)) im Sinne der Spannungsreihe die notwendige Wärmemenge.

SHS-Prozesse mit der Charakteristik von *Thermit*-Reaktionen werden überwiegend mit Aluminium und Magnesium als Reduktionsmittel und vor allem zur Synthese intermetallischer Phasen und Legierungen [30] sowie zur Darstellung von Boriden und Carbiden [31] angewandt.

b) Mischkristallbildung $M_{1-n}M'_nO_{x(s)}$

Soll eine Festkörperreaktion zur Bildung ternärer oder höherkomponentiger Phasen führen, ist über die Spannungsreihe grundsätzlich der Bereich ($p(O_2)$; $E = f(T)$) einer gemeinsam möglichen Phasenbildung abzuschätzen. Für die Ausbildung von Mischkristallphasen ist diese Abschätzung übersichtlich, wenn man die Voraussetzung gemeinsamer Summenformeln, vergleichbarer Ionenradien und ggf. homöotyper Kristallstrukturen beachtet (III.23).



Beispielsweise ist die Bildung in der Literatur bekannter Mischoxide $M_{1-n}M'_nO_{2(s)}$ ausgehend von Verbindungen $MO_{2(s)}$, die im Strukturtyp des Rutil (RG $P4_2/mnm$ (136) [32]) kristallisieren, anhand der Spannungsreihe (Abb. III.9 – 13) zu interpretieren:

So existieren aufgrund gemeinsamer Existenzbereiche ($p(O_2)$; $E = f(T)$; Abb. III.18) lückenlose Mischkristalle $Ti_{1-n}M'_nO_{2(s)}$ in den Systemen TiO_2/NbO_2 [33, 34] und TiO_2/SnO_2 [36]. Der Verlauf der Gitterparameter im System TiO_2/SnO_2 (Abb. III.18) kennzeichnet dabei ein ideales Mischungsverhalten nach der Vegardschen Regel.

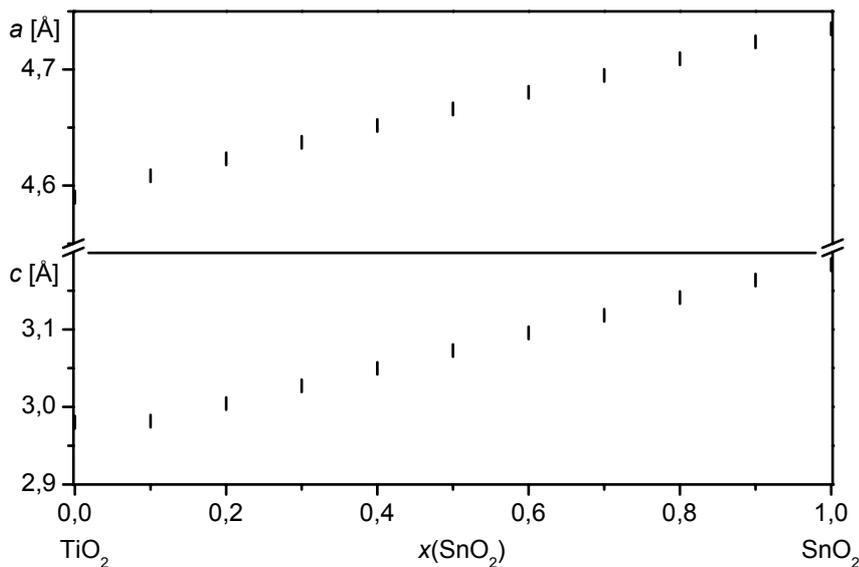


Abb. III.18 Verlauf der Gitterkonstanten der Phasen $Ti_{1-n}Sn_nO_{2(s)}$ in einer lückenlosen, homogenen Mischkristallreihe im System $TiO_{2(s)}/SnO_{2(s)}$ (nach [36]).

Aus der lückenlosen Mischbarkeit sowohl im System TiO_2/NbO_2 als auch im System TiO_2/SnO_2 ist jedoch kein analoges Verhalten in der Kombination NbO_2/SnO_2 abzuleiten. Wie leicht zu erkennen ist, werden die Mischkristalle $Ti_{1-n}Nb_nO_{2(s)}$ und $Ti_{1-n}Sn_nO_{2(s)}$ unter verschiedenen Voraussetzungen ($p(O_2)$, $E = f(T)$) gebildet (Abb. III.19), ein gemeinsamer Existenzbereich von $NbO_{2(s)}$ und $SnO_{2(s)}$ existiert dagegen nicht. Die Existenz von Phasen $Nb^{IV}_{1-n}Sn^{IV}_nO_{2(s)}$ ist folgerichtig nicht bekannt. Dagegen wird bei Vorlage eines Ausgangsgemenges $2 NbO_{2(s)} + SnO_{2(s)}$ die Verbindung $Nb^V_2Sn^{II}O_{6(s)}$ [37] unter Ausgleich des Potentialgradienten (Abb. III.19) in einer Redoxreaktion (III.24) gebildet:

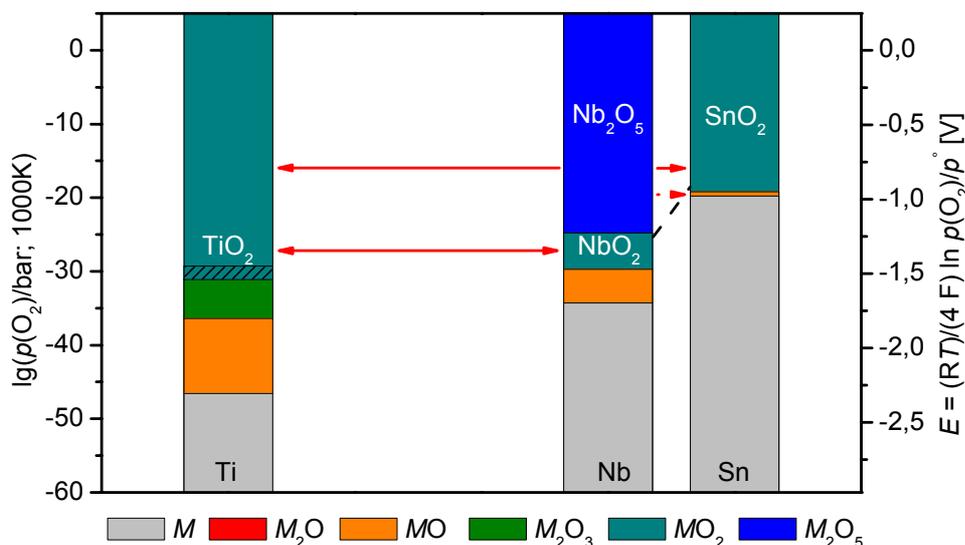
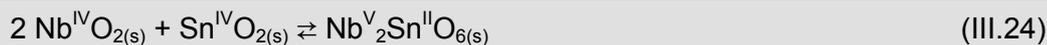
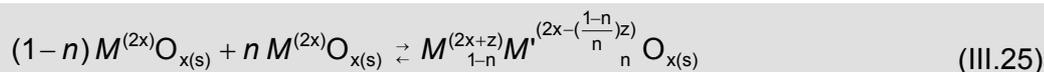


Abb. III.19 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{Ti}/\text{TiO}_{(\text{s})}/\text{Ti}_2\text{O}_{3(\text{s})}/\text{TiO}_{2(\text{s})} - \text{Nb}/\text{NbO}_{(\text{s})}/\text{NbO}_{2(\text{s})}/\text{Nb}_2\text{O}_{5(\text{s})} - \text{Sn}/\text{SnO}_{(\text{s})}/\text{SnO}_{2(\text{s})}$. Die Gleichgewichtseinstellung (\longleftrightarrow) repräsentiert den Verlauf der Reaktionen (III.23) sowie der Phasenbildung (III.24), (\dashrightarrow).

Die Gleichheit der Oxidationsstufen der substituierenden Ionen bzw. derer formaler Ladungen ist allerdings nicht grundsätzlich Voraussetzung für die Mischkristallbildung. Wenn zwei Verbindungen $M^{(2x)}\text{O}_{x(\text{s})}$ und $M'^{(2x)}\text{O}_{x(\text{s})}$ also bezüglich des Strukturtyps und der Ionenradien gute Voraussetzungen für eine lückenlose Mischbarkeit aufweisen, ist die Bildung gemeinsamer Phasen $M_{1-n}M'_n\text{O}_{x(\text{s})}$ nicht ausgeschlossen, auch wenn aufgrund der Spannungsreihe eine Redoxreaktion der Komponenten M/M' (III.25) notwendig ist.



Eine solche Situation ergibt sich im System VO_2/NbO_2 : Die beiden Randphasen $\text{VO}_{2(\text{s})}$ [38 – 40] und $\text{NbO}_{2(\text{s})}$ [38, 42] liegen in ihren Hochtemperaturmodifikationen im Rutil-Typ [32] in der Oxidationsstufe der Kationen M^{V} vor. Die sich bei der Umsetzung eines paritätischen Gemenges bildende Verbindung $\text{VNbO}_{4(\text{s})}$ [43, 45] ist dabei Teil einer lückenlosen Mischkristallreihe $\text{V}_{1-n}\text{Nb}_n\text{O}_{2(\text{s})}$ [44, 45].

Bei der erstmaligen Charakterisierung wurde die Existenz der Verbindung auf der Grundlage der Ergebnisse magnetischer Messungen mit vom Ausgangszustand der Synthese abweichenden Oxidationsstufen der Kationen $\text{V}^{\text{III}}\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}_{4(\text{s})}$ beschrieben [44]. Röntgenabsorptionsmessungen (XANES) von Phasen verschiedener, aber definierter Zusammensetzungen $\text{V}_{1-n}\text{Nb}_n\text{O}_{2(\text{s})}$ belegen für VNbO_4 die vollständige Disproportionierung in die Oxidationsstufen V^{III} und Nb^{V} , während sich im Bereich der Mischphasen mittlere Oxidationsstufen $\text{V}^{\text{III/IV}}$ und $\text{Nb}^{\text{IV/V}}$ ergeben [47] (III.26).

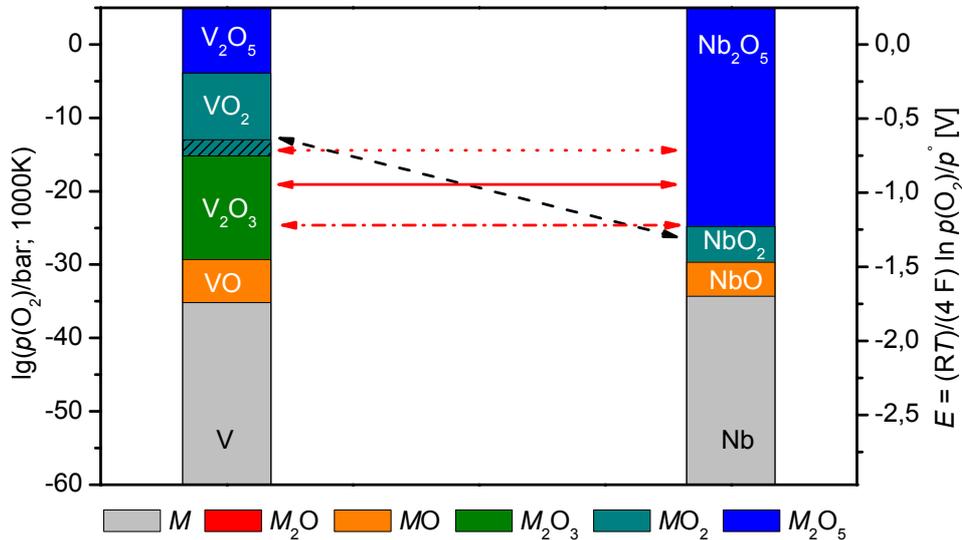
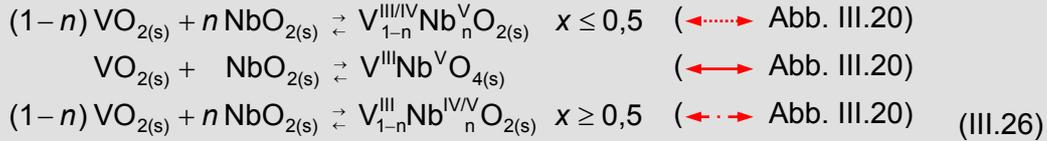


Abb. III.20 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{V}_{(s)}/\text{VO}_{(s)}/\text{V}_2\text{O}_{3(s)}/\text{VO}_{2(s)}/\text{V}_2\text{O}_{5(s)} - \text{Nb}_{(s)}/\text{NbO}_{(s)}/\text{NbO}_{2(s)}/\text{Nb}_2\text{O}_{5(s)}$. Der Bereich der Gleichgewichtseinstellung repräsentiert den Verlauf der Reaktionen (III.26): ($\text{---} \rightarrow$ $\text{V}_{1-n}\text{Nb}_n\text{O}_{2(s)}$ ($x < 0,5$); ($\text{---} \rightarrow$ $\text{VNbO}_{4(s)}$); ($\text{---} \rightarrow$ $\text{V}_{1-n}\text{Nb}_n\text{O}_{2(s)}$ ($0,5 < x$)).

Das interne, bei der Bildung der Mischkristallphasen auftretende Redoxverhalten kann mit den in der Spannungsreihe des Systems dargestellten Potentialen ($p(\text{O}_2)$; $E = f(T)$) illustriert werden. $\text{VO}_{2(s)}$ und $\text{NbO}_{2(s)}$ haben keinen gemeinsamen Existenzbereich bezüglich der dargestellten Potentiale. Im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung muss der Ausgleich der Gradienten ($\Delta(p(\text{O}_2)$; ΔE) zur Reduktion von V^{IV} zu V^{III} und zur Oxidation von Nb^{IV} zu Nb^{V} führen. Für die Zusammensetzung VNbO_4 ist diese Disproportionierung vollständig; für die Löslichkeitsbereiche der VO_2 -reicheren bzw. NbO_2 -reicheren Zusammensetzungen ergeben sich gemittelte Oxidationsstufen (III.26), (Abb. III.20).

Dieses Verhalten spiegelt sich auch bei der Darstellung der Metrik der Elementarzelle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischkristalle $\text{V}_{1-n}\text{Nb}_n\text{O}_{2(s)}$ wider [44, 45]. Während die Gitterkonstante a einen nahezu idealen Vegardschen Verlauf zeigt, werden entlang der c -Achse lineare Bereiche des Anstiegs ($\text{V}_{1-n}\text{Nb}_n\text{O}_{2(s)}$; $n < 0,5$) bzw. Abfalls ($0,5 < n$) mit einem Maximum bei VNbO_4 beobachtet (Abb. III.21).

Damit wird der an sich lückenlose Mischungsbereich auch aus kristallografischer Sicht in zwei Segmente unterteilt: $\text{V}_{1-n}\text{Nb}_n\text{O}_{2(s)}$ ($0 \leq n \leq 0,5$) mit $\text{VNbO}_{4(s)}$ als oberer (NbO_2 -reicher) Phasengrenze und ($0,5 \leq n \leq 1$) ausgehend von der unteren Grenzzusammensetzung $\text{VNbO}_{4(s)}$. Eine aus der Ordnung der Kationen $\text{V}^{\text{III}}/\text{Nb}^{\text{V}}$ resultierende Überstruktur ist für $\text{VNbO}_{4(s)}$ bislang jedoch nicht nachgewiesen worden.

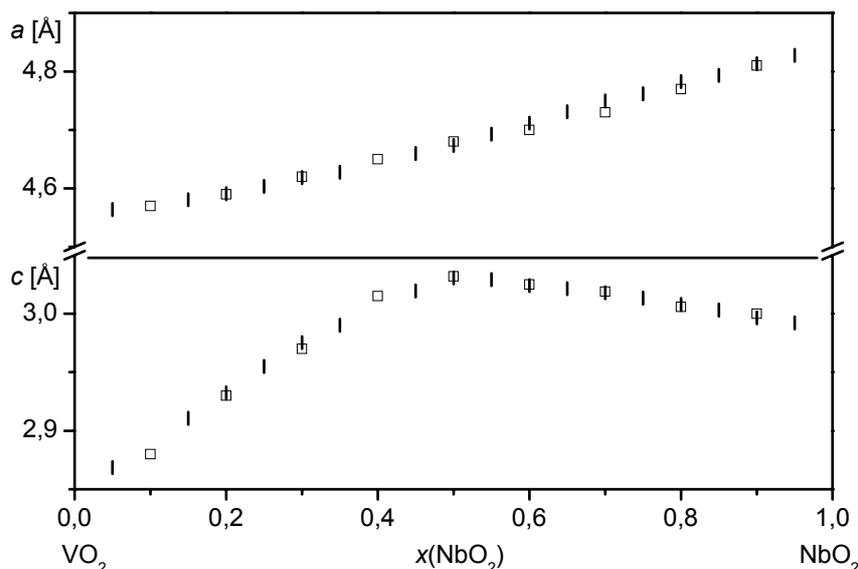


Abb. III.21 Verlauf der Gitterkonstanten der Phasen $V_{1-n}Nb_nO_{2(s)}$ in einer lückenlosen Mischkristallreihe im System $VO_{2(s)}/NbO_{2(s)}$ (□ nach [44]; | nach [45]).

Ein mögliches Ordnungsmotiv der Komponenten in der Verbindung $MM'O_4$ liegt in der Wolframit-Struktur ($(Fe_nMn_{1-n})WO_4$; $P12_1/a1$ (13) [48]) vor. Dabei werden Ketten von über die Kanten verknüpften MO_6 -Oktaedern jeweils einer Atomsorte M bzw. M' ($M = Mn, Fe$; $M' = W$) gebildet. Die alternierend besetzten Stränge der kantenverknüpften Oktaeder sind über die Ecken miteinander verbunden. In isotyper Form zu einer Vielzahl von Verbindungen $M^{II}W^{VI}O_4$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$) liegen auch die Niobate $Fe^{III}Nb^{V}O_4$ [49] und $In^{III}Nb^{V}O_4$ [51] vor. Die Hochtemperaturmodifikation von $Fe^{III}Nb^{V}O_4$ wird dagegen im ungeordneten, hochsymmetrischen Rutil-Typ beschrieben [49, 50].

c) Verbindungsbildung $M_mM'_nO_{mx+ny(s)}$

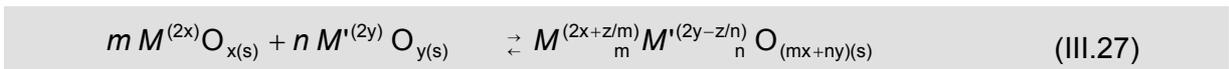
Will man die Bildung geordneter Phasen definierter Zusammensetzung $M_mM'_nO_{mx+ny(s)}$ mit Hilfe der Spannungsreihe abschätzen, so kann man prinzipiell nach dem gleichen Schema vorgehen, wie für die Mischkristallbildung beschrieben. Die Analyse der möglichen Gleichgewichtszustände zwischen den Phasen $MO_{x(s)}$ und $M'O_{y(s)}$ ist jedoch in der Regel komplexer:

Zunächst ist man bei der Abschätzung der Phasenbildung nicht mehr auf die Annahme spezieller Strukturtypen der binären Ausgangsverbindungen bzw. der resultierenden ternären oder multinären Phasen angewiesen. Dadurch erhöht sich die Anzahl der Möglichkeiten von Kombinationen $MO_{x(s)} + M'O_{y(s)}$ deutlich. Ohne Vorgabe kristallchemischer Restriktionen sind in einem System $M/M'/O$ also grundsätzlich alle Überlappungen der Potentiale ($E(T)$; $p(O_2)_T$) der Phasen $M_{(s)}/MO_{x(s)}/MO_{x+n(s)}$ und $M'_{(s)}/M'O_{y(s)}/M'O_{y+m(s)}$ gemäß der Spannungsreihe zu ermitteln und hinsichtlich der Phasenbildung zu analysieren.

Darüber hinaus wird bei der Verbindungsbildung eine definierte Reaktionsenthalpie frei, die den Energiegehalt der neuen Phasen beeinflusst. Durch das herabgesenkte chemische Potential einer gebildeten Verbindung $M_m M_n O_{mx+ny(s)}$ wird deren Sauerstoff- bzw. elektrochemisches Potential entsprechend erniedrigt. Dieser Umstand muss in die Überlegungen eingehen, wenn die Potentiale der Gleichgewichtsreaktionen (III.5) bzw. (III.10) der binären Phasen dicht beieinander liegen oder extrem negative Reaktionsenthalpien zu deutlich stabilisierten Verbindungen führen.

Diesem Thema wird im Kapitel III.5 detailliert nachgegangen. Dabei erfolgt auch eine Diskussion von Problemen bzw. vermeintlichen Ausnahmen und Sonderfällen bei der Anwendung der Spannungsreihe für oxidische Festkörper.

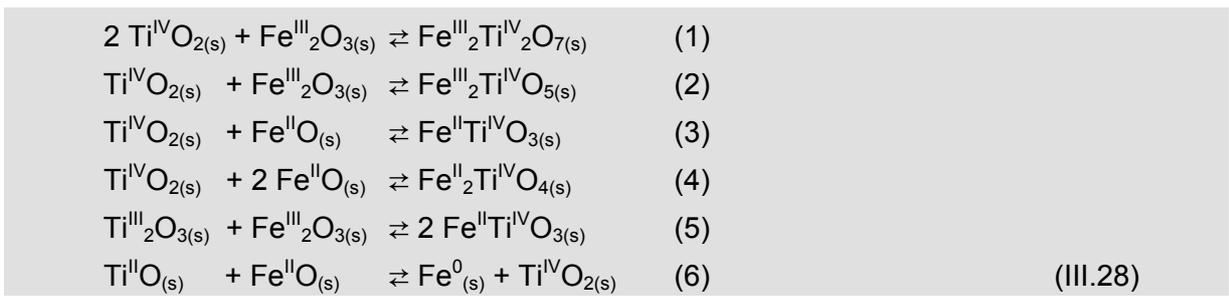
Zunächst soll das Konzept zur Abschätzung der Gleichgewichtsbeziehungen bzw. der Redoxpotentiale in Systemen $M/M/O$ mit Verbindungsbildung (III.27) auf einfache Weise weitergeführt werden, indem nur die Sauerstoffpotentiale der binären Phasen als bestimmend für das Gleichgewicht angesehen werden. In den meisten Systemen wird (bei hinreichend differenzierbaren Potentialen ($E(T)$; $p(O_2)_T$)) auf diese Weise Übereinstimmung zwischen der Abschätzung und den in der Literatur präsentierten experimentellen Ergebnissen erzielt.



Nach den Grundsätzen der Abschätzung von Festkörpergleichgewichten mit Hilfe der Spannungsreihe (III.16) können im Gleichgewicht nur Verbindungen mit demselben Existenzbereich ($p(O_2)$), d.h. in der Darstellung der Spannungsreihe (Abb. III.9 – 13) auf einer *waagerechten* Linie benachbarte Phasen, nebeneinander vorliegen. Das Prinzip ist am Beispiel des ternären Systems Ti/Fe/O deutlich zu machen.

Die Berechnungen zum System beinhalten die thermodynamischen Funktionen der binären Phasen $TiO_{2(s)}/Ti_nO_{2n-1(s)}/Ti_2O_{3(s)}/TiO_{(s)}$ sowie $Fe_2O_{3(s)}/Fe_3O_{4(s)}$ und $FeO_{(s)}$. Dabei wurde die Existenz des Wüstits wie die von $TiO_{(s)}$ in der idealisierten Zusammensetzung $MO_{1,0(s)}$ angenommen.

Die Überlappung der Existenzbereiche ($E(T)$; $p(O_2)_T$) von $TiO_{2(s)}$ und $Fe_2O_{3(s)}$ führt zur Bildung der ternären Phasen $Fe^{III}_2Ti^{IV}_2O_{7(s)}$ [56] und $Fe^{III}_2Ti^{IV}O_{5(s)}$ [57] unter Erhalt der Oxidationsstufen der binären Ausgangsverbindungen ((1), (2) III.23), (Abb. III.22).



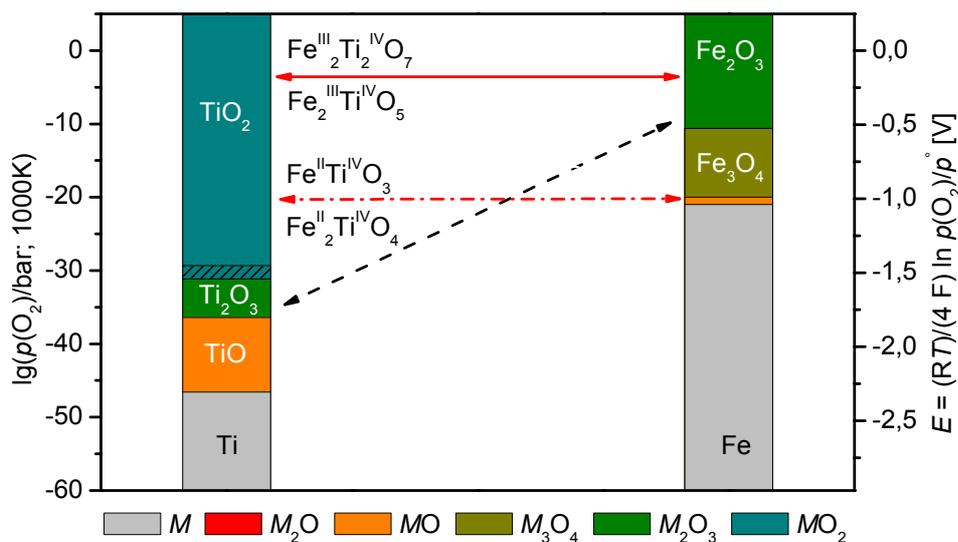


Abb. III.22 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{Ti}_{(s)}/\text{TiO}_{(s)}/\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}/\text{TiO}_{2(s)} - \text{Fe}_{(s)}/\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}/\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$.

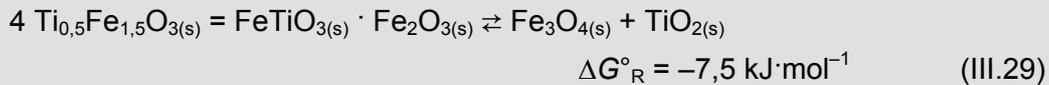
Der Bereich der Gleichgewichtseinstellung repräsentiert den Verlauf der Reaktionen (III.28):
 ((\longleftrightarrow) (1), (2)); (\longleftrightarrow) (3), (4)).

Der Existenzbereich ($E(T); p(\text{O}_2)_T$) von $\text{TiO}_{2(s)}$, berechnet aus den Daten der thermodynamisch stabilen Modifikation Rutil [1], überlappt auch mit denen der anderen Eisenoxide ($\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$; $\text{FeO}_{(s)}$ [1]), während die reduzierten Titanoxide ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1(s)}$; $\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$; $\text{TiO}_{(s)}$) mit metallischem Eisen koexistieren (Abb. III.21). Daraus folgt, dass ternäre Verbindungen $\text{Ti}_m\text{Fe}_n\text{O}_{mx+ny(s)}$ nur in Kombination mit vierwertigem Titan zu erwarten sind. Folgerichtig bilden sich die weiteren Phasen des Systems als Ilmenit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_{3(s)}$ [58] und als Spinell $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_{4(s)}$ [59] ((3), (4) III.23).

Trotz ansonsten guter Voraussetzungen für eine Mischkristallbildung aufgrund der Isotypie der Phasen und der vergleichbaren Ionenradien der Kationen in den korundanalogen Verbindungen $\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$ ($R\bar{3}c$ (167); $a \approx 515$ pm; $c \approx 1365$ pm [16]; $r_{[6]}(\text{Ti}^{\text{III}}) = 81$ pm [52]) und $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ ($R\bar{3}c$ (167); $a \approx 505$ pm; $c \approx 1375$ pm [53]; $r_{[6]}(\text{Fe}^{\text{III}}) = 79$ pm) [52]) beobachtet man keine lückenlose Mischbarkeit ($\text{Ti}_n\text{Fe}_{1-n})_2\text{O}_{3(s)}$.

Gemäß der Spannungsreihe kommt es zum Potentialausgleich der Komponenten $\text{Ti}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ mit der Bildung des Ilmenits ($\text{FeTiO}_{3(s)}$; $R\bar{3}$ (148); [59] ((5) III.23)), einer Ordnungsvariante des Korundtyps (vgl. $\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$ ([16]) und $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ ([53])). Ausgehend von $\text{FeTiO}_{3(s)}$ gibt es aber eine begrenzte Löslichkeit zum Hämatit ($\text{Ti}_{1-n}\text{Fe}_{1+n}\text{O}_{3(s)}$; $x \leq 0,4$) mit einer Substitution beider Kationensorten durch $x \cdot \text{Fe}^{\text{III}}$ unter Wiederherstellung der ungeordneten Korundstruktur [60]. Die experimentell ermittelte, eisenreiche Grenze des Löslichkeitsbereiches ($\text{Ti}_{1-n}\text{Fe}_{1+n}\text{O}_{3(s)}$; $x \approx 0,4$) [60]) wird durch die Koexistenz von $\text{TiO}_{2(s)}$ neben $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ gemäß der Spannungsreihe (Abb. II.22) im Gleichgewicht (III.29) fixiert:

Das Sauerstoffpotential ist dabei an der Gleichgewichtslinie $\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ festgelegt und der Austausch von $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Paaren durch Fe^{III} ist bis zu einem Verhältnis $n \cdot \text{Fe}^{\text{II}}/m \cdot \text{Fe}^{\text{III}}$ ($m/n \leq 2$) möglich.



Der Bereich der Zusammensetzung der Mischkristalle ($\text{Ti}_{1-n}\text{Fe}_{1+n}\text{O}_{3(s)}$) hat dabei eine theoretisch größtmögliche Ausdehnung von $0 < x \leq 0,5$ ($n \text{ Fe}^{\text{II}} + m \text{ Fe}^{\text{III}}$: $m/n < 2$). Bei weiterem Austausch ($\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$; $x > 0,5$) zerfällt der einphasige Bodenkörper zu $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ und $\text{TiO}_{2(s)}$ (III.29) - (und reagiert weiter zu $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_{7(s)}$ [56] bzw. $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_{5(s)}$ [57]) (Abb. III.22).

Ausgehend vom *Titanomagnetit* $\text{Fe}_2\text{TiO}_{4(s)}$ ist darüber hinaus die Bildung von Phasen mit einer variablen Zusammensetzung $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4(s)}$ ($0 \leq x \leq 1$) [59] im Gleichgewicht der Potentiale ($E(T)$; $p(\text{O}_2)_T$) der Verbindungen $\text{TiO}_{2(s)}/\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ (Abb. III.22; 23) thermodynamisch erlaubt.

Die Vertreter der beiden Mischkristalle $\text{Ti}_{1-n}\text{Fe}_{1+n}\text{O}_{3(s)}$ und $\text{Fe}_{3-n}\text{Ti}_n\text{O}_{4(s)}$ stehen dann innerhalb des durch die Spannungsreihe vorgegebenen Phasendreiecks $\text{TiO}_{2(s)}/\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ (Abb. III.22) miteinander in Koexistenz (Abb. III.23). Ausgehend von variierenden Zusammensetzungen der Mischkristalle ergeben sich Scharen von Zweiphasenlinien zu den jeweiligen Nachbarphasen $\text{TiO}_{2(s)}/\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$.

Die Kombination der Verbindungen $\text{TiO}_{(s)}$ ($Fm\bar{3}m$ (225); $a \approx 420$ pm; [17]; $r_{[6]}(\text{Ti}^{\text{II}}) = 100$ pm [52]) und $\text{FeO}_{(s)}$ ($Fm\bar{3}m$ (225); $a \approx 430$ pm; [55]; $r_{[6]}(\text{Fe}^{\text{II}}) = 92$ pm [52]) kann dagegen nicht zu Mischkristallphasen $\text{Ti}_{1-n}\text{Fe}_n\text{O}_{(s)}$ führen. Gemäß der Spannungsreihe kommt es zur Thermitreaktion unter Bildung metallischen Eisens: $\text{Ti}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^0$ ($\text{Fe}_{(s)} + \text{TiO}_{2(s)}$; ((6) III.23)), (Abb. III.22; 23).

Unter der in diesem System gegebenen Voraussetzung nicht zu extremer Reaktionsenthalpien bei der Bildung der ternären Verbindungen (vgl. $\Delta H^\circ_{\text{R}}(\text{FeTiO}_3) = -30$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \sim \Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})) = -3,1$; $\Delta E = -0,15$ V) kann das Zustandsdiagramm (Abb. III.23) direkt aus den Standardpotentialen der binären Verbindungen (Abb. III.22) abgeleitet werden. Das dargestellte, theoretische Phasendiagramm Fe/Ti/O deckt sich vollständig mit den experimentellen Befunden zu den Phasenbeziehungen des Systems [60]. Damit wird ein weiterer Aspekt des Aussagegehalts der Spannungsreihe deutlich (III.30):

Die als waagerechte Linien in der Spannungsreihe dargestellten, thermodynamisch erlaubten Kombinationen der Phasen $M_{(s)}/M\text{O}_{x(s)}/M\text{O}_{x+m(s)}$ und $M'_{(s)}/M'\text{O}_{y(s)}/M'\text{O}_{y+n(s)}$ sind als Koexistenzlinien im Zustandsdiagramm $M/M'/\text{O}$ darzustellen. Sie geben die *Tendenz* der Bildung ternärer Phasen $M_m^{(2x+z/m)}M'_n^{(2y-z/n)}\text{O}_{(mx+ny)(s)}$ wieder.

(III.30)

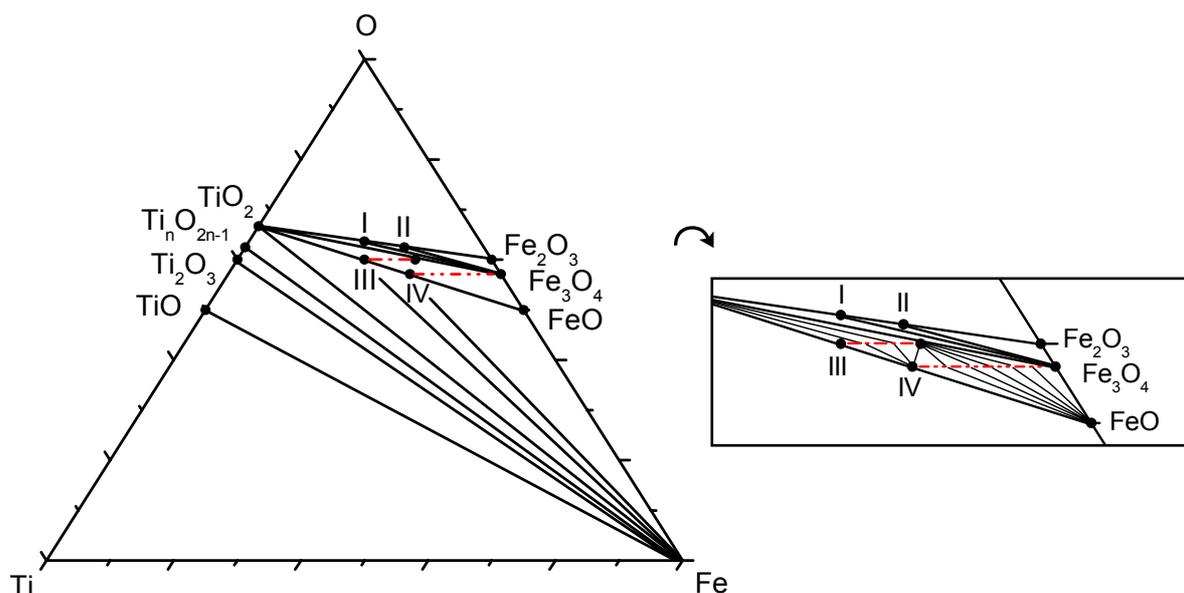


Abb. III.23 Zustandsdiagramm des ternären Systems Fe/Ti/O ($T = 1000\text{ K}$) in Ableitung der Koexistenzbeziehungen aus der Spannungsreihe der binären Oxide des Systems. Waagerechte Linien im Diagramm der Sauerstoffpotentiale (Abb. III.22) stellen Koexistenzlinien der Phasen im Zustandsdiagramm dar.

Bezeichnung der Verbindungen: I – $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7(\text{s})$; II – $\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})$; III – $\text{FeTiO}_3(\text{s})$; IV – $\text{Fe}_2\text{TiO}_4(\text{s})$.

In konsequenter Folge dieser Argumentation kann man die Bildung spezieller Verbindungen $MM'O_{m_x+n_y(\text{s})}$ in (praktisch beliebiger) Kombination der Kationen anhand der Spannungsreihe nachvollziehen. Das Beispiel der Bildung ilmenitanaloger Phasen $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{O}_{3(\text{s})}$ kann als Beleg dafür herangezogen werden:

Der Vergleich der Existenzbereiche ($E(T); p(\text{O}_2)_T$) von $\text{TiO}_{2(\text{s})}$ und der Verbindungen $\text{MO}_{(\text{s})}$ der dritten und vierten Periode des Periodensystems zeigt, dass die Bildung gemeinsamer Verbindungen $\text{MO}_{(\text{s})} + \text{TiO}_{2(\text{s})} \rightleftharpoons \text{MTiO}_{3(\text{s})}$ grundsätzlich mit den Komponenten $M = \text{Mg}$ [62], Mn [63, 64], Fe [58], Co [65], Ni [64, 66], Cu [67] und Zn [68] möglich ist (Abb. III.24); die ternären Phasen kristallisieren alle isotyp zu $\text{FeTiO}_{3(\text{s})}$ [58].

Die Existenzbereiche von $\text{CaO}_{(\text{s})}$ und $\text{TiO}_{2(\text{s})}$ überlappen gleichermaßen (Abb. III.24), die äquimolare Reaktion der binären Verbindungen führt aber aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien ($r_{[\text{I}]}(\text{Ca}^{\text{II}}) = 114\text{ pm}$; $r_{[\text{I}]}(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 75\text{ pm}$ [52]) zur Bildung von $\text{CaTiO}_{3(\text{s})}$ in einer verzerrten Perowskit-Struktur [69].

Dagegen können $\text{TiO}_{2(\text{s})}$ und $\text{VO}_{(\text{s})}$ aufgrund unterschiedlicher Existenzbereiche (Abb. III.24) keine gemeinsamen Phasen bilden; eine Verbindung $\text{V}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_{3(\text{s})}$ mit geordneter Anordnung der Kationen ist nicht bekannt.

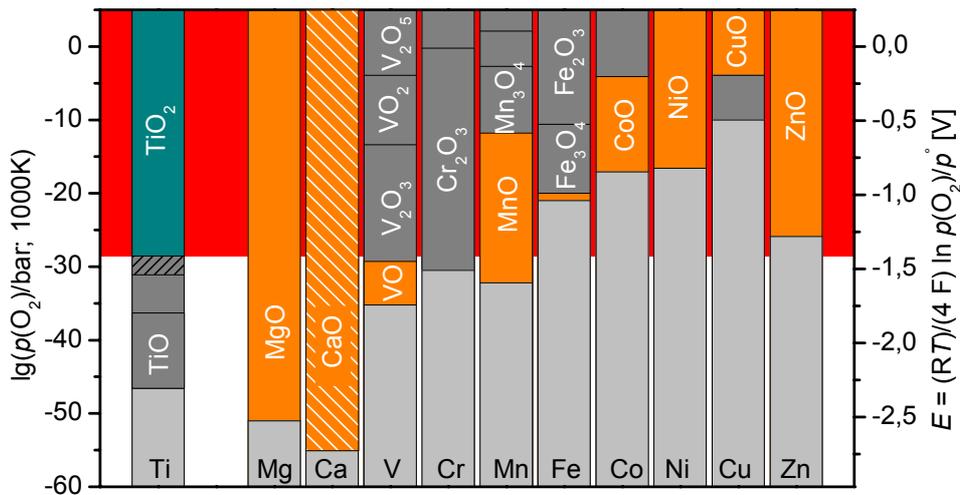


Abb. III.24 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{TiO}_{2(s)} - \text{MO}_{(s)}$ bei der Bildung ternärer Verbindungen $\text{TiO}_{2(s)} + \text{MO}_{(s)} \rightleftharpoons \text{M}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_{3(s)}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$).

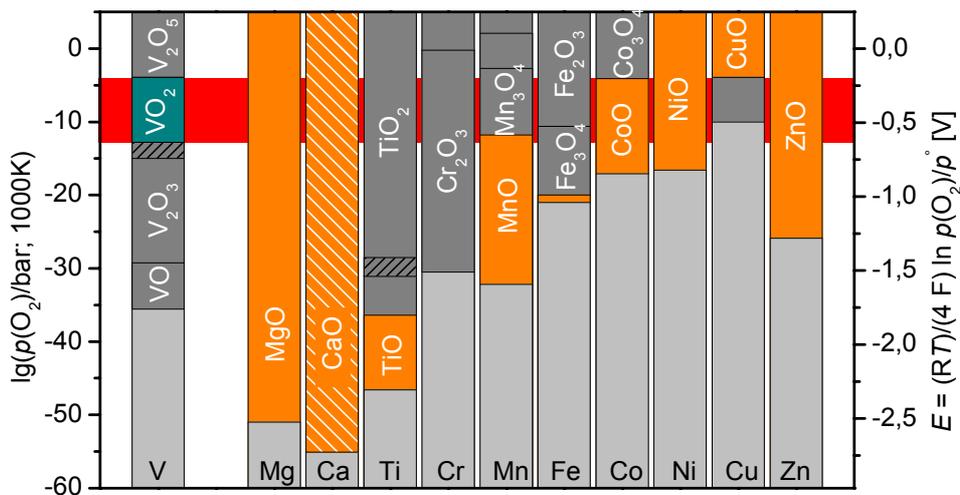


Abb. III.25 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{VO}_{2(s)} - \text{MO}_{(s)}$ bei der Bildung ternärer Verbindungen $\text{VO}_{2(s)} + \text{MO}_{(s)} \rightleftharpoons \text{M}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{3(s)}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$).

Trotz gemeinsamer Existenzbereiche von $\text{TiO}_{2(s)}$ und $\text{VO}_{2(s)}$ (Abb. III.24), die die Bildung der entsprechenden ternären Verbindung $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{4(s)}$ [70] im Sinne der Spannungsreihe ermöglichen, ist der Umkehrschluss zur Existenz vollständig analoger Phasen $\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_{3(s)}$ und $\text{M}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{3(s)}$ nicht zutreffend:

So ist die Bildung von (z.T. verzerrten) Ilmenit-Phasen $\text{M}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{3(s)}$ mit $M = \text{Mg}$ [71], Mn [72, 73], Co [72, 74], Ni [72, 75], Cu [72, 74, 76] und Zn [72] bei sich überlappenden Potentialen ($p(\text{O}_2)(\text{MO}_{(s)}; \text{VO}_{2(s)})$; Abb. III.24) thermodynamisch möglich.

Die Verbindung $\text{CaVO}_{3(s)}$ [77] ist gleichfalls thermodynamisch erlaubt; sie kristallisiert in einer orthorhombisch verzerrten Variante des Perowskit-Typs.

Dagegen wird die Bildung von $\text{Fe}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{3(s)}$ durch das aus der Spannungsreihe folgende Redoxverhalten (Abb. III.25) im System Fe/V/O völlig ausgeschlossen. Aus thermodynamischer Sicht kann es also keinen Eisen(II)-Vanadat(IV)-Ilmenit geben. Versuche zu seiner Darstellung können, wenn überhaupt, nur unter kinetischer Kontrolle der Phasenbildung zum Erfolg führen.

Die für die mögliche Bildung von $\text{Fe}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{3(s)}$ gezogene Schlussfolgerung ist für alle Abschätzungen von Festkörpergleichgewichten nach der Spannungsreihe gültig:

Die Lage der Potentiale oxidischer Festkörpersysteme $M_{(s)}/MO_{x(s)}/MO_{x+m(s)}$ kennzeichnet deren Existenz bzw. Existenzbereiche im *thermodynamischen Gleichgewicht*. Störungen des Gleichgewichtszustandes im Sinne von „Überspannungen“ werden bei der Beurteilung der möglichen Phasenbildung in Systemen $M_{(s)}/MO_{x(s)}/MO_{x+m(s)} + M'_{(s)}/M'O_{y(s)}/M'O_{y+n(s)}$ nach der Spannungsreihe nicht berücksichtigt.

Die Aussage zu eindeutigen Tendenzen der Gleichgewichtseinstellung aufgrund der gegebenen Sauerstoffpotentiale schließt eine mögliche, kinetisch kontrollierte Phasenbildung unter Umgehung des thermodynamischen Zwanges nicht aus. Dabei kann aus der Lage der Potentiale in der Spannungsreihe in jedem Fall die Information gewonnen werden, ob eine solche Kontrolle der Reaktionskinetik bei der Bildung einer gewünschten Verbindung $MM'O_{x+y(s)}$ notwendig ist.

(III.31)

III.5 Die Abhängigkeit des Sauerstoff- oder elektrochemischen Potentials von der Aktivität der Komponenten $MO_{x(s)}/MO_{y(s)}$ in ternären Gemengen

In wässrigen Lösungen wird das *Standardpotential* E° unter der Bedingung einer definierten Aktivität ($a = 1$) der im Gleichgewicht stehenden Ionen (M^z) definiert. In der Praxis ergeben sich konzentrationsabhängige Elektrodenpotentiale (III.32), die bei der Berechnung der Zellspannung von galvanischen Elementen berücksichtigt werden müssen.

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c(M^z)}{c^\circ (= 1)}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{z} \lg c(M^z) \quad (T = 298 \text{ K})$$
(III.32)

In Festkörpersystemen gestalten sich die Verhältnisse einfacher, solange die reinen binären Komponenten bzw. Phasen $MO_{x(s)}/MO_{y(s)}$ als Gemenge vorliegen. Ohne ternäre Phasenbildung bleibt deren Aktivität konstant ($a(MO_{x(s)}; MO_{y(s)}) = 1$) und sowohl das chemische (Sauerstoff-) als auch das elektrochemische Potential ändern sich nicht (III.33).

$$\mu(MO_{x(s)}) = \mu^\#(MO_{x(s)})$$

$$\mu(MO_{y(s)}) = \mu^\#(MO_{y(s)})$$
(III.33)

a) Entmischung der Phasen: $m MO_{x(s)} + n MO_{y(s)} / M_m^{(2x+z/m)} O_{(mx+z/m)(s)} + M_n^{(2y-z/n)} O_{(mx+ny)(s)}$

Ohne kinetische Hemmungen stellt sich im ersten Moment der Festkörperreaktion der Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ der druckreicheren, reinen Komponente $MO_{y(s)}$ ein, im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung ändert sich das Potential nicht stetig (wie aufgrund einer beständigen Änderung der Konzentration ($c(M^z)$)) sondern sprunghaft und zwar dann, wenn die sauerstoffreiche Phase infolge der Redoxreaktion (III.18) vollständig umgesetzt ist. Diese Änderung erfolgt, bis alle binären Komponenten des Systems dasselbe Sauerstoffpotential ($p(O_2)_{(1)} = p(O_2)_{(2)} \curvearrowright E = 0$; (III.14)) aufweisen. Auch diese liegen dann wieder als reine Phasen mit ihrem chemischen Standardpotential μ° ($a = 1$) vor.

Alle Gleichgewichte $MO_{x(s)}/MO_{y(s)}$ im Sinne einer Thermit-Reaktion (III.18) sind ohne jegliche Einschränkung über die elektrochemische Spannungsreihe von Festkörpern zu bestimmen. Die Lage dieser Gleichgewichte ist nicht abhängig von der Aktivität oder Konzentration der Komponenten ($MO_{x(s)}/MO_{y(s)}$ bzw. $M_m^{(2x+z/m)} O_{(mx+z/m)(s)} / M_n^{(2y-z/n)} O_{(mx+ny)(s)}$), da diese nicht miteinander mischbar sind, sondern als binäre Festphasen bestehen bleiben. (III.34)

Bei attraktiven Wechselwirkungen der binären Verbindungen $MO_{x(s)}/MO_{y(s)}$ im Sinne einer Phasenbildung $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ bzw. $M_mM_nO_{mx+ny(s)}$ (III.17) verändert sich das chemische und in der Folge auch das elektrochemische Potential der jeweiligen in der ternären Phase „gelösten“ Komponente. Dabei werden in jedem Fall der Sauerstoffpartialdruck und das Elektrodenpotential erniedrigt. Bei der Abschätzung der resultierenden Festkörpergleichgewichte mit Hilfe der Spannungsreihe der binären Oxide ist dann das Maß der Abweichung vom Standardpotential zu berücksichtigen.

b) Mischkristallbildung $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$

Bildet sich eine feste Lösung $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ (III.27), so ändert sich das chemische bzw. elektrochemische Potential (μ , E) gegenüber $\mu^\#$ bzw. $E^\#$ der Systemkomponenten $MO_{x(s)}$; $MO_{x(s)}$ in Abhängigkeit von der Aktivität der Komponenten in der Mischphase $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ (III.35).

$$\begin{aligned}\mu(MO_{x(s)}) &= \mu^\#(MO_{x(s)}) + R \cdot T \ln(a(MO_{x(s)})) \\ E &= -\frac{\mu(M' O_{x(s)})}{z \cdot F} \\ E &= -\frac{\mu^\#(M' O_{x(s)}) + R \cdot T \ln(a(M' O_{x(s)}))}{z \cdot F} \\ E &= E^\# + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln(a(M' O_{x(s)}))\end{aligned}\quad (III.35)$$

Für Mischkristalle mit idealer, ausschließlich entropischer Wechselwirkung ergibt sich das chemische Potential der festen Phase aus der Summe der Anteile n der Komponenten und der Mischungsentropie ΔS°_M (III.36).

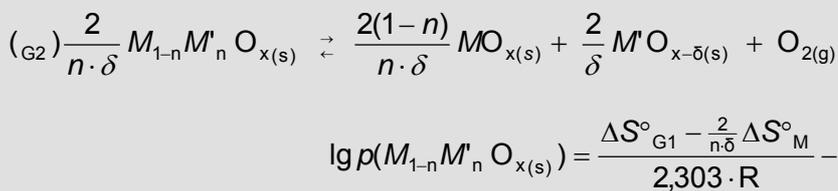
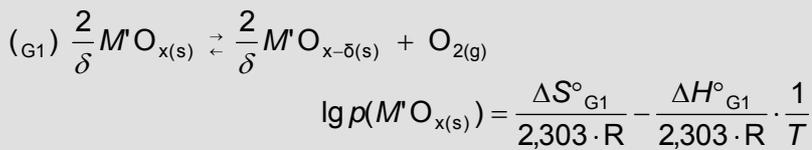
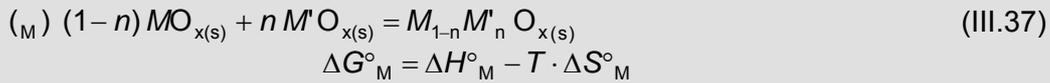
$$\begin{aligned}\mu(MO_{x(s)}) &= \mu^\#(MO_{x(s)}) + R \cdot T \ln(a(MO_{x(s)})) \\ \mu(MO_{y(s)}) &= \mu^\#(MO_{x(s)}) + R \cdot T \ln(a(MO_{x(s)})) \\ G(M_{1-n}M_nO_{x(s)}) &= (1-n) \mu^\#(MO_{x(s)}) + n \mu^\#(MO_{x(s)}) + RT((1-n) \cdot \ln(1-n) + n \cdot \ln n) \\ \frac{dG_M}{dT} &= -S_M = -R((1-n) \cdot \ln(1-n) + n \cdot \ln(n))\end{aligned}\quad (III.36)$$

Das heißt, das chemische Potential wird im Fall des idealen Mischkristalls um den definierten Betrag der Mischungsentropie ($R((1-n) \cdot \ln(1-n) + n \cdot \ln n)$) erniedrigt. Der Extremwert liegt mit $\Delta S^\circ_M = 5,76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bei einer Zusammensetzung $M_{0,5}M_{0,5}O_{x(s)}$. Bei der Bezugstemperatur der Spannungsreihe ($T = 1000 \text{ K}$) ergibt sich dann eine Stabilisierung der ternären Phase $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ gegenüber den binären Verbindungen $MO_{x(s)}$ und $MO_{x(s)}$ um maximal etwa $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die tatsächliche Änderung der Potentiale ($p(O_2)$, E) ergibt sich aus dem stöchiometrischen Verlauf der Zersetzungsreaktion ((G_2) III.37). Dabei wird der Anteil der gewonnenen Mischungsentropie ΔS°_M auf die Gesamtreaktion normiert ($2/n\delta$). Die Partialdruckerniedrigung ergibt sich dann aus der Änderung δ des Sauerstoffgehalts der kondensierten Phasen $MO_{x-\delta(s)}$, der Zusammensetzung n der Mischphase und der entsprechenden Entropie ΔS°_M (III.36). Da die Mischungsentropie bei $n = 0,5$ maximal ist, kann die Größenordnung der Partialdruckerniedrigung ($\Delta(\lg(p(O_2)))$) der Phasen $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ stellvertretend für die äquimolaren Vertreter $M_{0,5}M_{0,5}O_{x(s)}$ mit dem Wert $((4/\delta) \cdot (\Delta S^\circ_M / 2,303 \cdot R))$ abgeschätzt werden (III.38).

Für oxidische Mischkristalle ergeben sich damit bei typischen Sauerstoffzersetzungs-gleichgewichten der Verbindungen $MO_{x(s)}$ (III.38) grundsätzlich Absenkungen des Partialdrucks ($p(O_2)$) um etwa 1 bis 2,5 Größenordnungen ($\Delta E = -0,05 \dots -0,11 \text{ V}$), (III.38).

Lediglich bei der Zersetzung von Sesquioxiden $M'O_{1,5(s)}$ ($M_2O_{3(s)}$) in Richtung der Verbindungen $MO_{1,333(s)}$ ($M_3O_{4(s)}$; $M = Mn, Fe, Co$) kann der Partialdruck für den Existenzbereich der betreffenden Mischphase $M_{0,5}M'_{0,5}O_{1,5(s)}$ aufgrund eines größeren stöchiometrischen Koeffizienten ($4/\delta$; $\delta = 0,167$) der Zersetzungsreaktion bis zu sieben Größenordnungen gegenüber dem Gleichgewichtsdruck $p(O_2)(MO_{1,5(s)}/MO_{1,333(s)})$ der druckreicheren Komponente erniedrigt werden ($\Delta(\lg(p(O_2))) \approx -7$; $\Delta E \approx -0,35$), (III.38).



$2 MO_{(s)}$	$\rightleftharpoons 2 M_{(s)} + O_{2(g)}$	$\delta = 1,0$	$\curvearrowright -4 \cdot \Delta S_M^\circ$	$\curvearrowright \Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \approx -1,2$
$4 MO_{2,5(s)}$	$\rightleftharpoons 2 MO_{2,0(s)} + O_{2(g)}$	$\delta = 0,5$	$\curvearrowright -8 \cdot \Delta S_M^\circ$	$\curvearrowright \Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \approx -2,5$
$4 MO_{2,0(s)}$	$\rightleftharpoons 2 MO_{1,5(s)} + O_{2(g)}$	$\delta = 0,5$	$\curvearrowright -8 \cdot \Delta S_M^\circ$	$\curvearrowright \Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \approx -2,5$
$4 MO_{1,5(s)}$	$\rightleftharpoons 2 MO_{1,0(s)} + O_{2(g)}$	$\delta = 0,5$	$\curvearrowright -8 \cdot \Delta S_M^\circ$	$\curvearrowright \Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \approx -2,5$
$12 MO_{1,5(s)}$	$\rightleftharpoons 12 MO_{1,333(s)} + O_{2(g)}$	$\delta = 0,167$	$\curvearrowright -24 \cdot \Delta S_M^\circ$	$\curvearrowright \Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \approx -7$

(III.38)

Damit ist der Einfluss der bei der Phasenbildung $M_{1-n}M'_nO_{x(s)}$ auftretenden freien Mischungsenthalpie ΔG_M° auf das Sauerstoffpotential quantifizierbar. Für die Mehrheit ternärer oxidischer Mischphasen ergeben sich Partialdruckerniedrigungen von ein bis zwei Größenordnungen. Mit diesen Werten sind die Abschätzungen zu den Gleichgewichtsbeziehungen bzw. zum Redoxverhalten potentieller Mischphasen $M_{1-n}M'_nO_{x(s)}$ anhand der Spannungsreihe der binären Verbindungen des Systems $MO_{x(s)}/M'O_{x(s)}/MO_{x-\delta(s)}$ zu präzisieren. Veränderungen der Gleichgewichtsbeziehungen durch die Bildung der Phasen $M_{1-n}M'_nO_{x(s)}$ ergeben sich gegenüber der vereinfachten Abschätzung nach (III.29) dann nur, wenn die Differenz der Existenzbereiche ($MO_{x(s)}/M'O_{x(s)}$) innerhalb dieser Grenze ($\Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \leq -1 \dots 2,5$) liegt.

Bei deutlich größeren Unterschieden der Existenzbereiche bleiben die Ergebnisse der einfachen Abschätzung der Gleichgewichtsbeziehungen auf der Basis der binären Phasen nach der Spannungsreihe gültig, wie in den vorangegangenen Beispielen (vgl. Abb. III.18; III.20) belegt.

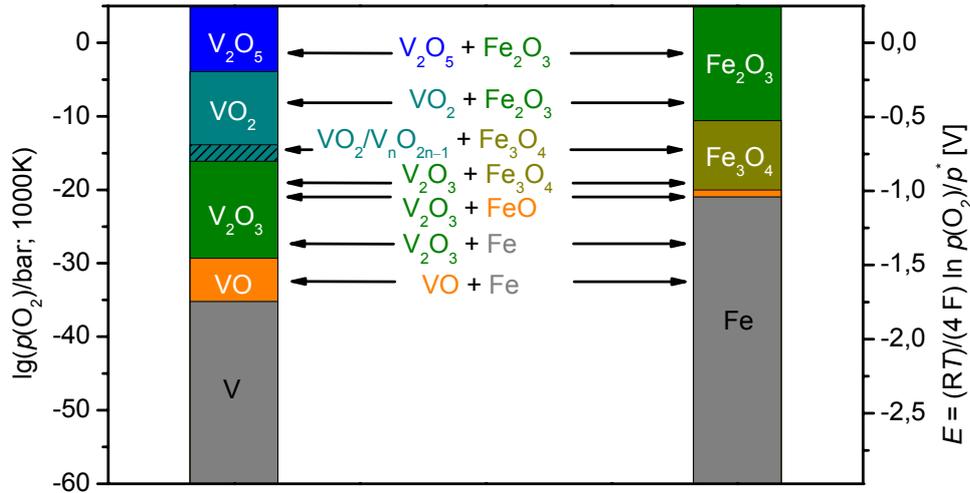


Abb. III.26 Schematische Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $V_{(s)}/VO_{(s)}/V_2O_{3(s)}/VO_{2(s)}/V_2O_{5(s)} - Fe_{(s)}/FeO_{(s)}/Fe_3O_{4(s)}/Fe_2O_{3(s)}$ ohne Berücksichtigung der Bildung ternärer Phasen. Waagerechte Linien im Diagramm der Sauerstoffpotentiale stellen Koexistenzlinien der Phasen im Zustandsdiagramm (Abb. III.27) dar.

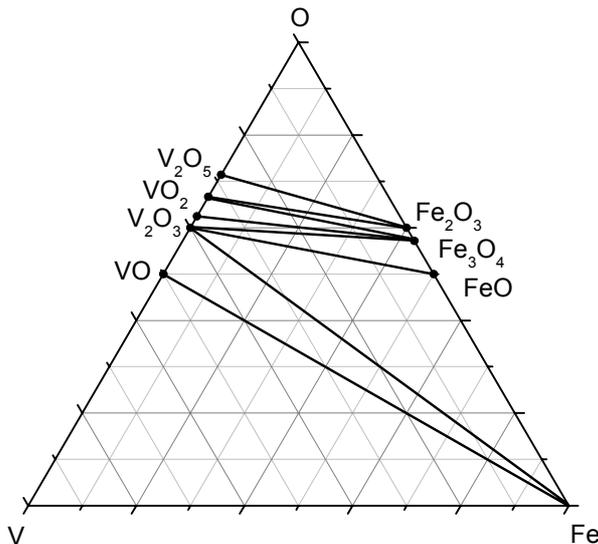


Abb. III.27 Schematisches Zustandsdiagramm des ternären Systems Fe/V/O ($T = 1000 \text{ K}$) in Ableitung der Koexistenzbeziehungen aus der Spannungsreihe der binären Oxide des Systems ohne Bildung ternärer Phasen.

Die Möglichkeit der genaueren Abschätzung der Phasenbeziehungen durch die Berücksichtigung der Stabilisierung ternärer Mischkristalle kann am Beispiel der Bildung von $(V_{1-n}Fe_n)_2O_{3(s)}$ gezeigt werden: Aus den Sauerstoffpotentialen der binären Verbindungen (Abb. III.26) gemäß der Spannungsreihe ergeben sich zunächst die schematischen Phasenbeziehungen im ternären Dreieck V/Fe/O (Abb. III.27).

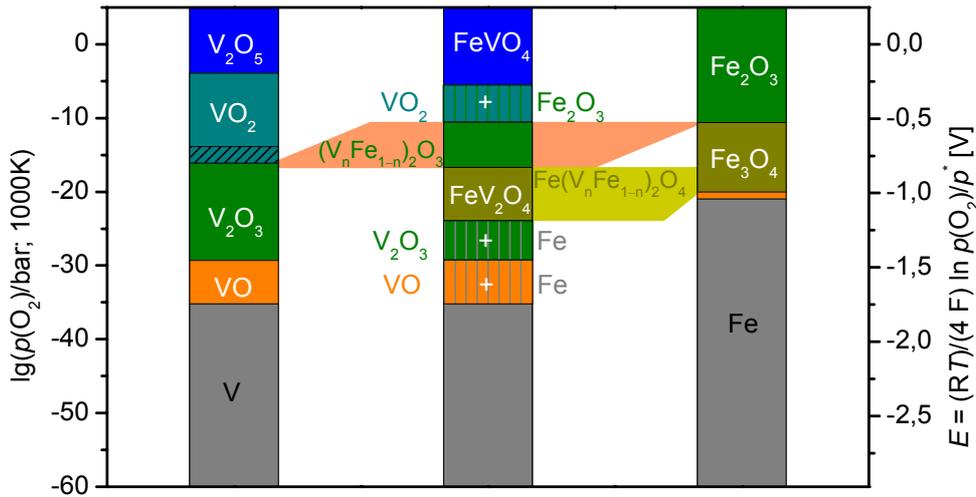


Abb. III.28 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $V_{(s)}/VO_{(s)}/V_2O_{3(s)}/VO_{2(s)}/V_2O_{5(s)} - Fe_{(s)}/FeO_{(s)}/Fe_3O_{4(s)}/Fe_2O_{3(s)}$ mit der Bildung ternärer Phasen [79 – 81]. Waagerechte Linien im Diagramm der Sauerstoffpotentiale stellen Koexistenzlinien der Phasen im Zustandsdiagramm (Abb. III.29) dar.

— Betrag der Stabilisierung $\Delta(\lg p(O_2)/\text{bar}) = f(\Delta S_M^\circ)$ des Mischkristalls $(V_{1-n}Fe_n)_2O_{3(s)}$.

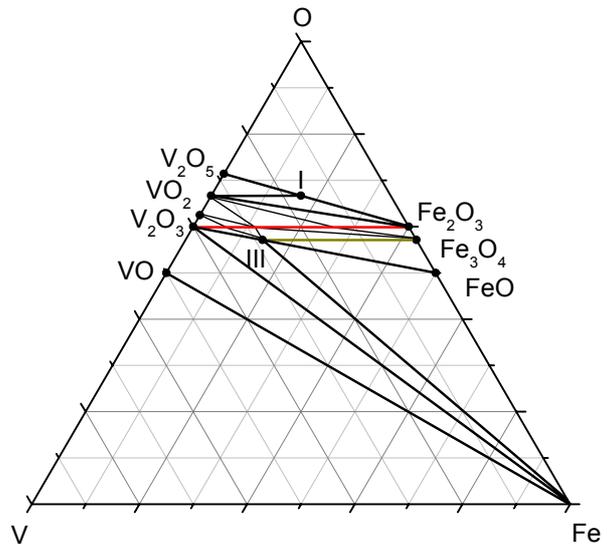
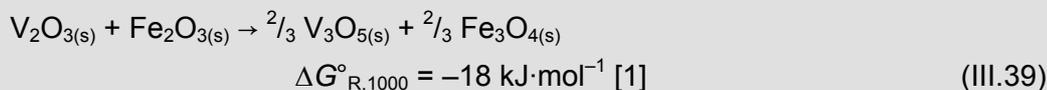


Abb. III.29 Zustandsdiagramm des ternären Systems Fe/V/O ($T = 1000 \text{ K}$) in Ableitung der Koexistenzbeziehungen aus der Spannungsreihe der binären Oxide des Systems mit ternärer Phasenbildung. Bezeichnung der Verbindungen:

I = $FeVO_{4(s)}$ [79]; II, (—) = $(V_{1-n}Fe_n)_2O_{3(s)}$; III = $FeV_2O_{4(s)}$ [80], (—) = $Fe(V_{1-n}Fe_n)_2O_{4(s)}$ [84].

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits die Argumentation vorgelegt, dass eine Verbindung $Fe^{II}V^{IV}O_{3(s)}$ wegen des Redoxpotentials $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ und $V^{IV} \rightarrow V^{III/IV}$ ($Fe_3O_{4(s)} + V_nO_{2n-1(s)}$; Abb. III.26, III.27) nicht existieren kann. Die Potentiale werden dabei aber nicht soweit angeglichen, dass die Sesquioxide $V_2O_{3(s)}$ und $Fe_2O_{3(s)}$ gemeinsame Existenzbereiche hätten (Abb. III.26).

Nach der bisherigen, vereinfachten Abschätzung auf der Grundlage der Potentiale der binären Verbindungen sollte die Bildung von Mischkristallen $(V^{III}_{1-n}Fe^{III}_n)_2O_{3(s)}$ also nicht möglich sein. Das findet Ausdruck bei der Berechnung der Gleichgewichtsbeziehungen mit den Standarddaten der Phasen [1] (III.39).

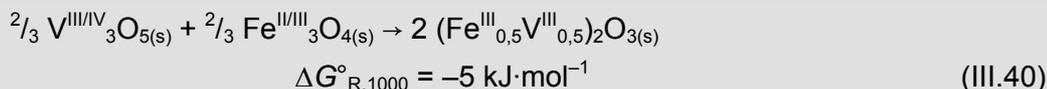


Die Lage des Gleichgewichts ist aber nicht so extrem, dass sie nicht durch die Bildung ternärer Phasen beeinflusst werden könnte. Es ist also zu untersuchen, ob bei einer Differenz der Potentiale der binären Verbindungen in der Spannungsreihe ($\Delta(\lg(p(O_2)(Fe_2O_{3(s)} - V_2O_{3(s)}))) \approx -6$) die Bildung von Mischkristallen $(V_{1-n}Fe_n)_2O_{3(s)}$ mit einer Stabilisierung der ternären Phasen $(V^{III}_{1-n}Fe^{III}_n)_2O_{3(s)}$ um $\Delta G^\circ_M = -T\cdot\Delta S^\circ_M$ möglich ist:

Unter der Annahme einer idealen Mischung ($\Delta S^\circ_M = R((1-n)\cdot\ln(1-n) + n\cdot\ln n)$) der Komponenten $VO_{1,5(s)}$ ($V_2O_{3(s)}$) und $FeO_{1,5(s)}$ ($Fe_2O_{3(s)}$) erhält man für den Vertreter der Mischkristallphasen $(Fe_{0,5}V_{0,5})_2O_{3(s)}$ die Standarddaten:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{B,298}((V_{0,5}Fe_{0,5})_2O_{3(s)}) &= -1021,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ S^\circ_{B,298}((V_{0,5}Fe_{0,5})_2O_{3(s)}) &= 93,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ \Delta H^\circ_{B,1000}((V_{0,5}Fe_{0,5})_2O_{3(s)}) &= -928,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ_{B,1000}((V_{0,5}Fe_{0,5})_2O_{3(s)}) &= 255,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Durch den Beitrag der Mischungsentropie (ΔS°_M) zur freien Bildungsenthalpie ($\Delta G^\circ_B((Fe_{0,5}V_{0,5})_2O_{3(s)})$) verschiebt sich das Gleichgewicht (III.39), und der Mischkristall wird stabil (III.40).

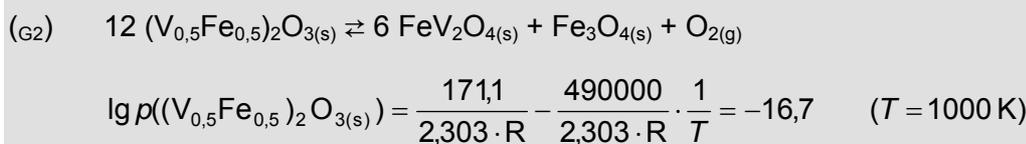
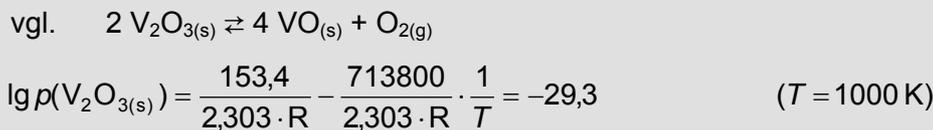
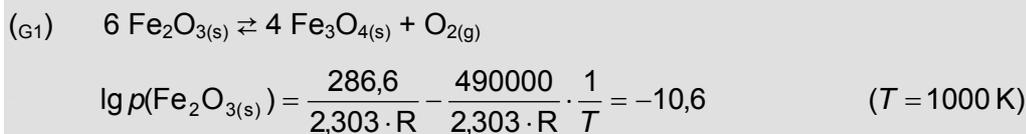
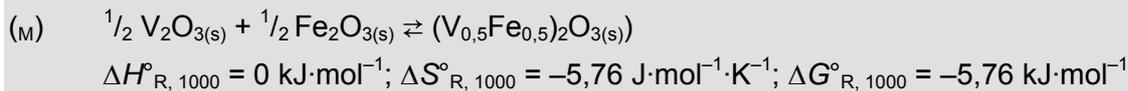


Der Sauerstoffpartialdruck der ternären Phase ($p(O_2)((V_{0,5}Fe_{0,5})_2O_{3(s)})$) wird durch die formale Zersetzungsreaktion (III.41) bestimmt. Der Formalismus besteht dabei insoweit, als sich die Mischkristallphasen $(V_{1-n}Fe_n)_2O_{3(s)}$ nicht in einer Stufe vollständig in Richtung der koexistierenden Verbindungen zersetzen, sondern kontinuierlich unter Bildung vanadiumreicher Phasen $(V_{1-n'}Fe_{n'})_2O_{3(s)}$ ($n' < n$) und $Fe_3O_{4(s)}$ bis hin zu $V_2O_{3(s)}/FeV_2O_{4(s)}/Fe_3O_{4(s)}$ (Abb. III.29); (III.41). Bei weiterer Reduktion bilden sich die Gemenge $FeV_2O_{4(s)}$ [80] ($FeO\cdot V_2O_3$) + $FeO_{(s)}$ sowie $V_2O_{3(s)} + Fe_{(s)}$ [85].

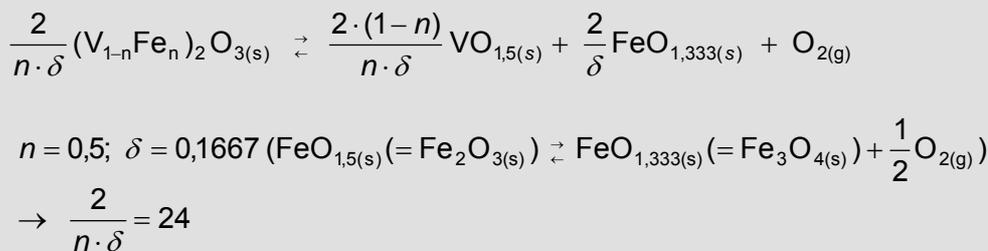
Wie im Voraus abgeschätzt (III.38), ist der Sauerstoffpartialdruck der Mischkristallphase $(V_{0,5}Fe_{0,5})_2O_{3(s)}$ dabei gegenüber dem Gleichgewichtsdruck des reinen $Fe_2O_{3(s)}$ ($\lg(p(O_2)/\text{bar}) = -10,7$; Abb. III.28) um fast sieben Größenordnungen niedriger (III.41). Damit wird das Potential des Existenzbereichs von $V_2O_{3(s)}$ ($\lg(p(O_2)/\text{bar}) \leq -16,1$; Abb. III.28) erreicht.

Das heißt, durch Herabsetzung des chemischen (bzw. Sauerstoff-) Potentials von Fe^{III} im ternären Oxid wird Fe^{III} neben V^{III} stabil. Im Diagramm der Spannungsreihe kann das in der Weise berücksichtigt werden, dass ein Balken mit dem Betrag der Stabilisierung $\Delta(\lg p(\text{O}_2)/\text{bar}) = f(\Delta S^\circ_M)$ des Mischkristalls zur Bestimmung der Gleichgewichtslage verwendet wird (Abb. III.28).

Die Bestätigung zur Bildung lückenloser Mischkristalle $(\text{V}^{III}_{1-n}\text{Fe}^{III}_n)_2\text{O}_{3(s)}$ findet sich in der Literatur [81, 82, 83].



Allgemein:



$$\Delta(\lg p) = \frac{2}{n \cdot \delta} \cdot \frac{\Delta G^\circ_M}{2,303 \cdot R \cdot T} = -7,2 \quad (\text{III.41})$$

Durch die Bildung der Mischkristallphasen ergeben sich gegenüber der einfachen Abschätzung (Abb. III.27) im Bereich der Verbindungen $\text{V}_2\text{O}_{3(s)}/\text{VO}_{2(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}/\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ veränderte Phasenbeziehungen; der Beitrag der freien Mischungsenthalpie von $(\text{V}^{III}_{1-n}\text{Fe}^{III}_n)_2\text{O}_{3(s)}$ motiviert den Verlauf der Reaktion (III.40) und die Koexistenz von $\text{V}_3\text{O}_{5(s)}$ und $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ wird aufgehoben (Abb. III.29). Die resultierenden Phasenbeziehungen können aus den präzisierten Berechnungen der Potentiale der ternären Verbindungen im System V/Fe/O (Abb. III.28) abgeleitet werden. Daraus folgt das ternäre Zustandsdiagramm in der in Abb. III.29 gezeigten Form. Diese Darstellung stimmt mit dem experimentell ermittelten Zustandsdiagramm ($p \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$; [84]) vollständig überein.

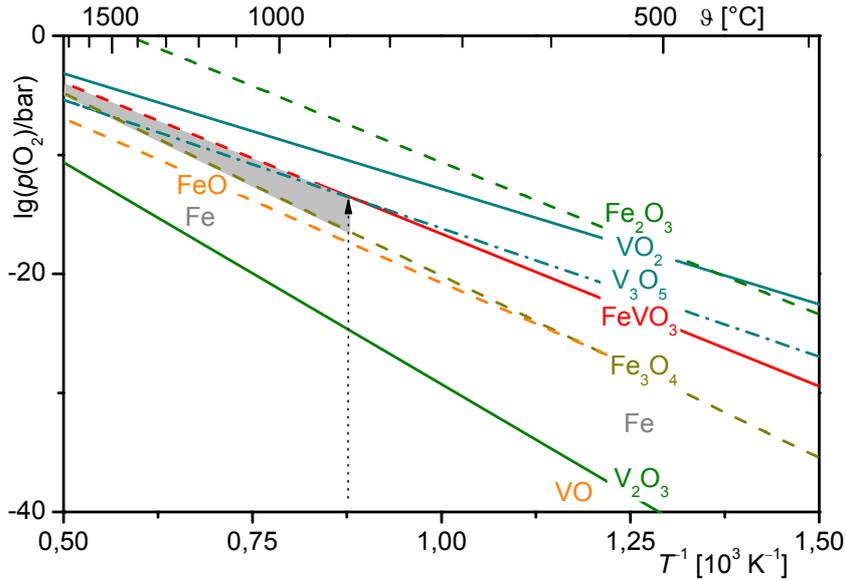


Abb. III.30 Zustandsbarogramm des Systems V/Fe/O mit den Gleichgewichtspartialdrücken $p(O_2)_T$ der binären Verbindungen $V_2O_{3(s)}$ (—); $V_nO_{2n-1(s)}$ (---); $VO_{2(s)}$ (—); $Fe_3O_{4(s)}$ (---) und $Fe_2O_{3(s)}$ (---) sowie der Phase $(Fe_{0,5}V_{0,5})_2O_{3(s)}$ (—). Abschätzung des Verlaufs des thermischen Gleichgewichts $(Fe_{0,5}V_{0,5})_2O_{3(s)} \rightarrow \frac{1}{3} Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{3} V_3O_{5(s)}$ ($T > 1150$ K).

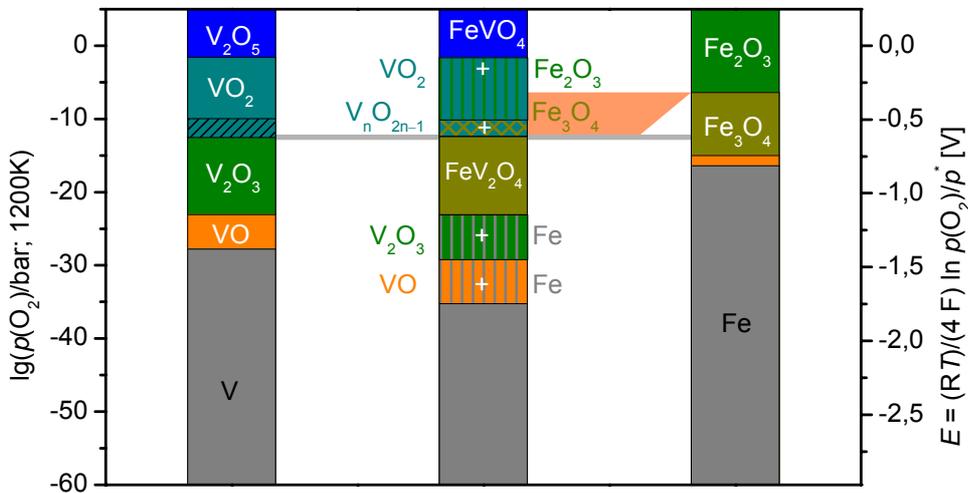


Abb. III.31 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe ($T = 1200$ K) für oxidische Festkörper $V_{(s)}/VO_{(s)}/V_2O_{3(s)}/VO_{2(s)}/V_2O_{5(s)} - Fe_{(s)}/FeO_{(s)}/Fe_3O_{4(s)}/Fe_2O_{3(s)}$ mit Berücksichtigung der Bildung ternärer Phasen [79 - 81]. Waagerechte Linien im Diagramm der Sauerstoffpotentiale stellen Koexistenzlinien der Phasen im Zustandsdiagramm (Abb. III.29) dar. Abschätzung des Verlaufs des thermischen Gleichgewichts $(Fe_{0,5}V_{0,5})_2O_{3(s)} \rightarrow \frac{1}{3} Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{3} V_3O_{5(s)}$ ($T > 900$ °C).

— Betrag der Stabilisierung $\Delta(\lg p(O_2))/\text{bar} = f(\Delta S_M)$ des Mischkristalls $(V_{1-n}Fe_n)_2O_{3(s)}$ bei $T = 1200$ K; nicht ausreichend zur Überlappung $Fe^{III}(Fe_2O_3) - V^{III}(V_2O_3)$.

Allerdings berichten einige Autoren, dass bei Synthesetemperaturen oberhalb 900 °C eine Mischungslücke im ansonsten stetigen Verlauf ($V^{III}_{1-n}Fe^{III}_n)_2O_{3(s)}$ zu beobachten ist [82] bzw. dass die Mischkristallphasen in Richtung der Verbindungen $V^{III/IV}_3O_{5(s)}$ und $Fe^{II/III}_3O_{4(s)}$ disproportionieren [83].

Auch die Entmischung der Phasen der festen Lösung ($V^{III}_{1-n}Fe^{III}_n)_2O_{3(s)}$ ist mit Hilfe der Spannungsreihe der binären und ternären Oxide bzw. der temperaturabhängigen Sauerstoffpotentiale zu belegen. Da die Funktionen der Sauerstoffkoexistenzzersetzungsdrücke von $V_3O_{5(s)}$ und $(Fe_{0,5}V_{0,5})_2O_{3(s)}$ nicht parallel verlaufen, kommt es bei etwa $T = 1150$ K zum Schnittpunkt der Geraden (Abb. III.30). Unterhalb dieser Temperatur repräsentiert der niedrigere Partialdruck von $(Fe_{0,5}V_{0,5})_2O_{3(s)}$ das thermodynamische Minimum der freien Enthalpie des Systems bei dieser Zusammensetzung; bei höheren Temperaturen hat $V_3O_{5(s)}$ als sauerstoffärmster Vertreter der Magnéli-Phasen $V_nO_{2n-1(s)}$ einen niedrigeren Partialdruck ($\lg(p(O_2)/bar)_{1200} = -12,5$) als $(Fe_{0,5}V_{0,5})_2O_{3(s)}$ ($\lg(p(O_2)/bar)_{1200} = -12,4$) (Abb. III.30) und liegt dann im Gleichgewicht mit $Fe_3O_{4(s)}$ vor (Abb. III.31).

Im Ergebnis dieser Berechnungen können allgemeingültige Prinzipien für die Abschätzung der Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ bzw. zur Vorhersage ihrer Existenzbereiche ($p(O_2); T$) formuliert werden (III.42):

Die Gleichgewichte $MO_{x(s)} + MO_{x(s)}$ sind im Sinne einer *Mischkristallbildung* $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ (III.27) über die elektrochemische Spannungsreihe von Festkörpern zu bestimmen:

Liegen die Ausgangspotentiale der binären Verbindungen ($p(O_2)(MO_{x(s)}/MO_{x(s)}); E$) im selben Bereich, ist eine Phasenbildung $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ grundsätzlich möglich.

Unterscheiden sich die Existenzbereiche nur um wenige Größenordnungen im Sauerstoffpartialdruck ($\Delta(\lg(p(O_2)/bar)) < -2,5$), genügt die Mischungsentropie (III.36) zur Stabilisierung der Komponenten ($MO_{x(s)}/MO_{x(s)}$) in den ternären Phasen $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$.

Bei einer deutlichen Abweichung der Sauerstoffpotentiale ($\Delta(\lg(p(O_2)/bar)) > -2,5$) muss die Gleichgewichtseinstellung unter Ausgleich des Redoxpotentials (III.29) erfolgen. Dabei können ternäre Phasen *) gebildet werden.

$$*) M_{1-n}^{(2x+z)} M_n^{(2x - \frac{1-n}{n}z)} O_{x(s)}$$

Der Grenzwert ($\Delta(\lg(p(O_2)/bar)) > -2,5$) gilt mit Ausnahme von Mischkristallen $(M_{1-n}M_n)_2O_{3(s)}$, die sich in Richtung von Verbindungen $M_3O_{4(s)}$ zersetzen ($\Delta(\lg(p(O_2)/bar)) \approx -7$) (III.38). Größere Potentialgradienten können durch eine Mischkristallbildung nicht ausgeglichen werden, der Gleichgewichtszustand ist dann nur über Redoxreaktionen einzustellen (vgl. (III.30); Abb. III.20).

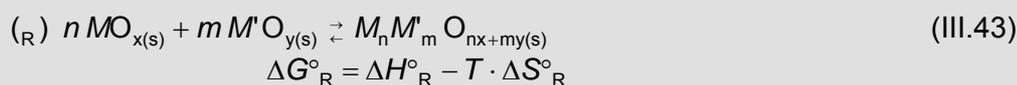
(III.42)

c) Verbindungsbildung $M_m M'_n O_{mx+ny(s)}$

Bei der Bildung von Verbindungen $M^{(2x+z/m)}_m M'^{(2y-zn)}_n O_{(mx+ny)(s)}$ besteht eine gleichermaßen verallgemeinerbare Abhängigkeit der elektrochemischen bzw. Sauerstoffpotentiale von der freien Enthalpie ΔG°_R der Bildungsreaktion (III.31). Die daraus ableitbaren Veränderungen der Potentiale sind aber nicht wie für die Mischkristalle pauschal zu quantifizieren. Aufgrund der individuellen thermodynamischen Bedingungen der Bildungsreaktionen ergibt sich auch stets auch eine spezifische Einordnung der jeweiligen ternären Verbindung $M_m M'_n O_{mx+ny(s)}$ in die Spannungsreihe des Systems $M_{(s)}/MO_{x(s)} - M'_{(s)}/M'O_{y(s)}$.

Dessen ungeachtet soll die Abschätzung des Redox-Verhaltens solcher Gleichgewichte zur Verbindungsbildung nicht von der Nutzung des Konzepts der elektrochemischen Spannungsreihe für Festkörper ausgeschlossen werden. Für qualifizierte Aussagen bedarf es nur eben detaillierterer Rechnungen (III.43).

Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den Spezies $M^{(2x+z/m)}$ und $M'^{(2y-zn)}$ in einer ternären Verbindung $M^{(2x+z/m)}_m M'^{(2y-zn)}_n O_{(mx+ny)(s)}$ bedarf es, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, eines gemeinsamen Existenzbereiches ($p(O_2)_T$, $E(T)$). Durch die Stabilisierung der Phase um ΔG°_R wird dabei grundsätzlich das Potential $p(O_2)$ der druckreicheren Komponente (M') auf das Niveau der stabileren (druckärmeren) Komponente (M) erniedrigt. Die Veränderung des Logarithmus` des Partialdrucks ($\Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar}))$) ist dabei direkt proportional der freien Enthalpie der Bildungsreaktion (III.31) bzw. ((_R) III.39). Darüber hinaus besteht eine Abhängigkeit vom Zusammensetzungsparameter n der Komponente M' der ternären Phase sowie von der Änderung δ des Sauerstoffgehalts $M'O_{y-\delta(s)}$ bei der thermischen Zersetzung ((_{G2}) III.39).



$$\begin{aligned}
 (\text{G1}) \quad \frac{2}{\delta} M' O_{y(s)} &\rightleftharpoons \frac{2}{\delta} M' O_{y-\delta(s)} + O_{2(g)} \\
 \lg p(M' O_{y(s)}) &= \frac{\Delta S^\circ_{G1}}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ_{G1}}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

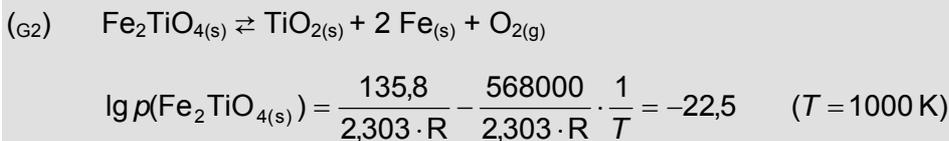
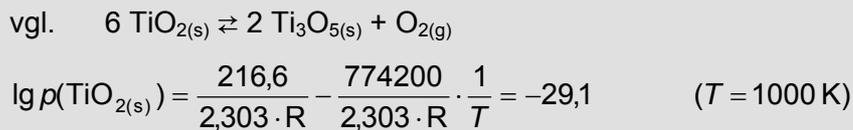
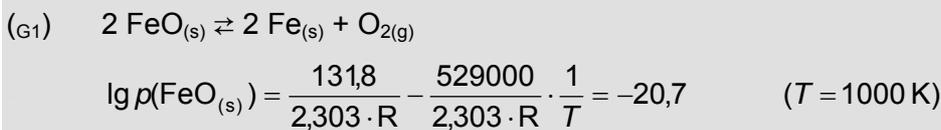
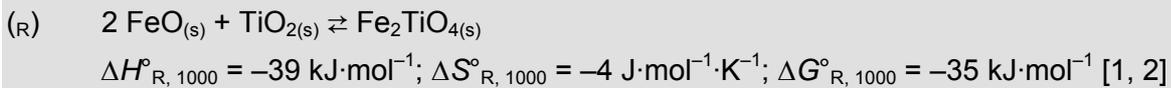
$$\begin{aligned}
 (\text{G2}) \quad \frac{2}{n \cdot \delta} M_m M'_n O_{mx+ny(s)} &\rightleftharpoons \frac{2 \cdot m}{n \cdot \delta} MO_{x(s)} + \frac{2}{\delta} M' O_{y-\delta(s)} + O_{2(g)} \\
 \lg p(M_m M'_n O_{mx+ny(s)}) &= \frac{\Delta S^\circ_{G1} - \frac{2}{n \cdot \delta} \Delta S^\circ_R}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ_{G1} - \frac{2}{n \cdot \delta} \Delta H^\circ_R}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

$$\Delta(\lg p/\text{bar}) = \left[\lg p(M_m M'_n O_{mx+ny(s)}) - \lg p(M' O_{y(s)}) \right] = \frac{2}{n \cdot \delta} \frac{\Delta G^\circ_R}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$$

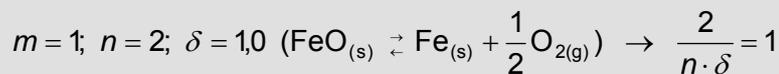
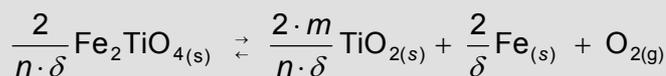
Am Beispiel der Bildung des Spinells $Fe_2TiO_{4(s)}$ kann das verallgemeinerte Schema (III.43) zur Berechnung der Sauerstoffpotentiale demonstriert werden. Dabei wird der Partialdruck gegenüber der Zersetzung von $FeO_{(s)}$ ($\lg(p(O_2)/\text{bar}) = -20,7$) für die ternäre Verbindung $Fe_2TiO_{4(s)}$ auf ($\lg(p(O_2)/\text{bar}) = -22,5$) abgesenkt (III.44).

Der Wert $\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}))$ ergibt sich sowohl aus den individuellen Berechnungen der Partialdrücke der binären Phasen und der ternären Verbindung als auch aus dem allgemeinen Schema mit den Zusammensetzungsparametern ($m = 1$; $n = 2$), der Änderung des Sauerstoffgehalts des Festkörpers ($\delta = 1,0$) sowie der freien Enthalpie der Phasenbildung ($\Delta G^\circ_{\text{R}} = -35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Gegenüber der Abschätzung der Phasenbeziehungen mit den Potentialen der binären Phasen $\text{TiO}_{x(s)} - \text{FeO}_{x(s)}$ gemäß der Spannungsreihe (Abb. III.22) ergeben sich durch die Bildung von $\text{Fe}_2\text{TiO}_{4(s)}$ und den resultierenden Partialdruck ($\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})) = -1,8$) keine Veränderungen.



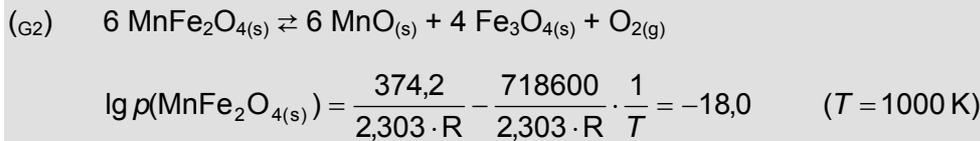
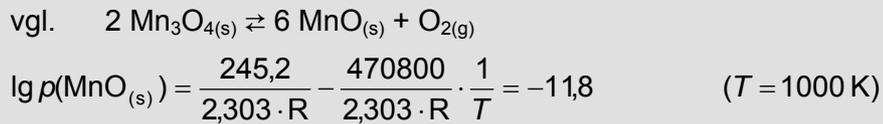
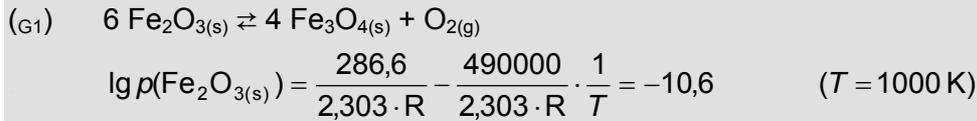
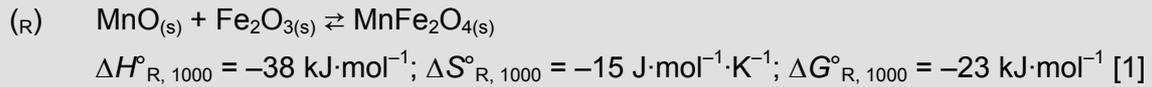
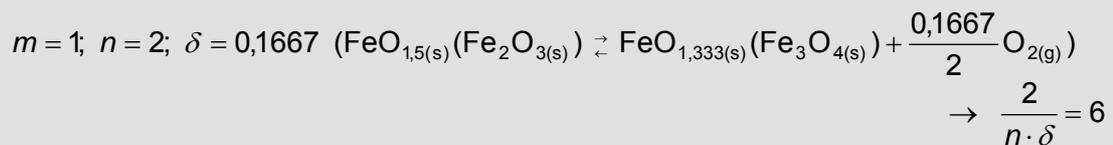
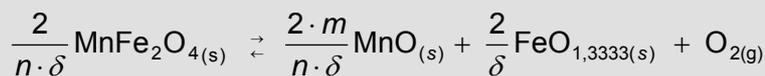
Allgemein:



$$\Delta(\lg p) = \frac{2}{n \cdot \delta} \cdot \frac{\Delta G^\circ_{\text{R}}}{2,303 \cdot R \cdot T} = -1,8$$

(III.44)

Dagegen scheint die Bildung des geordneten Spinells $\text{MnFe}_2\text{O}_{4(s)}$ aus $\text{MnO}_{(s)}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ nach der Spannungsreihe der binären Verbindungen wegen des Potentialausgleichs zu $\text{Mn}_3\text{O}_{4(s)}$ und $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ zunächst nicht möglich. Die Grenzen der Existenzbereiche von $\text{MnO}_{(s)}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ (Abb. III.32) liegen jedoch bei $T = 1000 \text{ K}$ nur um etwa eine Größenordnung des Sauerstoffpartialdrucks auseinander, so dass eine Stabilisierung von Fe^{III} in der ternären Phase gegenüber $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ in Fe_3O_4 bereits mit einer freien Enthalpie der Bildung von $\text{MnFe}_2\text{O}_{4(s)}$ von $\Delta G^\circ_{\text{R}, 1000} < -4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ möglich wird.


Allgemein:


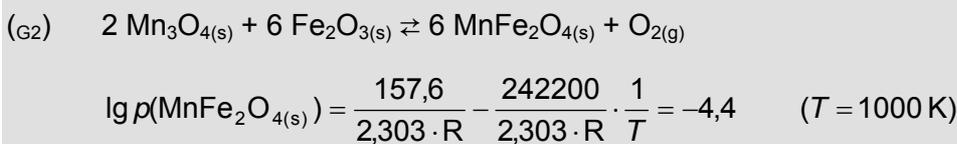
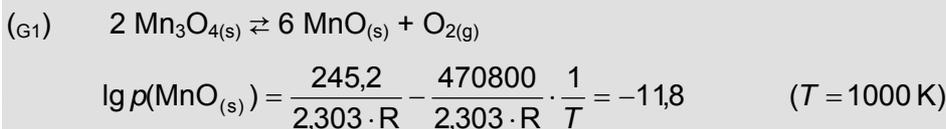
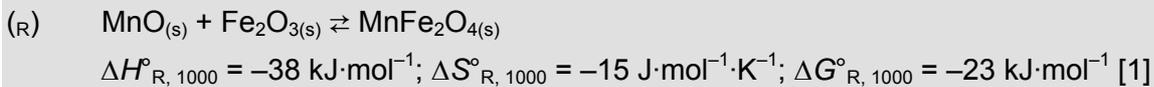
$$\Delta(\lg p) = \frac{2}{n \cdot \delta} \cdot \frac{\Delta G_{R, 1000}^{\circ}}{2,303 \cdot R \cdot T} = -7,4 \quad (\text{III.45})$$

Mit einer freien Reaktionsenthalpie $\Delta G_{R, 1000}^{\circ} = -23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1, 2] wird der notwendige Beitrag in ausreichendem Maße aufgebracht und der Partialdruck des Spinells $\text{MnFe}_2\text{O}_{4(s)}$ liegt gegenüber der binären Komponente $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ um 7,4 Größenordnungen niedriger ($\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})) = -7,4$; (III.45)). Dadurch haben Mn^{II} und Fe^{III} gemäß der Spannungsreihe einen gemeinsamen Existenzbereich und können in dieser Kombination die entsprechende Phase bilden.

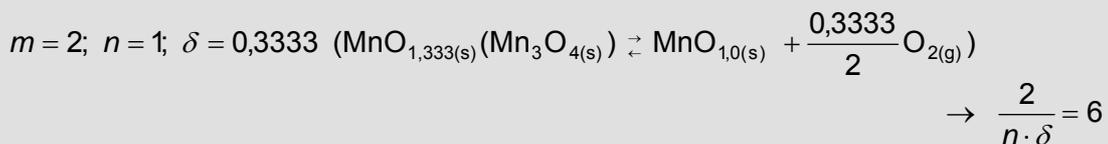
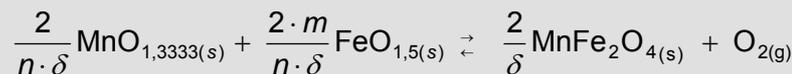
Die bisherige Argumentation verfolgt das Prinzip der *Stabilisierung* einer der beiden Komponenten ($\text{MO}_{x(s)}$; $\text{MO}_{y(s)}$) in der ternären Phase $\text{M}_m\text{M}_n\text{O}_{mx+ny(s)}$ mit der daraus resultierenden *Partialdruckerniedrigung* bzw. der Absenkung des *Reduktionspotentials* der druckreicheren binären Komponente $\text{MO}_{y(s)}$. Das ist besonders plausibel, weil es mit dem hinreichend vermittelten Verständnis über die Abhängigkeit des Partialdruckes vom chemischen Potential übereinstimmt. In diesem Sinne wird der Beitrag der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G_{R, T}^{\circ}$ aber formal nur der Komponente $\text{MO}_{y(s)}$ zugeschrieben, während die Komponente $\text{MO}_{x(s)}$ keinen energetischen Gewinn an der Phasenbildung hat und damit deren Potential gleich bleibt.

Auf diese Weise erfolgte die erfolgreiche Abschätzung der Phasenbeziehungen über den Vergleich des Potentials der ternären Verbindung $M_m M_n O_{mx+ny(s)}$ mit dem der binären Phase $MO_{x(s)}$.

Im Umkehrschluss kann aber die gesamte freie Enthalpie auch der binären Komponente $MO_{x(s)}$ zugeschrieben werden. Sie wird dadurch gleichermaßen stabiler, aber jetzt im Sinne des *Oxidationspotentials*. Das heißt, der Existenzbereich ($p(O_2)$) der ternären Verbindung wird gegenüber einer Oxidation der binären Komponente $MO_{x(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons MO_{x+\delta(s)}$ zu höheren Sauerstoffpartialdrücken verschoben; die Verbindung ist gegenüber den oxidierten binären Phasen $MO_{x+\delta(s)} + MO_{y(s)}/MO_{y+\delta(s)}$ stabiler. In der Argumentation der Spannungsreihe kann auf diese Weise quasi das (Oxidations-)Potential der druckärmeren Phase $MO_{x(s)}$ erhöht und damit ein gemeinsamer Existenzbereich auf der Höhe des Potentials von $MO_{y(s)}$ geschaffen werden (III.46), (Abb. III.32).



Allgemein:



$$\Delta(\lg p) = \frac{2}{n \cdot \delta} \cdot \frac{\Delta G^\circ_R}{2,303 \cdot R \cdot T} = +7,4 \quad \text{(III.46)}$$

Bei der Abschätzung der Phasenbildung auf der Grundlage der Spannungsreihe und unter Berücksichtigung der Stabilisierung der ternären Verbindungen müssen also sowohl die Möglichkeit der Erniedrigung des Reduktionspotentials von $MO_{y(s)}$ als auch der Erhöhung des Oxidationspotentials von $MO_{x(s)}$ in Betracht gezogen werden. Aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzungsparameter (m ; n) und verschiedener Stöchiometriefaktoren δ können sich die jeweiligen Potentiale unsymmetrisch verändern. Im gezeigten Fall des $MnFe_2O_{4(s)}$ gleichen sich die unterschiedlichen Parameter aus, so dass eine symmetrische Potentialverschiebung von $\Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) = \pm 7,4$ zu berechnen ist.

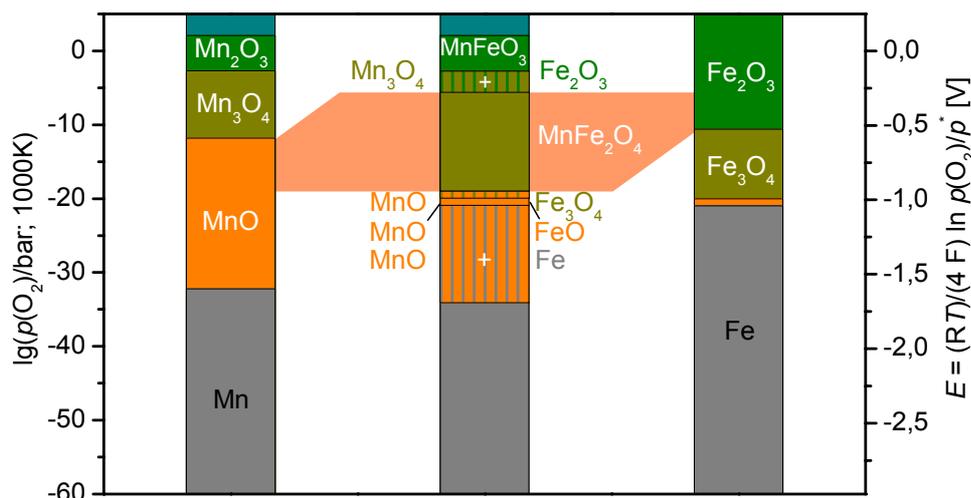


Abb. III.32 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe ($T = 1200 \text{ K}$) für oxidische Festkörper $\text{Mn}_{(s)}/\text{MnO}_{(s)}/\text{Mn}_3\text{O}_{4(s)}/\text{Mn}_2\text{O}_{3(s)}/\text{MnO}_{2(s)} - \text{Fe}_{(s)}/\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}/\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ mit Berücksichtigung der Bildung ternärer Phasen [87 - 88]. Waagerechte Linien im Diagramm der Sauerstoffpotentiale stellen Koexistenzlinien der Phasen im Zustandsdiagramm [89] dar. ▬ – Betrag der Stabilisierung $\Delta(\lg p(\text{O}_2)/\text{bar}) = f(\Delta G^\circ_{\text{R}})$ von $\text{MnFe}_2\text{O}_{4(s)}$, (III.45, 46).

Die Gleichgewichte $\text{MO}_{x(s)} + \text{MO}_{y(s)}$ sind im Sinne einer *Verbindungsbildung* $M_m M_n \text{O}_{mx+ny(s)}$ (III.31) über die elektrochemische Spannungsreihe von Festkörpern zu bestimmen:

Liegen die Ausgangspotentiale der binären Verbindungen $(p(\text{O}_2)(\text{MO}_{x(s)}/\text{MO}_{y(s)}); E)$ im selben Bereich, ist eine Phasenbildung $M_m M_n \text{O}_{mx+ny(s)}$ grundsätzlich möglich.

Unterscheiden sich die Existenzbereiche nur um wenige Größenordnungen, können die Komponenten $(\text{MO}_{x(s)}/\text{MO}_{y(s)})$ in den ternären Phasen $M_m M_n \text{O}_{mx+ny(s)}$ durch die freie Reaktionsenthalpie ausreichend stabilisiert werden. Das Maß der Stabilisierung ist für jedes System individuell zu berechnen. (III.47)

Die Individualität der Verbindungsbildung in den einzelnen Systemen $\text{MO}_{x(s)}/\text{MO}_{y(s)}$ steht einer konsequenten, allgemeingültigen Anwendung der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper zunächst entgegen, da man ohne weiteren thermodynamischen Hintergrund praktisch beliebige Beiträge der freien Enthalpie $\Delta G^\circ_{\text{R},T}$ für die Berechnung der Potentiale (III.43) verwenden könnte. Die Größenordnung der Stabilisierung durch die freie Enthalpie der Bildung der ternären Phasen $M_m M_n \text{O}_{mx+ny(s)}$ ist aber nicht völlig willkürlich und unvorhersehbar:

Die statistische Auswertung der thermodynamischen Daten der Bildung von etwa 200 ternären Oxiden [1 - 3] verdeutlicht, dass über 50 % aller untersuchten Reaktionen mit einer Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ von bis zu $-60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ablaufen (Abb. III.33). Der hier gefundene Wert bestätigt die empirische Regel von *Oppermann* [90], wonach bei der äquimolaren Reaktion zweier Übergangsmetalloxide $\text{MO}_{x(s)} + \text{MO}_{y(s)} = \text{MMO}_{x+y(s)}$ eine Reaktionswärme von $-40 \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ frei wird.

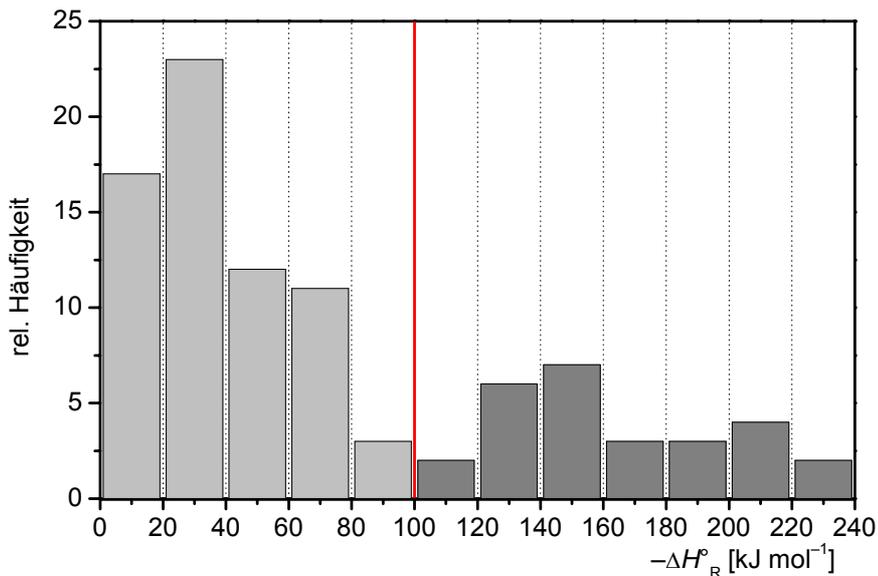


Abb. III.33 Reaktionsenthalpien ΔH°_R der Bildungsreaktionen $MO_{x(s)} + \frac{n}{m} MO_y \rightleftharpoons \frac{1}{m} M_m M_n O_{mx+ny(s)}$; berechnet aus den Standardwerten der Oxide $MO_{x(s)}$ und MO_y und der Verbindungen $M_m M_n O_{mx+ny(s)}$ [1 – 3]; geordnet nach der relativen Häufigkeit bei Festkörperreaktionen zur Bildung der ternären Verbindungen $M_m M_n O_{mx+ny(s)}$.

Mit einer Reaktionsenthalpie von bis zu $-100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ laufen etwa zwei Drittel aller ausgewerteten Festkörperreaktionen ab. Innerhalb dieser Erwartungsbereiche kann die Stabilisierung einer ternären Phase $M_m M_n O_{mx+ny(s)}$ im Sauerstoffpartialdruck nach Gleichung (III.43) um $\Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \approx -4,2$ ($\Delta H^\circ_R = -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n = 1$) bzw. $-10,5$ ($\Delta H^\circ_R = -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n = 1$) abgeschätzt werden.

Nach einem Minimum der Häufigkeitsverteilung bei Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ_R \leq -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ steigt die Verteilungskurve aber nochmals deutlich an. Selbst Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ_R \leq -200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sind mit einer relativen Häufigkeit von 2 bis 3 Prozent möglich. Die hierbei wirksam werdende Stabilisierung der ternären Verbindungen $M_m M_n O_{mx+ny(s)}$ bewirkt drastische Änderungen im Sauerstoffpartialdruck $\Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \approx -21$ bzw. im elektrochemischen Potential $\Delta E \approx -1 \text{ V}$ ($\Delta H^\circ_R > -200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n = 1$).

Die Abschätzung der Existenzbereiche ternärer Verbindungen auf der Grundlage der Spannungsreihe wird zunehmend beliebig, wenn man allein der globalen Statistik folgt; mit einem Anteil von über 30 % sind Reaktionen mit $\Delta H^\circ_R = -100 \dots -200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ grundsätzlich nicht zu vernachlässigen. Es ist vielmehr der Frage nachzugehen, ob man bei der Abschätzung thermodynamischer Standarddaten ternärer Verbindungen unabhängig von der Statistik (vgl. Abb. III. 33) allgemeingültigen Tendenzen folgen kann, die zu realitätsnahen Ergebnissen bezüglich der Daten und letztlich auch hinsichtlich der Anwendung der Spannungsreihe führen.

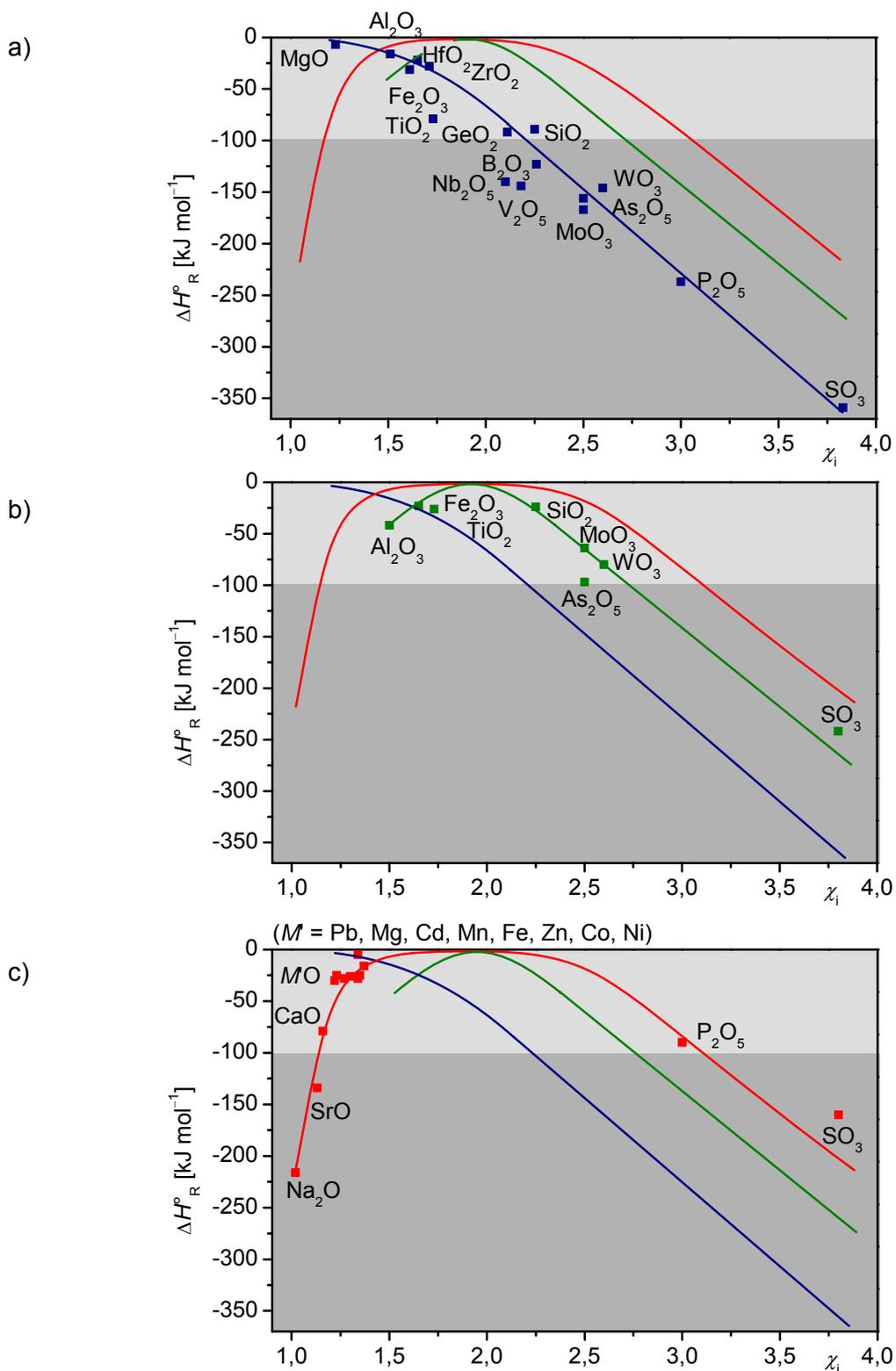


Abb. III.34 Reaktionsenthalpien ΔH°_R der Bildungsreaktionen $\text{MO}_{x(s)} + n/m \text{MO}_y \rightleftharpoons 1/m \text{M}_m \text{M}_n \text{O}_{mx+ny(s)}$; berechnet aus den Standardwerten der binären Oxide $\text{MO}_{x(s)}$ und MO_y und der Verbindungen $\text{M}_m \text{M}_n \text{O}_{mx+ny(s)}$ [1 – 3]; geordnet nach den Elektronegativitäten $\chi_i(M)$ [98] der Elemente abhängig von deren Ladung und Koordination.

a) — $M = \text{Ca}^{\text{II}}$ ($\chi_i = 1,16$ [98]); b) — $M = \text{Mn}^{\text{II}}$ ($\chi_i = 1,30$); c) — $M = \text{Ti}^{\text{IV}}$ ($\chi_i = 1,73$ [98]).

() Reaktionen schwacher bis mittelstarker Lewis-Säuren mit schwachen bis mittelstarken Basen; () Reaktionen starker Säuren oder/und starker Basen.

Relativ einfache und anschauliche Ergebnisse erhält man bei einer Behandlung von Festkörperreaktionen im Sinne des Säure-Base-Konzepts nach *Lewis* [92] oder *Usanovich* [93]. Besonders hohe Beträge der Reaktionsenthalpie sind danach bei der Reaktion starker Säuren mit starken Basen im Sinne von „Neutralisationswärmern“ zu erwarten.

Eine direkte Ableitung der Abhängigkeit der Reaktionsenthalpien im Sinne des oben genannten Konzepts ist jedoch an die Quantifizierung der Säure- bzw. Basestärke der untersuchten Festkörper gebunden. Anders als für die Protonensäuren gibt es aber für oxidische Festkörper keine einheitlichen oder normierten Tabellen zur Charakterisierung entsprechender Gleichgewichtskonstanten (pK_S ; pK_B). Als „Maß dafür, wie stark ein Atom in einem Molekül Elektronen anzieht“ [94] bietet sich jedoch die Skala der Elektronegativitäten [94 - 98] der Elemente als Bezug für eine Azidität oder Basizität nach *Lewis* an. Die herkömmlich referierten und verwendeten Tabellen nach *Pauling* [94], *Sanderson* [95], *Mulliken* [96] oder *Allred/Rochow* [97] erweisen sich jedoch als unbrauchbar, da sie verallgemeinerte bzw. mittlere und damit ladungs- und koordinationsunabhängige Werte für die jeweiligen Elemente angeben (Tab. III.1). Abgesehen von den unterschiedlichen Bezugswerten der einzelnen Reihen der Elektronegativitäten [94 – 97] lassen dabei durch die starke Streuung der korrespondierenden Werte $\Delta H^p_R(M_m M_n O_{mx+ny(s)})/\chi(M; M)$ bestenfalls qualitative Aussagen zur Säure- bzw. Basenstärke der Oxide $MO_{x(s)}$ und MO_y machen.

Versteht man die Elektronegativität dagegen nicht als feste Atomkonstante sondern vielmehr als abhängig von der Ladung und Koordination des betreffenden Ions und ordnet die thermodynamischen Daten der Bildung ternärer Oxide den individuellen χ_i von Ionen zu (Tab. III.1 [98]), zeigt der Auftrag der Werte (Abb. III.34) eindeutige Tendenzen der Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie $\Delta H^p_R(M_m M_n O_{mx+ny(s)})$ von der Elektronegativität sowohl des Kations M^{2m+} als auch des Zentralatoms M^{2n+} des oxidischen Anions $[M_n O_{mx+ny}]^{2m-}$. Mit der Beachtung der Ladung und der Koordination erhöhen sich insbesondere die Elektronegativitätswerte von Schwefel $\chi(S^{VI}) = 3,83$; Phosphor $\chi(P^V) = 3,00$; Wolfram $\chi(W^{VI}) = 2,60$; Molybdän $\chi(Mo^{VI}) = 2,51$; Arsen $\chi(As^V) = 2,50$ und Vanadium $\chi(V^V) = 2,19$ (Tab. III.1) deutlich, was mit dem allgemeinen chemischen Verständnis von deren Sauerstoffverbindungen als starken Säuren übereinstimmt. Folglich werden für alle untersuchten Verbindungen die negativsten Reaktionsenthalpien bei der Bildung der Sulfate erzielt, folgend von den Werten der Bildungsreaktionen der Phosphate, Arsenate, Molybdate und Wolframate (Abb. III.34). Bei starken Basen als Reaktionspartnern ($\chi_i \approx 1$; vgl. $\chi(Ca^{II}) = 1,16$; Abb. III.34a) sind die Werte $\Delta H^p_R(M_m M_n O_{mx+ny(s)})$ wiederum negativer als bei schwachen Basen ($\chi_i \approx 1,3$; vgl. $\chi(Mn^{II}) = 1,30$; Abb. III.34b) oder schwachen Säuren ($\chi_i > 1,7$; vgl. $\chi(Ti^{IV}) = 1,73$; Abb. III.34c). Eine Verbindungsbildung ist im letzten Fall ohnehin nur mit sehr stark sauren Reaktionspartnern (SO_3 ; P_2O_5) möglich; dagegen beobachtet man für TiO_2 vielfältige Reaktionen mit starken bis schwachen Basen (Na_2O , SrO , CaO , PbO , MgO , CdO , ...; Abb. III.34c).

Tab. III.1 In Abb. III.34 verwendete Elektronegativitäten χ_i der Elemente M in Abhängigkeit von deren Ladung und Koordinationszahl [98] im Vergleich zu den verallgemeinerten, ladungs- und koordinationsunabhängigen Werten von *Pauling* χ_P [94] und *Allred, Rochow* χ_{AR} [97].

Element	χ_P [94]	χ_{AR} [97]	χ_i [98]	Ladung/Koordination
B	2,04	2,01	2,26	+3 4
Na	0,93	1,01	1,02	+1 6
Mg	1,31	1,23	1,23	+2 6
Al	1,61	1,47	1,51	+3 6
Si	1,90	1,74	2,25	+4 4
P	2,19	2,06	3,00	+5 4
S	2,58	2,44	3,83	+6 4
Ca	1,00	1,04	1,16	+2 6
Ti	1,54	1,32	1,73	+4 6
V	1,63	1,45	2,19	+5 5
Mn	1,55	1,60	1,30	+2 6
Fe	1,83	1,64	1,34 1,60	+2 6 +3 6
Ge	2,01	2,02	2,12	+4 4
As	2,18	2,20	2,50	+5 4
Sr	0,95	0,99	1,14	+2 6
Zr	1,33	1,22	1,61	+4 6
Nb	1,12	1,23	2,05	+5 5
Mo	2,16...2,35	1,3	2,51	+6 4
Hf	1,3	1,23	1,71	+4 6
W	2,36	1,40	2,60	+6 4

Halbquantitative Abschätzungen der Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ_{\text{R}}(M_{\text{m}}M_{\text{n}}\text{O}_{\text{mx}+\text{ny}(\text{s})})$ von Festkörperreaktionen $M\text{O}_{\text{x}(\text{s})} + \frac{n}{m} M\text{O}_{\text{y}} \rightleftharpoons \frac{1}{m} M_{\text{m}}M_{\text{n}}\text{O}_{\text{mx}+\text{ny}(\text{s})}$ sind dann auf Grund der Abhängigkeit von den ladungs- und koordinationsabhängigen Elektronegativitäten $\chi(M; M)$ [98] möglich (III.48):

- a)** Reaktionen sehr starker Säuren und/oder sehr starker Basen verlaufen bei $\Delta\chi_i \geq 2$ mit Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ_{\text{R}} \lesssim -200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- b)** Im Sinne des Säure-Base-Konzepts führt eine Differenz der Elektronegativitäten im Bereich von $2 \geq \Delta\chi_i \geq 1$ zu Reaktionen starker Säuren und Basen mit Reaktionsenthalpien $-200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \lesssim \Delta H^\circ_{\text{R}} \lesssim -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- c)** Gleichgewichte schwacher bis mittelstarker Säuren und Basen ($\Delta\chi \lesssim 1$) führen dagegen zu Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ_{\text{R}} \geq -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(III.48)

Die postulierten Werte beziehen sich zunächst auf eine beschränkte Anzahl ausgewerteter Festkörperreaktionen (ca. 200). Als Beleg dafür sind exemplarisch drei Systeme grafisch dargestellt worden, vgl.

- (a)** $\chi(\text{Ca}^{\text{II}}) = 1,16$; $\chi(\text{S}^{\text{VI}}) = 3,83$; $\chi(\text{P}^{\text{V}}) = 3,00$; Abb. III.34a;
 $\chi(\text{Mn}^{\text{II}}) = 1,30$; $\chi(\text{S}^{\text{VI}}) = 3,83$; Abb. III.34b;
 $\chi(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 1,73$; $\chi(\text{S}^{\text{VI}}) = 3,83$; Abb. III.34c);
- (b)** $\chi(\text{Ca}^{\text{II}}) = 1,16$; $\chi(\text{As}^{\text{V}}) = 2,50$; $\chi(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 2,51$; $\chi(\text{W}^{\text{VI}}) = 2,60$; $\chi(\text{V}^{\text{V}}) = 2,19$; Abb. III.34a;
 $\chi(\text{Mn}^{\text{II}}) = 1,30$; $\chi(\text{As}^{\text{V}}) = 2,50$; $\chi(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 2,51$; $\chi(\text{W}^{\text{VI}}) = 2,60$; Abb. III.34b;
 $\chi(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 1,73$; $\chi(\text{Na}^{\text{I}}) = 1,03$; $\chi(\text{Sr}^{\text{II}}) = 1,14$; Abb. III.34c);
- (c)** $\chi(\text{Ca}^{\text{II}}) = 1,16$; $\chi(\text{Mg}^{\text{II}}) = 1,23$; $\chi(\text{Al}^{\text{III}}) = 1,51$; $\chi(\text{Fe}^{\text{III}}) = 1,60$; $\chi(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 1,73$; Abb. III.34a;
 $\chi(\text{Mn}^{\text{II}}) = 1,30$; $\chi(\text{Al}^{\text{III}}) = 1,51$; $\chi(\text{Fe}^{\text{III}}) = 1,60$; $\chi(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 1,73$; $\chi(\text{Si}^{\text{IV}}) = 2,25$; Abb. III.34b;
 $\chi(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 1,73$; $\chi(\text{Ca}^{\text{II}}) = 1,16$; $\chi(\text{Mg}^{\text{II}}) = 1,23$; $\chi(\text{Mn}^{\text{II}}) = 1,30$; $\chi(\text{Fe}^{\text{II}}) = 1,34$; Abb. III.34c).

Die Ausarbeitung einer verlässlichen quantitativen Abhängigkeit $\Delta H^\circ_{\text{R}} = f(\Delta\chi_i)$ ist ein lohnender Gegenstand weiterer Untersuchungen, vor allem in Hinsicht auf die Abschätzung der Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)$; T) potentieller Verbindungen $M_{\text{m}}M_{\text{n}}\text{O}_{\text{mx}+\text{ny}(\text{s})}$.

III.6 Elektrochemische Spannungsreihen anorganischer Festkörper: Sulfide

Für die Oxide wurde ausführlich gezeigt, wie das Konzept der Spannungsreihe zur Einordnung der Existenzbereiche fester Phasen bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks als elektrochemisches Prinzip begründet ist und wie es bestehen bleibt, wenn man die elektrochemische Zelle als experimentelle Anordnung aufhebt.

Auf diese Weise kann man die Argumentation weiter verfolgen und elektrochemische Spannungsreihen für anorganische Festkörper anderer anionischer Komponenten beschreiben. Unabhängig davon, ob tatsächlich Festelektrolytzellen bestehen, können also die Redoxpotentiale der Sulfide $MS_{x(s)}$ (vgl. Anhang: Tab. VIII.6 – 8) wie die der Halogenide $MX_{x(s)}$ ($X = F, Cl, Br, I$; Anhang: Tab. VIII.9 – 18) berechnet und zur Abschätzung der entsprechenden Festkörpergleichgewichte im Sinne einer Spannungsreihe genutzt werden. Für die Sulfide basiert das berechnete elektro-chemische Potential E (III.50) auf dem im inkongruenten Zersetzungsgleichgewicht (III.49) eingestellten Partialdruck der dominierenden Schwefelspezies $S_{2(g)}$ ($p(S_2) = f(T, p_{ges.})$):

$$\begin{aligned}
 (R) \quad n MS_{x(s,l)} + S_{2(g)} &= M_n S_{nx+2(s,l)} & \Delta G^\circ_R &= -\Delta G^\circ_G = \Delta H^\circ_R - T \cdot \Delta S^\circ_R \\
 (G) \quad M_n S_{nx+2(s,l)} &= n MS_{x(s,l)} + S_{2(g)} & \lg(p(S_2)/\text{bar}) &= \lg(K_p/\text{bar}) = \frac{\Delta S^\circ_G}{2,3 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ_G}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}
 \end{aligned}
 \tag{III.49}$$

$$E^\circ = -\frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{S(2)}^\circ}{p_{(1)}} = +\frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{(1)}(M_{(s)} / MS_{x(s)})}{1 \text{ bar}}
 \tag{III.50}$$

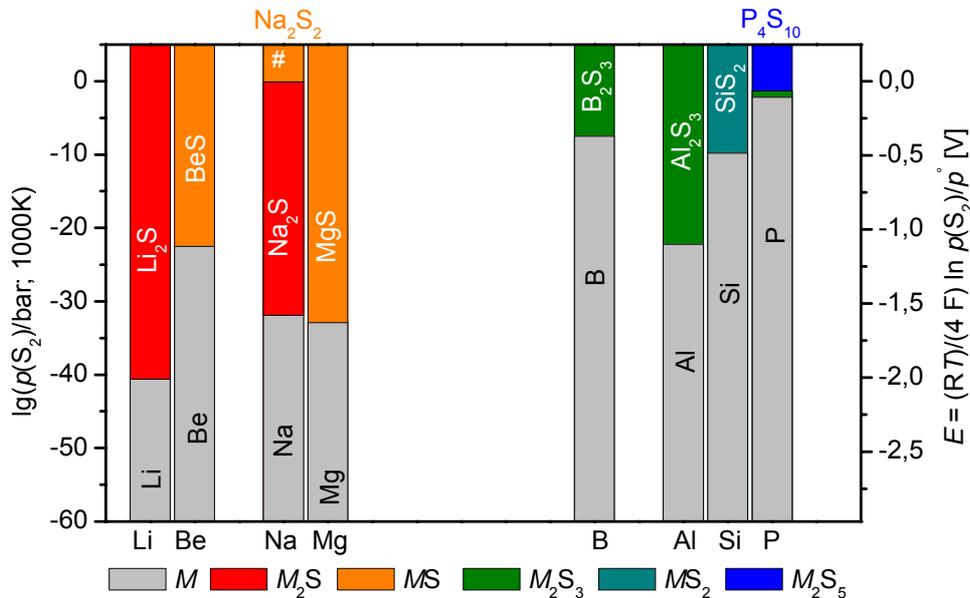


Abb. III.35 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Sulfide der Elemente der 2. und 3. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpotentials ($\lg(p(S_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.49) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.50). #) $z = 2$; $E' = 2 E$.

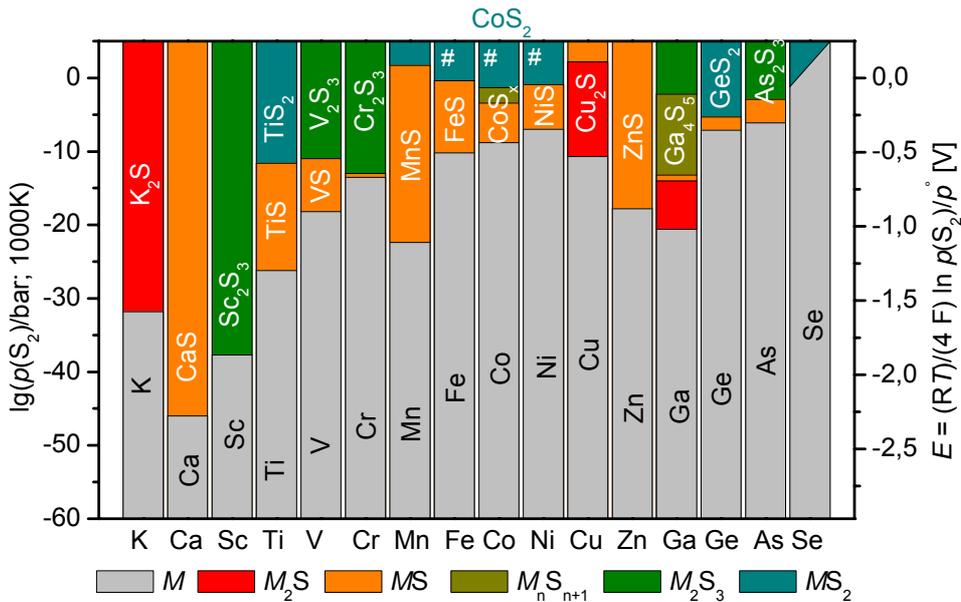


Abb. III.36 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Sulfide der Elemente der 4. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpotentials ($\lg(p(S_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.49) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.50). #) $z = 2$; $E' = 2 E$. \blacktriangledown Daten für $\text{SeS}_{x(s)}$ nicht bekannt bzw. unsicher.

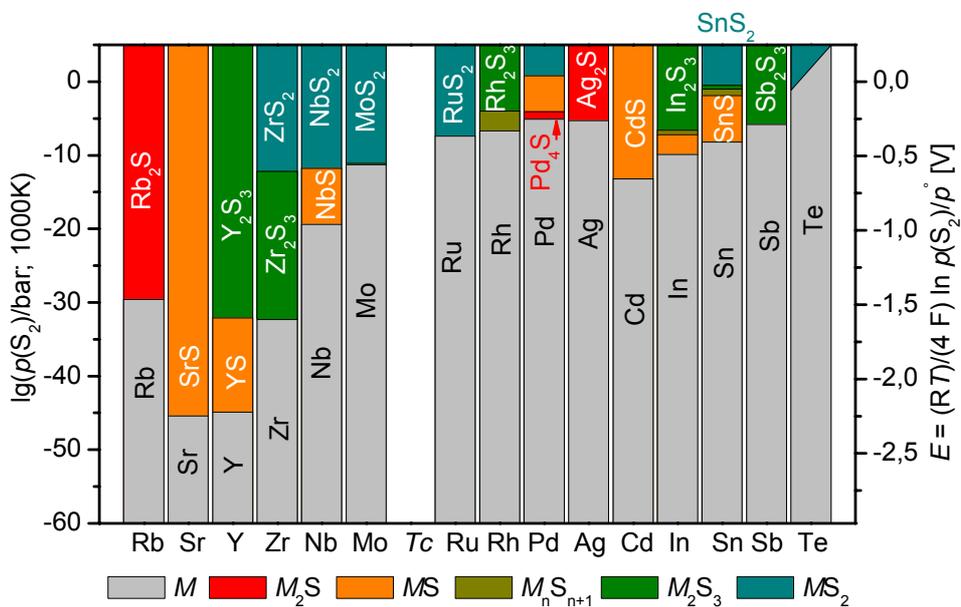


Abb. III.37 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Sulfide der Elemente der 5. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Sauerstoffpotentials ($\lg(p(S_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.49) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.50). \blacktriangledown Daten für $\text{TeS}_{x(s)}$ nicht bekannt bzw. unsicher.

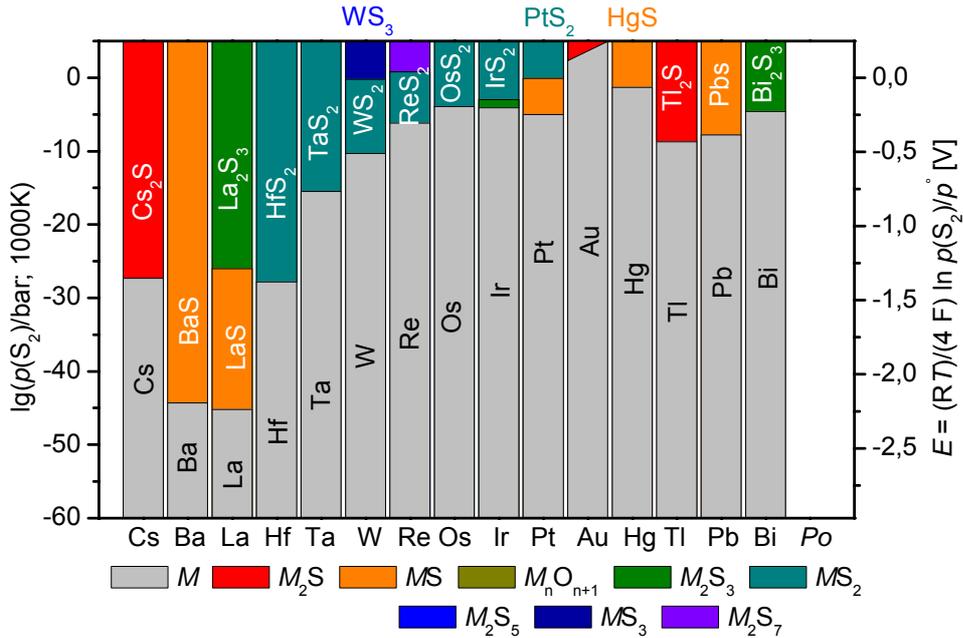


Abb. III.38 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Sulfide der Elemente der 6. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpotentials ($\lg(p(S_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.49) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.50). \blacktriangleright Daten für $Au_2S_{x(s)}$ nicht bekannt bzw. unsicher.

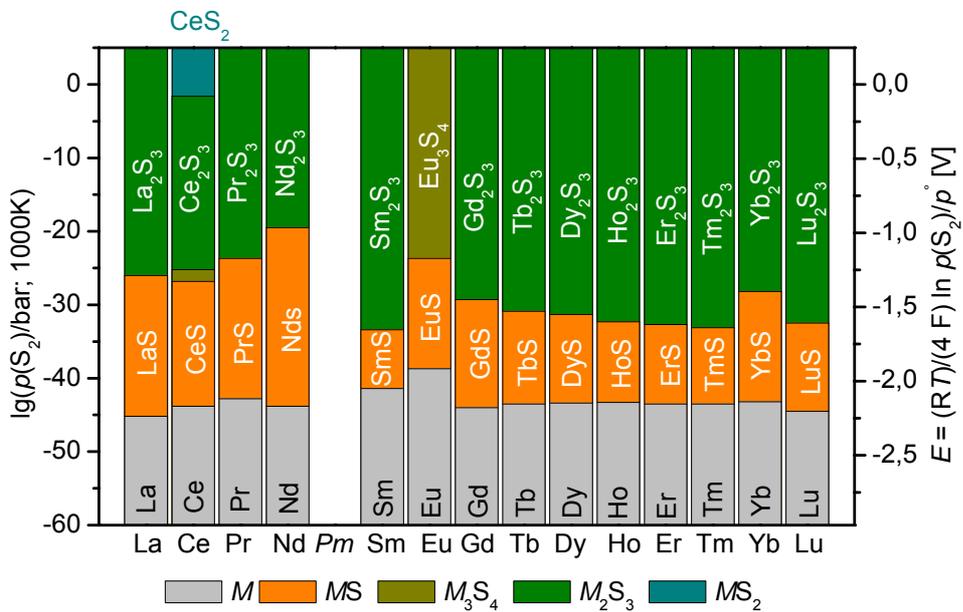


Abb. III.39 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Sulfide der Seltenerdelemente (Lanthanide). Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpotentials ($\lg(p(S_2)/\text{bar})$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.49) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.50).

Mit Ausnahme der Verbindungen der Alkalimetalle sowie der Edelmetalle ($M = \text{Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag}$) sind die Sulfide $MS_{x(s)}$ instabiler als die analogen Oxide und weisen damit höhere Partialdrücke $p(Q_2)$ bzw. positivere Potentiale E auf (Abb. III.35 – 39; vgl. Abb. III.9 – 13; Tab. III.2). Die für die Oxide beschriebenen thermodynamischen Grundlagen der Spannungsreihe und die Prinzipien zur Ableitungen der Reaktivität bleiben aber für die Sulfide ($M_{(s)}/MS_{x(s)} - M'_{(s)}/MS_{y(s)}$) in gleicher Weise bestehen.

Tab. III.2 Vergleich der elektrochemischen Potentiale der Gleichgewichtsreaktionen (III.5 - 8; III.49, 50; III.51, 52) der Elemente der vierten Periode des Periodensystems.

	Potential $E^\circ(p(Q_2); 1000) [V]$			Potential $E^\circ(p(X_2); 1000) [V]$			
	Q = O	Q = S		X = F	X = Cl	X = Br	X = I
K_2Q	-1,16	-1,58	KX_2	-4,84	-3,53	-3,27	-2,78
CaQ	-2,75	-2,28	CaX_2	-5,49	-3,34	-2,93	-2,33
Sc_2Q_3	-2,78	-1,87	ScX_3	-4,76	-2,35	-1,85	-1,50
TiQ_2	-1,44	-0,58	TiX_4	-2,41	-1,43	-1,06	-0,71
Ti_2Q_3	-1,81		TiX_3	-4,13	-1,57	-1,18	-0,48
TiQ	-2,31	-1,29	TiX_2		-1,84	-1,43	-0,88
V_2Q_3	-1,45	-0,55	VX_3	-3,70	-0,47	0,05	0,25
VQ	-1,75	-0,90	VX_2		-1,62	-1,31	-0,94
Cr_2Q_3	-1,51	-0,64	CrX_3	-3,13	-0,63	-0,53	0,13
CrQ		-0,67	CrX_2		-1,40	-1,06	-0,58
MnQ	-1,60	-1,11	MnX_2	-3,68	-1,82	-1,46	-1,11
FeQ	-1,03	-0,51	FeX_2	-2,95	-1,12	-0,81	-0,29
CoQ	-0,84	-0,43	CoX_2	-2,75	-0,91	-0,59	-0,10
NiQ	-0,77	-0,35	NiX_2	-2,60	-0,80	-0,49	0,03
CuQ	-0,19	0,11	CuX_2	-2,52	0,12	0,47	
Cu_2Q	-0,50	-0,53	CuX	-1,52	-0,92	-0,75	-0,45
ZnQ	-1,29	-0,88	ZnX_2	-3,10	-1,42	-1,13	-0,70
Ga_2Q_3	-1,32	-0,11	GaX_3	-3,18	-1,24	-0,90	-0,59
GeQ_2	-0,99	-0,26	GeX_4	-2,73	-0,96	-0,61	-0,30
As_4Q_6	-0,71	-0,14	AsX_3	-2,53	-0,75	-0,48	0,05
SeQ_2	-0,29		SeX_4	-1,68	0,25		

III.7 Elektrochemische Spannungsreihen anorganischer Festkörper: Halogenide

Schließlich sind auch die Halogenide in das Konzept elektrochemischer Spannungsreihen anorganischer Festkörper einzubinden. Das Standardpotential bezieht sich jeweils auf einen Standarddruck $p^\circ(X_2) = 1\text{bar}$. Mit diesem Bezug ist die Vergleichbarkeit aller berechneten Spannungsreihen untereinander gewährleistet (vgl. Tab. III.2).

Zur eindeutigen Gegenüberstellung der Redoxpotentiale $E(X_2)_T$ mit den Systemen der Oxide und Sulfide bietet sich zudem eine Referenztemperatur von $T = 1000\text{K}$ an. Aufgrund der hohen Stabilität der Verbindungen ist diese Festlegung für die Fluoride grundsätzlich beizubehalten (Abb. III.44). Die in der Reihe von den Fluoriden zu den Iodiden zu beobachtende Tendenz der Zersetzung der Verbindungen $MX_{x(s)}$ bei niedrigeren Temperaturen bzw. mit höheren Partialdrücken macht jedoch einen Bezug der Halogensysteme auf $T = 700\text{K}$ sinnvoller bzw. praxisrelevanter (Abb. III.40 – 43).

Die Berechnung der Partialdrücke erfolgt dabei nach dem allgemeinen Gleichgewicht (III.51) unter der Voraussetzung kondensierter Bodenkörper $MX_{x(s,l)}$. Um auch Elemente M mit bei der Referenztemperatur ($T = 1000\text{K}$ bzw. $T = 700\text{K}$) gasförmigen Spezies $MX_{x(g)}$ in der Darstellung (Abb. III.40 – 44) berücksichtigen und die betreffenden Gleichgewichte abschätzen zu können, ist ein Bezug auf die Gleichgewichtsreaktion (III.53) notwendig. Der jeweilige Halogenpartialdruck $p(X_2)$ ergibt sich dann jeweils aus der Gleichgewichtskonstanten K_p in Relation zum Partialdruck der Verbindung $p(M_n X_{nx+2(g)})$. Bei Festlegung eines Ausgangsdrucks $p^\circ(M_n X_{nx+2(g)}) = 1\text{bar}$ (III.53) erhält man so definierte Werte der Halogenpartialdrücke. Die Aufhebung dieser Restriktion in einer experimentellen Anordnung führt natürlich zu veränderten Gleichgewichtsbeziehungen. Die Größenordnung der Abweichung von dem ermittelten Standardpotential kann aber anhand des Verhältnisses $p(M_n X_{nx+2(g)})/p^\circ(M_n X_{nx+2(g)})$ (III.53) berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 \text{(R)} \quad n \text{MX}_{x(s,l)} + X_{2(g)} &= M_n X_{nx+2(s,l)} & \Delta G^\circ_R &= -\Delta G^\circ_G = \Delta H^\circ_R - T \cdot \Delta S^\circ_R \\
 \text{(G)} \quad M_n X_{nx+2(s,l)} &= n \text{MX}_{x(s,l)} + X_{2(g)} & \lg(p(X_2)/\text{bar}) &= \lg(K_p/\text{bar}) = \frac{\Delta S^\circ_G}{2,3 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ_G}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}
 \end{aligned}
 \tag{III.51}$$

$$E^\circ = -\frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{p^\circ_{X(2)}}{p_{(1)}} = +\frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{p_{(1)}(M_{(s)} / MX_{x(s)})}{1\text{bar}}
 \tag{III.52}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(G)} \quad M_n X_{nx+2(g)} &= n \text{MX}_{x(s,l)} + X_{2(g)} & K_p &= \frac{p(X_2)}{p(M_n X_{nx+2})}; \quad p^\circ(M_n X_{nx+2}) = 1\text{bar} \\
 \lg(p(X_2)/\text{bar}) &= \lg(K_p) + \lg(p(M_n X_{nx+2})/\text{bar}) & &= \frac{\Delta S^\circ_G}{2,3 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ_G}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}
 \end{aligned}
 \tag{III.53}$$

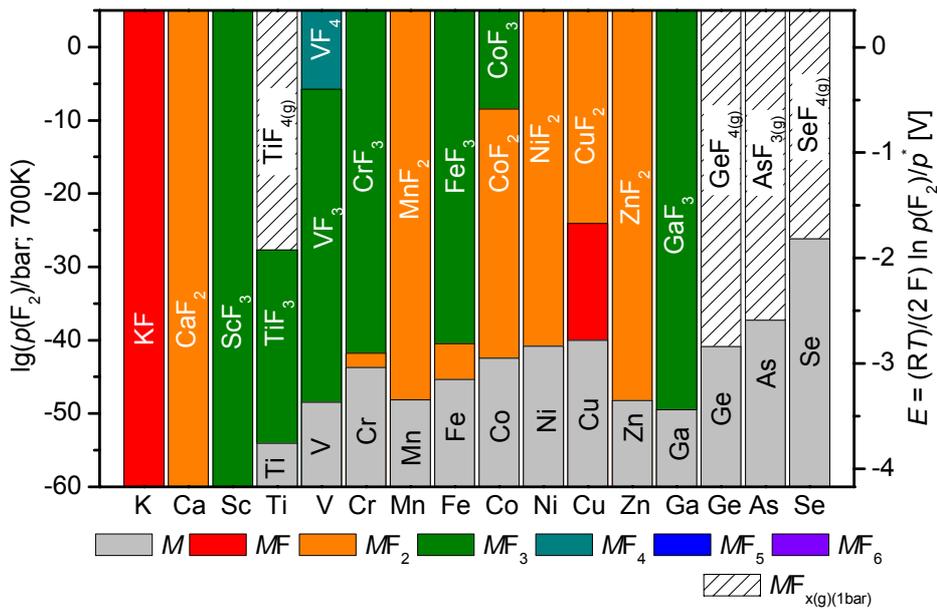


Abb. III.40 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Fluoride der Elemente der 4. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Fluorpotentials ($\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})_{700}$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.51) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.52).

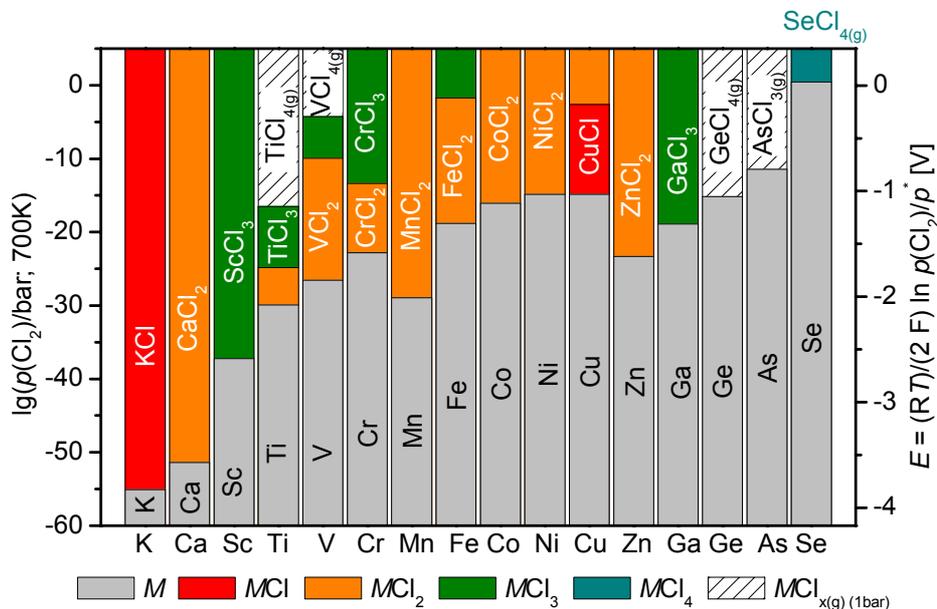


Abb. III.41 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Chloride der Elemente der 4. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Chlorpotentials ($\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})_{700}$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.51) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.52).

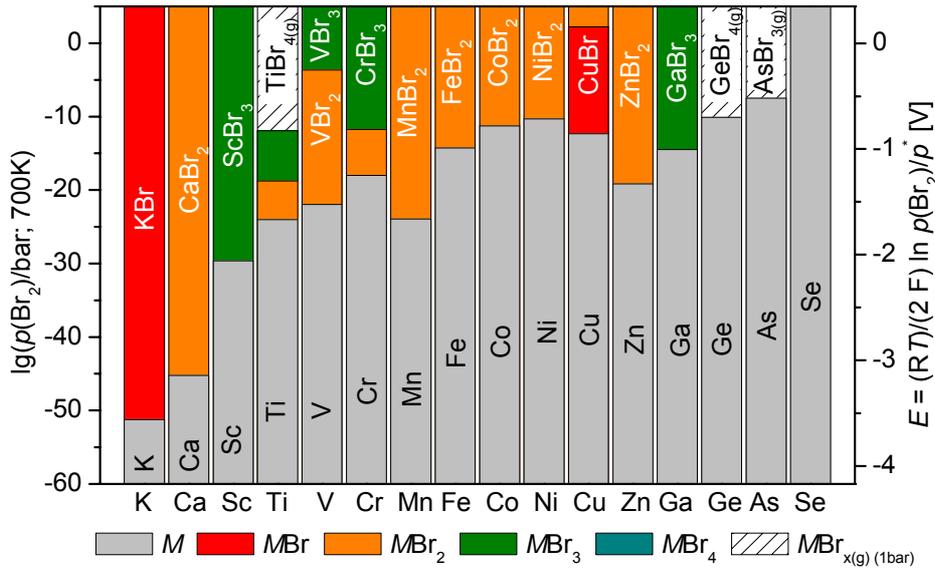


Abb. III.42 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Bromide der Elemente der 4. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Brompotentials ($\lg(p(\text{Br}_2)/\text{bar})_{700}$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.51) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.52).

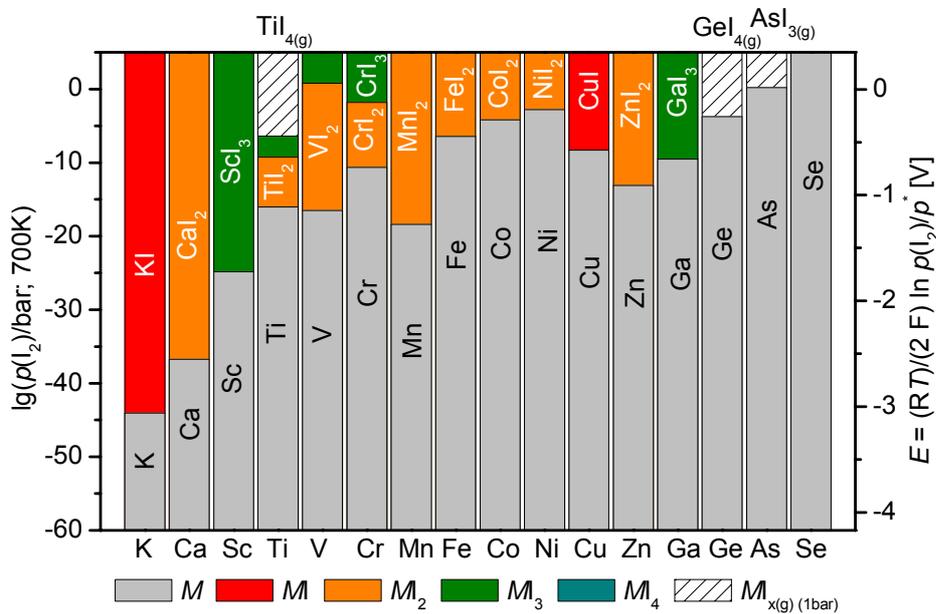


Abb. III.43 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Iodide der Elemente der 4. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Iodpotentials ($\lg(p(\text{I}_2)/\text{bar})_{700}$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.51) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.52).

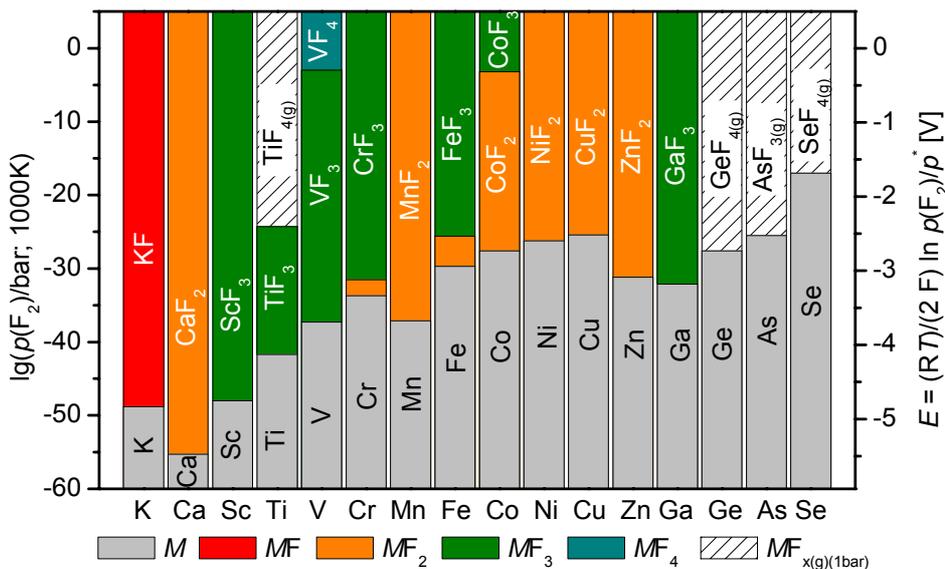
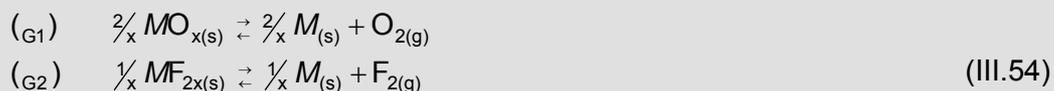


Abb. III.44 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Fluoride der Elemente der 4. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Fluorpotentials ($\lg(p(F_2)/\text{bar})_{1000}$) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts (III.51) und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion (III.52).

Die Darstellung der Partialdrücke $p(X_2)$ (vgl. Abb. III.44) gegenüber den Partialdrücken $p(Q_2)$ (Abb. III.10; Abb. III.36) erlaubt dabei noch keine Aussage über die Stabilitätsverhältnisse der jeweils analogen Phasen $MQ_{x(s)}$ bzw. $MX_{2x(s)}$, da die stöchiometrischen Koeffizienten der Gleichgewichtsreaktionen (III.54) unterschiedlich sind. Durch die Normierung des *Nernstschen* Potentials E mit der Ladungszahl z wird diese Inkonsistenz ausgeglichen und man erhält eine für alle Systeme unmittelbar vergleichbare Größe $E(T)$. In der allgemeinen Tendenz stellen die Fluoride dann grundsätzlich die stabilsten Verbindungen dar, die Oxide sind vergleichbar stabil wie die Chloride und Bromide. Das Redoxpotential der Sulfide stellt sich tendenziell in der Größenordnung der Bromide oder Iodide ein (Tab. III.2).



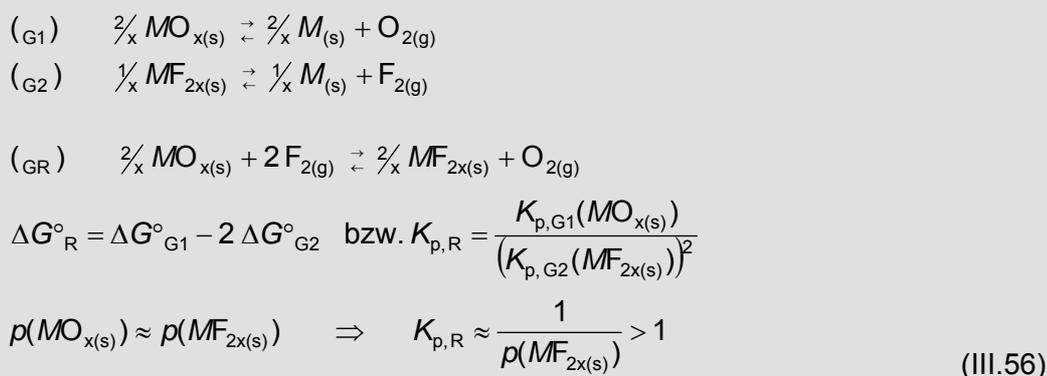
In dieser Betrachtung äußert sich ein weiterer Vorteil des Konzepts elektrochemischer Spannungsreihen anorganischer Festkörper:

Die Redoxpotentiale von Systemen $M_{(s)}/MQ_{x(s)}$; $M_{(s)}/MX_{2x(s)}$ verschiedener anionischer Komponenten Q , X werden in der Darstellung der berechneten elektrochemischen Potentiale $E(T)$ direkt miteinander vergleichbar.

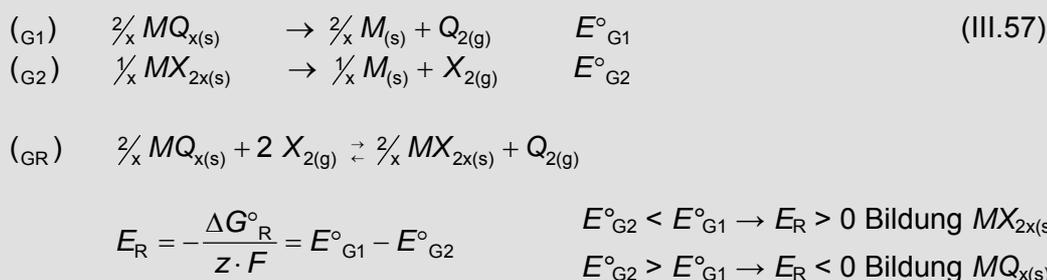
$$\tag{III.55}$$

Eine Kombination der Gasphasengleichgewichte verschiedener Spezies $Q_{2(g)}$; $X_{2(g)}$ führt zu komplizierteren Verhältnissen der Gleichgewichtseinstellung. Das Prinzip kann am Beispiel einer gemeinsamen Gasphase $O_{2(g)}/F_{2(g)}$ dargestellt werden:

Obwohl die absoluten Partialdrücke $p(X_2)$ ($X = F; O$) der Verbindungen mit der gleichen Oxidationsstufe der Elemente (z. B. $MF_2 \sim MO$; $MF_3 \sim M_2O_3$) zunächst in vergleichbaren Größenordnungen ($\lg(p(F_2)/\text{bar}) = \lg(p(O_2)/\text{bar}) \pm 7$; Abb. III.10; III.39) liegen, führt die Verknüpfung der Gleichgewichtsreaktionen (III.56) des Oxids $M_{(s)}/MO_{x(s)}$ und des Flourids $M_{(s)}/MF_{2x(s)}$ eines Elements nach Ausgleich der stöchiometrischen Koeffizienten ($\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_{G1} - 2 \Delta G^\circ_{G2}$; III.56) immer zur Bildung des Flourids $MF_{2x(s)}$, wenn $p(MF_{2x(s)}) < 1$ bar. Eine Ausnahme ergibt sich damit für die Elemente Ru, Os, Rh, Ir, Pt und Au, die bei $T = 1000$ K keine stabilen Fluoride bilden.



Die Argumentation fällt jedoch leichter bei der gedanklichen Kopplung zweier elektrochemischer Zellen, deren erste eine Elektrolysezelle (E_1) und die zweite ein galvanisches Element (E_2) darstellt. Die Reaktion läuft dann freiwillig ab ($E_R > 0$), wenn die Spannung des galvanischen Elements negativer als die für die Elektrolyse benötigte Zellspannung E_1 ist. Diese Aussage gilt für alle Systeme $Q = O, S$; $X = F, Cl, Br, I$ (III.57).



Mit abnehmender Stabilität, d. h. mit steigendem Partialdruck bzw. positiverem elektrochemischen Potential der Halogenide $MX_{2x(s)}$ (Tab. III.2; Abb. III.40 – 43) werden die Verhältnisse in Relation zum *Sauerstoffpartialdruck* ausgeglichener. Eine Umkehrung des Gleichgewichts zur Bildung der Oxide $MO_{x(s)}$ erfolgt bei $\lg(p(O_2)/\text{bar}) < 2 \cdot \lg(p(X_2)/\text{bar})$ (III.56) bzw. $E^\circ_1 < E^\circ_2$ (III.57). Die globale Tendenz der Funktionen aller berechneten Elemente zeigt dabei, dass die Fluoride grundsätzlich bevorzugt gegenüber den Oxiden gebildet werden. Die Lage des Gleichgewichts (III.56, 57) ist systemabhängig, es gibt sowohl Beispiele für die Umkehrung beim Iodid (III.58, 59), wie auch bereits beim Chlorid (III.60, 61):

$2 \text{CaO}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Ca}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})_{1000} = -55,4$	$E^\circ = -2,75 \text{ V}$
$\text{CaF}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(s)} + \text{F}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})_{1000} = -55,3$	$E^\circ = -5,49 \text{ V}$
$\text{CaCl}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})_{1000} = -35,0$	$E^\circ = -3,34 \text{ V}$
$\text{CaBr}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(s)} + \text{Br}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{Br}_2)/\text{bar})_{1000} = -28,9$	$E^\circ = -2,93 \text{ V}$
$\text{CaI}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(s)} + \text{I}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{I}_2)/\text{bar})_{1000} = -23,5$	$E^\circ = -2,33 \text{ V}$

(III.58)

$2 \text{CaO}_{(s)} + 2 \text{F}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CaF}_{2(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ_{R,1000} = -1055 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_R = +2,74 \text{ V}$
$2 \text{CaO}_{(s)} + 2 \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CaCl}_{2(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ_{R,1000} = -230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_R = +0,59 \text{ V}$
$2 \text{CaO}_{(s)} + 2 \text{Br}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CaBr}_{2(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ_{R,1000} = -68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_R = +0,18 \text{ V}$
$2 \text{CaO}_{(s)} + 2 \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CaI}_{2(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ_{R,1000} = +162 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_R = -0,42 \text{ V}$

(III.59)

$\frac{2}{3} \text{Sc}_2\text{O}_{3(s)} \rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{Sc}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})_{1000} = -56,1$	$E^\circ = -2,78 \text{ V}$
$\frac{2}{3} \text{ScF}_{3(s)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Sc}_{(s)} + \text{F}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})_{1000} = -48,0$	$E^\circ = -4,76 \text{ V}$
$\frac{2}{3} \text{ScCl}_{3(s)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Sc}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})_{1000} = -23,7$	$E^\circ = -2,35 \text{ V}$
$\frac{2}{3} \text{ScBr}_{3(s)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Sc}_{(s)} + \text{Br}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{Br}_2)/\text{bar})_{1000} = -18,6$	$E^\circ = -1,85 \text{ V}$
$\frac{2}{3} \text{ScI}_{3(s)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Sc}_{(s)} + \text{I}_{2(g)}$	$\lg(p(\text{I}_2)/\text{bar})_{1000} = -15,1$	$E^\circ = -1,50 \text{ V}$

(III.60)

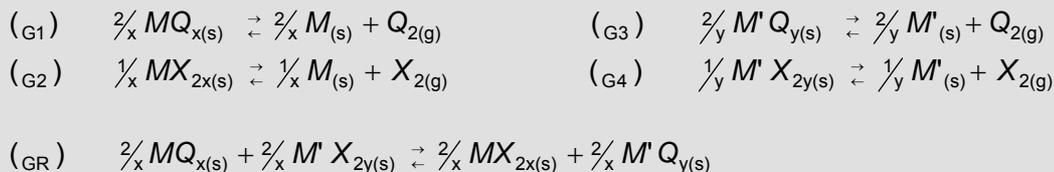
$\frac{2}{3} \text{Sc}_2\text{O}_{3(s)} + 2 \text{F}_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{ScF}_{3(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ_R = -765 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_R = +1,98 \text{ V}$
$\frac{2}{3} \text{Sc}_2\text{O}_{3(s)} + 2 \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{ScCl}_{3(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ_R = +166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_R = -0,43 \text{ V}$
$\frac{2}{3} \text{Sc}_2\text{O}_{3(s)} + 2 \text{Br}_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{ScBr}_{3(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ_R = +361 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_R = -0,93 \text{ V}$
$\frac{2}{3} \text{Sc}_2\text{O}_{3(s)} + 2 \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{ScI}_{3(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G^\circ_R = +496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_R = -1,28 \text{ V}$

(III.61)

Im Gleichgewicht von vier Redoxpaaren $M_{(s)}/MQ_{x(s)}$ (III.62; (G1)), $M_{(s)}/MX_{2x(s)}$ (G3) und $M_{(s)}/MQ_{y(s)}$ (G2), $M_{(s)}/MX_{2y(s)}$ (G4) bildet sich in der Regel die stabilste aller beteiligten Verbindungen, d.h. mit dem negativsten Potential E . Im Fall der Reaktion von $\text{CaO}_{(s)}$ ($E^\circ = -2,75 \text{ V}$) mit $\text{ScF}_{3(s)}$ (III.63) ist die Bildung von $\text{CaF}_{2(s)}$ ($E^\circ = -5,49 \text{ V}$) dominierend gegenüber $\text{ScF}_{3(s)}$ ($E^\circ = -4,76 \text{ V}$), obwohl $\text{ScF}_{3(s)}$ ($E^\circ = -4,76 \text{ V}$) gegenüber $\text{Sc}_2\text{O}_{3(s)}$ ($E^\circ = -2,78 \text{ V}$) stabiler ist. Der Gewinn an freier Enthalpie aus der Bildung von $\text{CaF}_{2(s)}$ ($\Delta G^\circ_{R,1000} = -1055 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) überwiegt dabei den energetischen Verlust der erzwungenen Bildung von $\text{Sc}_2\text{O}_{3(s)}$ gegenüber $\text{ScF}_{3(s)}$ ($\Delta G^\circ_R = +765 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus der zu berechnenden Gesamtbilanz (vgl. $\Delta G^\circ_{R,1000} = -290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; III.63) ergibt sich grundsätzlich die thermodynamische Motivation für *Metathesereaktionen* von Verbindungen, die auf direktem Wege nur eingeschränkt zugänglich sind; diese Verbindungen müssen dennoch im thermodynamischen Gleichgewicht gegenüber den Komponenten des Systems stabil sein.

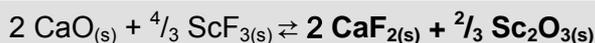
Ein Gemenge von $\text{CaO}_{(s)}$ und $\text{ScBr}_{3(s)}$ reagiert aufgrund der Teilgleichgewichte ($\text{CaO}_{(s)}$: $E^\circ = -2,75 \text{ V}$ / $\text{CaBr}_{2(s)}$: $E^\circ = -2,93 \text{ V}$; $\text{Sc}_2\text{O}_{3(s)}$: $E^\circ = -2,78 \text{ V}$ / $\text{ScBr}_{3(s)}$: $E^\circ = -1,85 \text{ V}$) freiwillig zu $\text{CaBr}_{2(s)}$ und $\text{Sc}_2\text{O}_{3(s)}$ (III.64).

Die Reaktion von von $\text{CaO}_{(s)}$ mit $\text{ScI}_{3(s)}$ (III.65) verläuft gleichfalls in Richtung der Bildung des Halogenids neben Scandiumoxid $\text{Sc}_2\text{O}_{3(s)}$. In diesem Fall liefert aber die Bildung von $\text{Sc}_2\text{O}_{3(s)}$ ($E^\circ = -2,78 \text{ V}$) die Triebkraft der Reaktion, während die im Teilgleichgewicht gegenüber $\text{CaI}_{2(s)}$ ($E^\circ = -2,33 \text{ V}$) dominierende Bildung von $\text{CaO}_{(s)}$ ($E^\circ = -2,75 \text{ V}$) durch die Gesamtbilanz der Reaktion (III.65) unterdrückt wird.

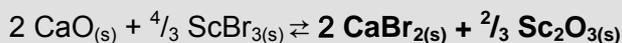


$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = (\Delta G^\circ_{\text{G}_1} - 2 \Delta G^\circ_{\text{G}_2}) - (\Delta G^\circ_{\text{G}_3} - 2 \Delta G^\circ_{\text{G}_4})$$

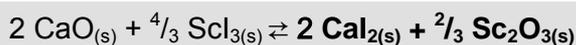
$$E_{\text{R}} = (E_{\text{G}_1} - E_{\text{G}_2}) - (E_{\text{G}_3} - E_{\text{G}_4}) \quad (\text{III.62})$$



$$\Delta G^\circ_{\text{R},1000} = -290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad E_{\text{R}} = +0,76 \text{ V} \quad (\text{III.63})$$



$$\Delta G^\circ_{\text{R},1000} = -429 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad E_{\text{R}} = +1,11 \text{ V} \quad (\text{III.64})$$



$$\Delta G^\circ_{\text{R},1000} = -334 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad E_{\text{R}} = +0,87 \text{ V} \quad (\text{III.65})$$

IV Analyse der Existenzbereiche (p , T , x) anorganischer Festkörper – Beispiele

Wie in den vorangegangenen Kapiteln (Kap. III.3; III.4) beschrieben, lassen sich die Redoxgleichgewichte von Oxiden $MO_{x(s)}$ und $MO_{y(s)}$ beliebiger Kombinationen der Elemente M und M' in einfacher Weise auf der Grundlage des Konzepts der Spannungsreihe für oxidische Festkörper abschätzen. Die Möglichkeiten der Anwendung dieses Prinzips wurden retrospektivisch anhand einiger bekannter, exemplarischer Systeme belegt.

Das vorgestellte Konzept ist aber nicht allein auf das Verständnis der beobachteten Gleichgewichtsbeziehungen in experimentell bereits erschlossenen Systemen beschränkt, sondern eignet sich vor allem zur einfachen und schnellen Abschätzung der zu erwartenden Gleichgewichtszustände in bislang nicht oder nur wenig untersuchten Systemen. Zwar sind die Voraussagen der Phasenbeziehungen anhand der Spannungsreihe kein Dogma, da sich durch eine ternäre oder höherkomponentige Phasenbildung Verschiebungen der Potentiale gegenüber den binären Randphasen ergeben können (vgl. Kap. III.V), man erhält aber in jedem Fall fundierte Informationen für eine systematische Entwicklung der experimentellen Arbeiten.

Startpunkt der Untersuchungen eines ternären oder höherkomponentigen Systems $M/M'/O$, $M/.../M'/O$ sollte demnach die Beurteilung des Redoxverhaltens möglicher Festkörperreaktionen basierend auf einer Zuordnung der Strategie der erwarteten Phasenbildung (IV.1) sein. Anhand dieses Schemas werden im Folgenden die Ergebnisse eigener Untersuchungen von Festkörpersynthesen im Sinne einer Entmischung der Komponenten (Thermitreaktion) bei der Darstellung ternärer Phosphidtelluride, zur Mischkristallbildung in Systemen $Fe_{1-n}M_nO$ sowie zur Darstellung ternärer und quaternärer Verbindungen der Seltenerdelemente in Systemen $Ln/Se/O/Cl$ vorgestellt.



$$\Delta G^\circ(M_m M_n O_{mx+ny(s)}) = m \Delta G^\circ(MO_{x(s)}) + n \Delta G^\circ(MO_{y(s)}) + \Delta G^\circ_R$$

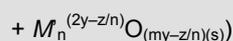
$$\Delta G^\circ_R = \Delta H^\circ_R - T \cdot \Delta S^\circ_R$$

a) ↙

$$\Delta H^\circ_R > 0$$

$$\Delta S^\circ_R \approx 0$$

Entmischung:



↳ Phosphidtelluride

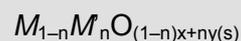


b) ↓

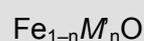
$$\Delta H^\circ_R = 0$$

$$\Delta S^\circ_R > 0$$

Mischkristall:



oxid. Mischphasen



↘

c)

$$\Delta H^\circ_R < 0$$

$$\Delta S^\circ_R \approx 0$$

Verbindung:



quat. Oxidhalogenide



(IV.1)

IV.1 Untersuchungen zur Existenz ternärer Phosphid-Telluride M_xPTe_y

IV.1.1 Zur Existenz ternärer Phosphid-Telluride M_xPTe_y

Ein Überblick über den Stand der Forschung zur Existenz ternärer Verbindungen M_xPTe_y offenbart zunächst eine gewisse Verlegenheit. So beschränkt sich die Kenntnis über echte Phosphid-Telluride, das heißt Verbindungen mit den konstituierenden Anionen P^{3-} und Te^{2-} , zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit auf die Verbindung $UPTe$ [99, 100], die im $UGeTe$ -Typ ($I4/mmm$ (139); [101]) kristallisiert. Die Phosphor- und Telluratome bilden dabei um 45° zueinander verdrehte Schichten quadratischer Netze; die Uranatome besetzen die quadratisch antiprismatischen Lücken zwischen den Phosphor- und Tellur-Schichten (Abb. IV.1a). Eine weitere, sowohl Phosphor als auch Tellur enthaltende, ternäre Phase BaP_4Te_2 ($Pnma$ (62); [102]) weist als charakteristisches Strukturmotiv ein Phosphortellurid-Anion $[P_4Te_2]^{2-}$ auf (Abb. IV.1b). Darüber hinaus existieren Verbindungen $MPTe$ ($M = Ru, Os, Ir$) [103, 104] im Arsenopyrit-Typ ($FeAsS$, $B2_1/d$ (14); [105]) mit einem zu dem neutralen Molekül ICl isoelektronischen Zintl-Anion $[PTe]^{3-}$ (Abb. IV.1c). Die anionische Komponente liegt dabei wie auch $[AsS]^{3-}$ im Arsenopyrit bzw. wie die Moleküle $[X-X']$ bei den Interhalogenverbindungen in Form von Hanteln vor.

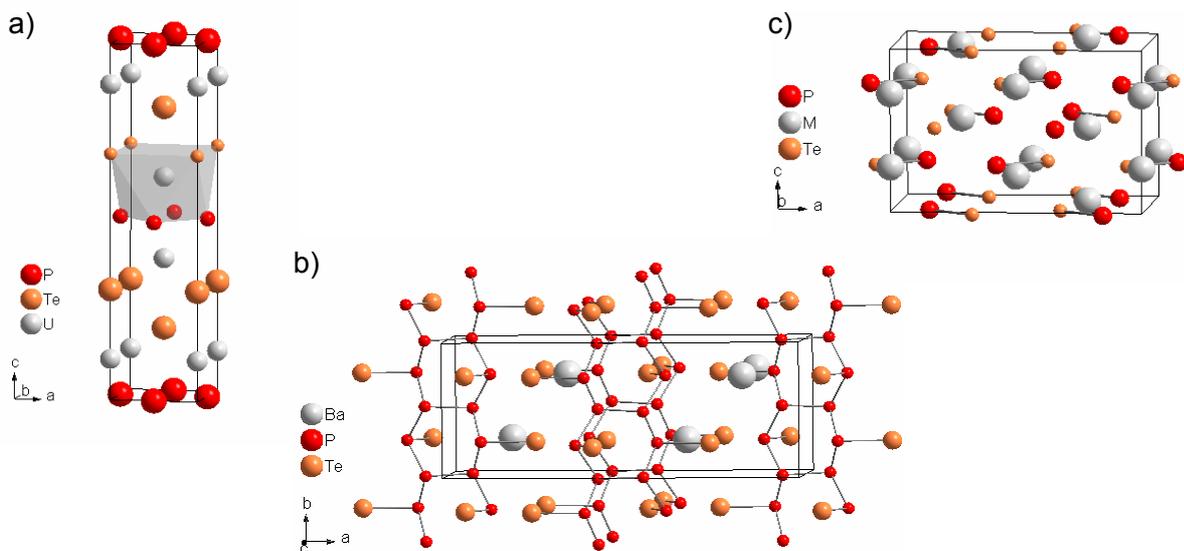


Abb. IV.1 Struktur motive der Anionenteilstruktur und deren Anordnung in der Elementarzelle bekannter Verbindungen M_xPTe_y .

a) $UPTe$ [99, 100];

b) BaP_4Te_2 [101];

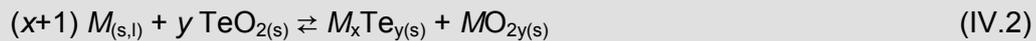
c) $MPTe$ ($M = Ru, Os, Ir$) [102, 103].

IV.1.2 Anwendung der Spannungsreihe zur Synthese von Phosphidtelluriden M_xPTe_y

Der Umstand, dass bislang kaum Vertreter der relativ einfach anmutenden Substanzklasse der ternären Phosphid-Telluride bekannt sind, kann zum einen auf der Tatsache beruhen, dass nur wenige Untersuchungen zu deren Synthese durchgeführt wurden. Andererseits können bisherige Experimente zu negativen Ergebnissen geführt haben, die in der Regel nicht publiziert werden und damit nicht nachvollziehbar sind.

Einige Vorversuche zur Synthese neuer Verbindungen M_xPTe_y belegen, dass die Darstellung solcher Phasen aus den Elementen tatsächlich nicht ohne weiteres gelingt. Als problematisch erweisen sich dabei die kinetischen Probleme der Gleichgewichtseinstellung bei Temperaturen bis zu 500 °C. Die Anwendung höherer Synthesetemperaturen führt dagegen zur Auflösung von Tellur und Phosphor in die Gasphase und damit zum Verlust der Ausgangszusammensetzung des Bodenkörpers.

Zur besseren Kenntnis der thermodynamischen Bedingungen der Phasenbildung und zur systematischen Ableitung der Synthesebedingungen wurden Modellierungen zu den Existenzbereichen und den daraus resultierenden Koexistenzgebieten ternärer Tellurid-Phosphide durchgeführt. Dabei wurden nicht nur die ternären, sondern auch quaternäre Systeme $M/P/Te/O$ berücksichtigt, deren Redoxverhalten über die Spannungsreihe oxidischer Festkörper charakterisiert werden kann. Dieses Vorgehen folgt der Idee, auf anderen Reaktionspfaden, wie z.B. über eine Thermitreaktion aus den Oxiden (IV.2), die kinetischen Barrieren der Synthesen aus den Elementen zu umgehen. Die Machbarkeit solcher Festkörperreaktionen folgt grundsätzlich einer thermodynamischen Argumentation, die mit Hilfe der Spannungsreihe (Abb. IV.2) anschaulich gemacht werden kann.



Die Möglichkeit der Thermitreaktion eines Metalls M mit P_2O_5 und TeO_2 ergibt sich aus der Lage der Sauerstoff- bzw. elektrochemischen Potentiale. Tellur ist demnach so edel, dass sein Oxid TeO_2 von allen Elementen mit Ausnahme von Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt sowie Ag und Au (vgl. Abb. III.9 – 13; Abb. IV.2) reduziert wird. Daraus ergibt sich der allgemeine Ansatz zur Synthese binärer Telluride $M_xTe_{y(s)}$ mit $\lg(p(O_2)/\text{bar})(M/MO_{x(s)}) < -7,5$ ($T = 1000 \text{ K}$) (IV.2).

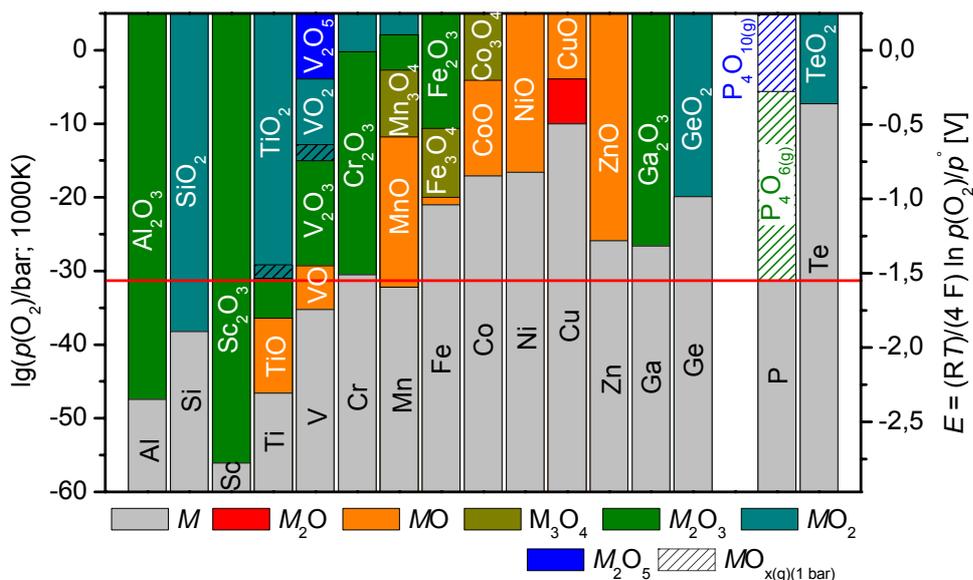


Abb. IV.2 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper der Elemente der 3. und 4. Periode des Periodensystems der Elemente im Vergleich mit den Potentialen E , $\lg(p(O_2)/\text{bar})$ der Systeme $P/PO_{x(g)}$ und $Te/TeO_{2(s)}$.

Die Grenze für Themitreaktionen von Phosphidtelluriden ergibt sich dagegen aus der Lage des Redoxpotentials des Phosphors. Als wirksame Reduktionsmittel kommen demnach alle Metalle mit einem Sauerstoffpotential $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})(\text{M}/\text{MO}_{x(s)}) < \lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})(\text{P}/\text{P}_4\text{O}_6(\text{g})) \approx -31$ ($T = 1000 \text{ K}$) in Frage (— Abb. IV.2). Für die Elemente der dritten und vierten Periode sind Reaktionen nach dem Gleichgewicht (IV.3) mit Aluminium, Silicium, Scandium, Titan, Vanadium und Mangan möglich, während Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Gallium und Germanium P_4O_6 nicht zu reduzieren vermögen (Abb. IV.2).



Erste fundierte Ergebnisse zur Gültigkeit dieser Aussagen und zu deren Anwendbarkeit liegen zum System Ti/P/Te/O mit der identifizierten und charakterisierten Verbindung Ti_2PTe_2 vor. Wie die Rechnungen zeigen, ist die thermodynamische Triebkraft zur Phasenbildung bei einer Umsetzung des Metalls (Ti) mit den binären Oxiden (TeO_2 , P_2O_5) auf Grund der um mehr als zwei Größenordnungen negativeren freien Reaktionsenthalpie bedeutend stärker als bei der Reaktion der Elemente:

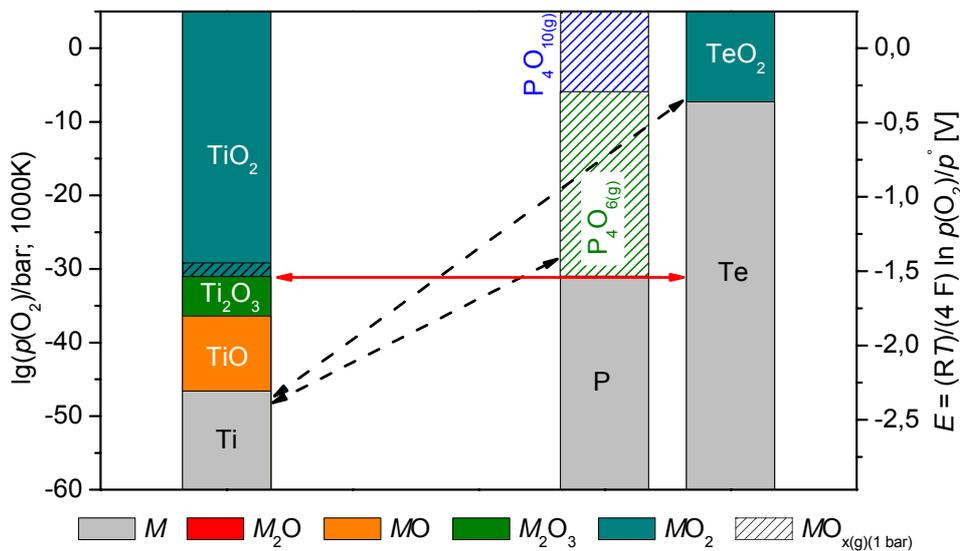
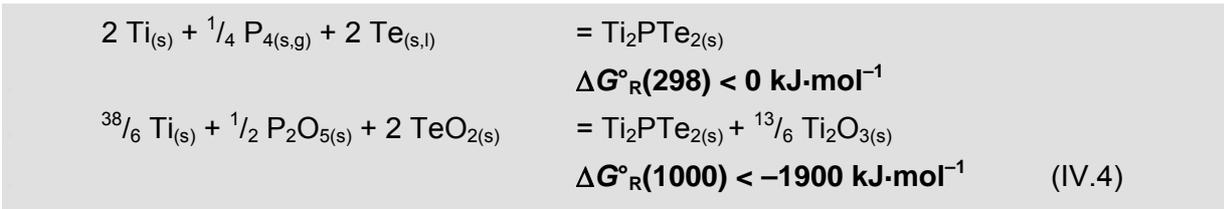


Abb. IV.3 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{Ti}/\text{TiO}_{x(\text{s})}$ im Vergleich mit den Potentialen E , $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$ der Systeme $\text{P}/\text{PO}_{x(\text{g})}$ und $\text{Te}/\text{TeO}_{2(\text{s})}$. ($\leftarrow - \rightarrow$) Ausgangslage der Potentiale ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$; E); ($\leftarrow \rightarrow$) Lage der Gleichgewichtseinstellung.

Aus der Lage der Gleichgewichtslinie ($\leftarrow \rightarrow$; Abb. IV.2, Abb. IV.3) bei der Reduktion der Phosphoroxide zu elementarem Phosphor ist der resultierende oxidische Bodenkörper des Metalls ($MO_{x(s)} = MO_{(2y+5/2)(s)}$ (IV.3)) und damit die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers ($(x+1) M_{(s,l)} + \frac{1}{2} P_2O_{5(s,g)} + y TeO_{2(s)}$) zu ermitteln. Im Falle des Titans muss die Ausgangsbodenkörperzusammensetzung so gewählt werden, dass im Gleichgewicht (IV.3) TiO oder Ti_2O_3 (vgl. IV.4) mit $\lg(p(O_2)/\text{bar}) < \lg(p(O_2)/\text{bar})(P/P_4O_6(g))$ entsteht.

Das Zustandsbarogramm (Abb. IV.4) mit den ausführlich dargestellten Sauerstoffkoexistenzersetzungsdrücken der Phasen der Teilsysteme Ti/O; P/O und Te/O zeigt darüber hinaus, dass die Gleichgewichtsgeraden von $P_4O_6(g)/P_{(s,g)}$ (--- Abb. IV.4) und $Ti_3O_5(s)(Ti_nO_{2n-1}; n = 3)/Ti_2O_3(s)$ (-·-·- Abb. IV.4) parallel verlaufen. Daraus folgt, dass das Gleichgewicht (IV.3) für $M = Ti$ unter thermodynamischem Aspekt temperaturunabhängig ist. Die Synthesebedingungen ($\vartheta = 400 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$) sind dann so zu wählen, dass die Reaktion zwar kinetisch kontrolliert, aber ohne Verluste des Bodenkörpers durch Sublimation der Edukte (P_2O_5, TeO_2) oder intermediärer Produkte (P, Te) verläuft.

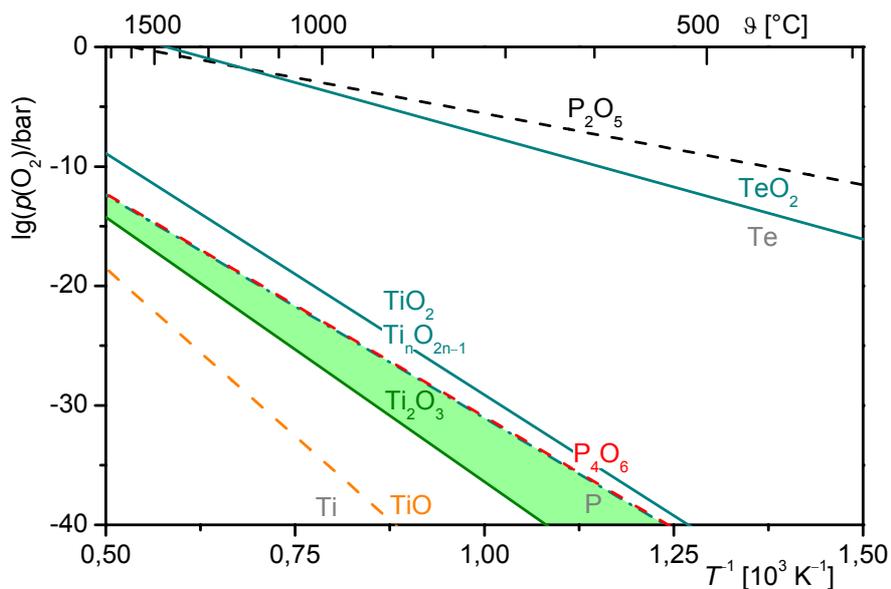


Abb. IV.4 Zustandsbarogramm des quaternären Systems Ti/P/Te/O mit den Koexistenzersetzungsdrücken $\lg(p(O_2)/\text{bar}) = f(T^{-1})$ der binären Phasen. Darstellung des Koexistenzbereichs $Ti_2O_{3(s)} + P_{(s,g)} + Te_{(s,l)}$ (■) als möglicher Existenzbereich von Verbindungen $Ti_xP_yTe_z$.

Die Probleme in der Reaktionsführung, die sich aus der Sublimation von P_2O_5 bei höheren Temperaturen ($\vartheta > 450 \text{ }^\circ\text{C}$) und dem damit verbundenen Verlust der Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers ergeben, sind bei Vorlage eines Telluroxidphosphats $Te_8O_{10}(PO_4)_4$ [106] zu umgehen.

Aufgrund der thermischen Stabilität von $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$ (Abb. IV.5) werden Temperaturen der Umsetzung zu Phosphidtelluriden (vgl. (IV.5)) von $\vartheta \approx 500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich. Oberhalb $700 \text{ }^\circ\text{C}$ löst sich die Substanz im Sinne einer Zersetzungssublimation in $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{g})}$ und $\text{TeO}_{2(\text{g})}$ auf. Die Verbindung erscheint für die Synthesen weiterer Phosphidtelluride mit einem angestrebten Tellur-Phosphor-Verhältnis von 2:1 (bzw. $> 2:1$ bei Zusatz von $\text{TeO}_{2(\text{s})}$) uneingeschränkt geeignet. Als idealer Precursor der Synthese erweist sich die hydrothermal aus TeO_2 und H_3PO_4 dargestellte Verbindung $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$ [107], deren thermische Zersetzung oberhalb $400 \text{ }^\circ\text{C}$ zu $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$ führt (Abb. IV.5).

Im Ergebnis der vorgestellten thermochemischen Überlegungen gelingt die kontrollierte und reproduzierbare Darstellung des ternären Phosphidtellurids Ti_2PTe_2 im Gleichgewicht (IV.5) bei $\vartheta = 550 \text{ }^\circ\text{C}$.

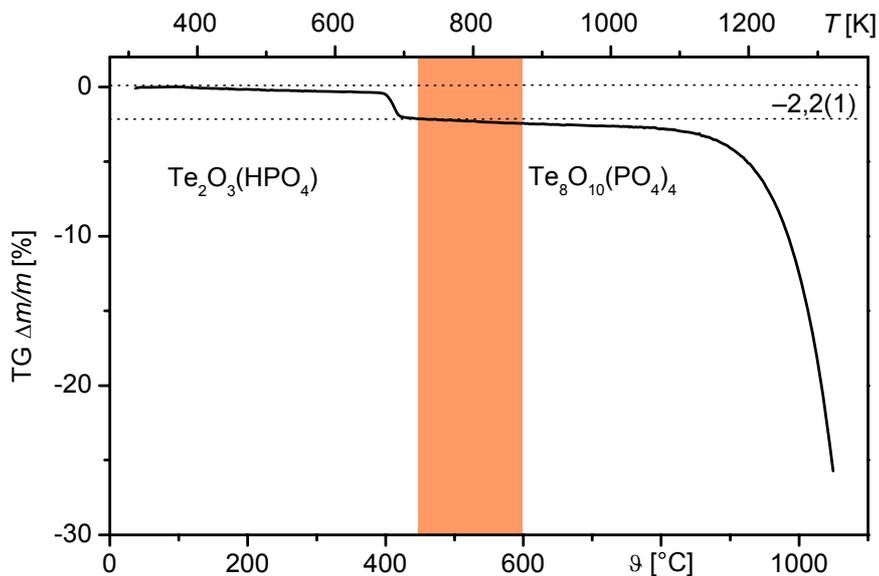


Abb. IV.5 Thermogravimetrische Bestimmung (TG) der Zersetzung der Verbindung $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$ zu $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$. Bereich der thermischen Stabilität von $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$ - Ableitung der Synthesetemperatur im Gleichgewicht (IV.5).

Gegenüber der direkten Synthese von Verbindungen $M_x\text{PTe}_{y(\text{s})}$ aus den Elementen ergibt sich bei der Nutzung von Thermitreaktionen natürlich immer der Nachteil eines resultierenden, mehrphasigen Bodenkörpers. Im Fall der Darstellung des Titanphosphidtellurids erhält man im Gleichgewicht (IV.5) Ti_2O_3 neben Ti_2PTe_2 . Die weiteren Untersuchungen waren folglich darauf ausgerichtet, die Phasen durch eine selektive Gasphasenabscheidung zu trennen: der chemische Transport von Ti_2PTe_2 gelingt unter Zugabe von wenigen Milligramm TeCl_4 in einem Temperaturgradienten von $\vartheta_2 = 750$ nach $\vartheta_1 = 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.1.3 Thermodynamische Modellierungen zum Existenzbereich ($p(i); T$) von Ti_2PTe_2

Trotz der erfolgreichen phasenreinen Synthese von Ti_2PTe_2 auf dem Weg einer Thermitreaktion und anschließendem chemischen Transport aus dem resultierenden Phasengemenge wurden weitere detaillierte thermodynamische Modellierungen zu Zustandsdiagrammen und –barogrammen des Systems durchgeführt. Diese Berechnungen wurden mit dem Ziel verfolgt, den Existenzbereich von Ti_2PTe_2 vollständig bezüglich der Temperatur und der relevanten Partialdrücke $p(i)$ der Komponenten ($i = P_{n(g)}; Te_{2(g)}; O_{2(g)}$) charakterisieren zu können. Dabei bestand die Erwartung, Schlussfolgerungen zu den Bedingungen einer phasenreinen Synthese auch aus den Elementen ziehen zu können.

Schließlich sollen aus der Summe der Ergebnisse der thermodynamischen Beschreibung der Existenz von Ti_2PTe_2 vor allem die Bedingungen zur Darstellung weiterer Verbindungen M_xPTe_y vor allem solcher Systeme $M/P/Te$ abgeleitet werden, deren Komponente M gemäß der Spannungsreihe oxidischer Festkörper nicht in der Lage ist, $P_4O_{6(l,g)}$ zu reduzieren. Das heißt, es sind thermodynamische Argumente zu sammeln, welche Verbindungen M_xPTe_y potentiell über Thermitreaktionen aus den Oxiden darstellbar sind (bzw. welche nicht...) und welche begründeten Alternativen zu dieser Synthesvariante bestehen.

Ausgangspunkt der thermodynamischen Beschreibung des ternären Systems Ti/P/Te bzw. der quaternären Systeme Ti/P/Te/O und Ti/P/Te/Cl war eine Evaluierung der Daten zu den binären Systemen Ti/Te und Ti/P. Auf der Basis der gegebenen bzw., für die nicht referierten Verbindungen, abgeschätzten Standarddaten der binären Verbindungen wurden die jeweiligen Zustandsdiagramme nach der Vorgabe der experimentell ermittelten Phasendiagramme berechnet. Die Daten der Verbindungen $\Delta H_{B,298}^\circ$ und S_{298}° wurden im Verlauf der Berechnung so optimiert, dass sowohl die Existenz bzw. Koexistenz aller Phasen, als auch die thermischen Effekte und deren Temperaturen in den Zustandsdiagrammen Ti/Te (Abb. IV.6) und Ti/P (Abb. IV.7) korrekt bzw. thermodynamisch sinnvoll wiedergegeben wurden: Die thermischen Effekte der tellurreichen Titantelluride Ti_3Te_4 , Ti_2Te_3 und $TiTe_2$ sind im Zustandsdiagramm [108] nicht angegeben. Deren Messung konnte offensichtlich wegen der zunehmenden inkongruenten Zersetzung der Verbindungen im Gasphasengleichgewicht ($p(Te_2)_T$) nicht realisiert werden. Die Modellierung des Zustandsdiagramms gibt dagegen die betreffenden Effekte $T_m(Ti_3Te_4)$, $T_p(Ti_2Te_3)$, $T_p(TiTe_2)$ unter dem Vorbehalt kontrollierter Gesamtdrücke ($p \approx 1$ bar) und Bodenkörperzusammensetzungen wieder.

Die optimierten Daten wurden schließlich zur Berechnung des Zustandsdiagramms des ternären Systems Ti/P/Te verwendet (Abb. IV.8). Die Güte der durchgeführten Berechnungen und der optimierten Daten kann daran gemessen werden, dass die experimentell ermittelten Phasenbeziehungen der binären Verbindungen Ti_yP und $TiTe_x$ sowie von Ti_2PTe_2 im ternären Raum durch die Modellierungen korrekt wiedergegeben werden.

Tab. IV.1 Optimierung der thermodynamischen Standarddaten ΔH_{298}° ; S_{298}° der Titantelluride und -phosphide im Verlauf der Modellierung der binären Zustandsdiagramme Ti/Te und Ti/P.

Verbindung	ΔH_{298}° [kJ·mol ⁻¹]		S_{298}° [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]		
	Optimierung	Literatur	Optimierung	Literatur	
TiTe ₂	-196,62	-213,1 [110]	136,38	117,2 [110]	
Ti ₂ Te ₃	-397,09	-355 ± 40 [110]	208,21	207 ± 25 [110]	
Ti ₃ Te ₄	-582,61	-	287,49	-	
Ti ₅ Te ₄	-621,24	-605 ± 100 * [110]	351,00	420 ± 40 * [110]	
TiP	-248,00	-265,3 [110] -324,0 [112]	51,65	53 ± 10	**
Ti ₄ P ₃	-852,30		189,70	190 ± 40	**
Ti ₅ P ₃	-941,70		220,40	220 ± 40	**
Ti ₇ P ₄	-1265,00		303,32	300 ± 60	**
Ti ₂ P	-321,60		83,70	85 ± 15	**
Ti ₃ P	-331,80		114,40	115 ± 20	**
Ti ₂ PTe ₂	-447,90		183,76	185 ± 25	**

(* 5·(TiTe_(s)); TiTe: „wide homogeneity range“ [110])

(** Abschätzung: $\Delta S_{\text{R}}^{\circ} = 0$ (Neumann-Kopp);

$S^{\circ}(\text{Ti}) = 30 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [1]; $S^{\circ}(\text{P}_{\text{red}}) = 23 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [1]; $S^{\circ}(\text{Te}) = 50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [1])

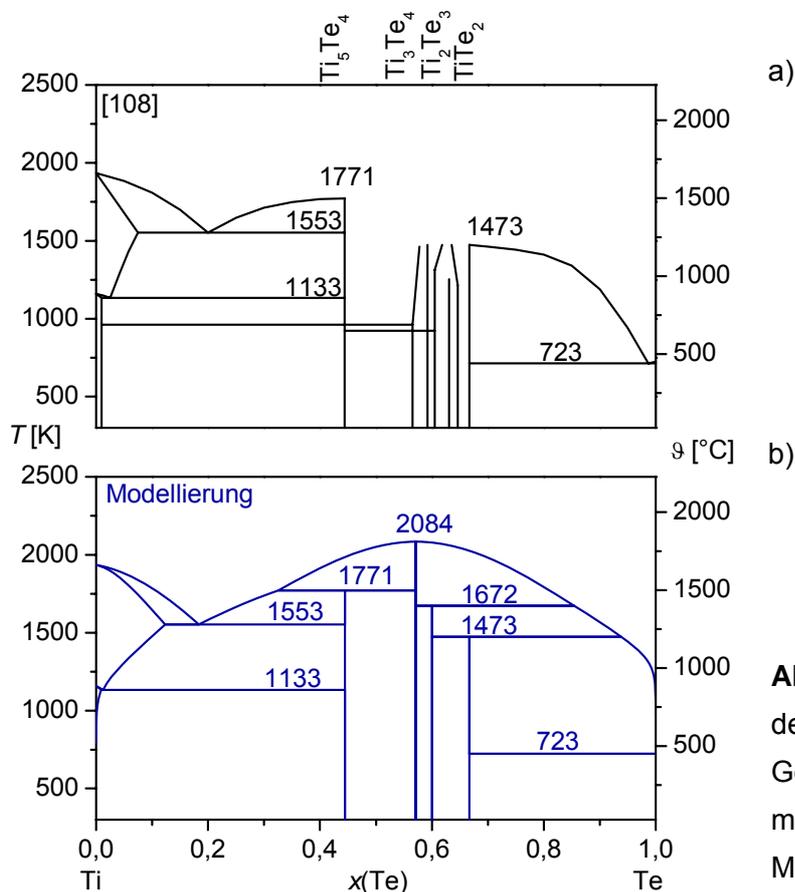


Abb. IV.6 Zustandsdiagramm des binären Systems Ti/Te: Gegenüberstellung der experimentellen Daten [108] und der Modellierung [P2].

Abb. IV.7 Zustandsdiagramm des binären Systems Ti/P: Gegenüberstellung der experimentellen Daten [109] und der Modellierung [P2].

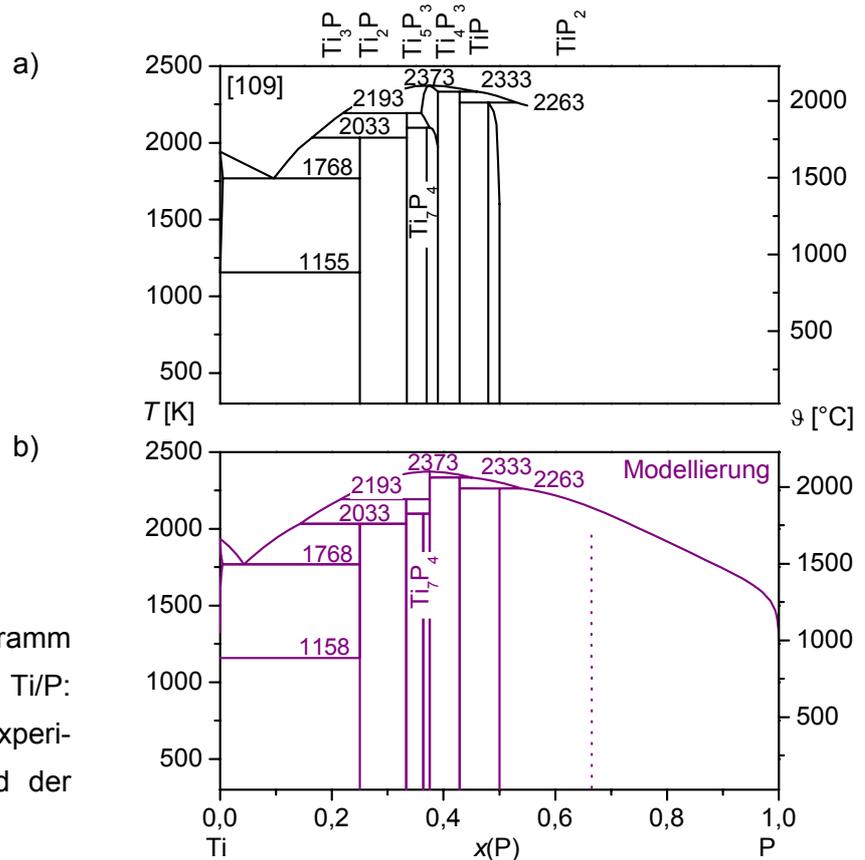
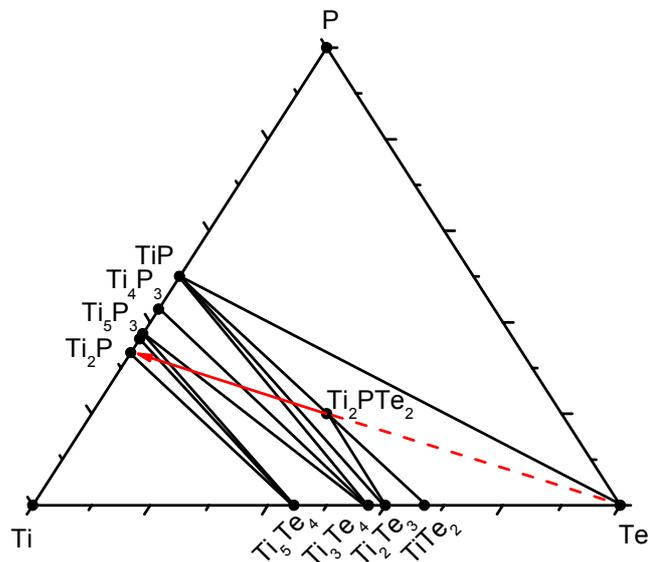


Abb. IV.8 Zustandsdiagramm des ternären Systems Ti/P/Te ($T = 1000$ K); Darstellung der experimentellen Ergebnisse und der thermodynam. Modellierung [P1].

← Verlauf der thermischen Zersetzung von Ti_2PTe_2 ; vgl. Abb. IV.10; 11.



Darüber hinaus wurden die resultierenden Gasphasengleichgewichte der einzelnen Gleichgewichtsräume berechnet (Abb. IV.9). Das daraus abgeleitete, theoretische Gesamtdruckverhalten einzelner Verbindungen (Ti_2PTe_2 ; Ti_2Te_3 ; Abb. IV.10) wurde mit den experimentellen Werten verglichen; die gute Übereinstimmung der Werte (Abb. IV.10) bezeugt die sinnvolle thermodynamische Beschreibung des ternären Systems Ti/P/Te mit den gegebenen optimierten Daten (Tab. VI.1).

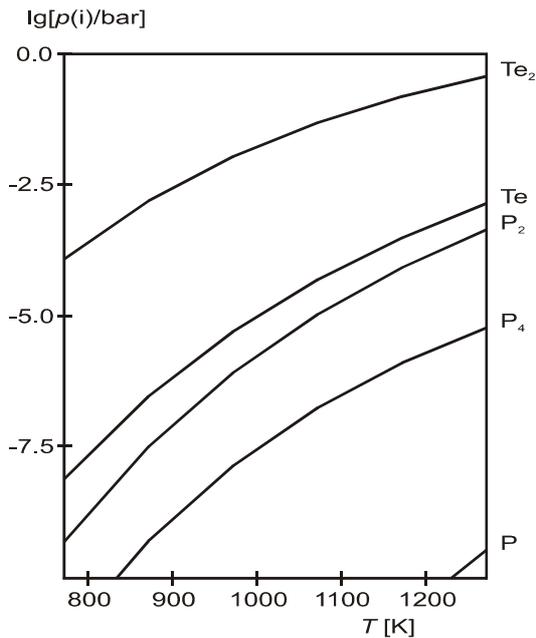
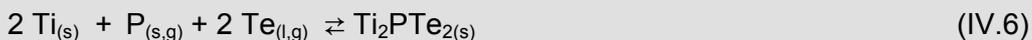


Abb. IV.9 Zusammensetzung der Gasphase über einem Bodenkörper Ti_2PTe_2 , berechnet mit den thermodynamischen Daten (Tab. IV.1) und dem Programm TRAGMIN [P1].

Die Messung des Gesamtdrucks über einem röntgenographisch phasenreinen Bodenkörper Ti_2PTe_2 erfolgte in einem Membrannullmanometer [7] im Temperaturbereich von $\vartheta = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Intervallen der Messpunkte von 20 K . Bei einer Dauer der Gleichgewichtseinstellung von einem Tag je Messpunkt wurde die gezeigte Messung (Abb. IV.10) über einen Zeitraum von über einem Monat aufgenommen. Bei niedrigen Temperaturen ($400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$) stellt sich zunächst ein Restgasdruck nicht vollständig mit dem Bodenkörper abreagierter Komponenten (v.a. $\text{P}_{4(\text{g})}$, $\text{P}_{2(\text{g})}$) ein. Im Ablauf einer Woche beobachtet man in diesem Temperaturbereich lediglich einen Verlauf des überwiegend Partialdrücke von Phosphorspezies repräsentierenden Gesamtdrucks nach dem idealen Gasgesetz (--- Abb. IV.10). Die vollständige Einstellung des Gleichgewichts (IV.6) mit dem Bodenkörper (■ Abb. IV.10) findet erst bei einer Temperatur von $\vartheta = 650$ bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$ statt.



Das heißt, die vollständige Synthese von Ti_2PTe_2 aus den Elementen ist in einem endlichen Zeitraum nur bei Temperaturen um $700 \text{ }^\circ\text{C}$ realisierbar. Aufgrund der partiellen Sublimation von Phosphor und Tellur bei niedrigeren Temperaturen muss dabei mit kleinen Ampullenvolumina gearbeitet werden. Auf diese Weise bleibt die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers unter den Gleichgewichtsdrücken $p(\text{P}_4)$ und $p(\text{Te}_2)$ kontrollierbar und die Rückkondensation der Komponenten bei der Bildung der ternären Verbindung wird begünstigt.

Synthesetemperaturen oberhalb $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sind wiederum zu vermeiden, da sich Ti_2PTe_2 in einem inkongruenten Gasphasengleichgewicht merklich zu $\text{TiP}_{(\text{s})}$, $\text{Ti}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ und $\text{Te}_{2(\text{g})}$ (vgl. Abb. IV.9, 10) zersetzt (IV.7).



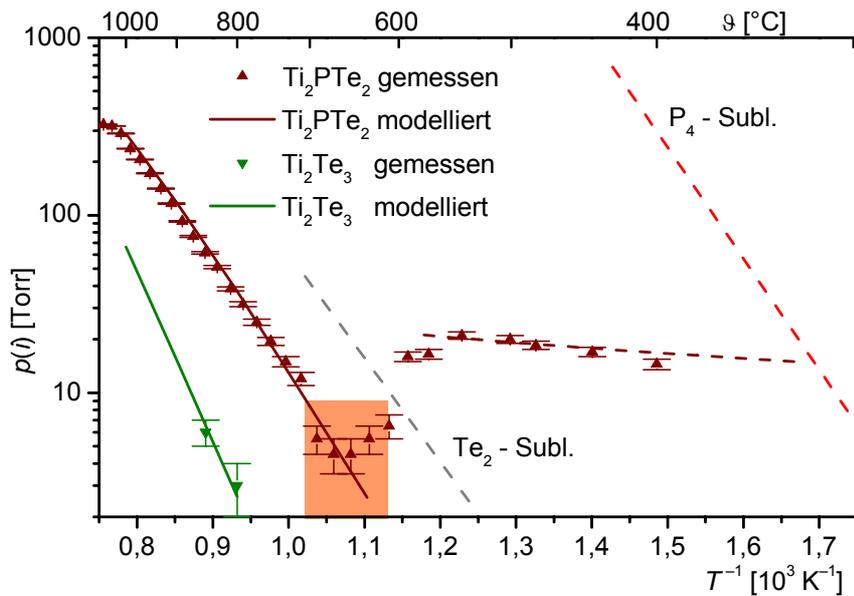


Abb. IV.10 Zustandsbarogramm des ternären Systems Ti/P/Te mit den Koexistenzzer-
setzungsdrücken $\lg(p(P_4)/\text{bar}) = f(T^{-1})$ elementaren Phosphors sowie $\lg(p(\text{Te}_2)/\text{bar}) = f(T^{-1})$
des Tellurs und der Verbindungen Ti_2PTe_2 und Ti_2Te_3 . Vergleich der experimentellen Daten
der Messungen des Gesamtdrucks im Membrannullmanometer ($\blacktriangle \text{Ti}_2\text{PTe}_2$; $\blacktriangledown \text{Ti}_2\text{Te}_3$) und der
durch thermodynamische Modellierung der Festkörper-Gasphasengleichgewichte
berechneten Werte ($\text{—} \text{Ti}_2\text{PTe}_2$; $\text{—} \text{Ti}_2\text{Te}_3$). Bereich der Einstellung des Gleichgewichts
(IV.6) zur Synthese von Ti_2PTe_2 .

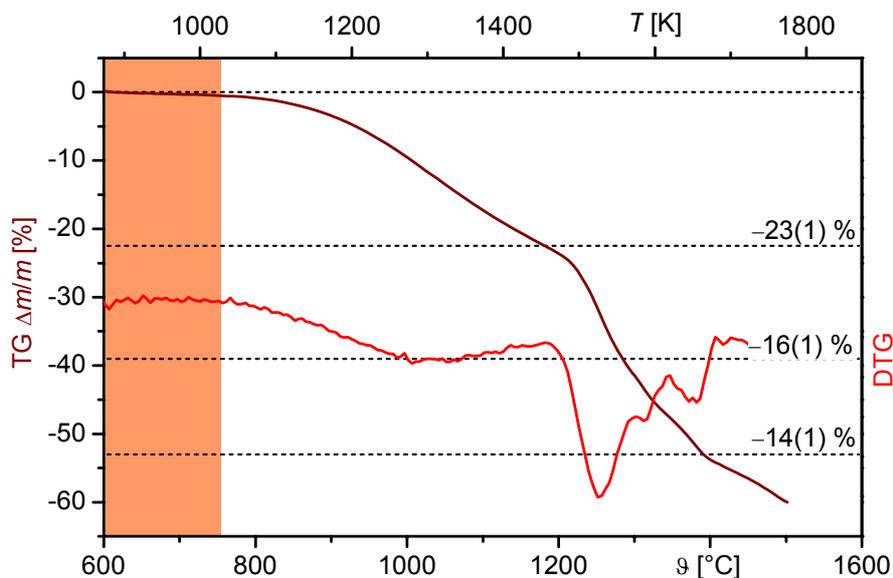
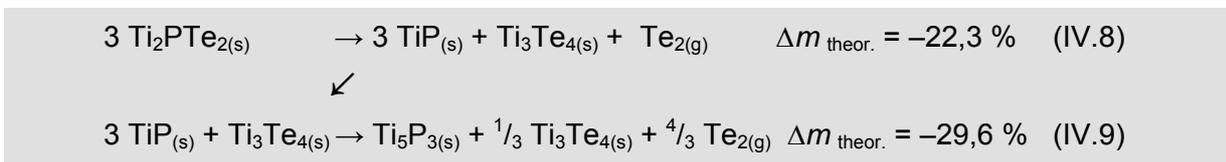


Abb. IV.11 Thermogravimetrische Bestimmung (TG) der Zersetzung ($\text{—} \text{TG}$) der Verbindung
 Ti_2PTe_2 gemäß den inkongruenten Gleichgewichten (IV.7) bzw. (IV.8). Bestimmung der
Stufen des thermischen Abbaus nach den Maxima der Ableitung ($\text{—} \text{DTG}$) der Zersetzungs-
kurve. Bereich der thermischen Stabilität von Ti_2PTe_2 im Gleichgewicht (IV.7).

Thermogravimetrische Untersuchungen bestätigen den Verlauf der inkongruenten thermischen Zersetzung von Ti_2PTe_2 . Die Verbindung ist bis etwa 750 °C stabil, danach zersetzt sie sich im Gasphasengleichgewicht (IV.7) mit der dominierenden Gasphasenspezies $Te_{2(g)}$ (vgl. Abb. IV.9) unter Bildung der kondensierten Phasen $Ti_2Te_{3(s)}$ und $TiP_{(s)}$. $Ti_2Te_{3(s)}$ zersetzt sich nahezu simultan zu $Ti_3Te_{4(s)}$, so dass die erste Stufe im Verlauf des thermischen Abbaus von Ti_2PTe_2 (IV.8) einem relativen Verlust $\Delta m/m = -23(1) \%$ aufweist (Abb. IV.11). Die weitere Zersetzung erfolgt gemäß den Koexistenzbeziehungen des ternären Zustandsdiagramms (Abb. IV. 8) zunächst zu $Ti_4P_{3(s)} + Ti_3Te_{4(s)}$ ($\Delta m/m = -16(1) \%$; $(\Delta m/m)_{theor.} = -14,8 \%$) sowie zu $Ti_5P_{3(s)} + Ti_3Te_{4(s)}$ ($\Delta m/m = -14(1) \%$; $(\Delta m/m)_{theor.} = -14,8 \%$; (IV.9)), Abb. IV.11. Der im Temperaturbereich bis 1500 °C unvollständige Abbau der Gemenge findet unter schrittweiser Auflösung der Telluride in Richtung des Titanphosphids $Ti_2P_{(s)}$ ($(\Delta m/m)_{ges} = -60(2) \%$; $(\Delta m/m)_{ges/theor.} = -66,7 \%$) statt, Ti_2P ist nach röntgenographischer Analyse der Hauptbestandteil des resultierenden Bodenkörpers.



Durch die Bedingungen der kinetisch beeinflussten Bildung und der thermodynamisch bestimmten thermischen Zersetzung verbleibt für die gezielte Synthese von Ti_2PTe_2 aus den Elementen letztlich nur ein schmales Temperaturintervall von etwa 700 bis 750 °C. Ohne diese detaillierte Kenntnis ist es praktisch nicht möglich, die Verbindung auf dem direkten Weg phasenrein herzustellen. Für die alternative Synthese aus den Oxiden ergibt sich dagegen ein Bereich der erfolgreichen Umsetzung von 550 bis 750 °C.

Eine Verallgemeinerung dieses Ergebnisses auf andere Systeme $M/P/Te$ ist nur insofern möglich, als die Darstellung von Verbindungen M_xPTe_y in einem komplexen Umfeld kinetischer Beeinflussung der Phasenbildung und thermodynamischer Kontrolle des Zersetzungsverhaltens erfolgt. Der für die Bildung der Phasen M_xPTe_y relevante Temperaturbereich ist jeweils durch gezielte thermochemische Untersuchungen individuell für das betreffende System $M/P/Te$ zu ermitteln.

IV.1.4 Thermodynamische Modellierungen zum Gasphasentransport von Ti_2PTe_2

Auf der Basis der thermodynamischen Modellierung der Festkörper- und Gasphasengleichgewichte im ternären System $Ti/P/Te$ können abschließend auch die Gleichgewichte im multinären System $Ti/P/Te/O/Cl$ quantifiziert und damit der Gasphasentransport von Ti_2PTe_2 charakterisiert werden.

Der chemische Transport des ternären Phosphidtellurids gelingt gleichermaßen mit der reinen Phase wie aus einem Gemenge mit dem im Gleichgewicht (IV.4) stehenden Oxid Ti_2O_3 unter Zugabe von $TeCl_{4(s)}$ oder $Cl_{2(g)}$. Gemäß der Spannungsreihe der Chloride (vgl. Kap. III.7) des Systems stellt sich das Gasphasengleichgewicht aber unabhängig von der Art des zu Beginn der Reaktion zugegebenen „Transportmittels“ immer in Richtung $TiCl_{4(g)}$ ein.

Die Argumentation bezüglich der Red-Ox-Potentiale (Abb. IV.12) der zu berücksichtigenden Chloride der Komponenten des Systems ist in gleicher Weise wie für die Oxide zu führen: Das heißt, unter Einbeziehung der möglichen Gasphasenspezies $\text{TiCl}_{2(g)}$, $\text{TiCl}_{3(g)}$, $\text{TiCl}_{4(g)}$, $\text{TiO}_{(g)}$, $\text{Te}_{2(g)}$, $\text{TeCl}_{2(g)}$, $\text{TeCl}_{4(g)}$, $\text{TeO}_{(g)}$, $\text{TeO}_{2(g)}$, $\text{P}_{2(g)}$, $\text{P}_{4(g)}$, $\text{PCl}_{3(g)}$, $\text{PCl}_{5(g)}$, $\text{POCl}_{3(g)}$, $\text{P}_4\text{O}_{6(g)}$, $\text{P}_4\text{O}_{10(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{O}_{(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$ und $\text{Cl}_{(g)}$ werden bei geringen Transportmittelmengen die gasförmigen Tellur- und Phosphorchloride, -oxidchloride und -oxide grundsätzlich durch das Titan des Bodenkörpers reduziert, wobei die dominierenden Spezies $\text{TiCl}_{4(g)}$ und $\text{TiCl}_{3(g)}$ für Titan sowie $\text{P}_{4(g)}$ für Phosphor und $\text{Te}_{2(g)}$ für Tellur entstehen. Vor diesem Hintergrund ist es egal, welches Agens zur Ausbildung der transportwirksamen Gasphase (und des Transportmittels) dem System zugegeben wird, wenn sich quasi in der ersten Sekunde der Reaktion das Festkörper-Gasphasengleichgewicht einstellt. Unabhängig davon, ob also TeCl_4 oder PCl_5 oder Cl_2 (in wenigen Milligramm, weniger als 1% der Gesamteinwaage) in die Ampulle gegeben werden, entsteht im Gleichgewicht immer $\text{TiCl}_{4(g)}$ als *wirksames Transportmittel*. Die tatsächliche Zugabe des leicht flüchtigen TiCl_4 als Transportmittel ist demnach nicht erforderlich. Im Experiment ist die Zugabe von definierten Mengen festen Tellurtetrachlorids am praktikabelsten.

Die Berechnung der Gasphasenzusammensetzung (Abb. IV.13) bestätigt die Abschätzung der Gleichgewichtsbeziehungen gemäß der Spannungsreihe der Chloride. Demnach wird $\text{TiCl}_{4(g)}$ als dominierende Spezies im Gleichgewicht gebildet; mit Partialdrücken im transportwirksamen Bereich $p(i) > 10^{-5}$ bar können die Spezies $\text{TiCl}_{4(g)}$ und $\text{TiCl}_{3(g)}$ für die Abscheidung von Titan sowie $\text{P}_{2(g)}$ für Phosphor und $\text{Te}_{2(g)}$ für Tellur wirksam werden.

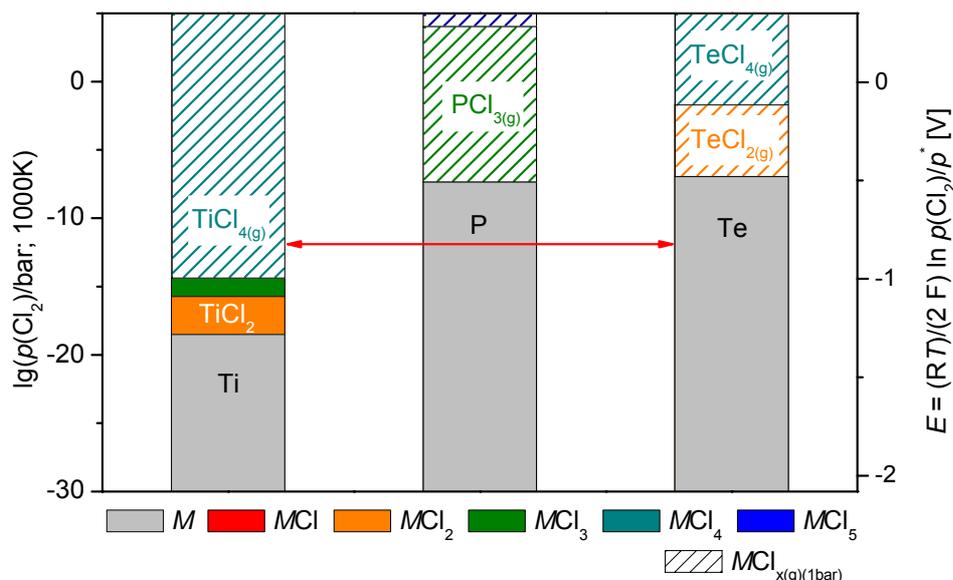


Abb. IV.12 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Chloride $\text{Ti}/\text{TiCl}_{x(s)}$ im Vergleich mit den Potentialen E , $\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})$ der Systeme $\text{P}/\text{PCl}_{x(g)}$ und $\text{Te}/\text{TeCl}_{x(s)}$.

Gasphasenspezies wie $P_{4(g)}$, $PCl_{3(g)}$ leisten mit Partialdrücken $p(i) < 10^{-5}$ bar keinen quantifizierbaren Beitrag zu einem wirksamen Transport der Komponente, mit Partialdrücken $p(i) < 10^{-10}$ bar die sind Gasphasenspezies $TeCl_{4(g)}$, $TeO_{(g)}$, $TeO_{2(g)}$, $PCl_{5(g)}$, $POCl_{3(g)}$, $P_4O_{6(g)}$ und $P_4O_{10(g)}$ nicht in der Grafik (Abb. IV.13) enthalten.

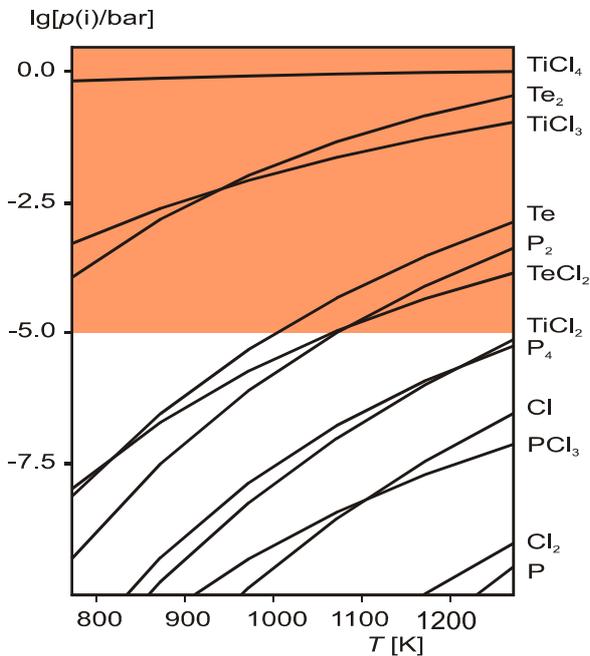
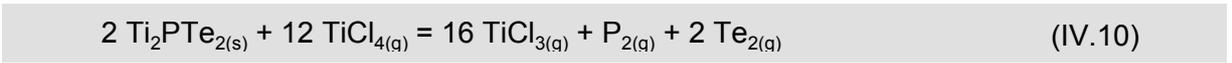


Abb. IV.13 Zusammensetzung der Gasphase über einem Bodenkörper Ti_2PTe_2 (Zugabe $TeCl_4$), berechnet mit den thermodynamischen Daten (Tab. IV.1) und dem Programm TRAGMIN [P1]. Partialdrücke transportwirksamer Spezies i , $p(i) > 10^{-5}$.

Unter Einbeziehung der dominierenden Spezies lässt sich der chemische Transport der ternären Verbindung $Ti_2PTe_{2(s)}$ über das formale Gleichgewicht (IV.10) beschreiben:



Die sehr geringe Transportrate ($m/t < 0,1 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$) resultiert aus dem niedrigen Partialdruck der Phosphorspezies im Temperaturbereich des Transports von $\vartheta_2 = 800$ nach $\vartheta_1 = 700 \text{ }^\circ\text{C}$; bei einem Druck von $p(P_2)_{1100} \approx 10^{-5}$ bar (Abb. IV.13) liegt die Wirksamkeit $\Delta[p(i)/p^*(L)] = [p(i)/p^*(L)]_{T_2} - [p(i)/p^*(L)]_{T_1}$ an der Grenze der Transportierbarkeit.

IV.1.5 Einkristallstrukturbestimmung von Ti_2PTe_2

An Hand der isolierten Kristalle von Ti_2PTe_2 war eine Einkristallstrukturbestimmung möglich. Danach kristallisiert Ti_2PTe_2 in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) mit den hexagonalen Gitterkonstanten $a = 363,87(2)$; $c = 2848,6(2)$ pm (vgl. Anhang: Tab. VIII.21, 22). Die Verbindung ist homöotyp zu den Bismutsesquichalkogeniden Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 sowie isotyp zu den geordneten Phasen im Tetradymit-Typ: Bi_2STe_2 , Bi_2SeTe_2 [115].

Die Phosphid- und Telluridanionen bilden gemeinsam eine dichteste Kugelpackung der Stapelfolge $\underline{ABCBCACAB}$ (P-Schichten unterstrichen; Abb. IV.14) aus, in der die Titankationen zwei Drittel der Oktaederlücken besetzen. Dabei sind die zwischen Phosphor und Tellur liegenden Schichten vollständig besetzt, die Oktaederlücken zwischen den Tellurschichten sind leer.

Das Phosphoratom ist oktaedrisch von sechs Titanatomen umgeben, während das Titanatom in der Oktaederlücke von drei Tellur- und drei Phosphoratomen koordiniert ist. Die Phosphor-Titan-Abstände betragen $248,6(2)$ pm und unterscheiden sich wenig von typischen Titan-Phosphor-Abständen in binären Phosphiden: im TiP betragen die Abstände 245 und 256 pm [116]. Die kurzen Abstände werden dabei innerhalb der TiP_6 -Oktaeder ausgebildet. Der Phosphor liegt also in der Verbindung Ti_2PTe_2 in der gleichen Umgebung vor wie in TiP. Die Titan-Tellur-Abstände sind mit $277,9(2)$ pm nur wenig länger als im Titanditellurid TiTe_2 ($271,5$ pm [117]).

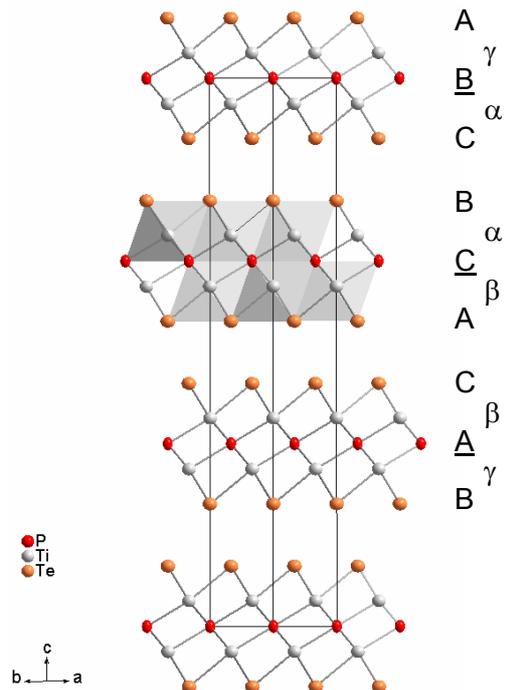
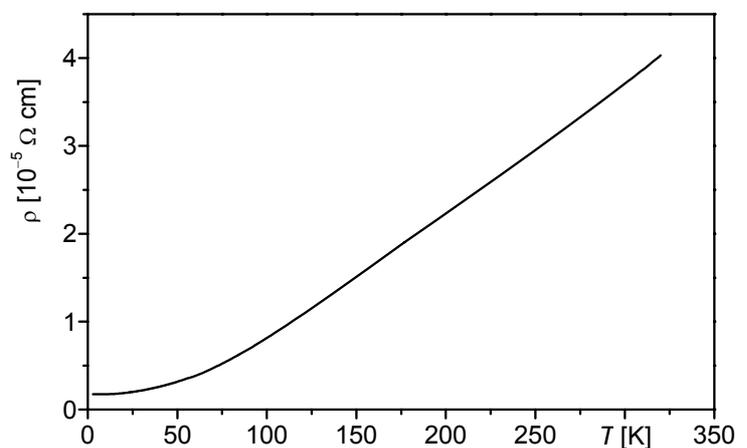


Abb. IV.14 Kristallstruktur von Ti_2PTe_2 ; die Schwingungsellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 99,9 % dar. Stapelfolge ABCBCACAB der eine gemeinsame dichteste Kugelpackung bildenden Phosphor- und Telluratome; Besetzung der Oktaederlücken zwischen Phosphor- und Tellurschichten durch Titan.

Abb. IV.15 Messung des spez. elektrischen Widerstandes $\rho(T)$ von Ti_2PTe_2 .



Unter der Annahme der Existenz von konstituierenden Anionen P^{3-} und Te^{2-} in der Struktur von Ti_2PTe_2 ergibt sich eine formale Trennung der Ladung der Kationen zu $(Ti^{III}Ti^{IV})PTe_2$. Bei der Kristallstrukturbestimmung hoben sich jedoch keine Anhaltspunkte für eine differenzierbare chemische Umgebung einzelner Titanatome hervor, die eine Unterscheidung von Ti^{III} - und Ti^{IV} -Kationen rechtfertigen würden. Messungen des elektrischen Widerstandes an Einkristallen (Abb. IV.15) weisen für Ti_2PTe_2 metallisches Verhalten nach ($d\rho/dT > 0$; $\rho_{298} = 4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot cm$), so dass die Verbindung als $(Ti^{IV})_2(e^-)PTe_2$ mit Titan(IV)-Kationen und einem freien Elektron im Leitungsband aufgefasst werden kann.

IV.1.6 Zusammenfassung zu den Untersuchungen zur Existenz ternärer Phosphid-Telluride M_xPTe_y

Das Konzept der elektrochemischen Spannungsreihe für Oxide wurde erfolgreich zur Abschätzung der Synthesebedingungen des Phosphidtellurids Ti_2PTe_2 angewandt. Die Möglichkeit der Thermitreaktion weiterer Elemente M mit P_2O_5 und TeO_2 ergibt sich aus der Lage der Sauerstoff- bzw. elektrochemischen Potentiale. Als wirksame Reduktionsmittel kommen demnach alle Metalle mit einem Sauerstoffpotential $\lg(p(O_2)/bar)(M/MO_{x(s)}) < \lg(p(O_2)/bar)(P/P_4O_{6(g)}) \approx -31$ ($T = 1000$ K) in Frage. Die auf dieser Abschätzung basierenden weiteren Untersuchungen belegen in ersten Ergebnissen die Bildung ternärer Phasen M_xPTe_y in den Systemen $Si/P/Te/(O)$ und $Ce/P/Te/(O)$. Bei der Darstellung der Cerverbindungen Ce_xPTe_y im Thermitverfahren muss die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers auf die Bildung des ternären Oxidtellurids Ce_2O_2Te [122] ausgelegt sein.

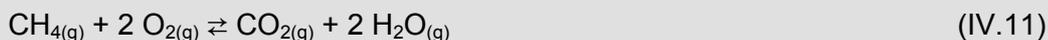
Die Bedingungen zur Synthese von Phosphidtelluriden M_xPTe_y aus den Elementen sind dagegen für jedes System individuell zu ermitteln. Es zeigt sich grundsätzlich, dass die Phasenbildung erst bei Temperaturen oberhalb des Sublimationspunkts des Phosphors ($\vartheta_s > 430$ °C) bzw. mit Beginn der Sublimation des Tellurs ($p(Te_2) > 10^{-2}$ bar; $\vartheta > 600$ °C) einsetzt. Mitunter endet die Synthese von Verbindungen M_xPTe_y aus den Elementen jedoch in einer lokalen Senke bei den intermediären Phasen $M_xP_{(s)} + Te_{(l)}$ ($M = V, Fe$).

IV.2 Untersuchungen zur Existenz ternärer Mischkristallphasen $M_{1-n}M_nO$

IV.2.1 Zur Existenz ternärer ternärer Mischkristallphasen $Fe_{1-n}M_nO$

Unter dem inhaltlichen Schwerpunkt „Multiple component metal oxide combustion catalysts“ sind in den Jahren 2004 – 2006 mehr als 150 Veröffentlichungen und Patente zu mehrkomponentigen Stoffsystemen mit V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , NiO , CuO , Pt , Pd , Rh und Au erschienen (vgl. [123]). Bei der Untersuchung von Modellsystemen der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (vgl. (IV.11)) wird dabei aber zunehmend auf eine Maßanfertigung katalytischer Eigenschaften von Festkörpern auf der Basis oxidischer Mischphasen hingearbeitet.

Zum Beispiel werden bei der katalytischen Verbrennung von Methan (IV.11) mit Hilfe von Mischkristallen $Co_{1-n}Ni_nO$ (vgl. [124]) Umsätze von mehr als 97 % ($\vartheta \geq 600$ °C) gegenüber einem Umsatz der nichtkatalysierten Verbrennung von weniger als 10 % [125] erzielt. Das oxidische Mischkristallsystem arbeitet dabei vergleichbar effektiv wie ein Pd/Al_2O_3 -Katalysator mit einem Umsatz von über 98 % [126].



Ausgehend von diesen Untersuchungen ist mit Hilfe des Konzepts der elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper eine globale Analyse weiterer relevanter, ternärer Mischkristallreihen $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ durchzuführen. Bei gegebenen Voraussetzungen der Isotypie der Verbindungen $MO_{x(s)}$ und $MO_{x(s)}$ und vergleichbaren Ionenradien r_M , r_M' sind dann maßgeblich die thermodynamischen Bedingungen der Phasenbildung im Sinne der Spannungsreihe zu ermitteln. Das heißt, für die Verbindungen $MO_{x(s)}$ und $MO_{x(s)}$ ist der Bestand gemeinsamer Existenzbereiche ($p(O_2)$; T) zu prüfen.

Aufgrund der differenzierten, in hohem Maße temperaturabhängigen Bedingungen ($p(O_2)_T$) der Phasenbildung mit den Verbindungen Fe_2O_3 , Fe_3O_4 sowie „FeO“ und deren typischen Kristallstrukturen erweist sich das System Fe/O als besonders geeigneter Gegenstand methodischer Untersuchungen, vgl. Kap. III.3; III.4 (Abb. III.15; III.22; III.26; III.32). Die Modellierungen erfolgen dabei immer unter der Annahme der Existenz des Wüstits in der idealisierten Zusammensetzung „FeO“ (vgl. Kap. III.3):

Ausgehend von der Spannungsreihe oxidischer Festkörper (Abb. IV. 16) können Mischkristalle $M_{1-n}M_nO$ mit $M = Fe$ auf der Basis von „FeO“ ($Fm\bar{3}m$, (225)) mit den isotypen Verbindungen in den Systemen $M = Mg, Ca, Mn, (Zn), Sr, Ba$ erwartet werden. Wegen der Unterschiede der Ionenradien ($r_{[6]}(Fe^{II}) = 92$ pm [52]; $\Delta r_M > 15$ %) bestehen jedoch Einschränkungen dieser Erwartung bei Ca ($r_{[6]} = 114$ pm [52]), Sr ($r_{[6]} = 132$ pm [52]) und Ba ($r_{[6]} = 149$ pm [52]). In völliger Übereinstimmung mit der Abschätzung findet man in der Literatur Berichte zur Existenz der Mischkristallreihen $Fe_{1-n}Mg_nO$ [126], $Fe_{1-n}Mn_nO$ [128] sowie partieller Mischungen $Fe_{1-n}Zn_nO$ und $Fe_mZn_{1-m}O$ [132]. Für die schwereren Erdalkalimetalle ($M = Ca, Sr, Ba$) besteht im thermodynamischen Sinne der Spannungsreihe zwar grundsätzlich die Möglichkeit zur Bildung von Phasen $Fe^II M^II_x O_{1+x}$; diese sind bisher jedoch nicht referiert.

Offensichtlich besteht eine deutlich größere Triebkraft zur Phasenbildung der stark basischen Oxide MO mit dem stärker sauren Fe_2O_3 ($\chi(Fe^{III}) = 1,60$ [98]; vgl. Tab. III.1) als mit „FeO“ ($\chi(Fe^{II}) = 1,34$ [98]; vgl. Tab. III.1); die Existenz der Verbindungen $Ca^{II}Fe^{III}_2O_4$, $Ca^{II}Fe^{II}Fe^{III}_2O_5$ [127]; $Sr^{II}Fe^{III}_2O_4$ [133] und $Ba^{II}Fe^{III}_2O_4$ [137] ist in diesem Sinne zu deuten. Mit einer freien Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ_R = -30(10) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei der Bildung der Ferrite MFe_2O_4 ($M = Ca, Sr, Ba$) wird jedoch der Existenzbereich ($p(O_2)$; T) der ternären Phasen gegenüber den binären Randphasen nicht dramatisch verändert ($\Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar})) \approx -3$), so dass in jedem Fall eine Überlappung des Potentials von „FeO“ mit denen der MO und somit die Möglichkeit der Phasenbildung $Fe^{II}M^{II}_xO_{1+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) erhalten bleibt.

In den ternären Systemen $Fe/M/O$ mit Verbindungen des Titans, Vanadiums und Niobs vermag $Fe^{II}O$ nur mit oxidierten Spezies $M^{2y}O_{y(s)}$ ($y > 1$) zu koexistieren und dabei die Phasen $Fe^{II}Ti^{IV}O_3$ [58], $Fe^{II}_2Ti^{IV}O_4$ [59]; $Fe^{II}V^{III}_2O_4$ [80] und $Fe^{II}Nb^V_2O_6$ [134] zu bilden. Mit den Existenzbereichen ($\lg(p(O_2)/\text{bar})$; E) der $M^{II}O$ ($M = Ti, V, Nb$) ist keine Überlappung möglich.

Gegenüber den Systemen $M/MO_{y(s)}$; $M = Co, Ni, Cu, Pd, Cd, Sn, Pb$ ist das Redoxpaar Fe^{II}/FeO unedler, das heißt, „FeO“ reduziert die betreffenden Oxide im Gleichgewicht zum Metall M . Gegenüber den Existenzbereichen der $M^{II}O$ gibt es nur eine Überlappung ausgehend von Fe_3O_4 bzw. Fe_2O_3 , Abb. IV.16.

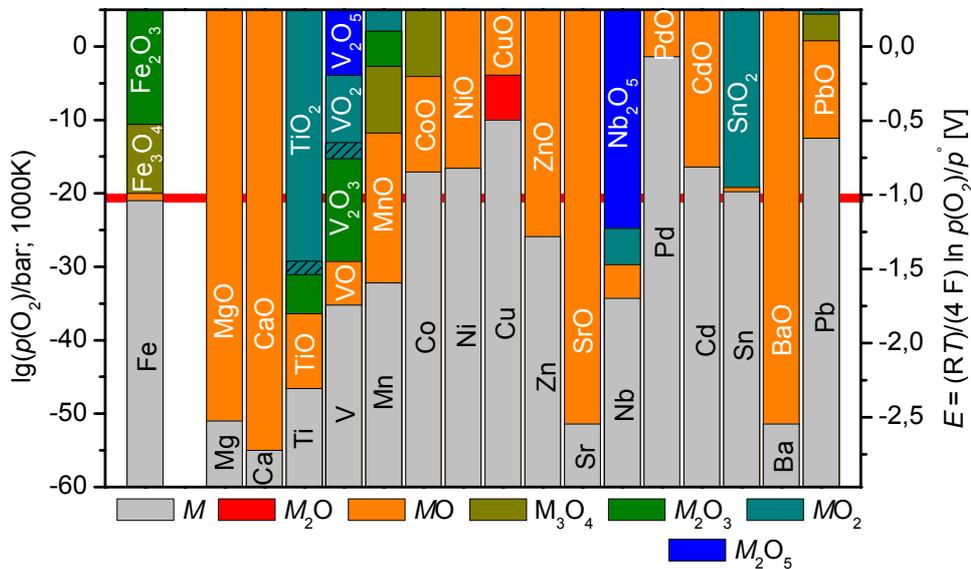


Abb. IV.16 Einstellung der chemischen Gleichgewichte (—) im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $FeO_{(s)} - MO_{(s)}$ mit der Bildung ternärer Mischphasen $M_{1-n}M_nO$ (Ausnahmen in Klammern):

M = Mg: $Fe_{1-n}Mg_nO$ [126]; **Ca:** ($Ca^{II}Fe^{III}_2O_4$), ($Ca^{II}Fe^{II}Fe^{III}_2O_5$) [127]; **Ti:** ($Fe^{II}Ti^{IV}O_3$) [58], ($Fe^{II}_2Ti^{IV}O_4$) [59]; **V:** ($Fe^{II}V^{III}_2O_4$) [80]; **Mn:** $Fe_{1-n}Mn_nO$ [128]; **Co:** ($Co^{II}Fe^{III}_2O_4$) [129]; **Ni:** ($Ni^{II}Fe^{III}_2O_4$) [130]; **Cu:** ($Cu^{II}Fe^{III}_2O_4$), ($Cu^{II}Fe^{III}_2O_4$) [131]; **Zn:** $Fe_{1-n}Zn_nO$ und $Fe_mZn_{1-m}O$ [132]; **Sr:** ($Sr^{II}Fe^{III}_2O_4$) [133]; **Nb:** ($Fe^{II}Nb^V_2O_6$) [134]; **Pd:** nicht bekannt; **Cd:** ($Cd^{II}Fe^{III}_2O_4$) [135]; **Sn:** ($(Fe^{II,III})_{3-x}Sn^{IV}_xO_4$), ($Fe^{II}_2Sn^{IV}O_4$) [136]; **Ba:** ($Ba^{II}Fe^{III}_2O_4$) [137]; **Pb:** ($Pb^{II}Fe^{III}_{12}O_{19}$) [138].

IV.2.2 Anwendung der Spannungsreihe zur Synthese von $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$

Eine kristallchemisch zunächst zu erwartende und in Analogie zu den Reihen $\text{Co}_{1-n}\text{Ni}_n\text{O}$ [124] bzw. $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ [126] und $\text{Fe}_{1-n}\text{Mn}_n\text{O}$ [128] stehende Mischkristallbildung $\text{Fe}_{1-n}\text{M}_n\text{O}$ ist im System Fe/Co/O aufgrund der fehlenden Überlappung der Existenzbereiche ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}); T$; Abb. IV.18) thermodynamisch scheinbar nicht möglich.

Das ist insofern bemerkenswert, als die sonstigen Voraussetzungen zur Mischkristallbildung nahezu ideal sind; die binären Monoxide kristallisieren jeweils im NaCl-Typ ($Fm\bar{3}m$, (225)) mit vergleichbaren Ionenradien der Kationen und daraus resultierenden, ähnlichen Gitterkonstanten: „FeO“ ($r_{[\text{O}]}(\text{Fe}^{\text{II}}) = 92 \text{ pm}$ [52]; $a = 430 \text{ pm}$ [55]) sowie CoO ($r_{[\text{O}]}(\text{Co}^{\text{II}}) = 89 \text{ pm}$ [52]; $a = 425 \text{ pm}$ [10]). Die thermische Stabilität der binären Verbindungen ist zudem aus Sicht der Zustandsdiagramme (Abb. IV.17) bis zu hohen Temperaturen („FeO“: $T_p \approx 1750 \text{ K}$; CoO: $T_m = 2103 \text{ K}$ [1]) gewährleistet, zu tieferen Temperaturen besteht jedoch die Einschränkung der eutektoiden Bildung von „FeO“ erst oberhalb $T = 843 \text{ K}$ ($\vartheta = 570 \text{ °C}$).

Vor dem genannten Hintergrund war es von besonderem Interesse herauszufinden, ob die Stellung der binären Phasen „FeO“ und CoO in der Spannungsreihe der Oxide bei ansonsten idealen Voraussetzungen ein hinreichendes Ausschlusskriterium für die Mischkristallbildung $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ ist.

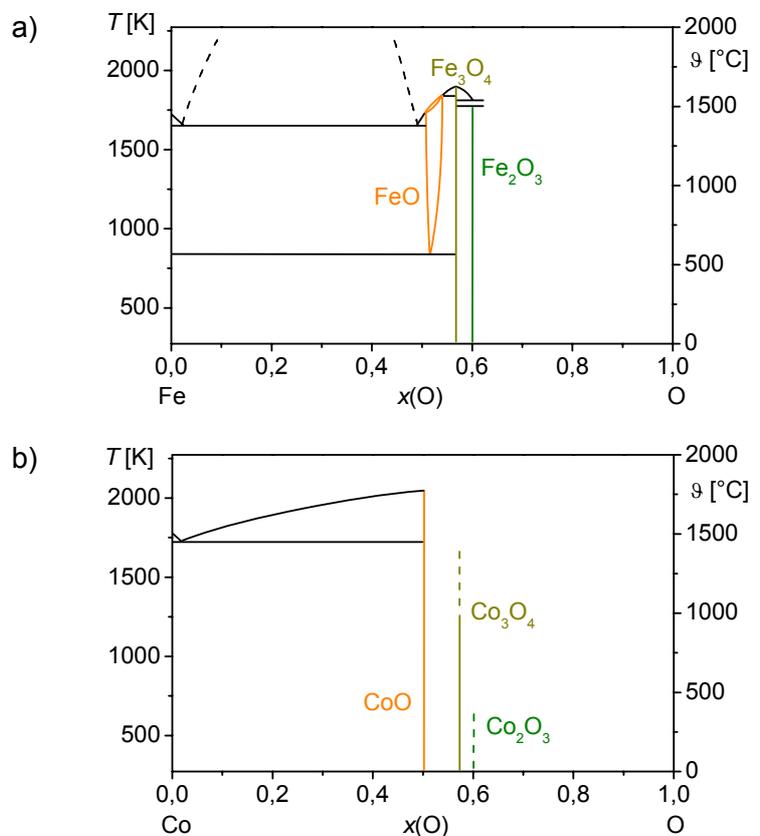


Abb. IV.17 Zustandsdiagramme der binären Systeme Fe/O (a), nach [139] und Co/O (b), nach [13].

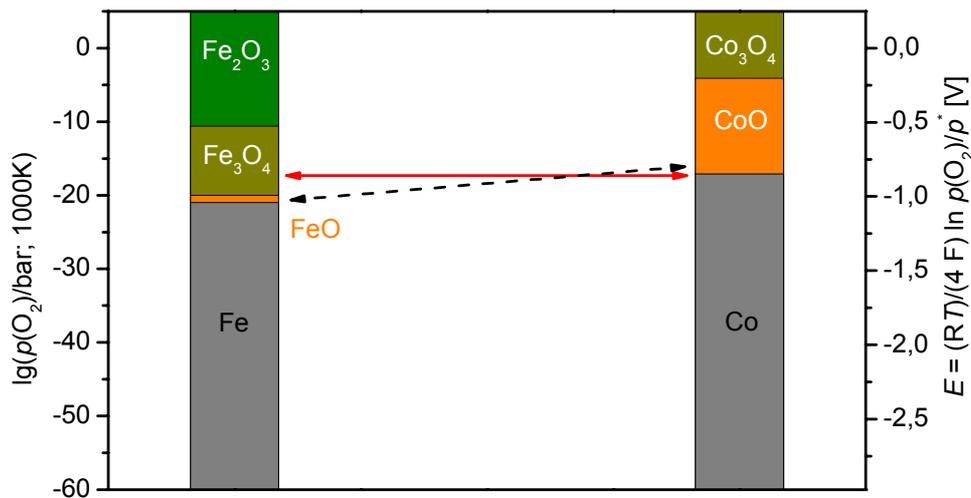
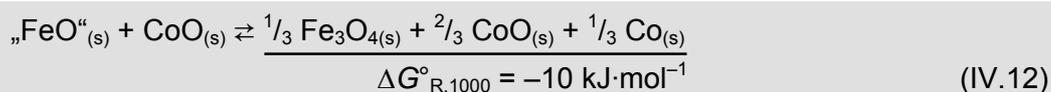


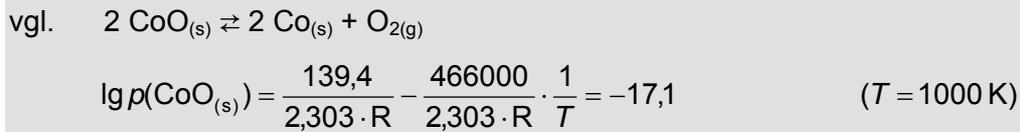
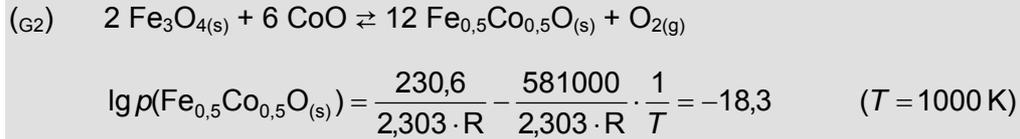
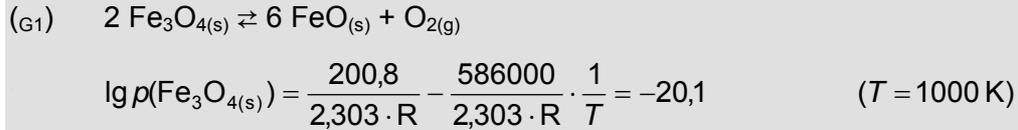
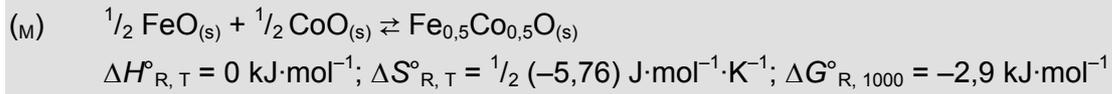
Abb. IV.18 Einstellung der chemischen Gleichgewichte (\longleftrightarrow) im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{FeO}_{(s)} - \text{CoO}_{(s)}$ ohne ternäre Phasenbildung ($T = 1000 \text{ K}$).

Wie die Berechnung der Potentiale ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$; E) der binären Verbindungen der Systeme Fe/O und Co/O zeigt (Abb. IV.18), besteht eine dominierende Überlappung zwischen Fe_2O_3 und CoO , die zur Bildung der Spinell-Phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ [129] führt. Die sich zu höheren Sauerstoffpartialdrücken anschließende Koexistenz $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ermöglicht die Ausprägung einer Mischkristallreihe $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1-n}\text{Co}^{\text{III}}_n)_2\text{O}_4$; in gleicher Weise existieren an der reduzierten, sauerstoffarmen Phasengrenze $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ Mischkristallphasen $(\text{Co}^{\text{II}}_{1-n}\text{Fe}^{\text{II}}_n)\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ [129], vgl. Abb. IV.19. Das Gleichgewicht zwischen „FeO“ und CoO führt jedoch ohne weiteren Einfluss einer ternären Phasenbildung in einer Redoxreaktion zu Fe_3O_4 und Co/CoO (IV.12).

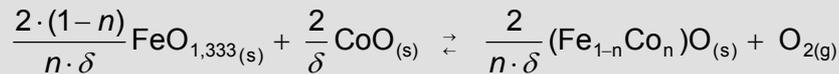


Hinsichtlich der Existenz einer potentiellen Mischkristallreihe $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ ist nunmehr zu prüfen, ob eine Stabilisierung der Phasen im Sinne einer idealen Mischung (vgl. (III.36 – 38)) ausreichend ist, so dass der Potentialgradient ($\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})) = -3$; Abb. IV.18) ausgeglichen werden kann und sich gemeinsame Existenzbereiche der Spezies Fe^{II} und Co^{II} im ternären Festkörper ergeben.

Die Berechnung der resultierenden Sauerstoffpotentiale unter der Annahme der Existenz einer idealen Mischung $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ weist bei $T = 1000 \text{ K}$ eine Anhebung des Partialdruckes der oberen Phasengrenze („FeO“/ Fe_3O_4 ; $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})) = -20,1$ um 1,8 Größenordnungen ($\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})) = +1,8$; (IV.13)) aus. Damit wird der Existenzbereich von CoO (CoO/Co ; $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})) = -17,1$ jedoch noch nicht erreicht; „FeO“ wird bei der gegebenen Temperatur weiterhin durch CoO zu Fe_3O_4 oxidiert (Abb. IV.19).



Allgemein:



$$n = 0,5; \delta = 0,333 \quad (\text{FeO}_{1,333(s)} \rightarrow \text{FeO}_{(s)})$$

$$\rightarrow \frac{2}{n \cdot \delta} = 6$$

$$\Delta(\lg p) = \frac{2}{n \cdot \delta} \cdot \frac{\Delta S_M^{\circ}}{2,303 \cdot R} = +1,8$$

(IV.13)

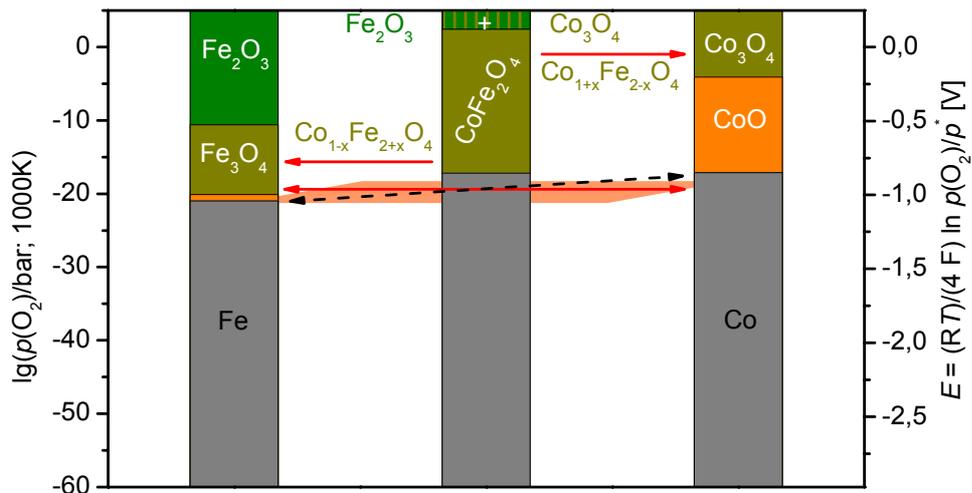


Abb. IV.19 Einstellung der chemischen Gleichgewichte (\longleftrightarrow) im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{FeO}_{(s)} - \text{CoO}_{(s)}$ mit ternärer Phasenbildung ($T = 1000 \text{ K}$).

($\triangleleft \triangle$) Betrag der Stabilisierung $\Delta(\lg p(\text{O}_2)/\text{bar}) = f(\Delta S_M^{\circ}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}))$ (IV.13), nicht ausreichend zur Überlappung der Existenzbereiche ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}); T$) von $\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}/\text{CoO}_{(s)}$.

Die Darstellung der temperaturabhängigen Sauerstoffpotentiale ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = f(T^{-1})$) im Zustandsbarogramm des Systems (Abb. IV.20) zeigt aber, dass die Geraden der einzelnen Gleichgewichte nicht parallel verlaufen und die Ausdehnungen der Existenzbereiche der Phasen $\text{FeO}_{x(s)}$ bzw. $\text{CoO}_{x(s)}$ damit maßgeblich durch die Temperatur beeinflusst werden. Von besonderer Bedeutung ist die Verbreiterung des Bereiches ($p(\text{O}_2)$; T) der Existenz von „FeO“ zwischen den Gleichgewichtsgeraden Fe_3O_4 / „FeO“ und „FeO“ / Fe (\blacktriangledown ; Abb. IV.20) zu höheren Temperaturen ($T > 1000 \text{ K}$; $10^3 \cdot T^{-1} < 1$). Dabei nähert sich der Partialdruck an der oberen Phasengrenze immer mehr dem Druck $p(\text{O}_2)$ von CoO an der unteren Phasengrenze (CoO/Co) an, ohne die Gerade jedoch zu schneiden (Abb. IV.20).

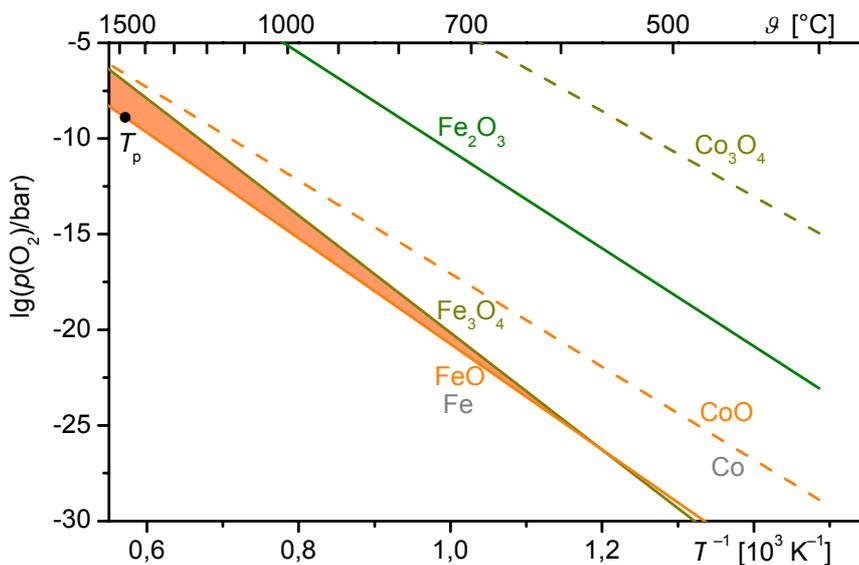
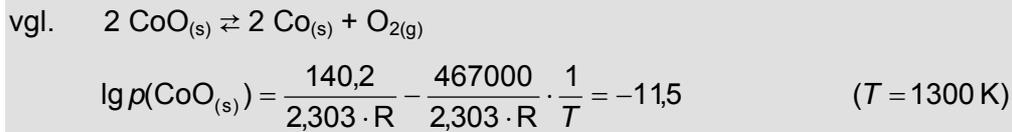
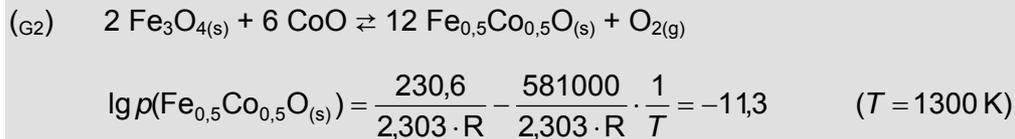
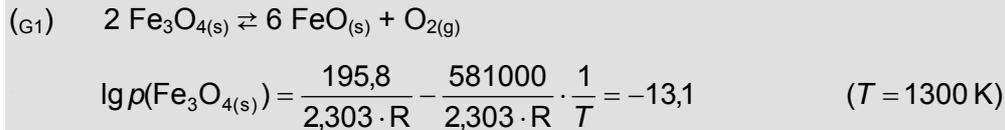
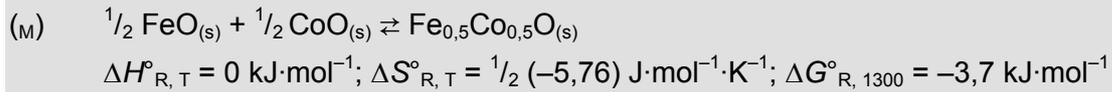
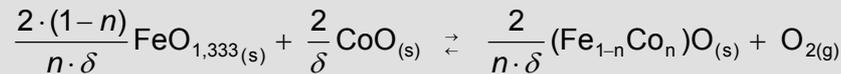


Abb. IV.20 Zustandsbarogramm des Systems Fe/Co/O mit den Gleichgewichtspartialdrücken $p(\text{O}_2)_T$ der binären Verbindungen $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ (—); $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ (—); und „FeO“ (—) sowie $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ (---) und $\text{CoO}_{(s)}$ (---). (\blacktriangledown) Existenzbereich ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = f(T^{-1})$) von „FeO“.

Der für die schematische Abschätzung der Stabilisierung der ternären Phasen wesentliche Gradient ($\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}))(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO})$) wird dabei mit steigender Temperatur kleiner ($\Delta(\lg p)_{1000} = -3,0$; $\Delta(\lg p)_{1100} = -2,6$; $\Delta(\lg p)_{1200} = -2,1$; $\Delta(\lg p)_{1300} = -1,6$; $\Delta(\lg p)_{1400} = -1,3$). Bei einem Stabilitätsgewinn durch die Bildung von $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ um $\Delta(\lg p) \approx 1,8$ (IV.14) ist die Existenz der Mischkristallreihe also ab Temperaturen im Bereich zwischen 1200 und 1300 K ($\vartheta \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) zu erwarten. Die detaillierten Berechnungen der Sauerstoffpotentiale der ternären Phasen des Systems bestätigen die Aussage und liefern die grafische Darstellung der Spannungsreihe des Systems bei $T = 1300 \text{ K}$ (Abb. IV.21). Im Sinne dieser Abbildung ist eine Überlappung des Sauerstoffpotentials der stabilisierten Phase $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$ mit dem Potential sowohl von „FeO“ als auch von CoO möglich. Das heißt, eine Mischkristallbildung $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ ist thermodynamisch grundsätzlich, wenn auch stark temperaturabhängig, möglich.



Allgemein:



$$n = 0,5; \delta = 0,333 \quad (\text{FeO}_{1,333(s)} \rightarrow \text{FeO}_{(s)})$$

$$\rightarrow \frac{2}{n \cdot \delta} = 6$$

$$\Delta(\lg p) = \frac{2}{n \cdot \delta} \cdot \frac{\Delta S_M^{\circ}}{2,303 \cdot R} = +1,8$$

(IV.14)

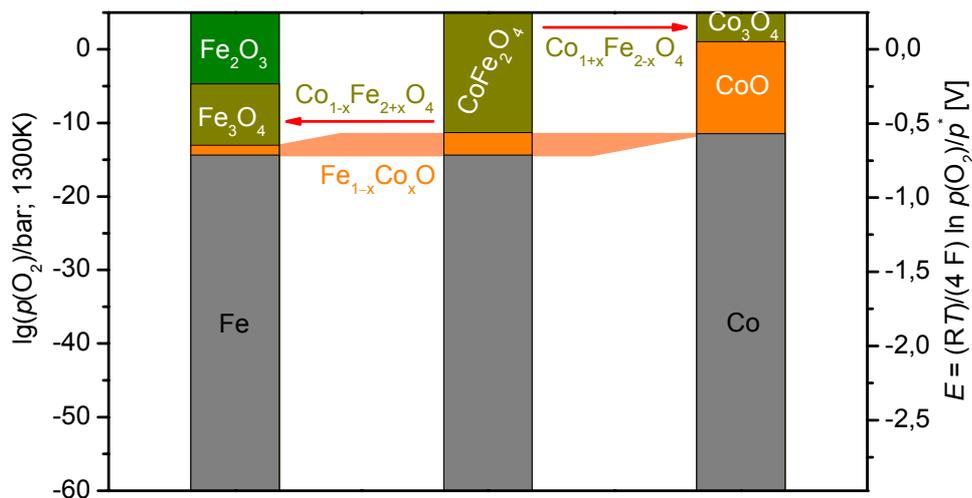


Abb. IV.21 Einstellung der chemischen Gleichgewichte (\longleftrightarrow) im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{FeO}_{(s)} - \text{CoO}_{(s)}$ mit ternärer Phasenbildung ($T = 1300 \text{ K}$). ($\color{orange}\blacktriangleleft$) Betrag der Stabilisierung $\Delta(\lg p(\text{O}_2)/\text{bar}) = f(\Delta S_M^{\circ}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}))$ des Mischkristalls $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ (IV.14).

IV.2.3 Thermodynamische Modellierungen zum Existenzbereich ($p(i)$; T) von $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$

Die grundsätzliche Möglichkeit zur Mischkristallbildung $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ ist mit Hilfe der Argumentation der Spannungsreihe nachgewiesen. Durch weitere, detaillierte Berechnungen sollen darüber hinaus die Phasenbeziehungen entlang der Geraden „FeO“ – CoO vollständig in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur modelliert und das Zustandsdiagramm des quasibinären Schnittes dargestellt werden (vgl. Abb. IV.23).

Der temperaturabhängige Verlauf der G-Funktionen von Phasen oder Gemengen der Zusammensetzung „FeCoO₂“ zeigt, dass das chemische Potential einer physikalischen Mischung „FeO“ + CoO bei der Bildung des Mischkristalls $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$ grundsätzlich, also bei jeder Temperatur, um den Betrag $T \cdot \Delta S_m^\circ = R(n \cdot \ln n + (1-n) \cdot \ln(1-n))$ erniedrigt wird. Allerdings reicht diese Stabilisierung bei niedrigen Temperaturen ($T < 1250$ K; --- Abb. IV.22) nicht aus, das thermodynamische Minimum des Systems ($G_{\text{Sys-min}}$) zu repräsentieren. Erst bei etwa 1250 K beobachtet man den Schnittpunkt mit der G-Funktion des Gemenges ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Co} + 2 \text{CoO}$); bei höheren Temperaturen ist die Mischkristallphase mit $G(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}) = G_{\text{Sys-min}}$ ($T \geq 1250$ K; — Abb. IV.22) thermodynamisch stabil.

Mit der Abbildung der Verläufe der G-Funktionen ist gegenüber dem Zustandsbarogramm bzw. der Spannungsreihe lediglich eine andere Darstellungsform für die betreffenden Gleichgewichtsbeziehungen gewählt worden. Die Aussage muss aufgrund der identischen thermodynamischen Daten der einzelnen Phasen jedoch gleichwertig sein. In Übereinstimmung mit der Abschätzung gemäß der Spannungsreihe kann man so die Bildungstemperatur von $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$ unter der Voraussetzung einer idealen Mischkristallbildung zu $T_f = 1250$ K bestimmen.

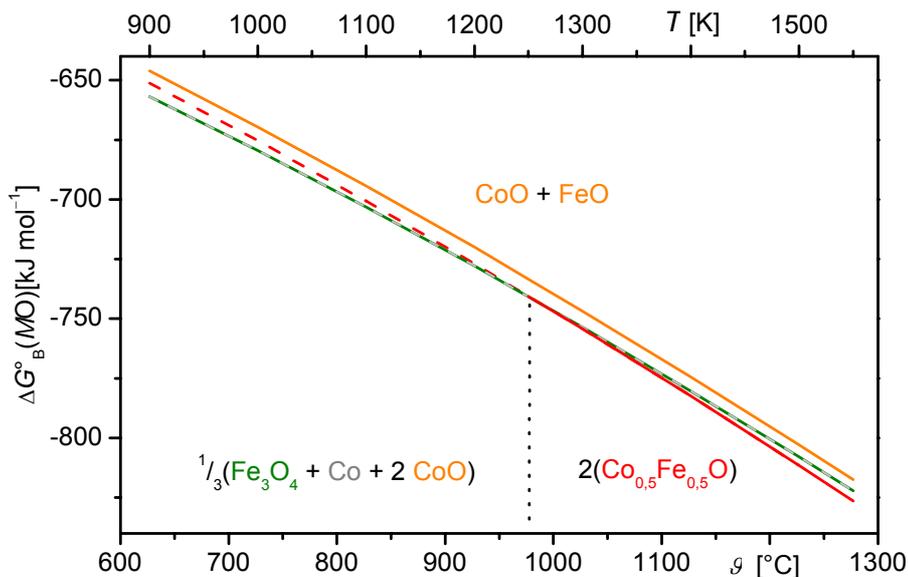


Abb. IV.22 Temperaturabhängiger Verlauf der G-Funktionen von Phasen oder Gemengen der Zusammensetzung „FeCoO₂“, vgl. (IV.12). (—) $G_{\text{Sys-min}} = G(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}) = f(T)$.

In gleicher Weise sind die G-Funktionen weiterer, in der Zusammensetzung variierender Gemenge zu berechnen und darzustellen. Die zweidimensionale Projektion der charakteristischen Temperaturen über der vorgegebenen Zusammensetzung ergibt dann das Zustandsdiagramm des quasibinären Schnittes. Die in Abb. IV.23 gezeigte Darstellung der Phasenbeziehungen entlang der Geraden „FeO“ – CoO wurde entsprechend über eine komplexe Modellierung des Minimums der freien Enthalpie in den Gleichgewichten aller Phasen des Systems ($G_{\text{Sys-min}}$) mit dem Programm ChemSage [P2] erhalten.

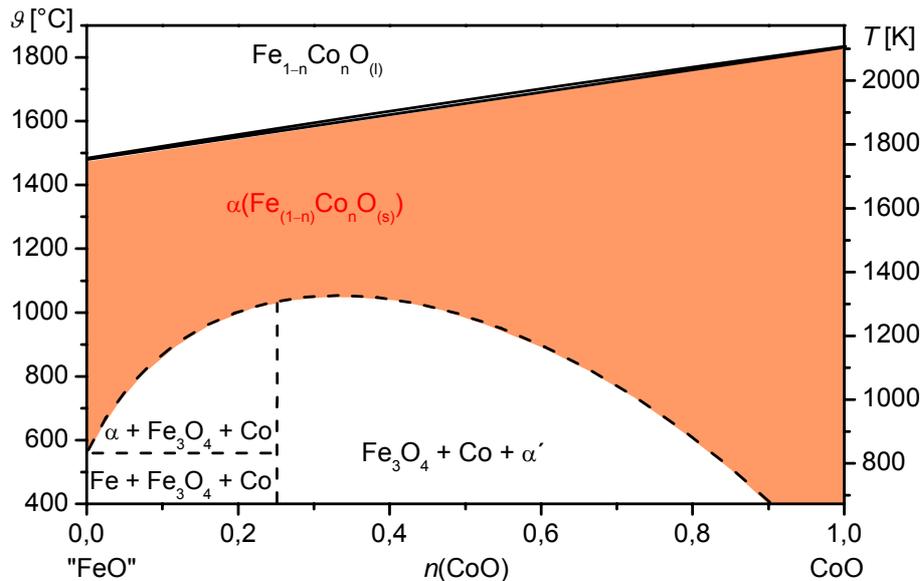


Abb. IV.23 Darstellung der Phasenbeziehungen entlang der Geraden „FeO“ – CoO in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur, berechnet mit den thermodynamischen Daten der Verbindungen (Tab. IV.2) und dem Programm ChemSage [P2]. (—) Existenzbereich $T = f(x)$ von $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}_{(s)}$.

Bei Temperaturen $\vartheta < 570$ °C bilden sich demnach ausschließlich CoO-reiche Mischkristallphasen $\alpha'(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}; n \geq 0,85)$, deren Existenzbereich sich auf $n \geq 0,33$ bei 1050 °C ausdehnt. „FeO“ existiert erst oberhalb 570 °C und bildet bis 1050 °C FeO-reiche Phasen $\alpha(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}; n \leq 0,33)$. Die Mischungslücke schließt ternäre Phasengemenge $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Co}$ ein, die sich aufgrund der Redoxgleichgewichte gemäß der Spannungsreihe (Abb. IV.19) bilden. Bei $n = 0,5$ endet die Mischungslücke mit der Bildung von $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{(s)}$ bei etwa 980 °C (1250 K). Der extremale Punkt der Entmischung liegt gemäß der Modellierung bei $n = 0,33$ und $\vartheta = 1050$ °C; darüber hinaus ist die Mischkristallreihe lückenlos und homogen $\alpha(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}; 0 \leq n \leq 1; T > 1320 \text{ K})$, Abb. IV.23.

Ausgehend von, im Fall von „FeO“ während der Modellierung idealisierten, kongruenten Schmelzpunkten der Pseudokomponenten wird die feste Lösung durch ein Zweiphasengebiet von der ebenfalls homogenen Schmelze $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}_{(l)}$ abgetrennt.

Tab. IV.2 Anpassung der thermodynamischen Standarddaten ΔH°_{298} ; S°_{298} der Mischphasen $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ nach dem Modell einer idealen Mischung [140] im Vergleich zu den Daten der binären Verbindungen $\text{FeO}_{x(s)}$, $\text{CoO}_{y(s)}$.

Verbindung	ΔH°_{298} [kJ·mol ⁻¹]		S°_{298} [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	
	Literatur	Anpassung*	Literatur	Anpassung**
Fe_2O_3	-823,4 [1]		87,4 [1]	
Fe_3O_4	-1115,2 [1]		146,2 [1]	
„FeO“	-266,0 [1]		59,4 [1]	
$\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}$		-259,0		60,1
$\text{Fe}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}$		-252,0		59,1
$\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$		-244,9		56,9
CoO	-237,9 [1]		53,0 [1]	
Co_3O_4	-918,7 [1]		109,3 [1]	

* $\Delta H^\circ_R = 0$
 ** $\Delta S^\circ_R = R \cdot (n \cdot \ln n + (1-n) \cdot \ln(1-n))$

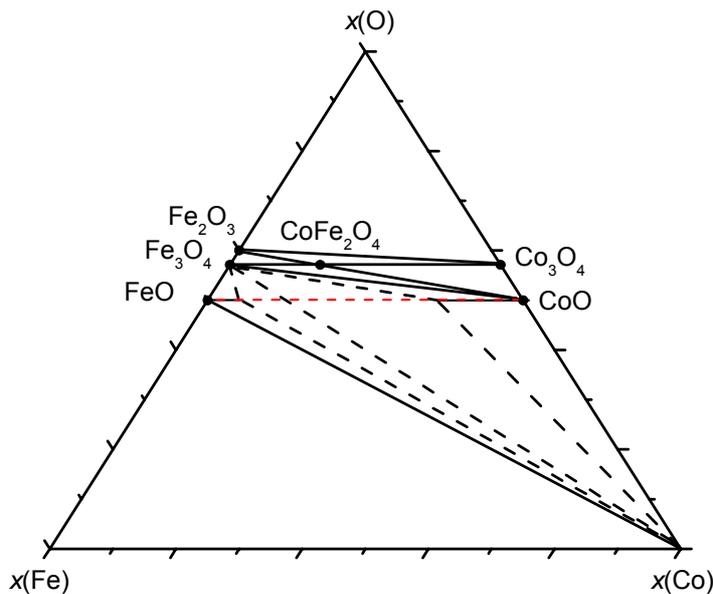


Abb. IV.24 Zustandsdiagramm des ternären Systems Fe/Co/O ($T = 1000$ K), berechnet mit thermodynamischen Daten der Verbindungen (Tab. IV.2) und dem Programm TRAGMIN [P1]. (---) Verbindungslinie „FeO“-CoO mit den Randphasenlöslichkeiten $\alpha_{1000}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}; n \leq 0,04)$ und $\alpha'_{1000}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}; n \geq 0,73)$.

Konvergent zu der Berechnung der Gleichgewichtsbeziehungen des binären Zustandssystems „FeO“ – CoO können abschließend auch die Phasenbeziehungen im ternären Raum Fe/Co/O modelliert und dargestellt werden (Abb. IV.24). Dabei ergibt sich eine vollständige Übereinstimmung mit der Abschätzung der Koexistenzen gemäß der Lage der Sauerstoffpotentiale in der Spannungsreihe des Systems (vgl. Abb. IV.19).

Das heißt, die ternäre Verbindung CoFe_2O_4 existiert auf dem quasibinären Schnitt $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ und bildet im sauerstoffreichen Teil ein Koexistenzdreieck zu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ mit den Mischkristallphasen $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1-n}\text{Co}^{\text{III}}_n)_2\text{O}_4$, Abb. IV.24. Im sauerstoffarmen Gebiet koexistiert CoFe_2O_4 zu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, es bilden sich weitere Mischphasen $(\text{Co}^{\text{II}}_{1-n}\text{Fe}^{\text{II}}_n)\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ (vgl. [129]).

Der quasibinäre Schnitt „FeO“/CoO existiert nur partiell, Gemenge zwischen den Grenzen der Randphasenlöslichkeit $\alpha_{1000}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}; n \leq 0,04)$ und $\alpha'_{1000}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}; n \geq 0,73)$, (vgl. Abb. IV.23) unterliegen der Redoxreaktion zu Fe_3O_4 und Co (Abb. IV.24).

IV.2.4 Synthese und Charakterisierung der Mischkristallphasen $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$

Basierend auf den Ergebnissen der thermodynamischen Modellierungen zu den Existenzbereichen von Mischkristallphasen $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ wurden gezielte Versuche zur deren Darstellung unternommen. Die in ihrer Zusammensetzung definierten Komponenten (Fe/Fe₂O₃/CoO) der bei den verschiedenen Experimenten verwendeten Ausgangsbodenkörper wurden zunächst einzeln unter kontrollierten Bedingungen des Sauerstoffpartialdrucks dargestellt: Fe aus Fe₂O₃ durch Wasserstoffreduktion bei 500 °C; Fe₂O₃ durch vollständige Oxidation bei 500 °C an Luft; CoO durch thermische Zersetzung von Co₃O₄ bei 900 °C an Luft (vgl. Abb. III.3).

Der Verlauf der Phasenbildung konnte mit Hilfe der thermischen Analyse von Ausgangsgemengen variierender Zusammensetzung $(1-n)$ „FeO“ + n CoO eindeutig charakterisiert werden. Die Messungen wurden jeweils unter dem eigenen Gleichgewichtsdruck der Phasen in evakuierten und abgeschmolzenen Messampullen aus Quarzglas durchgeführt. Das Ausgangsgemenge $1/2$ „FeO“ + $1/2$ CoO zeigt dabei den in Abb. IV.25 dargestellten, charakteristischen Verlauf. Bei einer Aufheizrate von $\Delta T = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ setzt oberhalb 700 °C ein lang gezogener, endothermer Effekt ein. Dieser Effekt kann der stetigen Bildung des CoO-reichen Mischkristalls $\alpha'(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}; n < 0,5)$ unter Verschiebung der temperaturabhängigen Phasengrenze (n) zugeordnet werden.

Die vollständige Umsetzung des Gemenges innerhalb der Mischungslücke (vgl. Abb. IV.23) zu $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{(s)}$ erfolgt mit einem verstärkten endothermen Effekt, dessen Onsettemperatur bei 870(10) °C liegt; das Maximum des Signals wird bei 910(10) °C beobachtet (Abb. IV.25). In der Abkühlkurve werden die Effekte unter Umkehrung der Wärmetönung vollständig reproduziert. So detektiert man ein starkes exothermes Signal im Onset bei 810(10) °C für die Bildung der geordneten Phasen (Fe_3O_4 ; Co) innerhalb der Mischungslücke, ab 750 °C ist ein kontinuierlicher Effekt für den weiteren Abbau des Mischkristalls α' zu $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ ($n \leq 1$) zu beobachten.

Trotz der Hysterese von mehr als 50 K zwischen den Effekten der Aufheizung und der Abkühlung kann man von einem reproduzierbaren, thermodynamisch motivierten Effekt der Phasenbildung ausgehen.

Damit wird ein erster experimenteller Beleg für die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierungen der Phasenbildung und der resultierenden Phasenbeziehungen (vgl. Abb. IV.23) erbracht. Gegenüber der Berechnung ergibt sich dabei eine um etwa 100 K niedrigere Temperatur der Phasenbildung von $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$. Das entspricht einer Abweichung vom idealen Mischungsverhalten mit einer um etwa 20 % größeren Mischungsentropie ΔS_M° oder einem zusätzlichen enthalpischen Beitrag $\Delta H_M^\circ \lesssim -1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

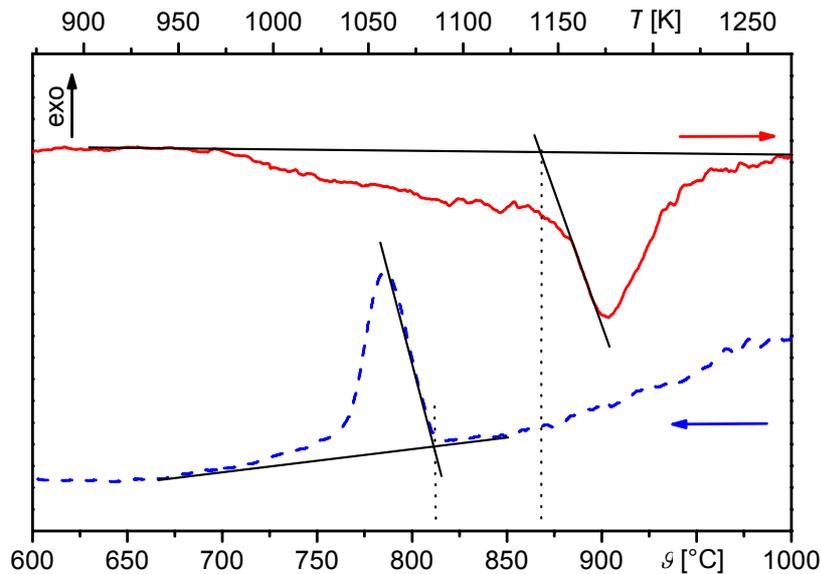


Abb. IV.25 Thermische Analyse (DTA) eines Ausgangsgemenges $\frac{1}{2}$ „FeO“ + $\frac{1}{2}$ CoO im Aufheiz- (—) und Abkühlmodus (---) bei einer Temperaturrate von jeweils $\Delta T = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; Messung der Proben in evakuierten, abgeschmolzenen Messampullen (Quarzglas).

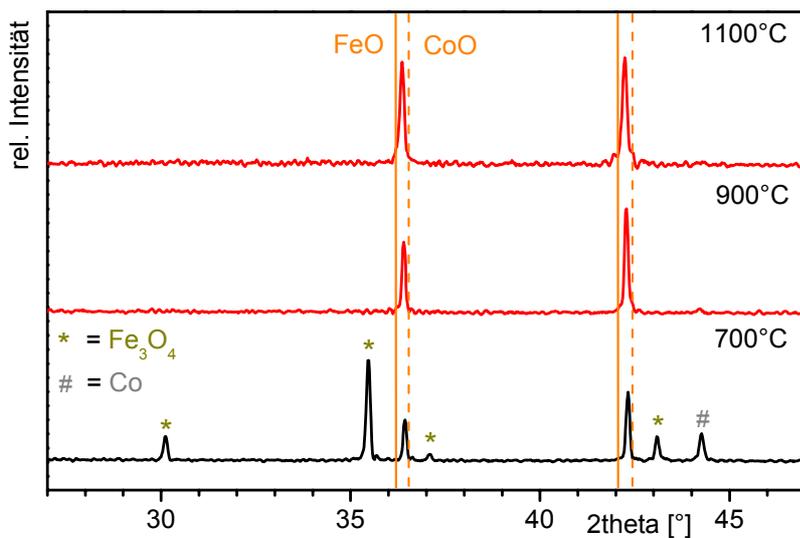


Abb. IV.26 Phasenanalyse durch Röntgenbeugung ($\text{CuK}\alpha$) an Pulverproben der durch Festkörperreaktionen eines Ausgangsgemenges $\frac{1}{2}$ „FeO“ + $\frac{1}{2}$ CoO bei den Synthes-temperaturen $\vartheta = 700, 900, 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen, resultierenden Bodenkörper.

Die Synthese von Vertretern der Mischkristallreihe $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ erfolgte durch Festkörperreaktionen in evakuierten und abgeschmolzenen Ampullen aus Quarzglas mit gemäß dem Parameter n definierten Ausgangsgemengen Fe/ Fe_2O_3 /CoO (IV.15).



Bei der Wahl der geeigneten Synthesetemperaturen wurden die Ergebnisse der thermischen Analyse berücksichtigt. So erfolgten die Reaktionen von Gemengen im Gleichgewicht (IV.15) bei $\vartheta = 700$ °C zum Nachweis der Mischungslücke und des Redoxgleichgewichtes $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ sowie bei $\vartheta = 900, 1000, 1100$ °C zum Nachweis der Mischkristallbildung. Durch Abschrecken der Ampullen mit Eiswasser wurden bei Raumtemperatur metastabile Proben der Phasen und Gemenge erhalten.

Die Ergebnisse der Phasenanalyse von Proben der Umsetzung eines Ausgangsgemenges $\frac{1}{3}\text{Fe}_{(s)} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{CoO}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{(s)}$ sind in Abb. IV.26 dargestellt. In völliger Übereinstimmung mit der Aussage der thermodynamischen Modellierungen sowie den Ergebnissen der thermischen Analyse erhält man bei der Synthese bei $\vartheta = 700$ °C ein mehrphasiges Gemenge aus Fe_3O_4 , CoO und Co (Abb. IV.26). Das heißt, das Gleichgewicht (IV.12) wird auch experimentell wirksam. Entsprechend der Zuordnung der thermischen Effekte (Abb. IV.25) ist der Ausgangsbodenkörper bei $\vartheta \geq 900$ °C vollständig zum Mischkristall $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$ umgesetzt. Das Beugungsbild weist nur noch die charakteristischen Reflexe des kubisch flächenzentrierten Gitters im NaCl-Typ auf. Die beobachteten Reflexe verschieben sich mit der Temperatur geringfügig zu größeren d -Werten (kleineren Beugungswinkeln); sie nehmen dabei aber stets eine mittlere Lage zwischen denen der Randphasen „FeO“ und CoO ein (Abb. IV.26).

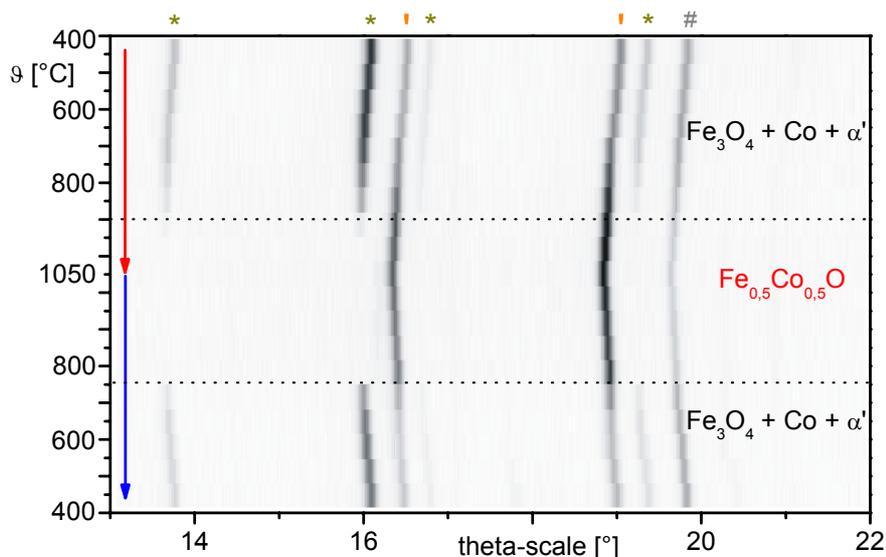


Abb. IV.27 Temperaturabhängige Röntgenbeugung ($\text{MoK}\alpha$) an Pulverproben eines Ausgangsgemenges $\frac{1}{2}$ „FeO“ + $\frac{1}{2}$ CoO bei den Messtemperaturen $\vartheta = 400 \dots 1050$ °C; $\Delta T = 50$ K; $\Delta t = 30$ min). * = $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$; # = $\text{Co}_{(s)}$; | = $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}_{(s)}$ ($n \geq 0,5$).

Ein zu den bisher dargestellten experimentellen Ergebnissen konsistenter Beleg für die Gleichgewichtseinstellung kann mit Hilfe von temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimenten eines bei 500 °C vorgetemperten Ausgangsgemenges $\frac{1}{4} \text{Fe}_{(s)} + \frac{1}{4} \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CoO}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{(s)}$ erbracht werden (Abb. IV.27). Die Probe wurde von einer Starttemperatur $\vartheta = 400$ °C in Intervallen von 50 K bis auf $\vartheta = 1050$ °C erwärmt und nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts ($t = 30$ min) bei ϑ_t vermessen.

Bis zu einer Temperatur von 900 °C beobachtet man die Reflexe der Phasen Fe_3O_4 , $\alpha'(\text{CoO})$ und Co , die sich aufgrund der thermischen Ausdehnung zu größeren d -Werten verschieben. Bei den Messtemperaturen oberhalb 900 °C verschwinden die Reflexe der Spinellphase vollständig. Der Reflex der metallischen Komponente (Co/Fe: Cu-Typ; $19,5^\circ < \Theta < 19,8^\circ$) verbleibt mit geringer Intensität im Beugungsbild als Artefakt des Ofens. Die Intensitäten der Reflexe ($16,3^\circ < \Theta < 16,5^\circ$; $18,8^\circ < \Theta < 19,2^\circ$) erhöhen sich aufgrund der Bildung des Mischkristalls $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{(s)}$ bei den Messtemperaturen $\vartheta > 900$ °C deutlich. Bei Abkühlung der Probe auf Temperaturen $\vartheta < 800$ °C wird die reversible Einstellung des Gleichgewichts (IV.12) zu $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$, $\text{CoO}_{(s)}$ und $\text{Co}_{(s)}$ beobachtet.

Damit werden die Ergebnisse der thermischen Analyse und der Phasenanalyse von auf Raumtemperatur abgeschreckten Proben vollständig bestätigt. Sowohl bezüglich der charakteristischen Temperaturen der Phasenbildung als auch hinsichtlich der Reversibilität der Gleichgewichtseinstellung ergibt sich ein konsistentes Abbild der Existenzbedingungen einer Mischkristallreihe $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}_{(s)}$. Die gewonnenen experimentellen Daten belegen dabei die Aussagen der thermodynamischen Modellierungen ohne Einschränkung.

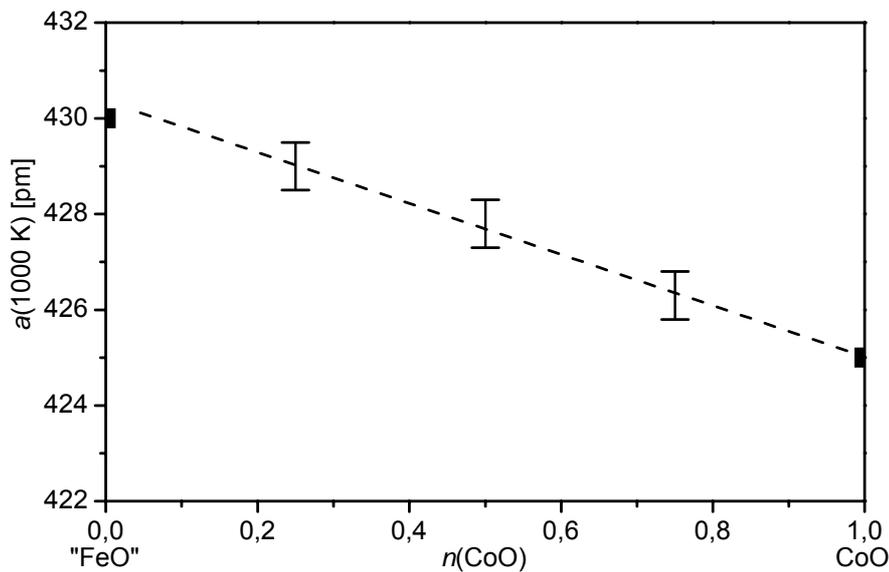


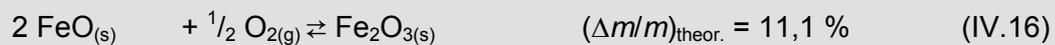
Abb. IV.28 Verlauf der Gitterkonstanten a ($Fm\bar{3}m$, (225)) von bei 1000 °C synthetisierten und abgeschreckten Pulverproben der Phasen $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}_{(s)}$ ($n = 0,25; 0,50; 0,75$).

Das nahezu ideale Vegardsches Verhalten der Gitterkonstanten a von bei 1000 °C synthetisierten und abgeschreckten Pulverproben $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ ($n = 0,25; 0,50; 0,75$) kann als Beleg für die Homogenität der Mischkristallreihe ($\vartheta > 900$ °C) gewertet werden.

Ein geringfügiger Abfall des Gitterparameters von „FeO“ gegenüber dem linearen Anstieg innerhalb der Reihe $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}_{(s)}$ (Abb. IV. 28) kann in der nichtidealen Zusammensetzung $\text{Fe}_x\text{O}_{(s)}$ ($x \leq 0,96$; vgl. Abb. IV.17a) begründet sein.

Vor diesem Hintergrund stellt sich auch die Frage nach der tatsächlichen Zusammensetzung der über Festkörperreaktionen erhaltenen Proben $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}_{(s)}$ ($0 \leq n \leq 1$):

Die Zusammensetzung $\text{Co}_x\text{O}_{(s)}$ ergibt sich aus thermogravimetrischen Untersuchungen (vgl. Abb. III.3) zweifelsfrei zu $\text{CoO}_{(s)}$ ($x = 1$). Aus stöchiometrischen Anteilen ($\text{Fe}_{(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$) bei 900 °C synthetisierte, phasenreine Proben $\text{Fe}_x\text{O}_{(s)}$ zeigen bei gravimetrischen Bestimmungen stets eine geringere als die ideale Massezunahme $\Delta m/m$ von 11,1 % (IV.16). Mit den experimentellen Werten $\Delta m/m = 10,0(1)$ % folgt eine reproduzierbare Zusammensetzung der Proben an der unteren, eisenreichen Phasengrenze $\text{Fe}_x\text{O}_{(s)}$ ($x = 0,96(1)$).



Bei 900 bis 1000 °C hergestellte Proben des paritätischen Mischkristalls $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{(s)}$ zeigen eine Massezunahme von 8,9(1) % zu $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ und $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$. Diese Stufe wird ab etwa 750 °C durch die Reduktion des intermediär gebildeten $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ überlagert. Infolge dessen kommt es zu einer neuerlichen Masseabnahme, die mit der Bildung von $\text{CoO}_{(s)}$ bzw. $\text{CoFe}_2\text{O}_{4(s)}$ einhergeht. Mit der experimentell ermittelten Höhe der ersten Stufe $\Delta m/m = 8,9(1)$ % ergibt sich gegenüber dem idealen Mechanismus der Oxidation ($(\Delta m/m)_{\text{theor.}} = 9,1$ %; (IV.17)) eine resultierende Zusammensetzung $(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,99(1)}\text{O}_{(s)}$. Im Rahmen der Fehlergrenzen ist der Mischkristall also praktisch nicht defizitär bezüglich der metallischen Komponenten Fe/Co.

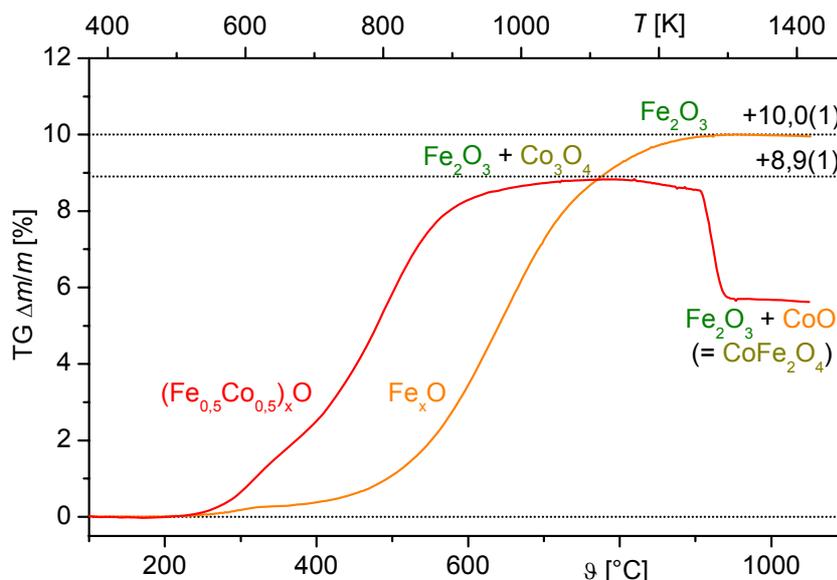
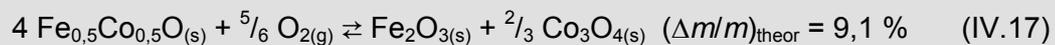


Abb. IV.29 Thermische Analyse (Thermogravimetrie) der bei der Umsetzung der Ausgangsgemenge bei 1000 °C erhaltenen und abgeschreckten Pulverproben von „FeO“ = $\text{Fe}_x\text{O}_{(s)}$ und $(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_x\text{O}$ bei einer Aufheizrate von $\Delta T = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

IV.2.5 Über die Möglichkeit des Gasphasentransports von $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$

Der Chemische Transport der Verbindungen „FeO“ und CoO ist hinreichend beschrieben [141]. Sehr gute Transporte erzielt man dabei mit $\text{HCl}_{(g)}$ als Transportmittel; die Abscheidung erfolgt sowohl für „FeO“ als auch für CoO im Sinne eines endothermen Transports ($\Delta H^{\circ}_R > 0$; (IV.18a, b)) von ϑ_2 nach ϑ_1 ($\vartheta_2 = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\vartheta_1 = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ [141]).

Mit Hilfe der Daten der Vertreter des Mischkristalls $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ (Tab. IV.2) ist auch die Möglichkeit des Transports der Mischphasen abzuschätzen. Die Lage des heterogenen Gleichgewichts (IV.18c) ist mit $\Delta G^{\circ}_G = 23\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-80 < \Delta G^{\circ}_G < +80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) transport-relevant; es folgt für $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{(s)}$ ein endothermer Transport $\vartheta_2 \rightarrow \vartheta_1$ ($\Delta H^{\circ}_R = 65\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

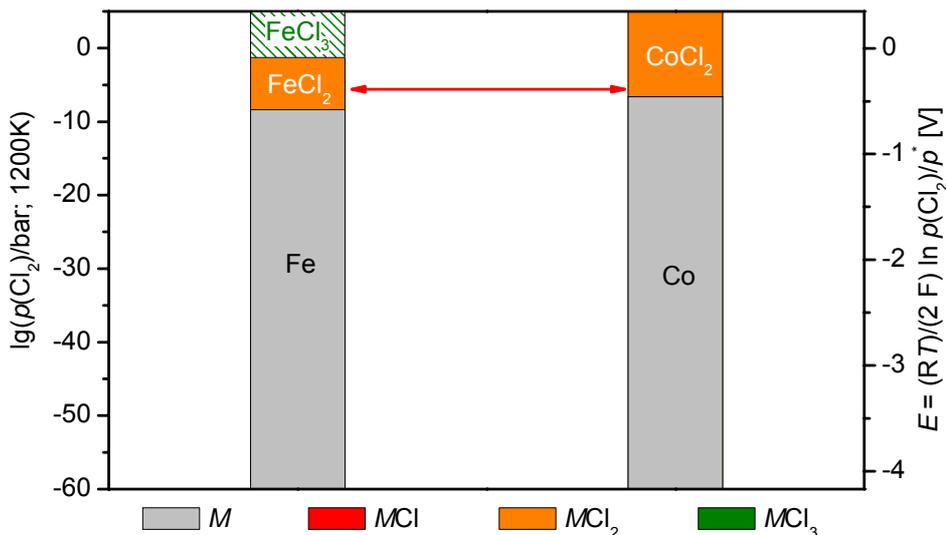
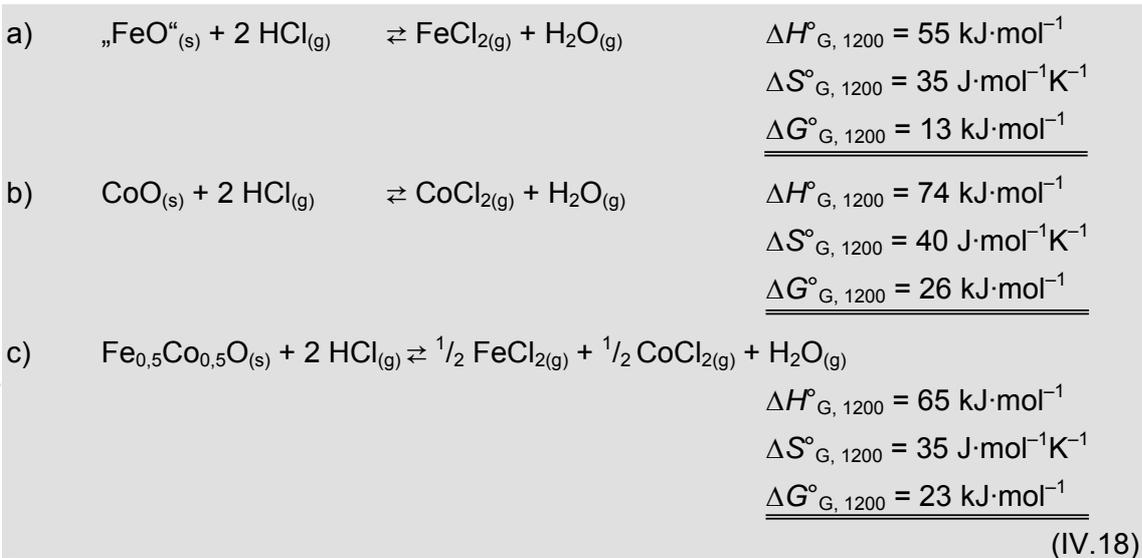


Abb. IV.30 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für Chloride im System $\text{FeCl}_{2(s)} - \text{CoCl}_{2(s)}$ ohne ternäre Phasenbildung ($T = 1000\text{ K}$).

Die Gültigkeit des Mechanismus` des Gasphasentransports mit den transportwirksamen Spezies $\text{FeCl}_{2(\text{g})}$ und $\text{CoCl}_{2(\text{g})}$ (IV.18c) kann mit Hilfe der Spannungsreihe der Chloride des Systems überprüft werden. Gemäß der Darstellung (Abb. IV.30) haben $\text{FeCl}_{2(\text{l,g})}$ und $\text{CoCl}_{2(\text{l,g})}$ bei einem Chlorpartialdruck $\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})_{1200} = -1 \dots -7$ einen gemeinsamen Existenzbereich.

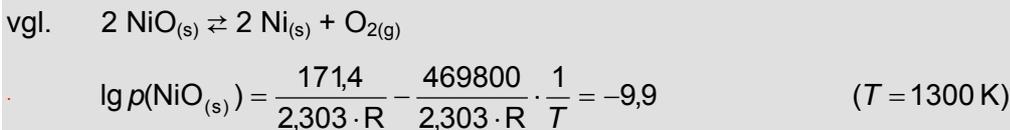
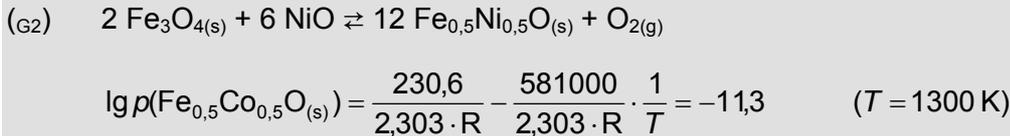
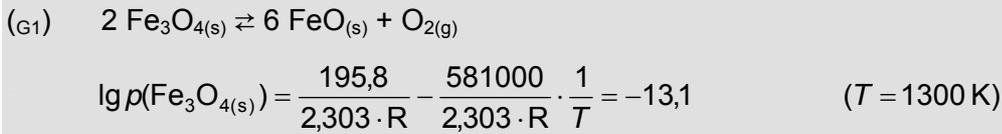
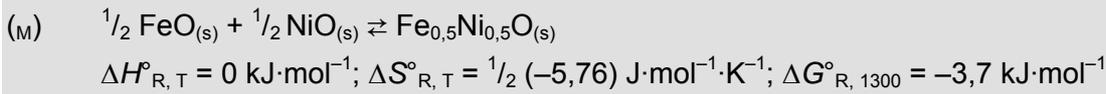
Experimente bestätigen die Möglichkeit des Chemischen Transports von $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{(\text{s})}$ im Temperaturbereich $\vartheta_2 \rightarrow \vartheta_1 = 970 \dots 920 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Anreicherung einer der Komponenten (Fe/Co) in den erhaltenen Kristallen konnte nicht nachgewiesen werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit von WDX-Analysen wurde immer die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers reproduziert.

IV.2.6 Zusammenfassung zu den Untersuchungen zur Existenz ternärer Mischkristallphasen $M_{1-n}M'_n\text{O}$

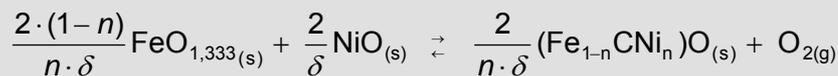
Die Möglichkeit zur Bildung von Phasen $\text{Fe}_{1-n}M'_n\text{O}_{(\text{s})}$ bzw. $\text{Fe}^{\text{II}}M'_m\text{O}_{m+1(\text{s})}$ kann mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe oxidischer Festkörper anschaulich dokumentiert werden. Der thermodynamische Nachweis zur Existenz ternärer Phasen $\text{MO}_{x(\text{s})}/\text{MO}_{y(\text{s})}$ gelingt dabei oft schon auf Basis der Potentiale ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$; E) der binären Verbindungen $\text{MO}_{x(\text{s})}$ und $\text{MO}_{y(\text{s})}$ (vgl. Abb. IV.16). Sind die Gradienten $\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}))$ nicht zu extrem, kann darüber hinaus eine Phasenbildung infolge der Stabilisierung und der daraus folgenden Verschiebung des elektrochemischen Potentials der ternären Phase gegenüber den binären möglich werden. Auf diese Weise sind die Existenz und die Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)$; T, n) von Mischkristallen $\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}_{(\text{s})}$ mit hoher Genauigkeit abzuschätzen.

Die für das System Fe/Co/O ausführlich dargestellte Analyse der Phasenbeziehungen im kann in gleicher Verfahrensweise auch für das System Fe/Ni/O durchgeführt werden: Aus kristallchemischer Sicht hat eine Mischkristallbildung $\text{Fe}_{1-n}\text{Ni}_n\text{O}_{(\text{s})}$ gute Voraussetzungen; die Verbindungen „FeO“, NiO kristallisieren jeweils im NaCl-Typ ($Fm\bar{3}m$, (225)) mit vergleichbaren Ionenradien der Kationen und daraus resultierenden, ähnlichen Gitterkonstanten: „FeO“ ($r(\text{Fe}^{\text{II}}) = 92 \text{ pm}$ [52]; $a = 430 \text{ pm}$ [55]) sowie NiO ($r(\text{Ni}^{\text{II}}) = 83 \text{ pm}$ [52]; $a = 418 \text{ pm}$ [130]).

Im Sinne der Spannungsreihe erscheint eine Phasenbildung jedoch ausgeschlossen, da „FeO“ und NiO keinen gemeinsamen Existenzbereich ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})_T$; E_T) aufweisen (vgl. Abb. IV.16). Der für die schematische Abschätzung der Stabilisierung der ternären Phasen wesentliche Gradient ($\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}))(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO})$) wird zwar mit steigender Temperatur kleiner ($\Delta(\lg p)_{1000} = -4,5$; $\Delta(\lg p)_{1100} = -3,9$; $\Delta(\lg p)_{1300} = -3,2$; $\Delta(\lg p)_{1300} = -1,6$; $\Delta(\lg p)_{1500} = -2,5$; $\Delta(\lg p)_{1700} = -2,0$; $\Delta(\lg p)_{1900} = -1,7$), bei einem Stabilitätsgewinn durch die Bildung von $\text{Fe}_{1-n}\text{Ni}_n\text{O}$ um $\Delta(\lg p)_T \approx 1,8$ (IV.19) ist die Existenz einer lückenlosen Mischkristallreihe jedoch bis zu Temperaturen im Bereich von 1800 K ($\vartheta \leq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) nicht zu erwarten.



Allgemein:



$$n = 0,5; \delta = 0,333 \quad (\text{FeO}_{1,333(s)} \rightleftharpoons \text{FeO}_{(s)})$$

$$\rightarrow \frac{2}{n \cdot \delta} = 6$$

$$\Delta(\lg p) = \frac{2}{n \cdot \delta} \cdot \frac{\Delta S_M^\circ}{2,303 \cdot R} = +1,8$$

(IV.19)

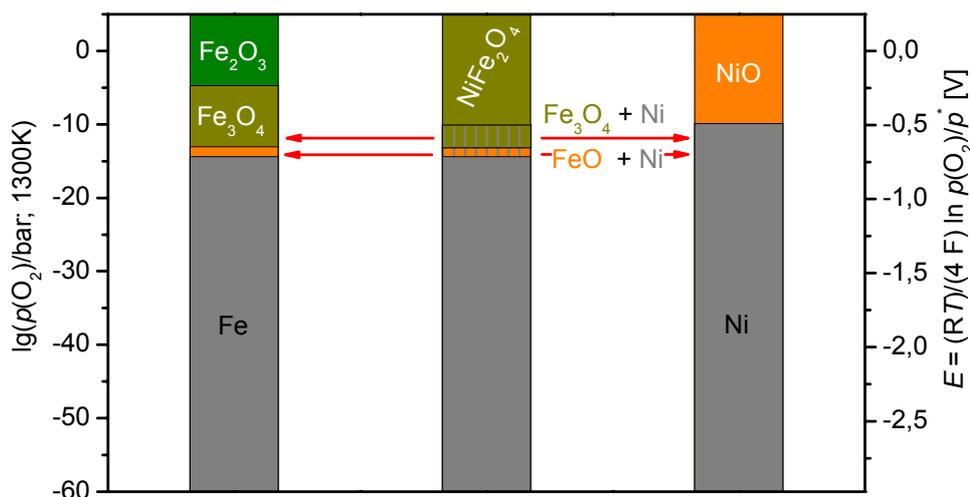


Abb. IV.31 Einstellung der chemischen Gleichgewichte (\longleftrightarrow) im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{FeO}_{(s)} - \text{NiO}_{(s)}$ mit ternärer Phasenbildung ($T = 1300 \text{ K}$). ($\color{orange}\blacktriangleleft$) Betrag der Stabilisierung $\Delta(\lg p(\text{O}_2)/\text{bar}) = f(\Delta S_M^\circ(\text{Fe}_{1-n}\text{Ni}_n\text{O}))$ (IV.19), nicht ausreichend zur Überlappung der Existenzbereiche ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}); T$) von $\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_{1-n}\text{Ni}_n\text{O}/\text{NiO}_{(s)}$.

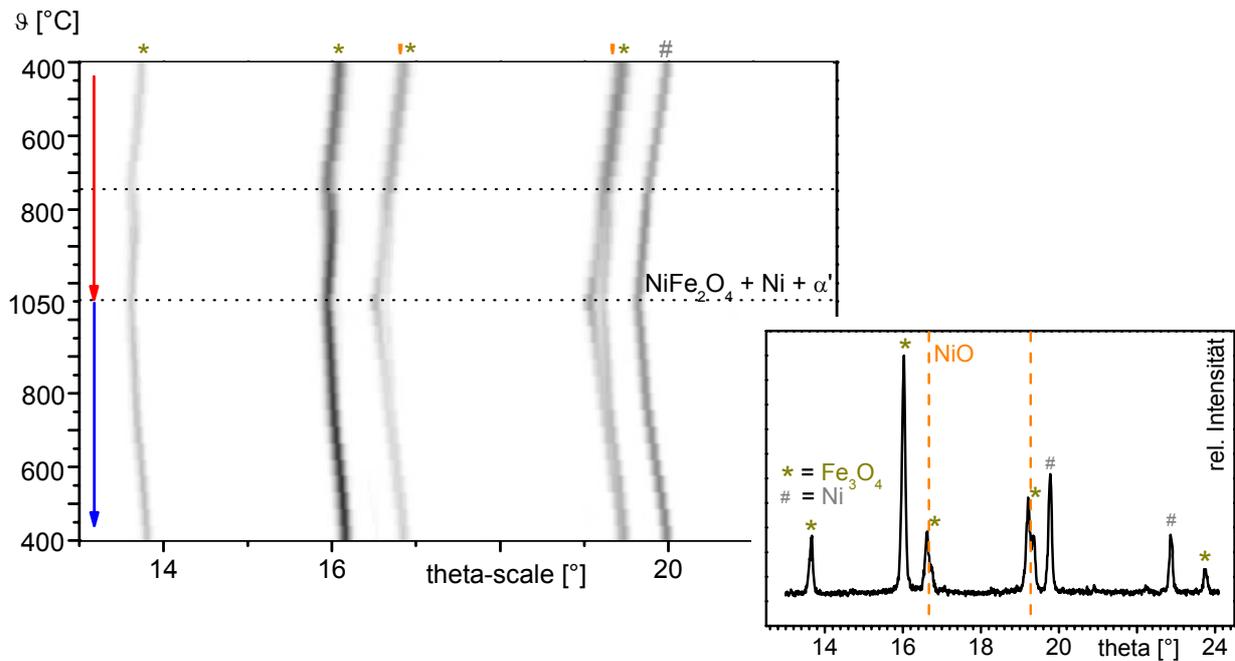


Abb. IV.32 (a) Temperaturabhängige Röntgenbeugung (MoK α) an Pulverproben eines Ausgangsgemenges $1/2$ „FeO“ + $1/2$ CoO bei den Messtemperaturen $\vartheta = 400 \dots 1050$ °C; $\Delta T = 50$ K; $\Delta t = 30$ min). (b) Diffraktogramm der Messung bei 1050 °C mit Zuordnung der Reflexe: * = Spinell: $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})/\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{s})$; # = $\text{Ni}(\text{s})$; | = $\text{Fe}_{1-n}\text{Ni}_n\text{O}(\text{s})$ ($n \leq 1$).

Bestätigung findet die thermodynamische Abschätzung durch temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente eines bei 500 °C vorgetemperten Ausgangsgemenges $1/4 \text{Fe}(\text{s}) + 1/4 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{NiO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2$ „ $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}(\text{s})$ “ (Abb. IV.32). Die Probe wurde von einer Starttemperatur $\vartheta = 400$ °C in Intervallen von 50 K bis auf $\vartheta = 1050$ °C erwärmt und nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts ($t = 30$ min) bei ϑ_t vermessen.

Das Beugungsbild weist für die Probe bei allen Temperaturen ein Phasengemenge mit Anteilen der Spinellphasen $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})/\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{s})$ sowie von α' (NiO) und Ni aus. Das heißt, innerhalb des Messbereichs $\vartheta_{\text{max}} = 1050$ °C ist die Bildung eines Mischkristalls „ $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}(\text{s})$ “ nicht nachweisbar. Im Verlauf einiger Reflexlagen der Aufheizung ist oberhalb $\vartheta = 700$ °C ein Sprung zu beobachten; hier erfolgt offensichtlich eine kinetisch kontrollierte Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zu $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ($2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4 \text{NiO}(\text{s}) \rightarrow 3 \text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{Ni}(\text{s})$; $\Delta G^\circ_{\text{R},1000} = -21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), die mit einer sprunghaften Verringerung der Gitterkonstanten ($a(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 840 \text{ pm}$ [54] $\rightarrow a(\text{NiFe}_2\text{O}_4) = 834 \text{ pm}$ [130]) einhergeht. Bei der Abkühlung bleibt der Phasenbestand erhalten, der Sprung ist nicht reversibel (Abb. IV.32).

Die Untersuchungen zur Mischkristallbildung $\text{Fe}_{1-n}\text{M}_n\text{O}(\text{s})$ zeigen, wie die Prinzipien zur Abschätzung der Phasenbeziehungen auf der Grundlage der Spannungsreihe (vgl. Kap. III.5) anzuwenden sind. Der Vergleich der Systeme Fe/Co/O und Fe/Ni/O belegt zudem, dass das Kriterium gemeinsamer Existenzbereiche ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})_T$; E_T) bei ansonsten gleichen kristallchemischen Voraussetzungen eine *notwendige* Bedingung der Phasenbildung $\text{M}_{1-n}\text{M}_n\text{O}_x(\text{s})$ bzw. $\text{M}_m\text{M}_n\text{O}_{mx+ny(\text{s})}$ ist.

IV.3 Untersuchungen zur Existenz quaternärer Verbindungen im System Ce/Se/O/Cl

IV.3.1 Zur Existenz quaternärer Verbindungen in Systemen Ln/Se/O/Cl

Die Untersuchungen zur Existenz quaternärer Verbindungen in Systemen Ln/Se/O/Cl standen unter der Zielstellung, Mechanismen oder Konzepte zu finden, sehr komplex aufgebaute Feststoffe mit vier oder mehr Komponenten nach rationalen, nichtempirischen Synthesevorschriften in reiner Form zugänglich machen zu können. Für quaternäre Systeme Ln/M/O/X wurden modellhaft die quasibinären Schnitte LnOX-SeO₂ (Ln = Ce, Sm, Dy, Yb; X = Cl, Br) untersucht.

Die gewählten Systeme erwiesen sich als außerordentlich anspruchsvoll hinsichtlich der Bestimmung und der Kontrolle der Parameter für phasenreine Synthesen. Die Darstellung der quaternären Verbindungen SmSe_nO_{2n+1}X (vgl. [142]); DySe_nO_{2n+1}X (vgl. [143]); YbSe_nO_{2n+1}X (vgl. [144]) gelang grundsätzlich nur unter Berücksichtigung des Gesamtzerstärkungsdruckes ($p_{\text{ges.}} = f(T = f(x))$): bei einer gegebenen Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers führen zu hohe Synthesetemperaturen zu inkongruenten Festkörper-Gasphasengleichgewichten und damit zur Verschiebung der Zusammensetzung des resultierenden Bodenkörpers. Andererseits ist die Phasenbildung bei zu niedrigen Temperaturen kinetisch eingeschränkt.

Die Verbindungen LnSeO₃Cl existieren offenbar in allen Systemen der Seltenerdelemente (vgl. [148]). Es zeigt sich aber, dass sich die Charakteristik der Phasenbildung beim Dysprosium gegenüber den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen CeOCl/SeO₂ und SmOCl/SeO₂ ändert. So ist die Kristallstruktur von DySeO₃Cl (vgl. Anhang: Tab. VIII.32 – 34) im Strukturtyp von HoTeO₃Cl bzw. ErSeO₃Cl (*Pnma*; $a \approx 720$ pm; $b \approx 690$ pm; $c \approx 875$ pm [149]) identisch mit der des YbSeO₃Cl [144]. SmSeO₃Cl und CeSeO₃Cl kristallisieren dagegen wie die Verbindungen LnSeO₃Cl weiterer leichter Seltenerdelemente (Ln = La, Pr, Nd, Eu [148]) mit einer pseudotetragonalen Metrik ($a^\circ \approx 400$ pm; $c^\circ \approx 900$ pm [148]); Abb. IV.33. Die Kristallstrukturen der SeO₂-reichen Phasen LnSe₂O₅Cl und LnSe₃O₇Cl [151, 153] sind bisher nicht aufgeklärt.

Versuche zur Einkristallsynthese der quaternären Verbindungen in Schmelzen der Alkalimetallhalogenide führten vor allem bei den leichten Seltenerdelementen bei einem Einbau der Flussmittelkomponente zu den quaternären Verbindungen NaSm₂₁(SeO₃)₂₄Cl₁₆ [145], CsSm₂₁(SeO₃)₂₄Br₁₆ [146] bzw. Cs₇Pr₁₁(SeO₃)₁₂Cl₁₆ und K₇Sm₁₁(SeO₃)₁₂Cl₁₆ [146]. Einkristalle von Verbindungen LnSeO₃Cl der schwereren Seltenerdelemente (Ln ≥ Dy; vgl. [153, 158]) können dagegen aus Synthesen mit Flussmitteln gewonnen werden. So wurden Kristalle der Verbindung DySeO₃Cl aus einer eutektischen Schmelze von LiCl und NaCl in Form transparenter Stäbchen durch langsames Aufheizen auf 900°C und Abkühlen auf Raumtemperatur ($\Delta T = 6 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$) erhalten.

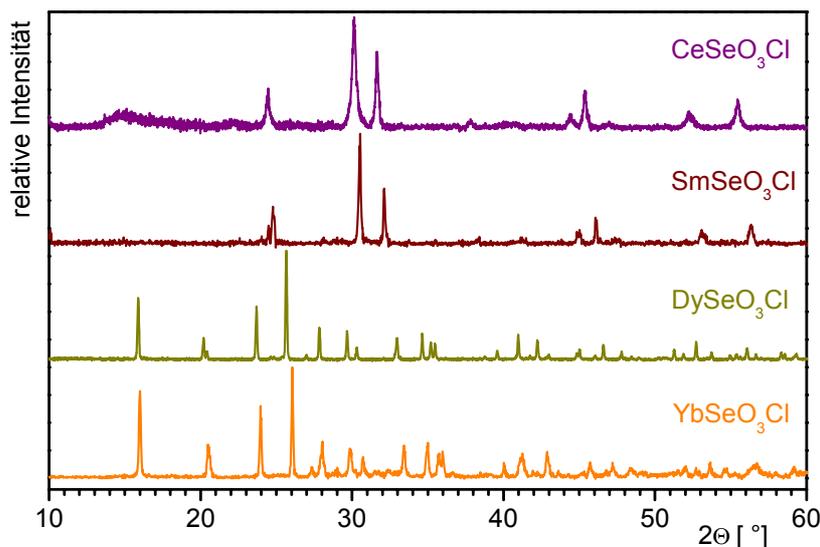


Abb. IV.33 Pulverdiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha$) der identifizierten quaternären Verbindungen LnSeO_3Cl ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$).

Das System $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeCl}_3/\text{SeO}_2$ stellte in präparativer Hinsicht die größten Anforderungen. Allein die phasenreine Synthese und die weiteren Umsetzungen von Ce_2O_3 bzw. CeOCl erwiesen sich wegen der unmittelbaren Oxidation in sauerstoffhaltiger Atmosphäre als sehr aufwendig.

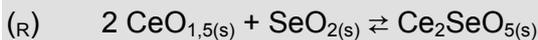
Es zeigte sich, dass die Existenzbereiche (p ; T , x) der quaternären Verbindungen in diesem System nicht nur über den Gesamtdruck ($p_{\text{ges.}} = p(\text{SeO}_2) = f(T; x)$), sondern maßgeblich über den Halogen- und Sauerstoffpartialdruck der Pseudokomponenten (CeO_2 , Ce_2O_3 , CeOCl , CeCl_3 , SeO_2 , SeOCl_2) zu beschreiben ist. So sind die quaternären Verbindungen $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_{2n+1}\text{Cl}$ nur aufgrund eines Mindestexzesses der freien Enthalpie ihrer Bildung $\Delta G^\circ_{\text{R}}$ gegenüber dem ansonsten favorisierten Redoxpaar $\text{CeO}_{2(\text{s})}/\text{CeCl}_{3(\text{s})} + \text{Se}_{(\text{s},\text{l},\text{g})}$ stabil. Die inkongruente, thermische Zersetzung der Phasen führt unter Kompensation dieser Stabilisierung durch die freie Enthalpie des Gasphasengleichgewichts ($\Delta G^\circ_{\text{G}}$) dann immer zu dem Endprodukt $\text{CeO}_{2(\text{s})}$ sowie zu reduzierten Gasphasenspezies des Selens (v.a. $\text{SeCl}_{2(\text{g})}$, $\text{Se}_{2(\text{g})}$). Somit ist das System nicht mehr als pseudobinär oder –pseudoternär aufzufassen, sondern bedarf der vollständigen Beschreibung im quaternären Phasenraum.

Die Beurteilung dieses Redoxverhaltens der Festkörperreaktionen im System Ce/Se/O/Cl gelingt sehr anschaulich mit Hilfe des Konzepts der elektrochemischen Spannungsreihe oxidischer Festkörper. Die Berechnungen basieren auf einer Zuordnung der Strategie der Bildung geordneter Verbindungen, vgl. (IV.1).

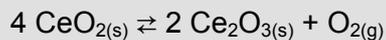
IV.3.2 Zur Existenz ternärer Verbindungen im System Ce/Se/O

Die Untersuchungen zum quaternären System Ce/Se/O/Cl und dabei insbesondere des quasiternären Dreiecks Ce₂O₃/SeO₂/CeCl₃ basieren natürlich auf einer gewissen Kenntnis der Phasenbeziehungen im ternären System Ce/Se/O bzw. auf dem quasibinären Schnitt Ce₂O₃/SeO₂. Die Beschreibung analoger Verbindungen Ce₂Se_xO_{2x+3} des Cers zu denen weiterer Seltenerdelemente [150] beschränkt sich auf die Phase Ce₂Se₃O₉ [151]. Eine grundsätzliche Abschätzung der Möglichkeit der Phasenbildung in den pseudobinären Subsystemen Ce₂O₃/SeO₂ ergibt sich mit dem Konzept der *elektrochemischen Spannungsreihe* auf der Basis der Sauerstoffpotentiale oxidischer Festkörper:

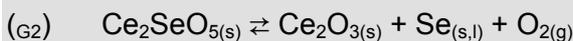
Die Berechnungen im ternären System Ce/Se/O zeigen, dass die binären Oxide Ce₂O₃ und SeO₂ über kein gemeinsames Existenzgebiet verfügen (Abb. IV.34). Die in Analogie zu den bekannten Verbindungen Ln₂SeO₅ (Ln = La, Pr, Nd, Sm-Y) [150] zu erwartende Phase „Ce₂SeO₅“ könnte demnach nur existieren, wenn deren freie Reaktionsenthalpie ΔG°_R bei der Bildung aus den Oxiden Ce₂O₃ + SeO₂ einen negativeren Wert als –400 kJ·mol⁻¹ aufwiese (IV.20).



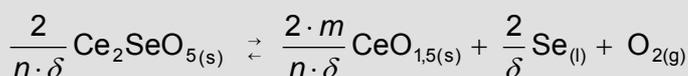
$$\lg p(\text{SeO}_{2(s,g)}) = \frac{5,2}{2,303 \cdot R} - \frac{119000}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} = -5,9 \quad (T = 1000 \text{ K})$$



$$\lg p(\text{CeO}_{2(s)}) = \frac{262,5}{2,303 \cdot R} - \frac{766200}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} = -26,4 \quad (T = 1000 \text{ K})$$



Allgemein:



$$m = 2; n = 1; \delta = 2 \rightarrow \frac{2}{n \cdot \delta} = 1$$

$$\Delta(\lg p) = \frac{2}{n \cdot \delta} \cdot \frac{\Delta G^\circ_R}{2,303 \cdot R \cdot T} = -20,5 \rightarrow \underline{\Delta G^\circ_R \leq -400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

(IV.20)

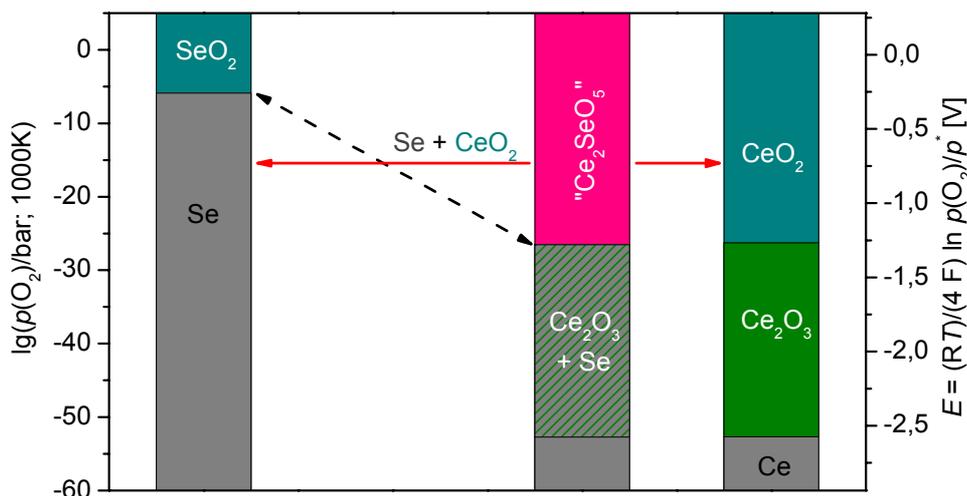


Abb. IV.34 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper in den Systemen $\text{Se}/\text{SeO}_{2(s)} - \text{Ce}/\text{Ce}_2\text{O}_{3(s)}/\text{CeO}_{2(s)}$. Das Potentialgefälle $\text{Se}/\text{SeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ($\leftarrow - \rightarrow$) müsste bei der Phasenbildung „ Ce_2SeO_5 “ (IV.20) durch eine freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ_{\text{R}} \leq -400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ausgeglichen werden; die Gleichgewichtseinstellung ($\leftarrow \rightarrow$) repräsentiert den experimentell nachgewiesenen Verlauf der Reaktion (IV.21).

Die Reaktionsenthalpie der Bildung einer erwarteten Verbindung $\text{CeSe}_{0,5}\text{O}_{2,5}$ (Ce_2SeO_5) kann anhand der Abhängigkeit der Enthalpien der Bildungsreaktionen der Phasen $\text{CeMO}_{x(s)}$ und der ladungs- und koordinationsabhängigen Elektronegativitäten $\chi(M)$ [98] abgeschätzt werden (vgl. Kap. III.5): CeAlO_3 ($\Delta H^\circ_{\text{R}} = -60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [3]), CeCrO_3 ($\Delta H^\circ_{\text{R}} = -70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [3]), CeVO_4 ($\Delta H^\circ_{\text{R}} = -108 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [153]) und CePO_4 ($\Delta H^\circ_{\text{R}} = -158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [154]). Aus den Wertepaaren $\Delta H^\circ_{\text{R}}/\chi$ der bekannten Verbindungen ergibt sich eine Gerade, die zudem nahezu vollständig von den Daten der entsprechenden Lanthanverbindungen gedeckt wird (Abb. IV.35). Eine deutliche Abweichung vom linearen Verlauf tritt dabei nur beim Lanthanarsenat LaAsO_4 auf. Legt man eine Elektronegativität $\chi_{\text{I}} = 1,87$ des Selen(IV)-Kations zugrunde, kann entsprechend dem Verlauf der Geraden $\Delta H^\circ_{\text{R}}/\chi$ für das Bildungsgleichgewicht $\frac{1}{2}(\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{SeO}_{2(s)}) = \text{CeSe}_{0,5}\text{O}_{2,5(s)}$ eine Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ_{\text{R}} = -90(10) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta H^\circ_{\text{R}}(\text{Ce}_2\text{SeO}_5) = -180(20) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) erwartet werden. Dieser Wert findet eine Bestätigung durch die experimentell bestimmten Standarddaten der Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Se}_x\text{O}_{2x+3}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$ [152]); die Reaktionsenthalpie der Bildung der Phasen Ln_2SeO_5 beträgt demnach $\Delta H^\circ_{\text{R}}(\text{LnSe}_{0,5}\text{O}_{2,5}) = -70(10) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta H^\circ_{\text{R}}(\text{Ln}_2\text{SeO}_5) = -140(20) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Abb. IV.36). Die experimentellen Werte fallen dabei gegenüber der Abschätzung niedriger aus, weil die Verbindungen als Oxidselenate(IV) $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$ aufzufassen sind, die Reaktionsenthalpien der Selenate(IV) $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$ fallen mit $\Delta H^\circ_{\text{R}}(\text{LnSe}_{1,5}\text{O}_{4,5}) = -150(20) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta H^\circ_{\text{R}}(\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3) = -300(40) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Abb. IV.36) höher als die Abschätzung aus.

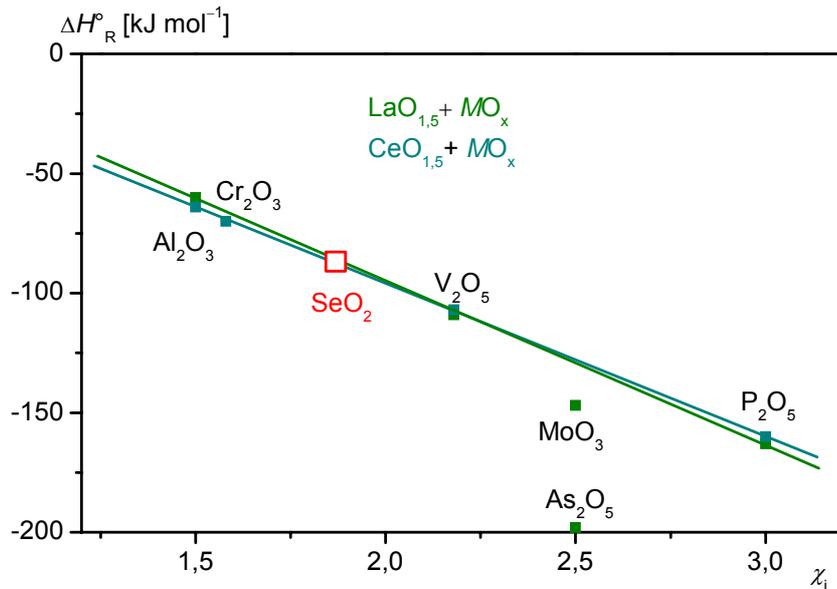


Abb. IV.35 Reaktionsenthalpien ΔH°_R der Bildungsreaktionen $LnO_{1,5(s)} + \frac{n}{m} MO_{x(s)} \rightleftharpoons \frac{1}{m} Ln_m M_n O_{1,5+nx(s)}$; berechnet aus den Standardwerten der binären Oxide $LnO_{1,5(s)}$ und $MO_{x(s)}$ [1 – 3] und der Verbindungen $Ln_m M_n O_{1,5+nx(s)}$ [1 – 3; 162; 163]; geordnet nach den Elektronegativitäten $\chi_i(M)$ der Elemente abhängig von deren Ladung und Koordination [98].

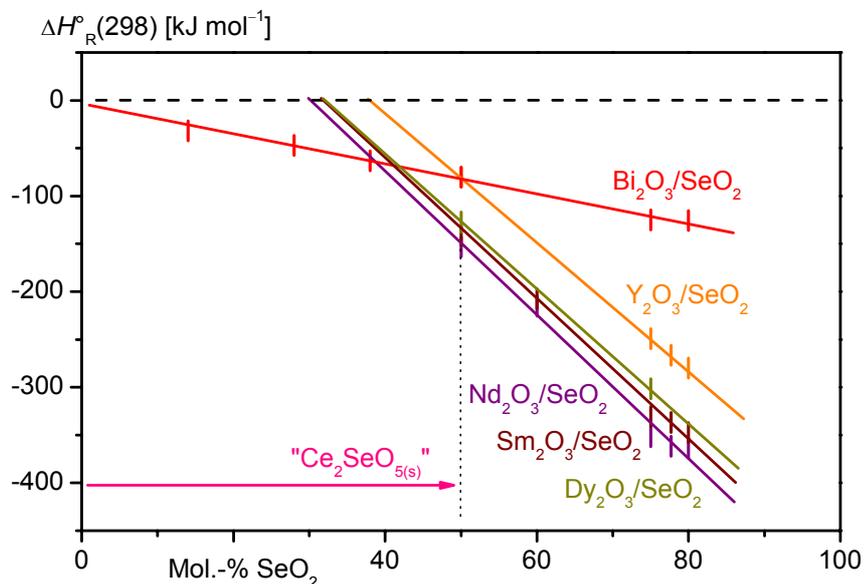


Abb. IV.36 Reaktionsenthalpien der Bildung der Seltenerdseleate(IV) bei der formalen Bildungsreaktion $Ln_2O_3(s) + n SeO_2(s) = Ln_2Se_nO_{3+2n(s)}$ ($Ln = Y, Nd, Sm, Dy$).

Ein Wert von $\Delta G^\circ_R > -400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ der Bildung von Ce_2SeO_5 (IV.20) ist jedoch, verglichen mit der Abschätzung und den Daten der analogen Seltenerdseleate(IV) völlig unrealistisch (Abb. IV.36). Im Verlauf von Festkörperreaktionen wird $Ce_2O_3(s)$ von $SeO_2(s)$ unter Bildung von $CeO_2(s)$ und $Se_{(s,l)}$ oxidiert. Die Reaktion läuft bereits bei Raumtemperatur spontan ab, sobald die Edukte $Ce_2O_3(s) + SeO_2(s)$ (IV.21) vermengt werden.



Selbst bei der Bildung der Phase $\text{Ce}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ ist eine ausreichende Stabilisierung des Potentials ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$; E) bis zu einem Gleichgewicht $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Se}^{\text{IV}}$ nicht zu erwarten ($\Delta H^\circ_{\text{R}}(\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3) = -300(40) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Abb. IV.36). Tatsächlich konnte $\text{Ce}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ nicht systemimmanent gewonnen werden; die Ausgangsgemenge $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SeO}_2$ unterliegen immer dem Redoxgleichgewicht zu CeO_2 und Se . Dagegen wurden wenige Kristalle von $\text{Ce}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ aus dem Phasengemenge einer Flussmittelsynthese isoliert [151].

IV.3.3 Zur Existenz quaternärer Verbindungen im System Ce/Se/O/Cl

Aufgrund des gezeigten Sachverhalts existiert das quasiternäre Dreieck $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeCl}_3/\text{SeO}_2$ nicht mehr als Basis des binären Schnittes $\text{CeOCl}/\text{SeO}_2$; die Phasenbeziehungen müssen sich über den Subraum $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{CeCl}_3/\text{Se}/\text{SeO}_2$ im quaternären System $\text{Ce}/\text{Se}/\text{O}/\text{Cl}$ erstrecken (Abb. IV.37). Unter dieser Einsicht war im weiteren Verlauf vornehmlich zu überprüfen, ob der quasibinäre Schnitt $\text{CeOCl}/\text{SeO}_2$ mit thermodynamisch stabilen, quaternären Verbindungen $\text{CeSe}_x\text{O}_{1+2x}\text{Cl}_{(s)}$ dennoch existiert und wenn ja, welche Phasenbeziehungen daraus resultieren.

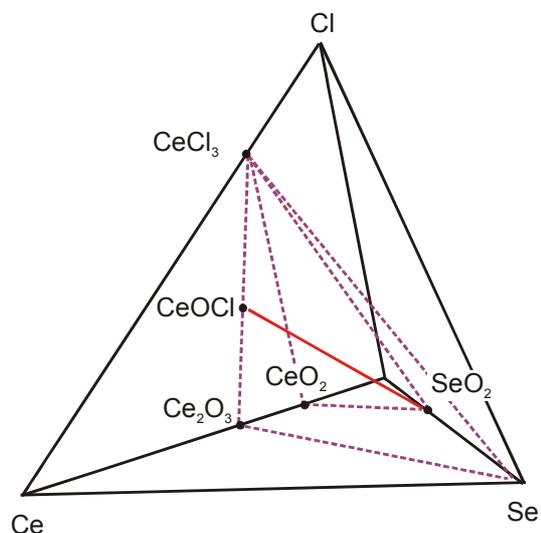


Abb. IV.37 Quaternäres System $\text{Ce}/\text{Se}/\text{O}/\text{Cl}$ ($T = 1000 \text{ K}$) und Darstellung der möglichen Phasenbeziehungen ausgehend vom quasibinären System $\text{CeOCl}/\text{SeO}_2$ (—).

Im quasiternären System $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeCl}_3/\text{SeO}_2$ liegt der Sauerstoffpartialdruck der Bildung von CeOCl (IV.22) nicht im Existenzbereich von SeO_2 . Der quasibinäre Schnitt mit den Randphasen $\text{CeOCl}_{(s)}$ und $\text{SeO}_{2(s)}$ sollte demnach thermodynamisch nicht stabil sein; deren Mischung würde sich gemäß der Abschätzung nach der Spannungsreihe in einer Redoxreaktion zu $\text{CeO}_{2(s)}$, $\text{CeCl}_{3(s)}$, $\text{SeO}_{2(s)}$ und $\text{Se}_{(s,l)}$ umsetzen (IV.22), (vgl. Abb. IV.38).



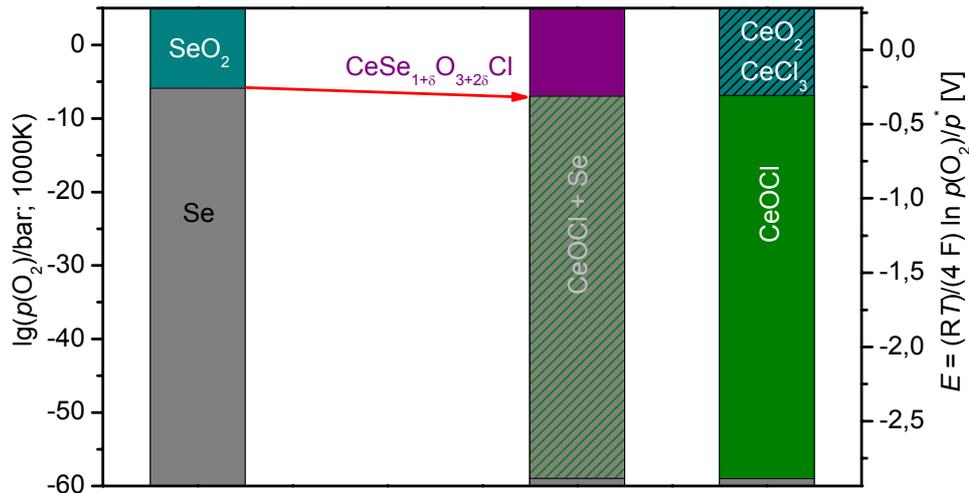
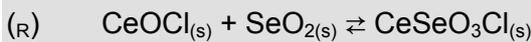


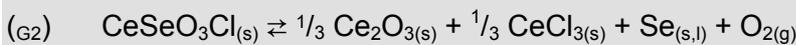
Abb. IV.38 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{Se}/\text{SeO}_{2(s)} - \text{Ce}/\text{CeOCl}_{(s)}/\text{CeO}_{2(s)}(+ \text{CeCl}_{3(s)})$. Die Gleichgewichtseinstellung (\rightarrow) repräsentiert den Verlauf der Reaktion ((R) IV.23) mit einer freien Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ_{\text{R}} = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



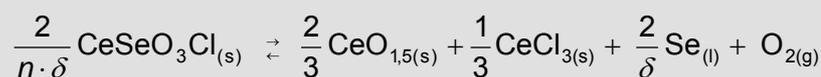
$$\lg p(\text{SeO}_{2(s,g)}) = \frac{5,2}{2,303 \cdot R} - \frac{119000}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} = -5,9 \quad (T = 1000 \text{ K})$$



$$\lg p(\text{CeO}_{2(s)}/\text{CeCl}_{3(s)}) = \frac{236,2}{2,303 \cdot R} - \frac{367000}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} = -6,9 \quad (T = 1000 \text{ K}) \quad [163]$$



Allgemein:



$$m = 1; n = 1; \delta = 2 \rightarrow \frac{2}{n \cdot \delta} = 1$$

$$\Delta(\lg p) = \frac{2}{n \cdot \delta} \cdot \frac{\Delta G^\circ_{\text{R}}}{2,303 \cdot R \cdot T} = -1,0 \rightarrow \underline{\Delta G^\circ_{\text{R}} \leq -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

(IV.23)

Allerdings liegt das Potential der Oxidation von $\text{CeOCl}_{(s)}$ zu $\text{CeO}_2/\text{CeCl}_3$ (IV.23) nur um 1 Größenordnungen unterhalb des Sauerstoffpotentials des Gleichgewichtes Se/SeO_2 ($\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})) = -1,0$; Abb. IV.38). Die Bildung thermodynamisch stabiler, quaternärer Verbindungen $\text{CeSe}_n\text{O}_{1+2n}\text{Cl}$ auf dem Schnitt $\text{CeOCl}/\text{SeO}_2$ ist demnach möglich, wenn die freie Reaktionsenthalpie ΔG°_R der Phasenbildung den Wert von $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unterschreitet (IV.23).

Wie die im Verlauf der Arbeit bestimmten thermodynamischen Daten zu den analogen Systemen $\text{LnOCl}/\text{SeO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$; Abb. IV.39) belegen, werden bei der Bildung der Verbindungen LnSeO_3Cl Reaktionsenthalpien in der Größenordnung von $\Delta H^\circ_R = -70(15) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ frei. Bei vergleichbaren enthalpischen Eigenschaften einer potentiellen Verbindung „ CeSeO_3Cl “ und einem Wert für die Reaktionsentropie gemäß der *Neumann-Kopp*schen Regel ($\Delta S^\circ_R = 0$) würde der notwendige Beitrag ($\Delta G^\circ_R \leq -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zur Stabilisierung der Phase und damit des gesamten quasibinären Schnittes $\text{CeOCl}/\text{SeO}_2$ tatsächlich aufgebracht.

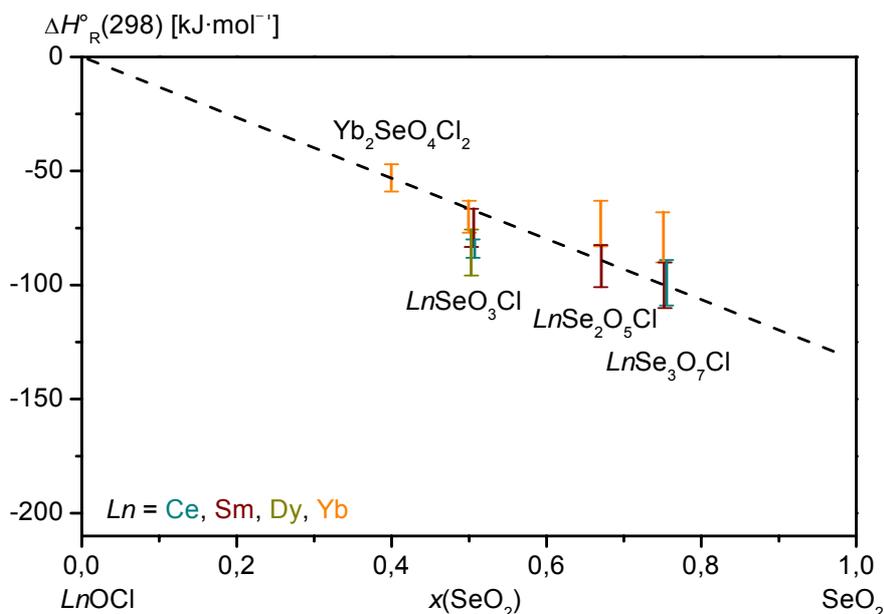


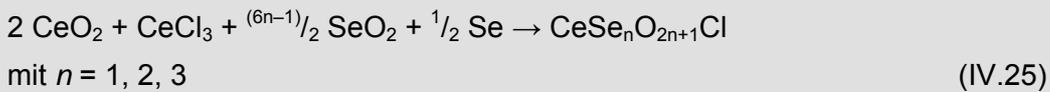
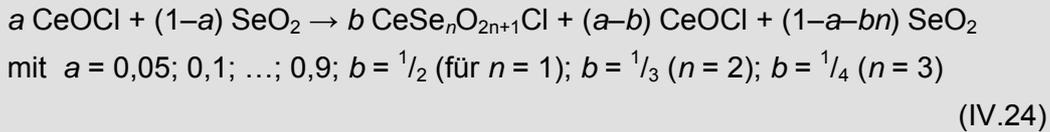
Abb. IV.39 Reaktionsenthalpien der Bildung der Seltenerdsele(IV)oxidchloride bei der formalen Bildungsreaktion $\text{LnOCl}_{(s)} + n \text{SeO}_{2(s)} = \text{LnSe}_n\text{O}_{2n+1}\text{Cl}_{(s)}$ [144].

IV.3.4 Synthese und Nachweis der quaternären Verbindungen im System Ce/Se/O/Cl

Die Umsetzung von Gemengen $\text{CeOCl} + \text{SeO}_2$ erfolgte als Festkörperreaktion in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampullen. Dabei wurden überwiegend Doppelampullen verwendet, bei denen eine kleinere Leerampulle in die eigentliche Syntheseampulle eingeschoben wurde. Auf diese Weise wurde das freie Gasvolumen auf ein Minimum reduziert und der Verlust von SeO_2 durch Sublimation aus dem Ausgangsbodenkörpergemenge eingeschränkt.

Sowohl die Probenpräparationen vor der Umsetzung als auch die Handhabung der Produkte erfolgten stets in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre.

Die Verbindungen und deren Gemenge wurden zunächst auf dem Weg der direkten Umsetzung von CeOCl und SeO_2 in definierten Mengenverhältnissen entlang des quasibinären Schnitts $\text{CeOCl}/\text{SeO}_2$ (IV.24) dargestellt. Gleichermäßen erfolgreich sind Synthesen durch Redoxreaktionen aus CeO_2 , CeCl_3 , SeO_2 und Se (IV.25).



Die Temperaturen der Synthesen wurden aus dem thermischen Verhalten der inkongruenten Zersetzungsgleichgewichte der analogen Verbindungen $\text{LnSe}_n\text{O}_{2n+1}\text{Cl}$ abgeleitet: $n > 2 \rightarrow \vartheta = 300 \text{ °C}$; $1 < n \leq 2 \rightarrow \vartheta = 400 \text{ °C}$; $n \leq 1 \rightarrow \vartheta = 450 \text{ °C}$. Die Aufheizrate betrug $10 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$, die Reaktionsdauer bei der jeweiligen Synthesetemperatur 7 bis 10 Tage. Abschließend wurden die Proben innerhalb von vier Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Phasenbestand auf dem pseudobinären Schnitt $\text{CeOCl}/\text{SeO}_2$ wurde durch Beugungsmessungen an einem Pulverdiffraktometer identifiziert. Phasenreine Proben quaternärer Verbindungen werden bei der Umsetzung von Ausgangsgemengen $\text{CeOCl}_{(s)} \cdot 3 \text{SeO}_{2(s)} = \text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}$ ($\vartheta = 300 \text{ °C}$); $\text{CeOCl}_{(s)} \cdot 2 \text{SeO}_{2(s)} = \text{CeSe}_2\text{O}_5\text{Cl}_{(s)}$ ($\vartheta = 400 \text{ °C}$) und $\text{CeOCl}_{(s)} \cdot \text{SeO}_{2(s)} = \text{CeSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ ($\vartheta = 450 \text{ °C}$) erhalten (Abb. IV.40). Die Zusammensetzungen der Phasen wurden über die Abbaustufen bei deren thermischer Zersetzung bestätigt.

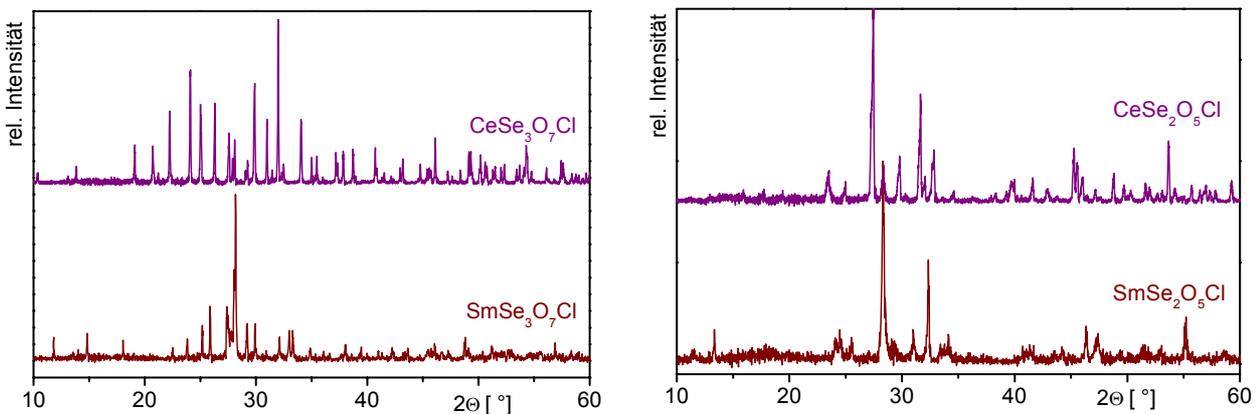


Abb. IV.40 Pulverdiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha$) der identifizierten quaternären Verbindungen nach der Umsetzung von Ausgangsgemengen $\text{CeOCl}_{(s)} \cdot 3 \text{SeO}_{2(s)} = \text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}$ (a) und $\text{CeOCl}_{(s)} \cdot 2 \text{SeO}_{2(s)} = \text{CeSe}_2\text{O}_5\text{Cl}_{(s)}$ (b) im Vergleich zu den Diffraktogrammen der analogen Verbindungen des Samariums $\text{SmSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}$ sowie $\text{SmSe}_2\text{O}_5\text{Cl}_{(s)}$ [142].

IV.3.5 Bestimmung der Oxidationsstufen für Cer und Selen mittels Röntgenabsorptionsmessungen - XANES

Wie aus den thermodynamischen Modellierungen hervorgeht, können die quaternären Verbindungen $\text{CeSe}_n\text{O}_{2n+1}\text{Cl}$ aufgrund einer freien Enthalpie der Bildung von $\Delta G^\circ_{\text{R}} < -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ existieren. Dabei wird das Potentialgefälle der Redoxpaare $\text{CeO}_2 + \text{CeCl}_3 / \text{CeOCl}$ und SeO_2 / Se gemäß der Spannungsreihe (vgl. Abb. IV.38) ausgeglichen. Die Oxidationsstufen Ce^{III} sowie Se^{IV} können so im quaternären Festkörper gegenüber dem durch die Thermodynamik der binären Phasen vorgegebenen Redoxgleichgewicht $\text{Ce}^{\text{III}} + \frac{1}{4} \text{Se}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ce}^{\text{IV}} + \frac{1}{4} \text{Se}^0$ stabilisiert werden.

Zur Überprüfung der berechneten Oxidationsstufen des Cers und Selen in den quaternären Verbindungen wurden Röntgenabsorptionsmessungen (XANES) durchgeführt. Die Messungen der Absorption des Cers erfolgten an der Ce- L_3 -Kante (Abb. IV.41a), die des Selen an der Se- K -Kante (Abb. IV.41b).

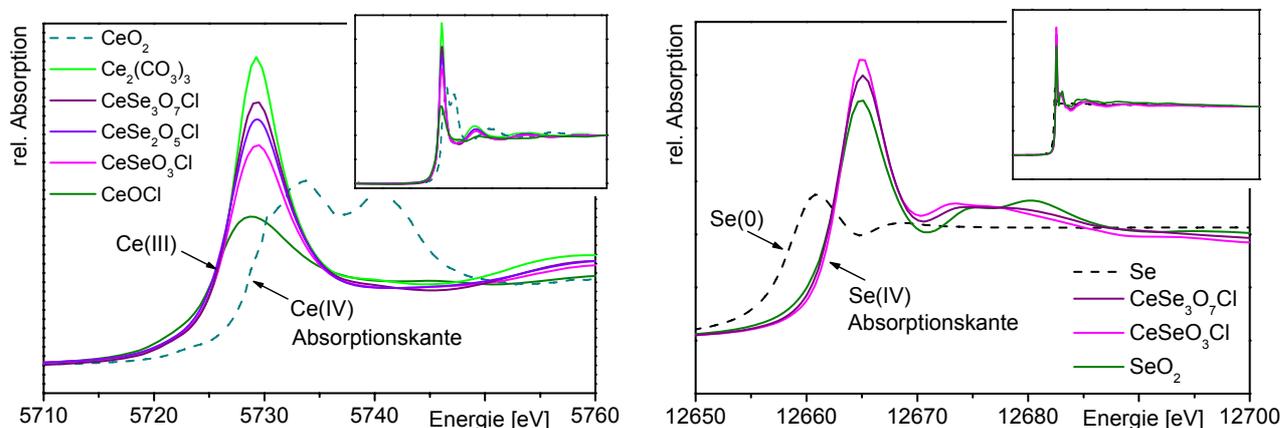


Abb. IV.41 Röntgenabsorptionsmessungen (XANES) der quaternären Verbindungen CeSeO_3Cl , $\text{CeSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ und $\text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ an der Cer- L_3 -Kante im Vergleich zu den Referenzsubstanzen $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{Ce}^{\text{III}}\text{OCl}$ und $\text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{CO}_3)_3$ (a) sowie CeSeO_3Cl und $\text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ an der Se- K -Kante im Vergleich zu den Referenzen Se^0 und $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (b).

Für die quaternären Phasen CeSeO_3Cl , $\text{CeSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ und $\text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ wurde an der Cer- L_3 -Kante übereinstimmend eine Absorption im Bereich von 5726 eV gemessen. Dieser Wert kann durch die Referenzmessungen mit CeOCl und $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2$ eindeutig der Spezies Ce^{III} zugeordnet werden. Die Absorption oxidischer Ce^{IV} -Spezies ist um etwa 3 eV zu höheren Energien verschoben (vgl. CeO_2 ; Abb. IV.41a).

Die Zuordnung der Oxidationsstufen in den quaternären Verbindungen findet ihre Bestätigung bei der Messung der Röntgenabsorption an der Se- K -Kante. Für die Phasen CeSeO_3Cl und $\text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ wurde wie für die Se^{IV} -Referenz SeO_2 eine Absorption im Bereich von 12662 eV gemessen. Die Absorption minderoxidierter Spezies des Selen ist zu niedrigeren Energien verschoben, bei elementarem Selen um etwa 3 eV (Abb. IV.41b).

Damit können die Aussagen der thermodynamischen Modellierungen zur Existenz der Verbindungen $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3\text{Cl}$, $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Se}^{\text{IV}}_2\text{O}_5\text{Cl}$ und $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Se}^{\text{IV}}_3\text{O}_7\text{Cl}$ bzw. zu den Bedingungen ihrer Existenz gemäß der Spannungsreihe experimentell belegt werden.

IV.3.6 Thermisches Verhalten der quaternären Verbindungen im System Ce/Se/O/Cl

Das thermische Verhalten der quaternären Verbindungen wurde durch thermogravimetrische Messungen mit Hilfe simultaner Analysegeräte untersucht:

Die Verbindung CeSeO_3Cl zersetzt sich in einem Temperaturbereich von 400 °C bis 600 °C in einer Stufe zu CeO_2 ($(\Delta m/m)_{\text{theor.}} = -43\%$; $(\Delta m/m)_{\text{exp.}} = -42(1)\%$; Abb. IV.42a). Neben der dominierenden Gasphasenspezies $\text{SeO}_{2(\text{g})}$ (im Massenspektrum detektiert als SeO_2^+ ; SeO^+ ; Abb. IV.42b) wird vor allem $\text{SeCl}_{2(\text{g})}$ (detektiert als SeCl^+ ; Abb. IV.42c bzw. als Spaltprodukte Se^+ ; Cl^+ ; ohne Abb.) bei der inkongruenten Zersetzung (IV.26) wirksam.

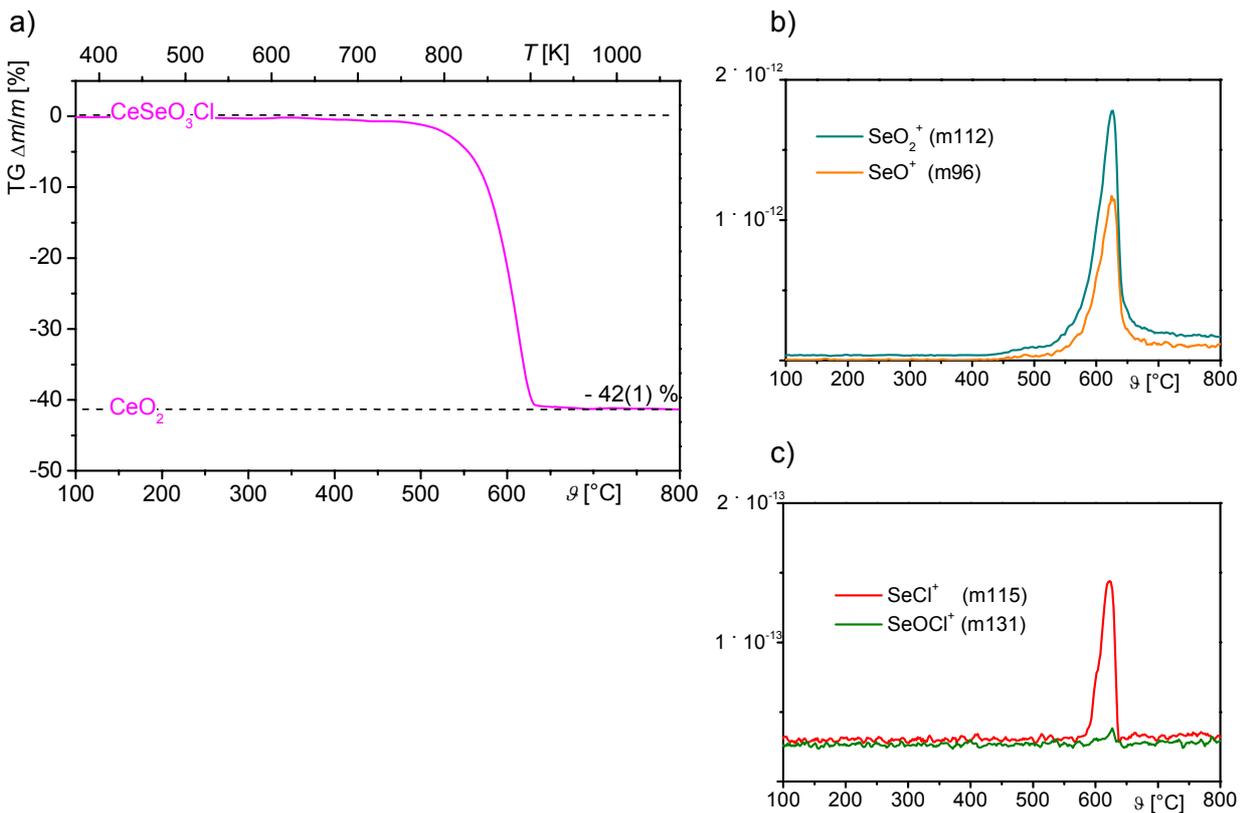


Abb. IV.42 Thermische Analyse der inkongruenten Zersetzung der Verbindung $\text{CeSeO}_3\text{Cl}_{(\text{s})}$ (a) (Thermogravimetrie/Massenspektrometrie TG-MS: Argonatmosphäre; $\Delta T = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Intensitäten der im Massenspektrometer detektierten Fragmente der dominierenden Gasphasenspezies $\text{SeO}_{2(\text{g})}$ ($\text{SeO}_{(\text{g})}$) (b); $\text{SeOCl}_{2(\text{g})}$ und $\text{SeCl}_{2(\text{g})}$ (c).

Der Mechanismus der thermischen Zersetzung wird unter der Annahme verständlich, dass zunächst in Analogie zu den untersuchten Systemen $LnOCl/SeO_2$ ($Ln = Sm, Yb, Dy$) eine formale Zersetzung in Richtung der Pseudokomponenten des Systems ($CeOCl_{(s)}$ und $SeO_{2(g)}$) stattfindet. Dabei wird die freie Enthalpie der Bildung der quaternären Phase ($\Delta G^\circ_R < 0$; IV.28) durch die freie Enthalpie des inkongruenten Gasphasengleichgewichts ($\Delta G^\circ_G > 0$; IV.26) ausgeglichen. Aus der Spannungsreihe der Phasen des Systems (Abb. IV.38) folgt, dass das bei der Zersetzung formal entstandene $CeOCl_{(s)}$ mit $SeO_{2(g)}$ keinen gemeinsamen Existenzbereich ($p(O_2); T$) hat und in einer Redoxreaktion unter Potentialausgleich zu $CeO_{2(s)}$ und reduzierten Spezies des Selen ($SeCl_{2(g)}$, $Se_2Cl_{2(g)}$, $Se_{2(g)}$) umgesetzt wird.

Die Messung der Gasphasenzusammensetzung während der thermischen Zersetzung (Abb. IV.42) erfolgt in einem dynamischen Gleichgewicht mit unterschiedlicher Fragmentierung der einzelnen Gasphasenspezies ($SeO_{2(g)}$: SeO_2^+ , SeO^+ , Se^+ , O^+ ; $SeCl_{2(g)}$: $SeCl_2^+$, $SeCl^+$, Se^+ , Cl_2^+ , Cl^+). Infolge dessen sind die Intensitäten der Fragmente (Abb. IV.42 b, c) nicht unmittelbar als Partialdrücke $p(i)$ quantifizierbar. Die Berechnung des statischen Festkörper-Gasphasengleichgewichts [P1] über einem Bodenkörper $CeSeO_3Cl$ bestätigt jedoch die Annahme des Zersetzungsmechanismus` nach (IV.26) zu $CeO_{2(s)}$ mit den dominierenden Spezies $SeO_{2(g)}$ und $SeCl_{2(g)}$ (Abb. IV.43a).

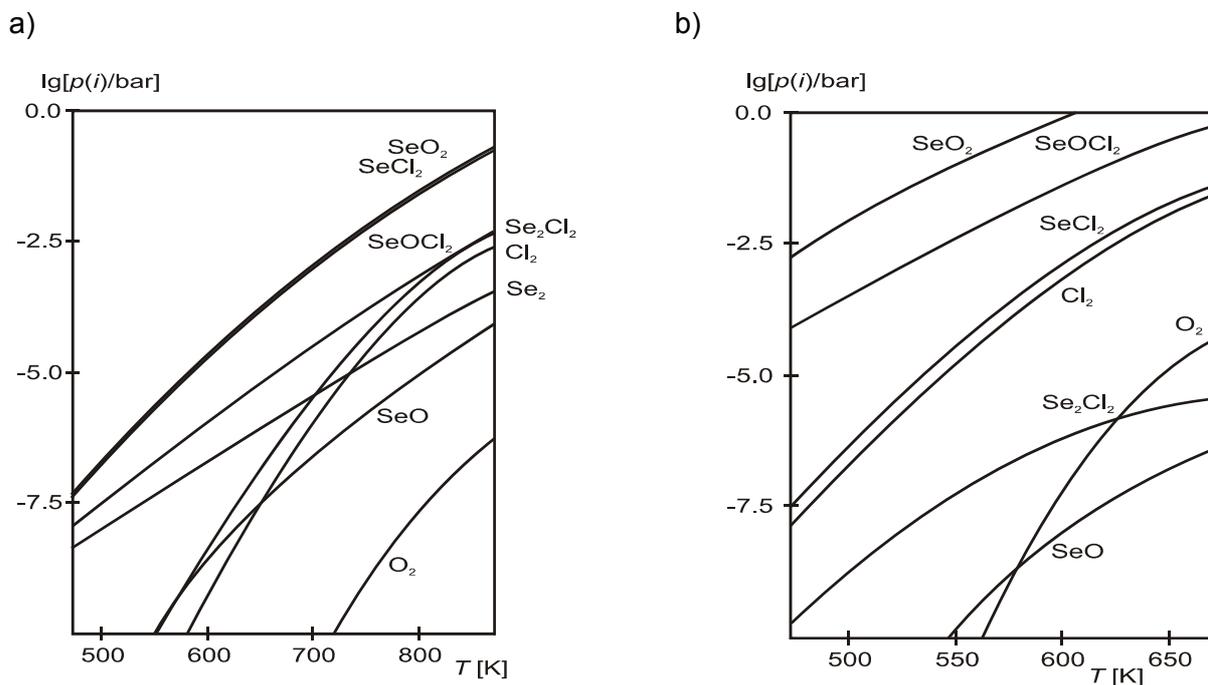


Abb. IV.43 Zusammensetzung der Gasphase über den quaternären Bodenkörpern $CeSeO_3Cl_{(s)}$ (a) und $CeSe_3O_7Cl_{(s)}$ (b), berechnet mit den thermodynamischen Daten (Tab. IV.3) und dem Programm TRAGMIN [P1].

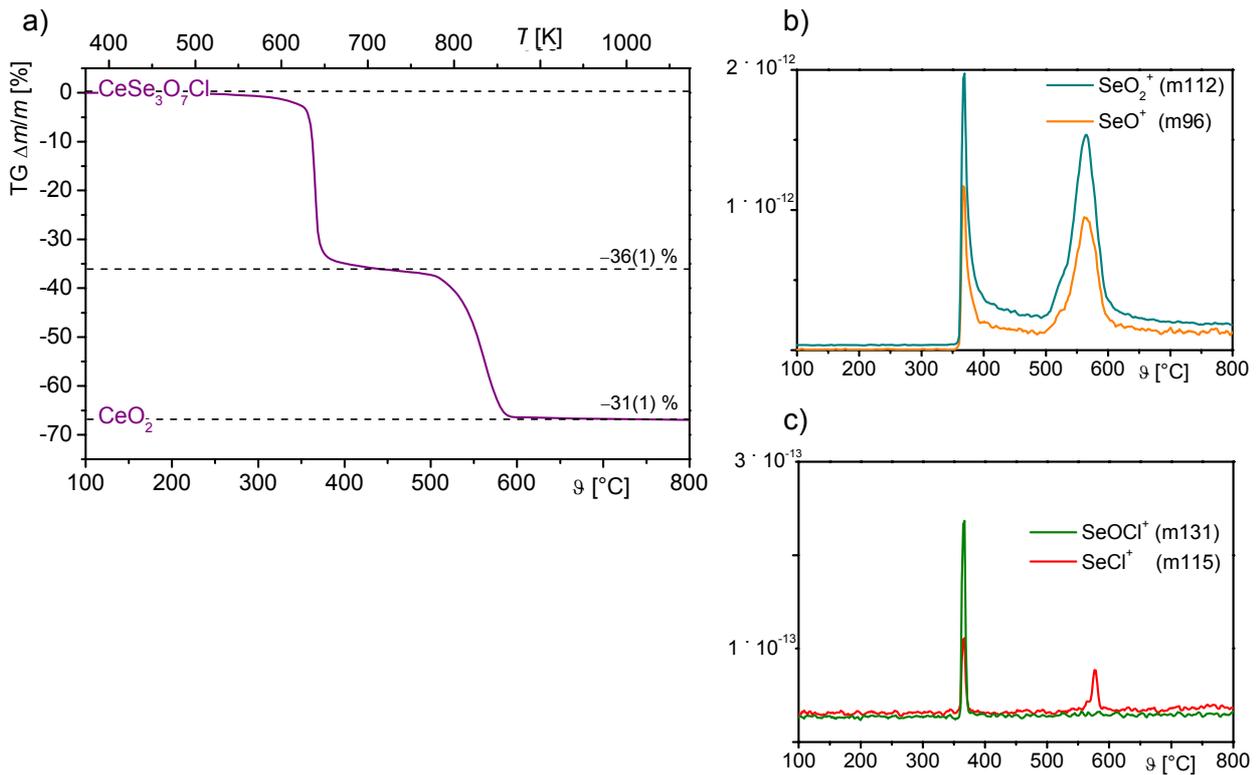


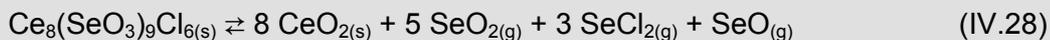
Abb. IV.44 Thermische Analyse der inkongruenten Zersetzung der Verbindung $\text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}$ (a) (Thermogravimetrie/Massenspektrometrie TG-MS: Argonatmosphäre; $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Intensitäten der im Massenspektrometer detektierten Fragmente der dominierenden Gasphasenspezies $\text{SeO}_{2(g)}$ ($\text{SeO}_{(g)}$) (b); $\text{SeOCl}_{2(g)}$ und $\text{SeCl}_{2(g)}$ (c).

Die Zersetzung von $\text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}$ verläuft in einer ersten Stufe im Temperaturbereich von 300 bis 450 °C bis zur oberen Phasengrenze einer Verbindung $\text{Ce}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_{6(s)}$ und in einer zweiten Stufe oberhalb 500 °C zu CeO_2 ($\Delta m/m_{\text{ges./theor.}} = -67\%$; $\Delta m/m_{\text{exp.}} = -67(1)\%$; Abb. IV.44a). In der ersten Abbaustufe wird neben der dominierenden Gasphasenspezies $\text{SeO}_{2(g)}$ (im Massenspektrum detektiert als SeO_2^+ ; SeO^+ ; Abb. IV.44b) auch $\text{SeOCl}_{2(g)}$ (SeOCl^+ ; SeCl^+ ; Abb. IV.44c) wirksam (IV.27).

Die bei der thermodynamischen Modellierung der Festkörper-Gasphasengleichgewichte berechnete komplexe Zusammensetzung der Gasphase weist die Dominanz der Spezies $\text{SeO}_{2(g)}$ und $\text{SeOCl}_{2(g)}$ nach (Abb. IV.43b). Der gegenüber $\text{SeO}_{2(g)}$ um etwa eine Größenordnung niedriger liegende Partialdruck $p(\text{SeOCl}_2)$ belegt die Gültigkeit der Annahme des Zersetzungsgleichgewichts (IV.27). Die reduzierten Spezies des Selen spielen in dieser Stufe eine untergeordnete Rolle (Abb. IV.43b). Das heißt, im vorliegenden Bereich des quasiternären Dreiecks $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SeO}_2/\text{CeCl}_3$ (Abb. IV.46) finden aufgrund der Stabilisierung der quaternären Phasen $\text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}$ und $\text{Ce}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_{6(s)}$ keine Redoxreaktionen zum Ausgleich des Potentialgradienten (Abb. IV.38) statt.



In der zweiten Stufe findet wieder das Redoxgleichgewicht beim Potentialausgleich zwischen $\text{CeOCl}_{(s)}$ und $\text{SeO}_{2(g)}$ statt und $\text{SeOCl}_{2(g)}$ wird vollständig zu $\text{SeCl}_{2(g)}$ reduziert. Infolge dessen beobachtet man eine Abnahme der Intensität von SeOCl^+ auf das Niveau der Basislinie, während die Intensität des Peaks von SeCl^+ (für $\text{SeCl}_{2(g)}$) gegenüber der ersten Stufe nahezu konstant bleibt (vgl. Abb. IV.44c; $\vartheta > 500 \text{ }^\circ\text{C}$) (IV.28).



Massenspektrometrische Untersuchungen mit Hilfe einer Knudsen-Effusionszelle bestätigen detailliert die qualitativen Aussagen zur Zusammensetzung der Gasphase mit den dominierenden Spezies $\text{SeO}_{2(g)}$, $\text{SeOCl}_{2(g)}$ und $\text{SeCl}_{2(g)}$ über den quaternären Verbindungen (Abb. IV.45).

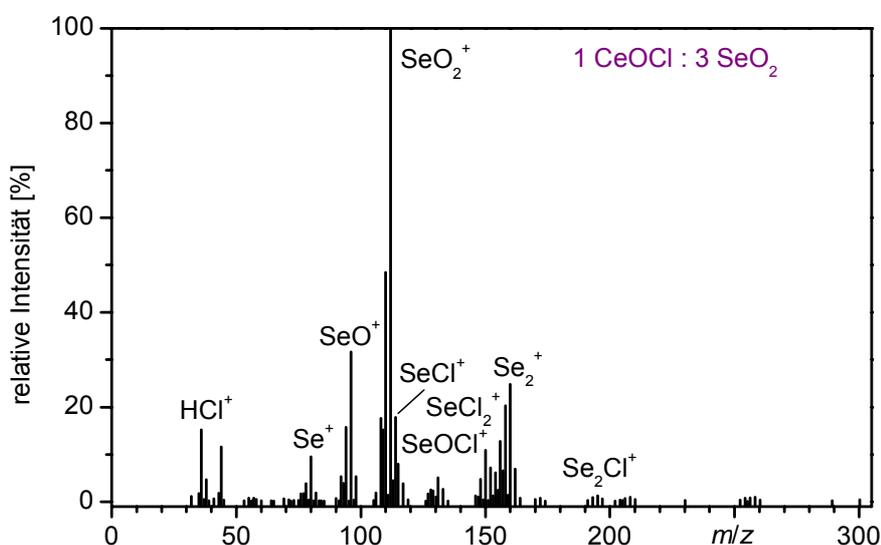


Abb. IV.45 Massenspektrometrische Analyse der Gasphasenzusammensetzung über einem quaternären Bodenkörper $\text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}$ bei der thermischen Zersetzung in einer Knudsen-Effusionszelle ($\vartheta = 450 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tab. IV.3 Optimierung der thermodynamischen Standarddaten ΔH_{298}° ; S_{298}° der untersuchten Verbindungen im System Ce/Se/O/Cl im Verlauf der Modellierung des quaternären Zustandsdiagramms.

Verbindung	ΔH_{298}° [kJ·mol ⁻¹] Optimierung [P1]	$\Delta H_{R,298}^\circ$ [kJ·mol ⁻¹]	S_{298}° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) Optimierung [P1]
$\text{CeSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$	-1328,1	-83,7	156,5
$\text{CeSe}_2\text{O}_5\text{Cl}_{(s)}$	-1565,6	-96,1	223,1
$\text{CeSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}$	-1793,7	-99,1	289,7
$\text{Ce}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_{6(s)}$	-10906,6	-965,2	1248,3
$\text{SeO}_{2(s)}$	-225,1 [1]		66,7 [1]
$\text{CeOCl}_{(s)}$	-1019,3 [155]		90,0 [155]

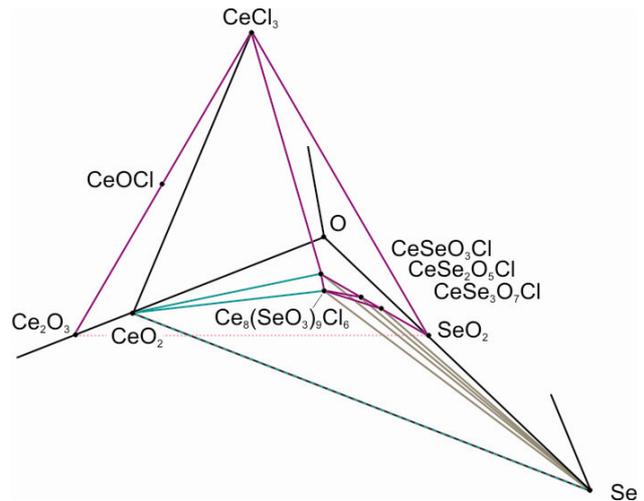


Abb. IV.46 Ausschnitt des quaternären Systems Ce/Se/O/Cl ($T = 1000 \text{ K}$) mit der Darstellung der aus den elektrochemischen bzw. Sauerstoffpotentialen resultierenden Phasenbeziehungen ausgehend vom quasiternären System $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SeO}_2/\text{CeCl}_3$ (Δ).

IV.3.7 Kristallzucht und Einkristallstrukturanalyse $\text{Ce}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_6$

Eine Präparation von Einkristallen der quaternären Phasen LnSeO_3X über Gasphasenabscheidungen wie bei den analogen Verbindungen des Bismuts gelang nicht. Selbst bei Ausnutzung einer Mineralisationswirkung der Gasphase über dem Bodenkörper bei oszillierenden Temperaturgradienten wurden lediglich polykristalline, pulverförmige Materialien erhalten. Ursache für die negativen Transportergebnisse sind die großen Partialdruckdifferenzen der transportwirksamen Spezies für die Komponenten (vgl. Abb. IV.43a; $\lg(p(\text{CeCl}_3)/\text{bar}) < -10$). Ein transportwirksamer Partialdruck $p(i) > 10^{-5}$ bar wird für die Seltenerdkomponente mit der Spezies $\text{LnCl}_{3(\text{g})}$ erst oberhalb $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. In diesem Temperaturbereich herrschen über den quaternären Selenit-Chloriden jedoch bereits Partialdrücke $p(i) > 10^1$ bar der Selenspezies $i = \text{SeO}_{2(\text{g})}, \text{SeOCl}_{2(\text{g})}, \text{SeCl}_{2(\text{g})}$.

Aufgrund der Erfahrungen bezüglich des Einbaus des Flussmittels aus Alkalimetallhalogenidschmelzen [154, 155] wurden Untersuchungen zur systemimmanenten Synthese von Einkristallen der quaternären Verbindungen durchgeführt. Dabei wurden definierte Gemenge $\text{CeOCl}/\text{SeO}_2$ mit CeCl_3 in evakuierten, abgeschmolzenen Kieselglasampullen bis zur Schmelze des Bodenkörpers ($\vartheta_m \approx 900 \text{ }^\circ\text{C}$) aufgeheizt. CeCl_3 wurde bei den Ansätzen zur Erniedrigung der Schmelztemperatur des Gemenges eingesetzt. Nach Verflüssigung des Bodenkörpers wurden die Ampullen mit $1 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ bis zur Erstarrung der Schmelze abgekühlt. Aufgrund der hohen Temperaturen driftet die Zusammensetzung des Bodenkörpers relativ unkontrolliert entlang des Gleichgewichts (IV.26) und man erhält beim Abkühlen ein Phasengemenge von CeO_2 mit der nahesten koexistierenden quaternären Verbindung des Systems $\text{Ce}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_6$ (Abb. IV.46). Daneben beobachtet man die Kondensation einer Gasphase der dominierenden Selenspezies.

Die Ampullen unterliegen unter den gegebenen Bedingungen einem starken Quarzangriff; in wenigen Ansätzen konnten dennoch transparente, nahezu farblose, an Luft extrem instabile Kristalle isoliert werden. Der zusätzliche Einsatz von Korund- und Glaskohlenstoffziegeln konnte den Kieselglasangriff verhindern, jedoch wurden aus diesen Ansätzen keine für die Strukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten.

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektorsystem. Die numerische Absorptionskorrektur erfolgte zunächst auf der Grundlage der mikroskopischen Kristallbeschreibung; nach Lösung der Kristallstruktur wurde mit dem korrekten Absorptionskoeffizienten die Kristallbeschreibung anhand symmetrie-äquivalenter Reflexsätze optimiert. Die Mittelung des Datensatzes in der Laue-Klasse mmm erfolgte vor der Erstellung des HKLF5-Datenformates, das für die Verfeinerung pseudo-meroedrischer Zwillinge benötigt wird (vgl. Anhang: Tab. VIII.29 – 31).

$Ce_8(SeO_3)_9Cl$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $B 2/b 2/a 2/b$ (Nr. 68) mit pseudo-tetragonaler Gittermetrik. Die Projektionen der Elementarzelle (Abb. IV.47) zeigen deutlich eine $4 \times 4 \times 2$ -Überstruktur einer einfacheren Grundstruktur aus quadratischen Netzen. Zwischen zwei vollständig belegten 4^4 -Netzen aus Cl-Atomen findet sich jeweils ein, durch die Sauerstoffatome pyramidaler Selenit-Gruppen verknüpft, oxidisches Schichtpaket $[Ce_{21,33}(SeO_3)_{24}]$. Die Mitte des Schichtpaketes bildet ein ausgedünntes 4^4 -Netz aus Cer-Atomen. Von den 16 Knoten des Netzes innerhalb der Abmessungen der Elementarzelle sind in geordneter Weise zwei nicht belegt, wodurch die 4×4 -Überstruktur parallel zur Ebene (001) begründet wird.

Die Ladungsbilanz wird durch Unterbesetzung der Ce(5)-Atomlage ausgeglichen. Die Eigensymmetrie der konstituierenden Schichtpakete, welche der quadratischen Schichtgruppe $P (4/n) 2/b 2/m$ entspricht, führt zur Ausbildung pseudo-meroedrischer Zwillinge nach $[110]$. Die Struktur und der Weg zu deren Lösung sind bereits ausführlich an den analogen Verbindungen $Bi_8(SeO_3)_9Br_6$; $Sm_{21}Cs(SeO_3)_{24}Cl_{16}$ (vgl. Anhang: Tab. VIII.23 – 28; [146]) und $Sm_{21}Na(SeO_3)_{24}Cl_{16}$ [145] beschrieben worden.

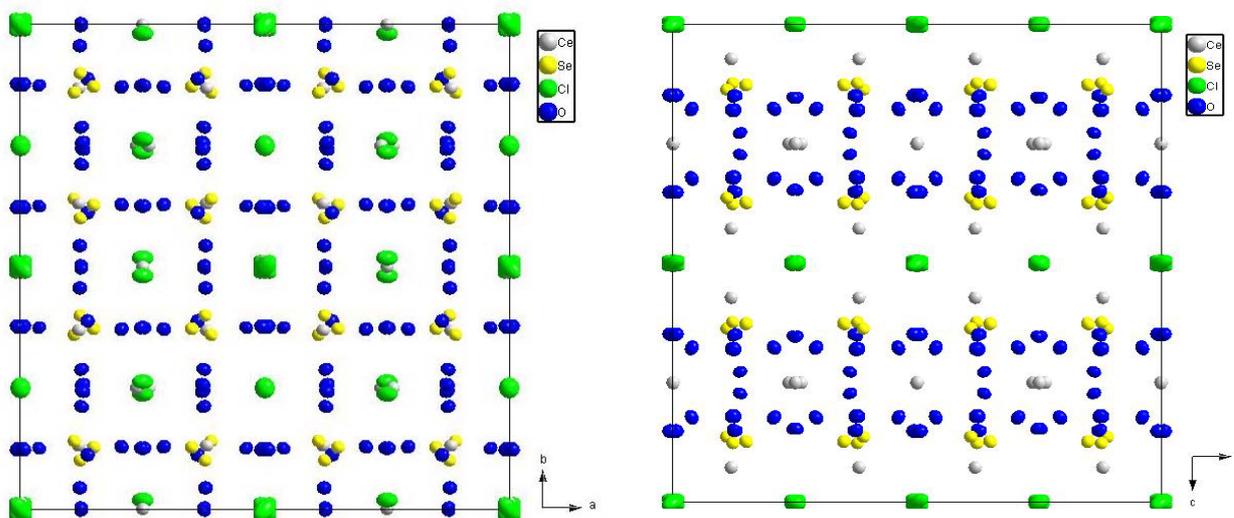


Abb. IV.47 Projektionen der Struktur von $Ce_8(SeO_3)_9Cl_6$ nach $[010]$ und $[00\bar{1}]$.

IV.3.8 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Existenz quaternärer Verbindungen im System Ce/Se/O/Cl

Die Untersuchungen zum System CeOCl/SeO₂ zeigen, dass die Existenz definierter Verbindungen CeSe_nO_{2n+1}Cl im thermodynamischen Gleichgewicht nicht nur von deren Gesamtdrücken $p_{\text{ges.}} = \sum p(i)$, sondern in besonderem Maße von den Partialdrücken $p(i)$ einzelner Spezies ($i = \text{O}_2$) bestimmt wird. Darin unterscheidet sich dieses System maßgeblich von denen weiterer Seltenerdelemente.

Ob für ein System solche Redoxgleichgewichte berücksichtigt werden müssen, kann leicht anhand der Darstellung der Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)$; T) der Phasen $M_2\text{O}_3$ (Abb. IV.48) bzw. MOX bzw. und SeO_2 überprüft werden. Die Sichtung der Literatur bestätigt dabei die Aussage der Spannungsreihe bezüglich der Möglichkeit zur Bildung gemeinsamer Phasen $M_2\text{O}_3 \cdot n \text{SeO}_2$:

Für Titan [157], Vanadium [158] und Cer [167] ist eine Phasenbildung in der Kombination $M^{\text{III}}/\text{Se}^{\text{IV}}$ aufgrund der Redoxpotentiale der Spannungsreihe unwahrscheinlich (Abb. IV.48, 116).

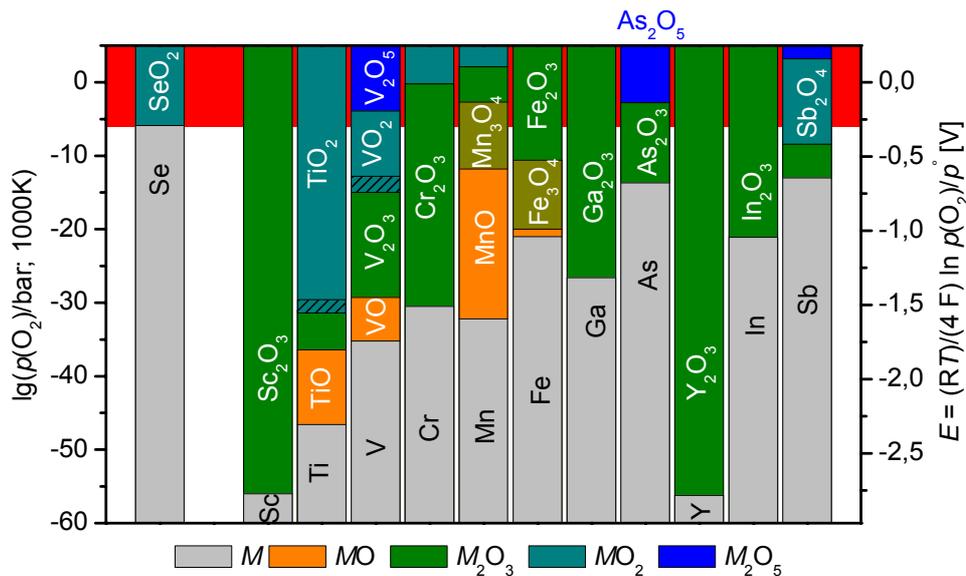


Abb. IV.48 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{SeO}_{2(\text{s})} - M_2\text{O}_{3(\text{s})}$ mit der Bildung ternärer Phasen $M_2\text{Se}_n\text{O}_{2n+3}$, (Ausnahmen in Klammern):

M = Sc: $\text{Sc}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ [156]; **Ti:** ($\text{T}^{\text{IV}}\text{iSe}^{\text{IV}}_2\text{O}_6$) [157]; **V:** ($\text{V}^{\text{V}}_2\text{Se}^{\text{IV}}_2\text{O}_9$), ($\text{V}^{\text{V}}\text{Se}^{\text{IV}}_3\text{O}_{11}$), ($\text{V}^{\text{IV}}\text{Se}^{\text{IV}}_4$), ($\text{V}^{\text{IV}}\text{Se}^{\text{IV}}_2\text{O}_6$) [158]; **Cr:** $\text{Cr}_2\text{Se}_6\text{O}_{15}$ [159]; **Mn:** ($\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Se}^{\text{IV}}_2\text{O}_6$), ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Se}^{\text{IV}}_3\text{O}_{10}$), ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Se}^{\text{IV}}_2\text{O}_5$) [160]; **Fe:** $\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$ [161]; **Ga:** $\text{Ga}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$ [162]; **As:** nicht bekannt; **Y:** Y_2SeO_5 , $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_9$, $\text{Y}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$, $\text{Y}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [163]; **In:** In_2SeO_5 , $\text{In}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$ [164]; **Sb:** Sb_2SeO_5 , $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ [165];

Für Antimon (Abb. IV.48) besteht zunächst keine Überlappung der Existenzbereiche ($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SeO}_2$), der Gradient ist jedoch durch die Stabilisierung der Phasenbildung zu überspringen. In gleicher Weise werden Verbindungen des Mangans mit Mn^{II} erhalten, obwohl es keine direkte Überlappung der Existenzbereiche von SeO_2 und MnO gibt.

Eine Ausnahme besteht zudem bezüglich der Bildung von Verbindungen des Arsens $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot n \text{SeO}_2$. Obwohl diese Phasen im Sinne der Spannungsreihe aufgrund gemeinsamer Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)$; T) thermodynamisch erlaubt sind, besteht wohl eine Einschränkung der Phasenbildung wegen des starken Säurecharakters beider Komponenten.

In der globalen Analyse zeigt sich, dass mit Hilfe des Konzepts der *elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper* Abschätzungen bzw. Voraussagen zum Redoxverhalten auch komplexer Systeme wie $M/\text{Se}/\text{O}/(\text{X})$ ohne aufwändige, rechnergestützte thermodynamische Modellierungen möglich werden.

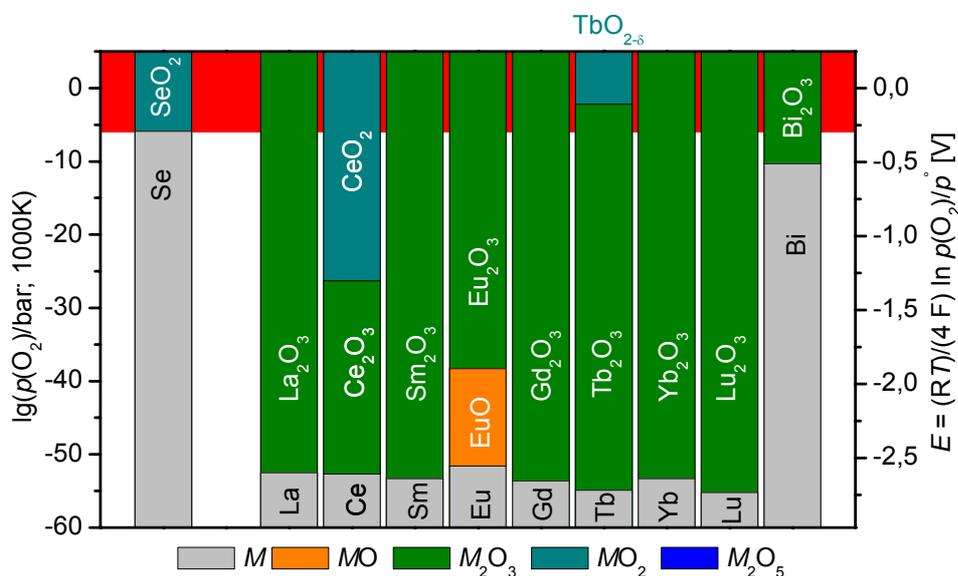


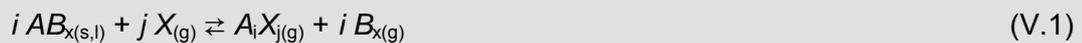
Abb. IV.49 Einstellung der chemischen Gleichgewichte im Sinne der Spannungsreihe für oxidische Festkörper $\text{SeO}_{2(\text{s})} - \text{M}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ mit der Bildung ternärer Phasen $\text{M}_2\text{Se}_n\text{O}_{2n+3}$ (Ausnahmen in Klammern):

M = La: $\text{La}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ [166]; **Ce:** $(\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_6)$ [167]; **Sm:** Sm_2SeO_5 , $\text{Sm}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_9$, $\text{Sm}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$, $\text{Sm}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [168]; **Eu:** $\text{Eu}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$ [169]; **Gd:** $\text{Gd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [170]; **Tb:** Tb_2SeO_5 , $\text{Tb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [171]; **Yb:** Yb_2SeO_5 , $\text{Yb}_2\text{Se}_3\text{O}_9$, $\text{Yb}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [172]; **Lu:** Lu_2SeO_5 , $\text{Lu}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ [173]; **Bi:** $\text{Bi}_{12}\text{SeO}_{20}$, $\text{Bi}_{10}\text{SeO}_{19}$, $\text{Bi}_{16}\text{Se}_5\text{O}_{34}$, Bi_2SeO_5 , $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [174].

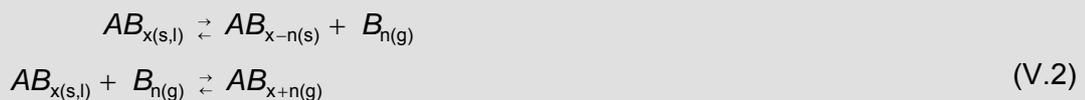
V Autotransport oder Selbsttransport - Systeme mit Gasphasentransporten unter dem eigenen Zersetzungsdruck

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit sind die Prinzipien druckabhängiger Gleichgewichtsbeziehungen zwischen kondensierten - festen oder flüssigen - Bodenkörpern und der Gasphase in *einem* Gleichgewichtsraum dargelegt worden. Zwar hat dieser Gleichgewichtsraum eine endliche Ausdehnung (V), er ist aber bezüglich der Systemparameter Druck und Temperatur homogen. Im Folgenden soll der Fall untersucht werden, wie sich Druck- oder Temperaturgradienten zwischen zwei miteinander verbundenen Gleichgewichtsräumen auf die Lage der Bodenkörper-Gasphasen-Gleichgewichte auswirken und welche Mechanismen des Gasphasentransports zwischen den Gleichgewichtsräumen auftreten können.

Nach Schäfer [176] sind Chemische Transportreaktionen durch die Tatsache gekennzeichnet, dass eine feste oder flüssige Substanz $A_{(s,l)}$ mit einem gasförmigen Lösungs- (Transport-)mittel $X_{(g)}$ unter Bildung nur gasförmiger Produkte reagiert und dass danach an anderer Stelle eine Rückreaktion unter Abscheidung von A stattfindet (V.1).



Ausgehend von diesem Modell werden hier Transportreaktionen vorgestellt, die ohne Hinzufügung eines externen Transportmittels $X_{(g)}$ unter dem eigenen Zersetzungsdruck $p(T, B_{n(g)})$ verlaufen. Mit Hilfe thermodynamischer Modellierungen kann der Mechanismus der Transportreaktionen abgeleitet werden: Die gasförmige Spezies $B_{n(g)}$ wird in einer inkongruenten thermischen Zersetzung von $AB_{x(s,l)}$ freigesetzt und reagiert sofort unter Bildung nur gasförmiger Produkte $AB_{x+n(g)}$ im Transportgleichgewicht (V.2). Es handelt sich dabei um einen selbstinduzierten Transport oder Autotransport der Verbindung $AB_{x(s)}$, der nicht einer Sublimation oder einer Zersetzungssublimation entspricht.



An dieser Stelle (vgl. auch [176]) wird das methodische, auf thermodynamischen Modellierungen basierende Konzept des Autotransports entwickelt. Als Beleg werden in der Folge eine Reihe aus der Literatur bekannter, experimenteller Ergebnisse zu Gasphasenabscheidungen ohne Zusatz eines externen Transportmittels mit Hilfe thermodynamischer Rechnungen in das Konzept eingeordnet und mit den Resultaten eigener Untersuchungen zum Thema zusammengefasst.

V.1 Klassifizierung von Gasphasentransporten

Chemische Transportreaktionen können grundsätzlich zur Synthese fester Phasen, zu deren (ein-)kristalliner Darstellung sowie zur Trennung bzw. Reinstdarstellung von Elementen und Verbindungen genutzt werden [176 – 185]. Als Transportmittel haben sich wegen der Flüchtigkeit der resultierenden transportwirksamen Gasphasenspezies insbesondere die Halogene, darunter vor allem Iod für Metalle [185], intermetallische Verbindungen und Metallchalkogenide, die Halogenwasserstoffverbindungen (HX bzw. NH_4X) und Halogenide (TeCl_4 , SeCl_4 , Hg_2X_2) für Oxide sowie AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) für Halogenide mit niedrigeren Partialdrücken als geeignet erwiesen. Eine letzte Zusammenfassung zum Stand der Forschung auf dem Gebiet der Chemischen Transportreaktionen ist von *Gruehn* und *Glaum* [178] gegeben.

Die grundlegenden Prinzipien chemischer Transportreaktionen sind von *Schäfer* [176] charakterisiert und mit dem einfachen Transportmodell beschrieben worden. Danach erfolgt der Transport von einfachen Systemen in einer unabhängigen Reaktion (V.1), dessen Triebkraft aus dem Partialdruck der transportwirksamen Spezies $p(A_iL_{j(g)})$ bzw. der Differenz der Partialdrücke von Auflösungs- und Abscheidungsraum $\Delta p(A_iL_{j(g)}) = p(A_iL_{j(g)})_{T_2} - p(A_iL_{j(g)})_{T_1}$. In komplexen Systemen sind die Gleichgewichtszustände aller Gasphasenspezies (i) der beteiligten Komponenten (k) über mehrere unabhängigen Reaktionen ($r_i = s - k + 1$; $r_i =$ Anzahl der unabhängigen Reaktionen, $s =$ Anzahl der Gasphasenspezies, $k =$ Anzahl der Komponenten des Systems) zu beschreiben. Der Verlauf des Transportes wird dann mit Hilfe der von *Schäfer* eingeführten Gasphasenlöslichkeit λ [187] (V.3) bzw. deren Änderung $\Delta\lambda = \lambda_{T_2} - \lambda_{T_1}$ vom Auflösungs- zum Abscheidungsraum charakterisiert.

$$\lambda = \frac{p^*(k)}{p^*(L)} = \frac{\sum p_{(i)}(k)}{\sum p_{(i)}(L)} \quad (\text{V.3})$$

Definierte Abscheidungen von binären und ternären Verbindungen mit einem Homogenitätsgebiet können unter Anwendung des erweiterten Transportmodells [181 – 184] sowie des kooperativen (Zweiraum-)Modells [188] beherrscht werden. Dabei ist es möglich, gezielt die Grenzzusammensetzungen einer Phase mit Homogenitätsgebiet oder definierte Vertreter innerhalb des Löslichkeitsbereiches abzuscheiden. Die tatsächliche Zusammensetzung des Bodenkörpers während der Abscheidung ergibt sich dabei im erweiterten Transportmodell [181] aus der Stationaritätsbeziehung ε (V.4):

$$\left(\frac{p^*(B) - x \cdot p^*(A)}{p^*(L)} \right)_{T_2} = \left(\frac{p^*(B) - x \cdot p^*(A)}{p^*(L)} \right)_{T_1} = \varepsilon \quad (\text{V.4})$$

Diese folgt der Argumentation, dass nicht das Verhältnis der Bilanzdrücke $p^*(k)$ der Komponenten k ($k = A, B$) die Abscheidungsbedingung bestimmt, sondern der „Fluss“ der Komponenten $\Delta p^*(k)$ bzw. $\Delta\lambda(k)$ von T_2 nach T_1 gemäß der Gleichungen (V.5) und (V.6):

$$\left[\left(\frac{p^*(B)}{p^*(L)} \right)_{T_2} - \left(\frac{p^*(B)}{p^*(L)} \right)_{T_1} \right] = x \cdot \left[\left(\frac{p^*(A)}{p^*(L)} \right)_{T_2} - \left(\frac{p^*(A)}{p^*(L)} \right)_{T_1} \right] \quad (\text{V.5})$$

$$\frac{\left[\left(\frac{p^*(B)}{p^*(L)} \right)_{T_2} - \left(\frac{p^*(B)}{p^*(L)} \right)_{T_1} \right]}{\left[\left(\frac{p^*(A)}{p^*(L)} \right)_{T_2} - \left(\frac{p^*(A)}{p^*(L)} \right)_{T_1} \right]} = \frac{\Delta\lambda(B)}{\Delta\lambda(A)} = x \quad (\text{V.6})$$

Mit den vorgestellten theoretischen Modellen scheinen bislang alle Phänomene des Chemischen Gasphasentransports ausreichend erklärbar zu sein. Basierend auf jüngeren Untersuchungen ist jedoch ein neuer Reaktionsmechanismus des Chemischen Transports auch in der Theorie zu beschreiben – der Auto- oder Selbsttransport. Der Autotransport ähnelt in seinem Erscheinungsbild einer Sublimation oder Zersetzungssublimation. Das heißt, ein Ausgangsbodenkörper $AB_{x(s)}$ wird auf der Quellenseite des Transports bei T_2 ohne Zusatz eines externen Transportmittels aufgelöst und in der Senke bei T_1 abgeschieden. Dieser Umstand allein würde eine eigenständige thermodynamische Klassifizierung sicher nicht rechtfertigen, die Bedingungen für phasenreine Transporte durch einen Autotransport sind aber erheblich komplexer als für Sublimationen, so dass im Folgenden die Mechanismen von Gasphasenabscheidungen ohne externes Transportmittel näher charakterisiert werden sollen. Das Verständnis der Prinzipien solcher Reaktionen ist letztlich wesentlich für die Voraussage der Existenz- und Transportbereiche neuer Verbindungen und damit essentiell für die Planung der Synthesen phasenreiner Produkte.

Unter Verwendung des erweiterten Transportmodells kann man mit den entsprechenden Berechnungsmethoden [P1, 189] Sublimationen, Zersetzungssublimationen und Autotransporte eindeutig anhand der *Gasphasenzusammensetzung* $p(i)$, der *Gasphasenlöslichkeit* $\lambda(k)$ und der *Transportwirksamkeit* $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ der Spezies (i) eines Systems der Komponenten (k) charakterisieren (Tab. V.1):

Gasphasenzusammensetzung $p(i)$

Die Gasphasenzusammensetzung $p(i)$ gibt Auskunft über die Anzahl und die Bilanz der im Festkörper-Gasphasen-Gleichgewicht dominierenden Gasspezies. Liegt nur eine Spezies (i) mit einem transportwirksamen Partialdruck $p(i) \geq 10^{-5}$ bar im Gleichgewicht vor, handelt es sich um eine Sublimation. Sowohl die Zersetzungssublimation als auch der Autotransport bedürfen mehrerer Spezies (i, j, \dots, m) im transportwirksamen Bereich der Partialdrücke.

Löslichkeit $\lambda(k)$

Die Charakteristik der Sublimation wird durch den zwingenden Fakt unterstützt, dass die dominierende Spezies (i) die Zusammensetzung des Bodenkörpers $AB_{x(s)}$ auch in der Gasphase $AB_{x(g)}$ repräsentiert. Im Sinne einer kongruenten Auflösung spiegelt dann das Verhältnis der Gasphasenlöslichkeiten $\lambda(B)/\lambda(A)$ die Relation der Komponenten $n(B)/n(A)$ in der kondensierten Phase wider.

Eine Zersetzungssublimation erfolgt in der Regel ebenfalls in kongruenter Auflösung der Komponenten. Im Unterschied zur Sublimation sind in der Gasphase aber mehrere, äquivalente Spezies (i, j, \dots) vertreten. In seltenen Fällen gelingt eine Zersetzungssublimation nach *inkongruenter* Auflösung des Bodenkörpers, jedoch nur, wenn die Unterschiede der Partialdrücke $p(i), p(j)$ nicht zu groß sind ($\Delta p(i, j) \leq 10^4$) und diese im Bereich der Transportwirksamkeit ($p(i) \geq 10^{-5}$ bar) liegen.

Grundlage von Autotransporten ist in jedem Fall eine inkongruente Auflösung des Bodenkörpers $AB_{x(s,l)}$ in die Gasphase ($\lambda(A):\lambda(B) \neq n(A):n(B)$) mit mehreren Spezies (i, j, \dots, m).

Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$)

An Hand der Transportwirksamkeiten der einzelnen Gasphasenspezies ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$; (V.7)) kann abschließend eine eindeutige Charakterisierung des Mechanismus` des Gasphasentransports vorgenommen werden. Konventionsgemäß zeigen Gasphasenspezies (i) mit einer Wirksamkeit $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ einen Fluss von T_2 nach T_1 ($p(i)_{T_2} > p(i)_{T_1}$; (V.7)) und sind damit für den Transport der einzelnen Komponenten (k) im Temperaturgradienten ($T_2 \rightarrow T_1$) verantwortlich. Spezies mit einer Transportwirksamkeit $\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$ werden bei T_2 im heterogenen Gleichgewicht umgesetzt ($p(i)_{T_2} < p(i)_{T_1}$) und agieren somit als *Transportmittel*.

$$\Delta \left(\frac{p(i)}{p^*(L)} \right)_{T_2 \rightarrow T_1} = \left(\frac{p(i)}{p^*(L)} \right)_{T_2} - \left(\frac{p(i)}{p^*(L)} \right)_{T_1} \quad (V.7)$$

Bei einer Sublimation wird die einzig dominierende Spezies (i) mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ transportwirksam; weitere mögliche Spezies des Systems sind nicht transportrelevant ($\Delta[p(j)/p^*(L)] = 0$).

Gasphasenabscheidungen nach dem Mechanismus einer Zersetzungssublimation weisen mehrere Spezies (i, j, \dots) mit einer positiven Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$) auf, jedoch keine mit einem negativen Gradienten im Sinne eines Transportmittels ($\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$).

Autotransporte sind im Gegensatz zu Sublimationen und Zersetzungssublimationen durch das Kriterium geprägt, dass neben den transportwirksamen Spezies ($\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$) mindestens eine Spezies als Transportmittel für das System agiert ($\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$).

Tab. V.1 Charakterisierung von Gasphasenabscheidungen ohne Zusatz eines externen Transportmittels $X_{n(g)}$.

Kriterium	<i>Sublimation</i>	<i>Zersetzungs-sublimation</i>	<i>Autotransport</i>
Zusammensetzung der Gasphase: $p(i)$	<i>eine</i> dominierende Spezies (<i>i</i>): $p(i) > p(n)$ ($p(i) \geq 10^{-5}$ bar)	<i>mehrere</i> dominierende Spezies (<i>i, j</i>): $p(i), p(j) > p(n)$	<i>mehrere</i> dominierende Spezies: $p(i), p(j), \dots > p(n)$
Löslichkeit der Komponenten in der Gasphase: $\lambda(A) = p^*(k)/p^*(L)$	<i>kongruente</i> Auflösung des Bodenkörpers: $\lambda(A):\lambda(B) = n(A):n(B)$	<i>kongruente</i> Auflösung des Bodenkörpers: $\lambda(A):\lambda(B) = n(A):n(B)$ selten: <i>inkongruente</i> Auflösng. des Bodenkörpers: $\lambda(A):\lambda(B) \neq n(A):n(B)$	<i>inkongruente</i> Auflösng. des Bodenkörpers: $\lambda(A):\lambda(B) \neq n(A):n(B)$
Transportwirksamkeit: $\Delta[p(i)/p^*(L)]$	<i>eine</i> dominierende Spezies (<i>i</i>) transportwirksam: $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$	<i>mehrere</i> dominierende Spezies (<i>i, j</i>) transportwirksam: $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ $\Delta[p(j)/p^*(L)] > 0$	<i>eine</i> oder <i>mehrere</i> dominierende Spezies (<i>i, j</i>) transportwirks.: $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ $\Delta[p(j)/p^*(L)] > 0$ <i>eine</i> oder <i>mehrere</i> Spezies (<i>m</i>) als <i>Transportmittel</i> : $\Delta[p(m)/p^*(L)] < 0$
Zusammensetzung des resultierenden Bodenkörpers auf der Abscheidungsseite bei T_1	<i>kongruente</i> Abscheidung	<i>kongruente</i> Abscheidung oder: <i>Abscheidung nach der Flussbeziehung (V.6)</i> : $x_B = \Delta\lambda(B)/\Delta\lambda(A)$	<i>Abscheidung nach der Flussbeziehung (V.6)</i> : $x_B = \Delta\lambda(B)/\Delta\lambda(A)$
Gleichgewicht des Gasphasentransp.	$AB_{x(s)} \rightleftharpoons AB_{x(g)}$	$AB_{x(s)} \rightleftharpoons AB_{x-n(g)} + B_{n(g)}$	a) <i>Zersetzung</i> $AB_{x(s)} \rightleftharpoons AB_{x-n(s)} + B_{n(g)}$ b) <i>Transport</i> $AB_{x(s)} + B_{n(g)} \rightleftharpoons AB_{x+n(g)}$

Wie die folgenden Beispiele zeigen, ist unter Einbeziehung der drei genannten Kriterien schließlich eine eindeutige Zuordnung des Mechanismus` des Gasphasentransports möglich. Diese Charakterisierung dient aber nicht dem akademischen Selbstzweck, sondern ist eine wesentliche Grundlage für die Auswahl geeigneter Parameter (Ausgangsbodenkörperzusammensetzung, Auflösungstemperatur, Temperaturgradient) eines phasenreinen Transports der Zielverbindung.

Für die Beschreibung von Sublimationen, Zersetzungssublimationen und Autotransporten ergibt sich in den Gleichungen (V.3), (V.4) zunächst die Schwierigkeit, dass formal kein Lösungsmittel (L) existiert, da alle Komponenten des Transportsystems auch in der Senke (bei T_1) wieder kondensieren können. Für die Gasphasenlöslichkeit [187] und die Transportwirksamkeit [182] ist die Existenz einer solchen Bezugskomponente aber Voraussetzung. Schäfer hat bereits bei Einführung der Gasphasenlöslichkeit folgenden Ausweg gewiesen: Das Lösungsmittel (L) kann demnach sowohl aus der Transportmittelkomponente (X) als auch aus einem Inertgas (I) bestehen [187] (V.8).

$$\lambda = \frac{p^*(k)}{p^*(L)} = \frac{p^*(k)}{p^*(X) + p^*(I)} \quad (\text{V.8})$$

Existiert also formal gar kein externes Transportmittel (X), kann ausschließlich das Inertgas (I) als Bezug herangezogen werden. Für die vorliegenden Rechnungen wird der Partialdruck von Stickstoff $p(\text{N}_2) = p^*(I)$ in der Größenordnung des Restdruckes der evakuierten Ampulle (10^{-5} bar) als Referenzdruck des Lösungsmittels (L) eingesetzt. Entsprechend dieser Regelung ergibt sich die Transportwirksamkeit der Gasphasenspezies nach (V.7) mit $p^*(L) = p^*(I)$.

Die Berechnungen mit dem Programm TRAGMIN [P1] gehen von einem allgemeinen Schema der thermodynamischen Beziehungen der Gleichgewichtsräume (Tab. V.2) aus. Unter der Annahme der Existenz eines Ausgangsbodenkörpers $A_x B_y C_z$ im Auflösungsraum bei T_2 und eines Lösungsmittels (L) in der Gasphase ergeben sich nach der GIBBSschen Phasenregel ($F = K - P + 2$) mit $K = n + 1$ (n = Anzahl der Komponenten im Bodenkörper; 1 = Anzahl der Komponenten im Lösungsmittel) und $P = 2$ (Bodenkörperphase + Gasphase) ($F = n + 1$) Freiheiten des Transportes. Die freien Parameter können für T , $p_{\text{ges.}}$ und $(n - 1)$ Zusammensetzungsparameter der Bodenkörperphase vergeben werden (Tab. V.2, linke Spalte). Der Gesamtdruck $p_{\text{ges.}}$ ist dabei nur im Beitrag des Partialdruckes des Lösungsmittels frei, die Partialdrücke $p(i)$ der Spezies (i) der Bodenkörperkomponenten sind bereits über den Koexistenzdruck der Phase $A_x B_y C_z$ fixiert ($p(i) = f(T, x)$).

Liegt dem Transport ein inkongruentes Festkörper-Gasphasen-Gleichgewicht zugrunde, bilden sich bei T_2 zwei oder mehrere koexistierende, feste Phasen. Die Anzahl der freien Parameter reduziert sich dann um weitere, durch das Bodenkörpergleichgewicht festgelegte Zusammensetzungsparameter (x, y, z).

Tab. V.2 Darstellung der Parameter und der thermodynamischen Beziehungen der Gleichgewichtsräume bei der Berechnung von Gasphasenabscheidungen ohne Zusatz eines externen Transportmittels.

Auflösungsraum (Quelle; T_2)		Abscheidungsraum (Senke; T_1)
$A_x B_y C_{z(s,l)}$	Lösungsmittel (L) → (Inertgas)	$A_{x'} B_{y'} C_{z'(s,l)}$
T_2 $p_{ges.}$ $x(T_2)$ $y(T_2)$ $z(T_2)$	n Komponenten der Bodenkörperphase (A, B, C) 1 Komponente des Lösungsmittels (L) 2 Phasen (1 Bodenkörper + Gasphase)	T_1 $p_{ges.}$ $x'(T_1)$ $y'(T_1)$ $z'(T_1)$
		$x' = f(x, \Delta T)$ $y' = f(y, \Delta T)$ $z' = f(z, \Delta T)$ $p_{ges.}(T_2) = p_{ges.}(T_1)$

Die Parameter der Abscheidung bei T_1 ($p_{ges.}$, $x'(T_1)$, $y'(T_1)$, $z'(T_1)$) (Tab. V.2, rechte Spalte) sind in jedem Fall nicht frei, sondern aus den thermodynamischen Beziehungen mit dem Auflösungsraum zu bestimmen ($p_{ges.}(T_2) = p_{ges.}(T_1)$!). Die Verknüpfung der Zusammensetzungsparameter des abgeschiedenen Bodenkörpers ($x'(T_1)$, $y'(T_1)$, $z'(T_1)$) wird bei den vorliegenden Modellierungen mit der Stationaritätsbeziehung (ε) nach Gleichung (V.4) – (V.6) hergestellt.

Sublimation: $AB_{x(s)} \rightleftharpoons AB_{x(g)}$

Der Mechanismus einer Sublimation soll mit den Kriterien für Gasphasentransporte am bereits besprochenen Beispiel des Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichts von SeO_2 demonstriert werden: Bei der Sublimation wird der polymere Bodenkörper in molekularen Einheiten ($SeO_{2(g)}$) der Ausgangszusammensetzung $SeO_{2(s)}$ in die Gasphase aufgelöst (V.9).



$SeO_{2(g)}$ hat als einzige dominierende Gasphasenspezies (Abb. V.1a) bis etwa 400 °C einen erheblich höheren Partialdruck als die anderen Spezies des Systems ($SeO_{(g)}$, $Se_{n(g)}$, $O_{2(g)}$, $O_{(g)}$). Das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten in der Gasphase entspricht dabei dem Verhältnis der Komponenten im Bodenkörper ($\lambda(O)/\lambda(Se) = n(O)/n(Se) = 2:1$, Abb. V.1b).

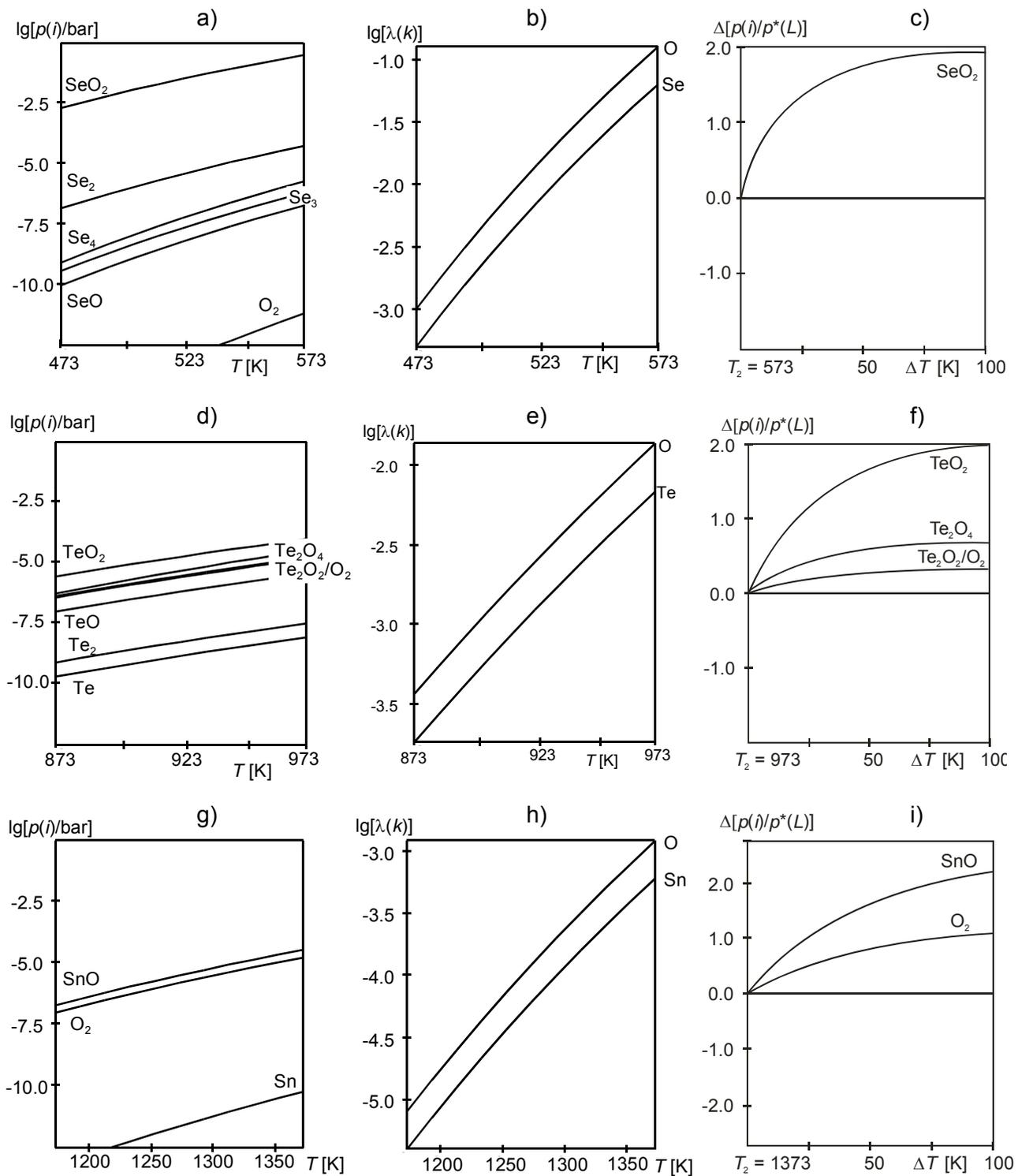


Abb. V.1 Entwicklung der Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) der Phasen $\text{SeO}_{2(s)}$, $\text{TeO}_{2(s)}$ und $\text{SnO}_{2(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)$ (SeO_2)

b) $\lambda(k)$ (SeO_2)

c) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ (SeO_2)

d) $p(i)$ (TeO_2)

e) $\lambda(k)$ (TeO_2)

f) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ (TeO_2)

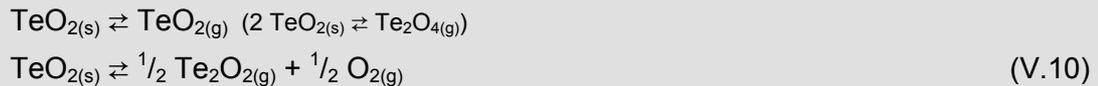
g) $p(i)$ (SnO_2)

h) $\lambda(k)$ (SnO_2)

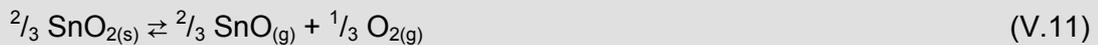
i) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ (SnO_2)

Aufgrund der im Temperaturgradienten resultierenden Partialdruckunterschiede wird nur die dominierende Gasphasenspezies ($\text{SeO}_{2(\text{g})}$) mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ transportwirksam (Abb. V.1c).

Tatsächlich ist die Zuordnung der Charakteristik der Gasphasenabscheidungen nicht immer eindeutig, vielmehr gibt es kontinuierliche Übergänge zwischen den einzelnen Phänomenen. So ist die Abscheidung von $\text{SeO}_{2(\text{s})}$ eindeutig als Sublimation zu beschreiben, während $\text{TeO}_{2(\text{s})}$ bereits teilweise die Merkmale einer kongruenten Zersetzungssublimation ($\lambda(\text{O})/\lambda(\text{Te}) = n(\text{O})/n(\text{Te}) = 2:1$; $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ ($i, j, \dots = \text{TeO}_{2(\text{g})}, \text{Te}_2\text{O}_{4(\text{g})}, \text{Te}_2\text{O}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$); Abb. V.1d - f) zeigt.

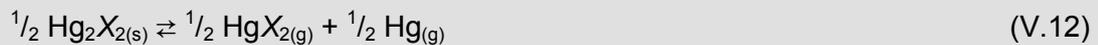


Die eindeutige Charakteristik einer Zersetzungssublimation ergibt sich dann für die Auflösung von $\text{SnO}_{2(\text{s})}$ in die Gasphase ($\lambda(\text{O})/\lambda(\text{Sn}) = n(\text{O})/n(\text{Sn}) = 2:1$; $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ ($i, j = \text{SnO}_{(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$); Abb. V.1g - i).



Zersetzungssublimation: $AB_{x(\text{s})} \rightleftharpoons AB_{x-n(\text{g})} + B_{n(\text{g})}$

Bei einer Zersetzungssublimation wird der Ausgangsbodenkörper nicht in molekularen Einheiten der Ausgangszusammensetzung in die Gasphase aufgelöst, sondern in Spezies unterschiedlicher Zusammensetzung fragmentiert. Die Quecksilberhalogenide Hg_2X_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zeigen dieses Verhalten in idealer Weise:



Die durch das Zersetzungsgleichgewicht miteinander gekoppelten Fragmente der Auflösung sind gemeinsam dominierende Gasphasenspezies (Hg_2Cl_2 : $\text{HgCl}_{2(\text{g})} + \text{Hg}_{(\text{g})}$; Abb. V.2a).

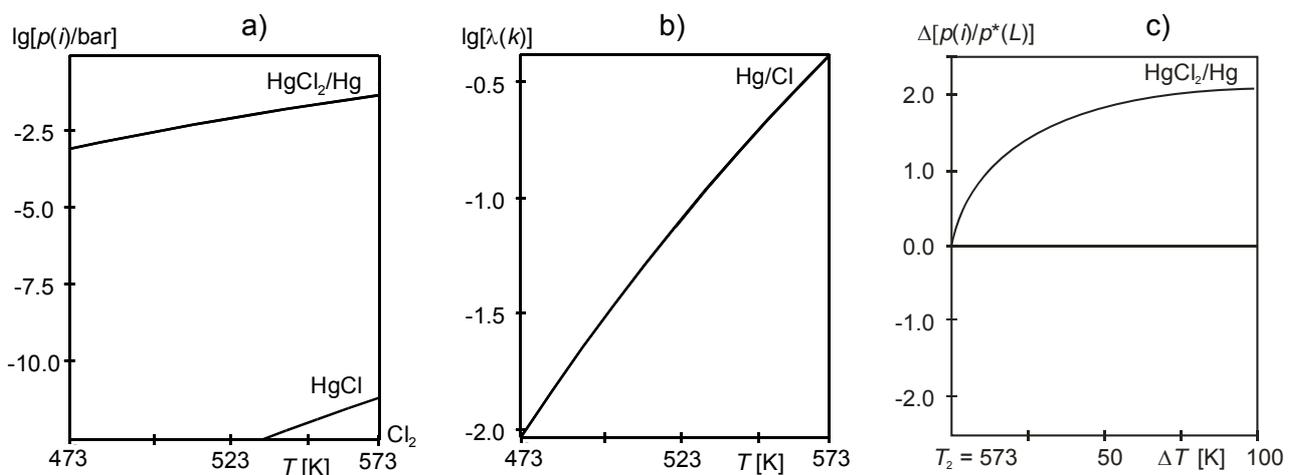


Abb. V.2 Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) bei der Zersetzungssublimation von $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

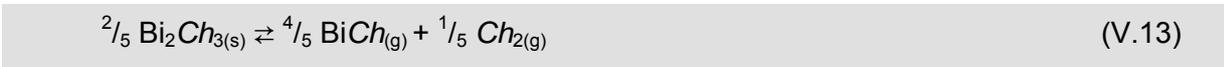
a) $p(i)$ (Hg_2Cl_2)

b) $\lambda(k)$ (Hg_2Cl_2)

c) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ (Hg_2Cl_2)

Gegenüber den weiteren Spezies des Systems ($\text{HgCl}_{(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$, $\text{Cl}_{(g)}$) weisen die dominierenden einen deutlich höheren Partialdruck auf. Trotz der Zersetzung des Ausgangsbodenkörpers entspricht das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten in der Gasphase dem Verhältnis der Komponenten im Bodenkörper ($\lambda(\text{Cl})/\lambda(\text{Hg}) = n(\text{Cl})/n(\text{Hg}) = 1:1$, Abb. V.2b). In diesem Fall liegt eine kongruente Zersetzungssublimation vor. Die dominierenden Gasphasenspezies werden mit $\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)] > 0$ gemäß dem Gleichgewicht (V.12) transportwirksam (Abb. V.2c). Ein Transportmittel ($\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)] < 0$) wird zur Beschreibung des Gasphasentransportes nicht benötigt.

Auch die Abscheidung der Bismutchalkogenide (Bi_2Ch_3 ; $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), die als binäre Randphasen in ternären Systemen mit Autotransport fungieren, ist als Zersetzungssublimation zu beschreiben. Die Auflösung des Bodenkörpers und dessen Abscheidung erfolgt in Hin- und Rückreaktion des Gleichgewichts (V.13):



Inkongruente Zersetzungssublimation

Der Mechanismus einer Zersetzungssublimation kann in Ausnahmefällen auch bei einer inkongruenten Auflösung des Bodenkörpers ablaufen. Dabei wird der Ausgangsbodenkörper in einen weiteren, resultierenden Bodenkörper und eine oder mehrere dominierende Gasphasenspezies zersetzt (V.14) (Abb. V.3a). Die Löslichkeit der Komponenten in der Gasphase entspricht dabei nicht der Zusammensetzung des Bodenkörpers, wie das Beispiel der Abscheidung von $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$ belegt: ($\lambda(\text{Cl})/\lambda(\text{Bi}) \approx 3:1 \neq n(\text{Cl})/n(\text{Bi}) = 7:6$, Abb. V.3b).

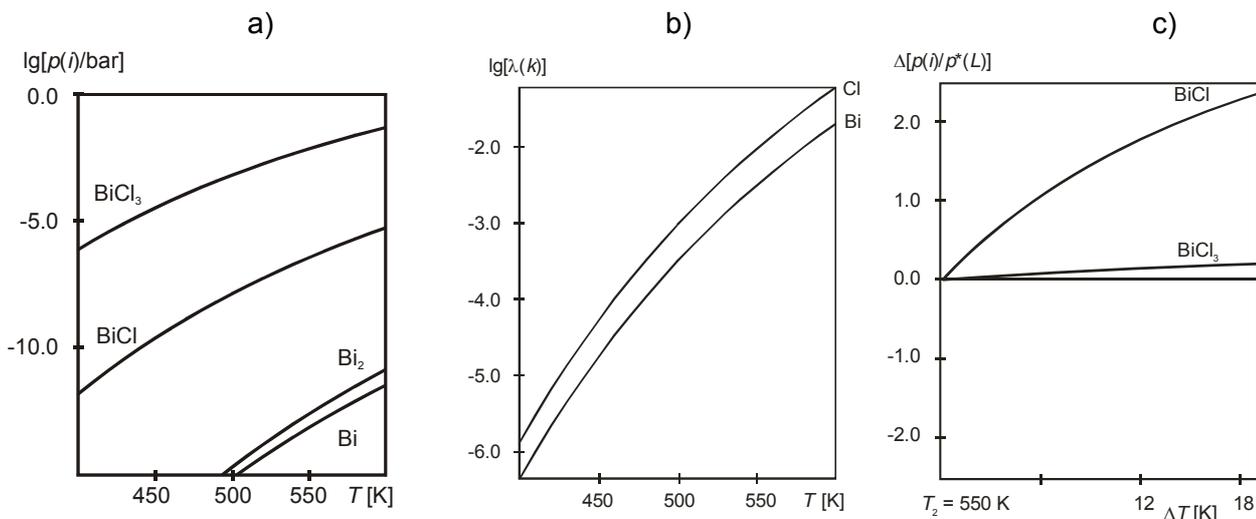
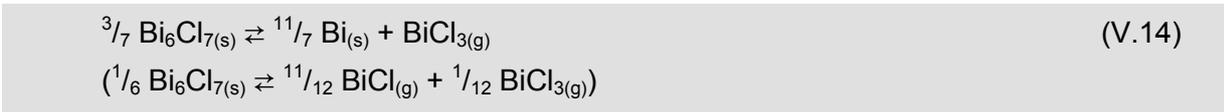


Abb. V.3 Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung ($\rho(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)]$) bei der Zersetzungssublimation von $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $\rho(i)$ (Bi_6Cl_7)

b) $\lambda(k)$ (Bi_6Cl_7)

c) $\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)]$ (Bi_6Cl_7)

In diesem Fall folgt die Zusammensetzung des abgeschiedenen Bodenkörpers nicht mehr dem Verhältnis der Bilanzdrücke $p^*(\text{Cl})/p^*(\text{Bi})$, sondern dem „Fluss“ der Komponenten. Der hohe Partialdruck $p(\text{BiCl}_3)$ wird dabei in verhältnismäßig geringem Umfang transportwirksam (d. h. geringer Fluss von T_2 nach T_1), während der Partialdruck $p(\text{BiCl})$ im Grenzbereich der Auflösung ($p(i) \geq 10^{-5}$ bar) transportwirksam wird. Aus den berechneten Transportwirksamkeiten $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ (Abb. V.3c) der einzelnen Gasphasenspezies folgt das formale Gleichgewicht für den Abscheidungsprozess (V.15). Die Abscheidungsbedingungen von Bi_6Cl_7 sind dabei auf Grund der Inkongruenz der Zersetzung wesentlich vom Zersetzungsdruckverhalten der an den Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichten beteiligten Verbindungen abhängig (vgl. Kapitel V.2.3).

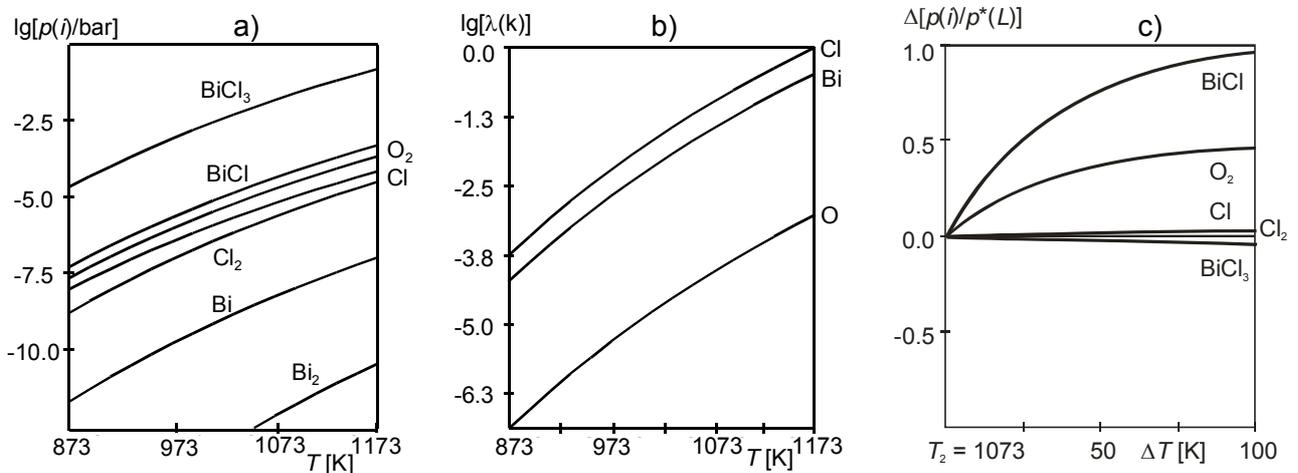
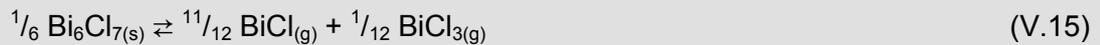


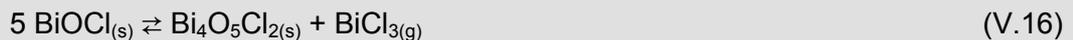
Abb. V.4 Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung $p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) bei der Zersetzungssublimation bzw. dem beginnenden Autotransport von $\text{BiOCl}(\text{s})$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)$ (BiOCl)

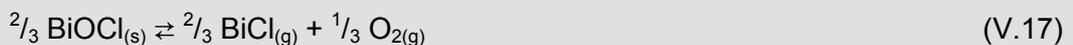
b) $\lambda(k)$ (BiOCl)

c) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ (BiOCl)

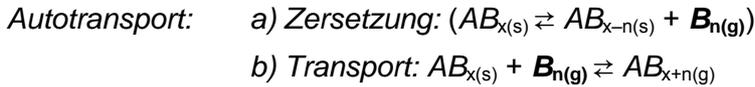
Auch der Übergang vom Mechanismus einer Zersetzungssublimation zum Autotransport findet nicht diskontinuierlich statt (Abb. V.4). So führt das inkongruente Zersetzungsgleichgewicht von $\text{BiOCl}(\text{s})$ (V.16) zu einer festen Phase $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2(\text{s})$:



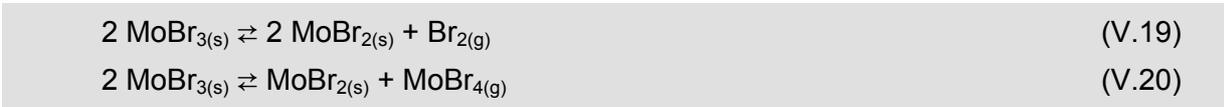
Die wesentlichen Transportgleichgewichte (V.17), (V.18) folgen dann aus der Wirksamkeit der transportrelevanten Gasphasenspezies ($p(i) > 10^{-5}$ bar, Abb. V.4a), wobei das Gleichgewicht (V.17) der Zersetzungssublimation, die Reaktion (V.18) bereits einem Autotransport der Verbindung entspricht.



Die Funktion von $\text{BiCl}_{3(\text{g})}$ als Transportmittel des Autotransports wird in der Transportwirksamkeit ($\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)] < 0$) ausgewiesen. Die tatsächlichen Transportleistungen der einzelnen Gleichgewichtsreaktionen (Zersetzungssublimation (V.17); Autotransport (V.18)) können schließlich aus den absoluten Beträgen der Transportwirksamkeiten ($\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)]$) ermittelt werden.



Die Kriterien eines Autotransports (vgl. Tab. V.1) sind am Beispiel der Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichte von $\text{MoBr}_{3(\text{s})}$ zu visualisieren (Abb. V.5). Die Verbindung zersetzt sich in den Gleichgewichten (V.19, 20) inkongruent mit mehreren dominierenden Spezies:



Dabei liefert die Sublimation (V.21) bei hohen Temperaturen einen transportrelevanten Partialdruck $p(\text{MoBr}_3) > 10^{-5}$ bar, jedoch um zwei bis drei Größenordnungen niedriger als die Partialdrücke der Zersetzung (Abb. V.5a).



Aufgrund der inkongruenten Auflösung des Ausgangsbodenkörpers $\text{MoBr}_{3(\text{s})}$ in bromreichere Spezies ($\text{Br}_{2(\text{g})} + \text{MoBr}_{4(\text{g})}$) unter Bildung der festen Phase $\text{MoBr}_{2(\text{s})}$ entspricht die Löslichkeit der Komponenten in der Gasphase nicht der Zusammensetzung des Bodenkörpers ($p^*(\text{Br})/p^*(\text{Mo}) \geq 8:1 \neq n(\text{Br})/n(\text{Mo}) = 3:1$, Abb. V.5b).

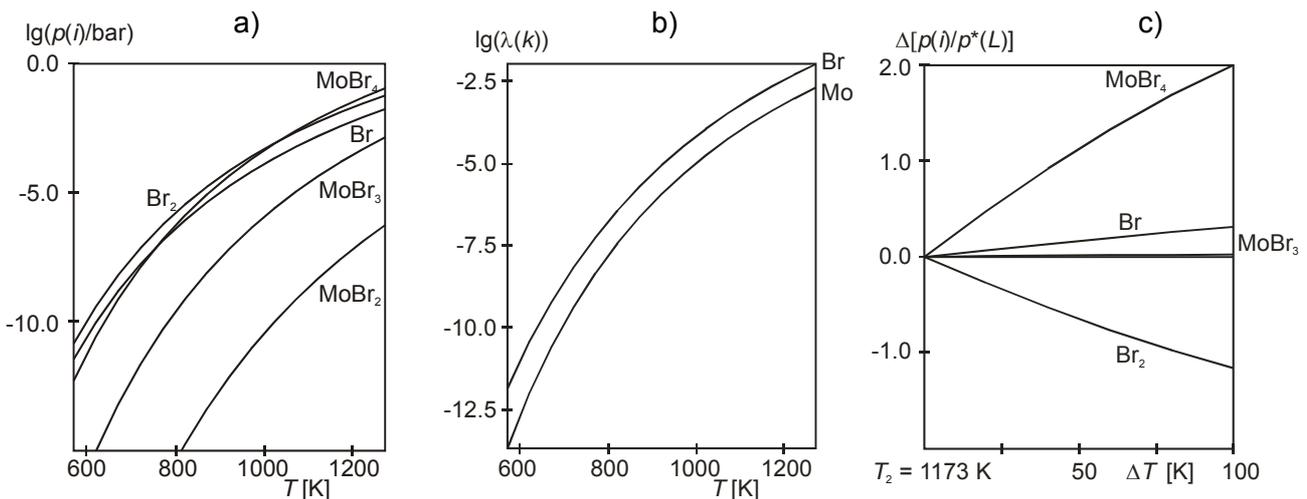
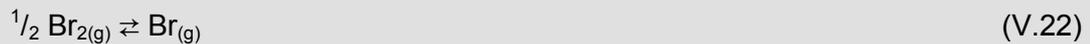


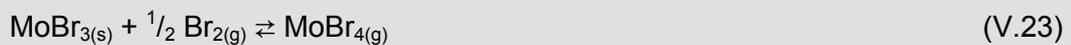
Abb. V.5 Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)]$) beim Autotransport von $\text{MoBr}_{3(\text{s})}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)$ (MoBr_3) b) $\lambda(k)$ (MoBr_3) c) $\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)]$ (MoBr_3)

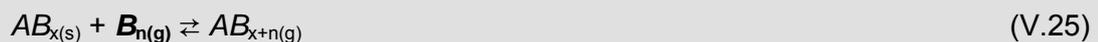
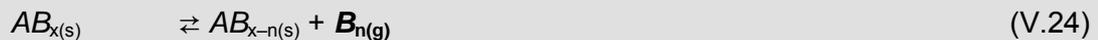
Der Gasphasentransport ist unter Einbeziehung der dominierenden Gasphasenspezies ($\text{Br}_{2(\text{g})}$, $\text{Br}_{(\text{g})}$, $\text{MoBr}_{4(\text{g})}$) als Autotransport zu beschreiben. Aus den berechneten Transportwirksamkeiten (Abb. V.5c) der einzelnen Gasphasenspezies folgt, dass $\text{Br}_{2(\text{g})}$ mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$ als Transportmittel agiert, während $\text{MoBr}_{4(\text{g})}$ mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ transportwirksam wird (vgl. Tab. V.1). In die „Transportwirksamkeiten“ (Abb. V.5c) geht darüber hinaus die temperaturabhängige Dissoziation von $\text{Br}_{2(\text{g})}$ zu $\text{Br}_{(\text{g})}$ als transportunabhängiges Gasphasengleichgewicht (V.22) ein.



Bei einem Verhältnis $\Delta[p(i)/p^*(L)](\text{MoBr}_4):\Delta(\text{Br}_2):\Delta(\text{Br}) = 2,0:-1,15:0,30$ (Abb. V.5c) ergibt sich das formale Gleichgewicht für den Abscheidungsprozess nach dem Mechanismus eines Autotransports (V.23). $\text{MoBr}_{3(\text{g})}$ trägt mit einer Transportwirksamkeit $\Delta[p(i)/p^*(L)] \approx 0$ (Abb. V.5c) praktisch nicht zur Abscheidung der Verbindung im Sinne einer Sublimation bei.



Ausgehend von diesem Beispiel kann man den Mechanismus des Autotransports und die Bedingungen für phasenreine Abscheidungen der gewünschten Verbindung $\text{AB}_{x(\text{s})}$ zusammenfassen: Grundsätzlich verlaufen Autotransporte wie Sublimationen und Zersetzungssublimationen als endothermes Gleichgewicht ($\Delta H^\circ_{\text{R}} > 0$) von T_2 nach T_1 ($T_2 > T_1$; Transportrichtung: heiß \rightarrow kalt). Dabei erzeugt die zu transportierende Verbindung $\text{AB}_{x(\text{s})}$ ihr Transportmittel $\text{B}_{n(\text{g})}$ in einer inkongruenten Zersetzungsreaktion bei T_2 selbst. Dem Zersetzungsgleichgewicht (V.24) folgt ein endothermes Transportgleichgewicht (V.25).



Die Verbindung $\text{AB}_{x(\text{s})}$ hat dabei selbst keinen oder keinen transportrelevanten Partialdruck der Gasphasenspezies $\text{AB}_{x(\text{g})}$. Grundsätzlich beruht der Autotransport also auf einem Festkörpergleichgewicht koexistierender Phasen ($\text{AB}_{x(\text{s})}$, $\text{AB}_{x-n(\text{s})}$) bei T_2 und auf der durch die Zersetzungsreaktion (V.24) selbstinduzierten Gasphase $\text{B}_{n(\text{g})}$.

Das Gleichgewicht (V.25) kann dabei nur wirksam werden, wenn einerseits gemäß Gleichgewicht (V.24) genügend Transportmittel ($\text{B}_{n(\text{g})}$) freigesetzt wurde, andererseits aber die zu transportierende Phase $\text{AB}_{x(\text{s})}$ dominierend im Bodenkörpergleichgewicht mit $\text{AB}_{x-n(\text{s})}$ verbleibt, also *nicht* annähernd vollständig zersetzt wird. Damit sind die Bedingungen für eine transportrelevante Auflösung des Ausgangsbodenkörpers aus der Partialdruckabhängigkeit $p(\text{B}_n) = f(T)$ bzw. $\lg(p(\text{B}_n)) = f(T^{-1})$ des Zersetzungsgleichgewichtes (V.24) (Abb. V.6; Kurve 2) abzuleiten. Für die untersuchten Systeme zum Autotransport haben sich Koexistenz-zersetzungsdrücke im Bereich $10^{-4} < p(\text{B}_{n(\text{g})}) < 10^{-1}$ bar als günstig erwiesen. Kleinere Drücke ergeben praktisch eine vollständige Kondensation der transportrelevanten Gasphase $p(i)$, $p(j)$ (Tab. V.1), wodurch der Transport zum Erliegen kommt.

Höhere Drücke verschieben das Gleichgewicht (V.24) weit auf die rechte Seite, in Abhängigkeit von der Einwaage und dem Ampullenvolumen unter Umständen vollständig.

Auch die Bedingungen der Abscheidungsseite (T_1) sind aus den Zustandsbarogrammen der Systeme abzuleiten: Die transportrelevanten Gasphasenspezies ($AB_{x+n(g)}$ und $B_{n(g)}$) haben ihren Kondensationsbereich $\lg(p(AB_{x+n(s,l)})), \lg(p(B_{n(s,l)})) = f(T^{-1})$ bei niedrigeren Temperaturen (Abb. V.6; Kurve 3, 4). Der Gradient ($T_2 - T_1$) des Autotransportes muss dann so gewählt werden, dass diese Linien nicht überschritten werden (\rightarrow Abb. V.6). Wird der Gradient zu groß und überstreicht den Sättigungsbereich der nächsten, B -reicheren Spezies, wird $AB_{x+n(s,l)}$ bei T_1 abgeschieden (\rightarrow Abb. V.6) bis $AB_{x(s)}$ vollständig zu $AB_{x-n(s)}$ (V.24) zersetzt ist. Der Transport kommt daraufhin zum Erliegen. Im günstigen Fall kann man bei T_1 einen gemeinsamen Transport von $AB_{x(s)}$ und $AB_{x+n(s)}$ beobachten, in der Regel ist die Transportwirksamkeit ($\Delta[\rho(AB_{x+n})/\rho^*(L)]$) für die Sublimation jedoch so hoch, dass praktisch nur $AB_{x+n(s,l)}$ auf der Senkenseite (T_1) gefunden wird.

Ein Transport der Verbindung $AB_{x-n(s)}$ mit $B_{n(g)}$ ist gemäß den schematischen Gleichgewichten (V.26, V.27) möglich:

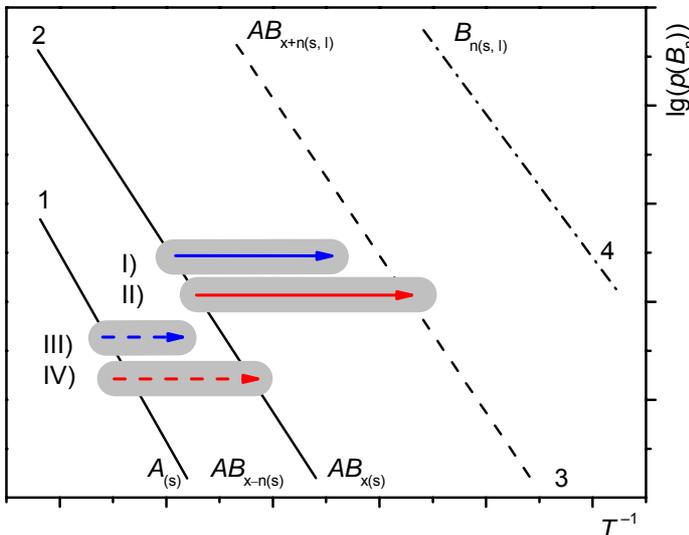


Abb. V.6 Schematische Darstellung der Koexistenzzersetzungsdrücke für die Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichte $A_{(s)}/AB_{x-n(s)}/AB_{x(s)}$; $AB_{x+n(g)}/B_{n(g)}$ als Funktion $\lg(p) = f(T^{-1})$ im Vergleich mit den Sättigungsdrücken von $AB_{x+n(s,l)}$ und $B_{n(s,l)}$. Die markierten Bereiche sind charakteristisch für die Transporte:

- I (\rightarrow): (T_2) Ausgangsbodenkörper $AB_{x(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $AB_{x(s)}$
- II (\rightarrow): (T_2) Ausgangsbodenkörper $AB_{x(s)}$; (T_1) Kondensation $AB_{x+n(s,l)}$,
Ko-Transport $AB_{x(s)}$ mgl.
- III ($-\rightarrow$): (T_2) Ausgangsbodenkörper $AB_{x-n(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $AB_{x-n(s)}$
- IV ($-\rightarrow$): (T_2) Ausgangsbodenkörper $AB_{x-n(s)}$; (T_1) Abscheidung $AB_{x(s)}$, Ko-Transport $AB_{x-n(s)}$

Der Autotransport muss dann im Existenzgebiet der Verbindung ($p(B_n) < p_z(AB_x)$), (---► Abb. V.6) erfolgen. Wird die Koexistenzzerstörungsdrucklinie $p(AB_{x(s)})$ im Temperaturgradienten des Transports ($T_2 - T_1$) überschritten, so wird $AB_{x(s)}$ bei T_1 abgeschieden (---► Abb. V.6). Diesen Effekt kann man aber auch bewusst wie eine „peritektische“ Kristallisation aus der Gasphase nutzen, wenn der Gradient für einen phasenreinen Transport von $AB_{x(s)}$ zu klein ist.

In den realen Systemen einiger Übergangsmetallelemente haben die Halogenide $MX_{2(s)}$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) bei höheren Sublimationsdrücken nur einen geringen Zersetzungsdruck ($p(MX_{2(g)}) \gg p(X_{2(g)})$), so dass die Sublimation dem Autotransport vorgezogen wird. Steht $MX_{2(s)}$ mit $MX_{3(s)}$ in Koexistenz (vgl. V.24) und ist die Temperatur zur Auflösung von $MX_{2(s)}$ in die Gasphase ausreichend, kann es zu einer gemeinsamen Abscheidung der Phasen bei T_1 durch Autotransport und Sublimation kommen. Für die Oxidhalogenide und Chalkogenidhalogenide ist der hier skizzierte Fall einer Kaskade von Zersetzungs- und Transportgleichgewichten tatsächlich anwendbar.

Aufgrund der zum Teil engen Koexistenzabfolgen der Phasen eines Systems ist ein phasenreiner Autotransport oft nur mit kleinen Temperaturgradienten möglich. In diesem Fall erweist sich der von Krämer et al. [192] eingeführte Kurzwegtransport mit einem senkrecht zur Ampullenlängsachse angelegten Temperaturgradienten (Abb. V.7) als günstig. Bei dieser Anordnung können einerseits kleine Gradienten von wenigen Grad realisiert werden, andererseits erzielt man trotz des kleinen ΔT (und damit kleinen $\Delta\lambda$ bzw. $\Delta p \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ bar) in endlicher Zeit gute Transporteffekte, da die Transportstrecke (l) kurz und der Ampullenquerschnitt (q) groß ist. Als weiterer Vorteil der Anordnung des Kurzwegtransportes erweist es sich, dass ein erhöhter Stofftransport durch Konvektion bereits bei kleineren Gesamtdrücken ($p_{\text{ges}} < 3$ bar) wirksam wird. Diese Experimente sind leider nicht quantitativ auswertbar, da der Diffusionsansatz für Chemische Transportreaktionen dann nicht gilt.

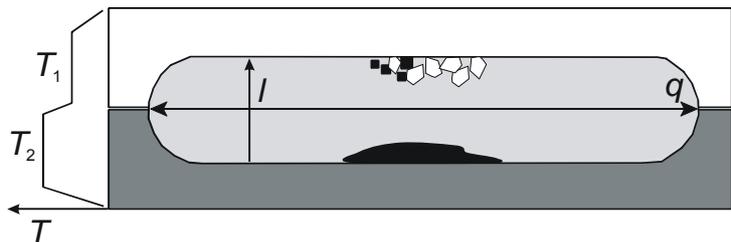


Abb. V.7 Schematische Darstellung der prinzipiellen Anordnung von Kurzwegtransporten in einem Temperaturgradienten senkrecht zur Ampullenachse (nach [192]).

Wie die folgenden Beispiele zeigen, können Gasphasenabscheidungen binärer und ternärer Halogenide, Oxide, Oxidhalogenide, Chalkogenidhalogenide und multinärer Chalkogenoxidhalogenide als Autotransport beschrieben werden. Dieser Überblick soll die Vielfalt von Systemen mit Autotransporten dokumentieren. Dabei wurden neben eigenen Untersuchungen vor allem Ergebnisse zu Gasphasentransporten aus der Literatur zusammengetragen und unter dem Aspekt des jeweiligen Transportmechanismus neu bewertet.

V.2 Autotransport von Halogeniden

V.2.1 Autotransport binärer Halogenide

Das Prinzip des Autotransports binärer Halogenide ist am Beispiel von $\text{MoBr}_{3(s)}$ (Abb. V.5) gezeigt worden. Grundsätzlich ergibt sich für die Übergangsmetallhalogenide aus der Zersetzung zu $X_{2(g)}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) die Möglichkeit zum Autotransport über die wirksame Spezies $\text{MX}_{4(g)}$. Existieren höher oxidierte Spezies $\text{MX}_{4+n(g)}$ mit einem relevanten Partialdruck $p(i) > 10^{-5}$ bar, kann der Transport auch mit diesen in der Funktion des Transportmittels des Autotransports realisiert werden. Einige Beispiele der Zersetzungs- und Transportgleichgewichte sind in Tab. V.3 zusammengestellt.

Neben den exemplarisch gezeigten Systemen wären sicher viele weitere Beispiele des Autotransportes von Metallhalogeniden aufzuzählen, deren reguläre Transporte mit Halogenen oder Halogeniden bei Schäfer [176] aufgeführt sind. Die Mechanismen der Gasphasenabscheidung ohne externes Transportmittel sind in der Regel jedoch nicht untersucht.

Der Übergang von einem Autotransport zu einem regulären Transport erfolgt in Abhängigkeit des Partialdruckes des Transportmittels ($B_{n(g)}$). Wird das Transportmittel in der Zersetzungsreaktion (V.24) selbst generiert, ist der Mechanismus der Gasphasenabscheidung eindeutig. Unter Zugabe sehr kleiner Mengen des Transportmittels (wenige mg) kann der Sättigungsdruck $p(T, AB_{x(s)})$ von $B_{n(g)}$ unter Umkehrung des Zersetzungsgleichgewichtes (V.24) eingestellt werden. Dabei wird das Verhältnis der Phasen $AB_{x-n(s)}$ und $AB_{x(s)}$ im Auflösungsraum in Richtung $AB_{x(s)}$ -reicher Gemenge verschoben, die Koexistenz der Phasen $AB_{x-n(s)}/AB_{x(s)}/B_{n(g)}$ bleibt jedoch grundsätzlich erhalten. Die Abscheidung erfolgt dann im Prinzip immer noch als Autotransport (V.25), da sie von der Einstellung des Gleichgewichts (V.24) abhängig ist. Die konkrete, gerade noch im Gleichgewicht (V.24) stehende Transportmittelmenge ist abhängig vom Sättigungsdruck ($p_{\text{Sä}}(T, AB_{x(s)})$), der Temperatur (T) und dem Ampullenvolumen (V).

Bei Zugabe größerer Mengen des Transportmittels verschiebt sich das Verhältnis der Bodenkörperphasen weiter, bis schließlich nur noch $AB_{x(s)}$ vorliegt. Der Partialdruck $p(B_{n(g)})$ ist dann nicht mehr durch das Zersetzungsgleichgewicht in Koexistenz zu $AB_{x-n(s)}$ fixiert und es erfolgt ein regulärer Transport (V.25) mit einem, den Sättigungsdruck $p_{\text{Sä}}(T, AB_{x(s)})$ übersteigenden Partialdruck $p(B_{n(g)})$.

Tab. V.3 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für binäre Übergangsmetallhalogenide.

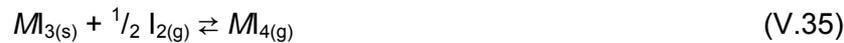
Verbindung	Referenz
<p>$MCl_{3(s)}$ Zersetzungsgleichgewicht:</p> $2 MCl_{3(s)} \rightleftharpoons MCl_{2(s)} + MCl_{4(g)}$ $2 MCl_{3(s)} \rightleftharpoons 2 MCl_{2(s)} + Cl_{2(g)} \quad (V.28)$ <p>Autotransport: (V.29)</p> $MCl_{3(s)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightleftharpoons MCl_{4(g)}$ <p>Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$), z.B.:</p> <p>600 – 500 °C ($M = V$) [193, 195]</p> <p>800 – 500 °C ($M = Cr$)</p>	
<p>$RuCl_{3(s)}$ Zersetzungsgleichgewicht:</p> $\frac{4}{3} RuCl_{3(s)} \rightleftharpoons \frac{4}{3} Ru_{(s)} + RuCl_{4(g)}$ $\frac{2}{3} RuCl_{3(s)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} Ru_{(s)} + Cl_{2(g)} \quad (V.30)$ <p>Autotransport: (V.31)</p> $RuCl_{3(s)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightleftharpoons RuCl_{4(g)}$ <p>Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$):</p> <p>700 – 500 °C [196 – 199]</p>	
<p>$MoCl_{3(s)}$ Zersetzungsgleichgewicht:</p> $2 MoCl_{3(s)} \rightleftharpoons MoCl_{2(s)} + MoCl_{4(g)}$ $3 MoCl_{3(s)} \rightleftharpoons 2 MoCl_{2(s)} + MoCl_{5(g)} \quad (V.32)$ <p>Autotransport: (V.33)</p> $\frac{1}{2} MoCl_{3(s)} + \frac{1}{2} MoCl_{5(g)} \rightleftharpoons MoCl_{4(g)}$ <p>Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$):</p> <p>600 – 500 °C [176, 200]</p>	
<p>$MBr_{3(s)}$ Zersetzungsgleichgewicht:</p> $2 MBr_{3(s)} \rightleftharpoons MBr_{2(s)} + MBr_{4(g)}$ $2 MBr_{3(s)} \rightleftharpoons 2 MBr_{2(s)} + Br_{2(g)} \quad (V.19)$ <p>Autotransport: (V.23)</p> $MBr_{3(s)} + \frac{1}{2} Br_{2(g)} \rightleftharpoons MBr_{4(g)}$ <p>Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$), z.B.:</p> <p>900 – 800 °C ($M = Mo$; vgl. Abb. V.5)</p>	

 $M_{3(s)}$

Zersetzungsgleichgewicht:



Autotransport:

Temperaturbereich ($T_2 - T_1$), z.B.:

V.2.2 Autotransport ternärer Halogenide

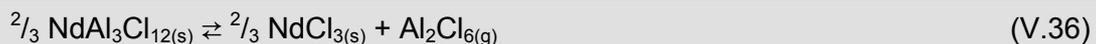
Autotransporte ternärer Halogenide werden möglich, wenn sich die Partialdrücke der transportwirksamen Spezies der zu transportierenden Komponenten (k) nicht zu stark unterscheiden ($\Delta(\lg(p(i)_k/\text{bar})) \leq 4$; $\lg(p(i)_k/\text{bar}) \geq -5$). Ergebnisse von Untersuchungen zu den Mechanismen der Gasphasenabscheidungen liegen insbesondere zu den Seltenerd-aluminiumhalogeniden vor.

Seltenerdaluminiumhalogenide $LnAl_3X_{12}$

Seltenerdtrichloride und -tribromide bilden mit Aluminiumtrichlorid bzw. -tribromid ternäre Festphasenkomplexe $LnX_3 \cdot 3 AlX_3 = LnAl_3Cl_{12(s)}$ ($Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho$) bzw. $LnAl_3Br_{12(s)}$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) [201 – 205]. Im Gegensatz dazu bildet Lanthantrichlorid mit $AlCl_{3(s)}$ einen Heterokomplex der Zusammensetzung $LaAlCl_{6(s)}$ [206, 207], Lanthantribromid aber den (1:3)-Komplex $LaAl_3Br_{12(s)}$ [208]. Yttriumtrichlorid bildet in Analogie zu den Seltenerdchloriden die Verbindung $YAl_3Cl_{12(s)}$ [209], während Yttriumtribromid mit $AlBr_{3(s)}$ keine feste ternäre Phase bildet. Für Seltenerdtriiodide sind ebenfalls keine ternären Verbindungen mit $AlI_{3(s)}$ bekannt [210].

$LnAl_3Cl_{12}$

Die thermische Zersetzung von $NdAl_3Cl_{12(s)}$ (V.36) (vgl. Abb. V.8) verläuft im Existenzbereich der Verbindung in Richtung der koexistierenden Bodenkörperphase $NdCl_{3(s)}$ unter Bildung der dominierenden Gasphasenspezies $Al_2Cl_{6(g)}$.



Wie das Barogramm verdeutlicht, wird $NdAl_3Cl_{12(s)}$ am Schnittpunkt der Zersetzungsdruckgeraden $p(NdAl_3Cl_{12(s)})$ und der Sublimationsdruckgeraden $p(AlCl_{3(s)})$ unterhalb $\vartheta_f = 100$ °C eutektoid gebildet (vgl. Kap. II.2.8; Abb. II.25). Die Änderung des chemischen Potentials des Bodenkörpergemenges zeigt sich entsprechend auch an der Änderung der Steigung der Partialdruckkurven $p(i)$ (Abb. V.9a) bzw. der Gasphasenlöslichkeiten $\lambda(k)$ (Abb. V.9b).

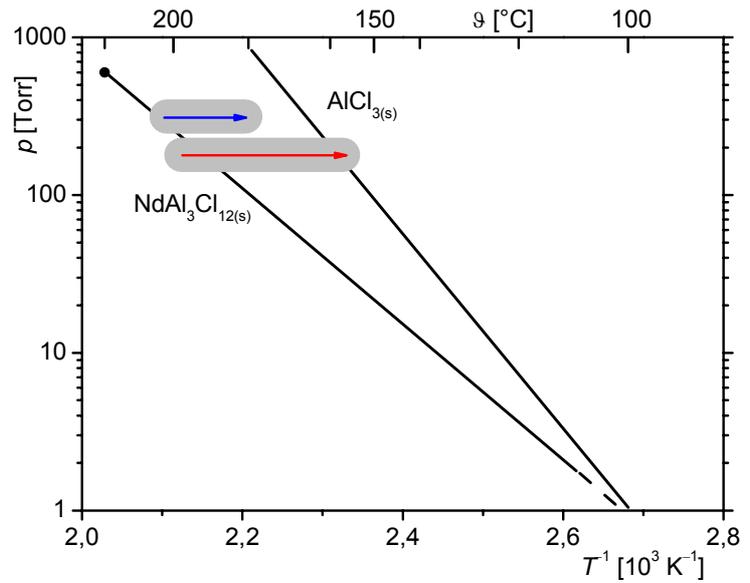


Abb. V.8 Zustandsbarogramm $\text{NdCl}_3/\text{AlCl}_3$ und Verlauf des Sublimationsdruckes $p(\text{AlCl}_{3(s)})$ und des Gesamtzerstörungsdruckes $p(\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12(s)})$ nach [211]. Die markierten Bereiche sind charakteristisch für den Transport:

- I (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12(s)}$
- II (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12(s)}$; (T_1) Kondensation $\text{AlCl}_{3(s)}$.

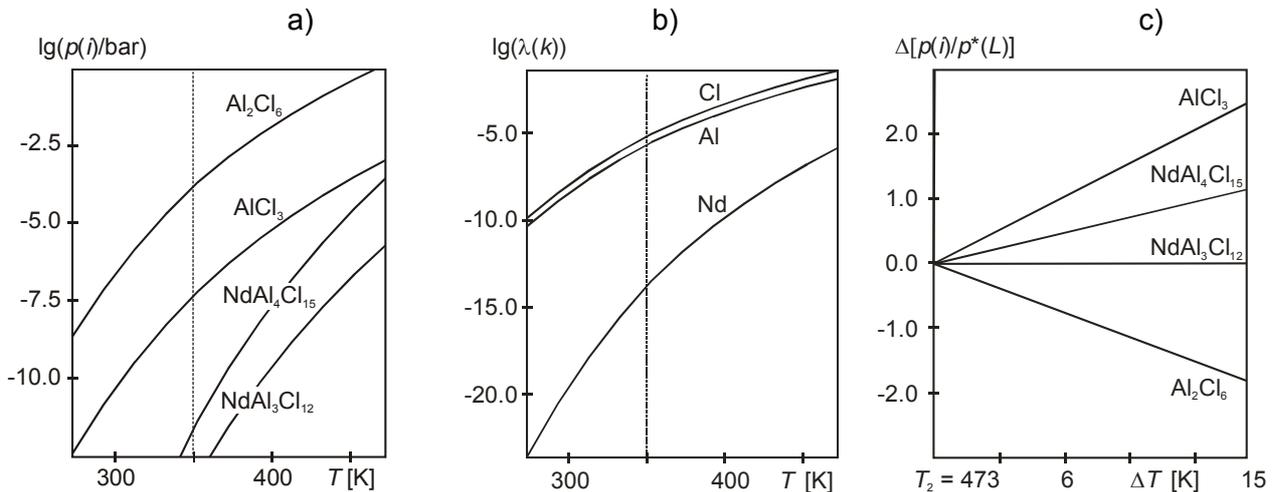


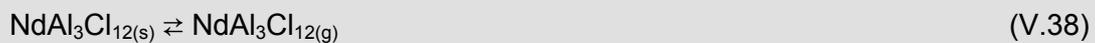
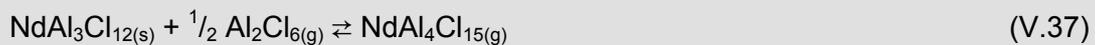
Abb. V.9 Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) beim Autotransport von $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)$ ($\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12}$)

b) $\lambda(k)$ ($\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12}$)

c) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ ($\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12}$)

Die Inkongruenz der Auflösung des Bodenkörpers im Gleichgewicht (V.36) dokumentiert sich in der Darstellung der Gasphasenlöslichkeiten der Komponenten Aluminium und Chlor ($\lambda(\text{Cl})/\lambda(\text{Al}) = 3:1$), die Löslichkeit für Neodym liegt um Größenordnungen darunter. Sowohl die monomere Spezies $\text{AlCl}_3(\text{g})$ als auch $\text{NdAl}_4\text{Cl}_{15}(\text{g})$ liegen mit ihren Partialdrücken $p(i) \geq 10^{-5}$ bar noch im Bereich der Transportwirksamkeit (Abb. V.9a). Der Gasphasentransport kann dann als Autotransport (V.37) mit der transportwirksamen Spezies $\text{NdAl}_4\text{Cl}_{15}(\text{g})$ ($\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$) und dem Transportmittel $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ ($\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$; Abb. V.9c) aufgefasst werden. Mit einem Partialdruck $p(\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12}) < 10^{-5}$ bar wird die simultane Sublimation der Phase (V.38) praktisch nicht wirksam (vgl. $(\Delta[p(\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12})/p^*(L)]) = 0$; Abb. V.9c).



Der Temperaturbereich des Autotransports leitet sich aus dem Existenzbereich ($\lg(p) = f(T^{-1})$) von $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12(\text{s})}$ (Abb. V.8) ab. Danach sind Auflösungstemperaturen ϑ_2 von etwa 200 °C zur Bildung der transportwirksamen Gasphase notwendig. Der peritektische Schmelzpunkt der Phase bei $\vartheta_p = 220$ °C [211] begrenzt eine weitere Erhöhung der Temperatur der Quellenseite. Der verfügbare Gradient des Transportes ist auf maximal 20 K eingeschränkt (\leftarrow Abb. V.8). Darüber hinaus kommt es zur Abscheidung von $\text{AlCl}_3(\text{s})$ auf der Senkenseite (ϑ_1) (\rightarrow Abb. V.8).

Die Darstellung von Kristallen der Verbindung $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12(\text{s})}$ gelingt experimentell durch einen Kurzwegtransport von 220 °C nach 200 °C. Dabei wird $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12(\text{s})}$ bei kurzen Weglängen mit Transportraten von einigen $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ in Form rechteckiger, plättchenförmiger, blass-violetter Kristalle abgeschieden [211].

Die Mechanismen der Abscheidung der weiteren Seltenerdverbindungen $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [201 – 203] sind nicht untersucht worden. Die Analogie zum Zersetzungs- und Transportverhalten gemäß der Gleichgewichte (V.36) und (V.37) ist jedoch zu erwarten (Tab. V.4).

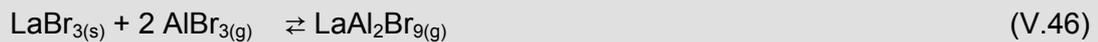
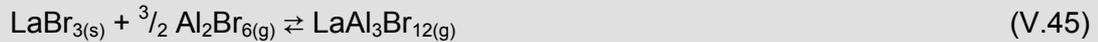
$\text{LnAl}_3\text{Br}_{12}$

Zur Ermittlung der Kristallstrukturen einer Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{LnAl}_3\text{Br}_{12(\text{s})}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) haben *Urland* et al. [204, 205] die Abscheidung der Kristalle aus der Gasphase genutzt. Analog zum Transport der entsprechenden Chloride (V.41), (V.42) ist die Gasphasenabscheidung durch einen Autotransport (V.44) bei vorangegangener thermischer Zersetzung (V.43) zu beschreiben (Tab. V.4).

$\text{LaAl}_3\text{Br}_{12(\text{s})}$ ist durch einen Autotransport nicht kristallin abscheidbar. Obwohl der Zersetzungsdruck und die Dreiphasenlinie wie auch der peritektische Zersetzungspunkt mit $\vartheta_p = 265$ °C relativ hoch liegen, wird keine Wanderung der Phase im Temperaturgradienten (heiß \rightarrow kalt) beobachtet [208].

Dagegen erfolgt der reguläre Chemische Transport von $\text{LaBr}_{3(s)}$ mit Aluminiumtribromid ($\text{AlBr}_{3(g)}$ bzw. $\text{Al}_2\text{Br}_{6(g)}$) oberhalb der peritektischen Zersetzung von $\text{LaAl}_3\text{Br}_{12(s)}$ in zwei Temperaturbereichen von heiß nach kalt entsprechend (V.45) von $\vartheta_2 = 350$ bis 450 °C nach $\vartheta_1 = 300$ bis 400 °C.

Bei höheren Temperaturen ist der Transport mit der dissoziierten Spezies $\text{AlBr}_{3(g)}$ von $\vartheta_2 = 750$ bis 800 °C nach $\vartheta_1 = 650$ °C bis 700 °C möglich (V.46).



Werden Auflösungstemperaturen von 500 bis 550 °C gewählt, so erfolgt der Transport in einer Umkehr des Gradienten nach 700 °C (kalt \rightarrow heiß) [208], vgl. auch [210].

Tab. V.4 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für ternäre Seltenerd-Aluminium-halogenide.

Verbindung	Referenz
$\text{YAl}_3\text{Cl}_{12(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\frac{2}{3} \text{YAl}_3\text{Cl}_{12(s)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{YCl}_{3(s)} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)}$	(V.39)
Autotransport: $\text{YAl}_3\text{Cl}_{12(s)} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)} \rightleftharpoons \text{YAl}_4\text{Cl}_{15(g)}$	(V.40)
Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): $220 - 190$ °C	[209]
$\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\frac{2}{3} \text{LnAl}_3\text{Cl}_{12(s)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{LnCl}_{3(s)} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)}$	(V.41)
Autotransport: $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12(s)} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)} \rightleftharpoons \text{LnAl}_4\text{Cl}_{15(g)}$	(V.42)
Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): $250 \dots 200 - 230 \dots 180$ °C (vgl. Abb. V.8, 9)	
$\text{LnAl}_3\text{Br}_{12(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\frac{2}{3} \text{LnAl}_3\text{Br}_{12(s)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{LnCl}_{3(s)} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)}$	(V.43)
Autotransport: $\text{LnAl}_3\text{Br}_{12(s)} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Br}_{6(g)} \rightleftharpoons \text{LnAl}_4\text{Br}_{15(g)}$	(V.44)
Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): $250 \dots 200 - 230 \dots 180$ °C	

V.2.3 Gasphasenabscheidungen subvalenter Halogenide

Der Mechanismus der Transporteigenschaften von subvalenten Halogeniden ist bislang kaum beachtet worden, obgleich wesentliche Aspekte der phasenreinen Abscheidung solcher Verbindungen aus deren (bisher nicht untersuchtem) Zersetzungsdampfverhalten abzuleiten sind. Die Gasphasenabscheidungen sollten infolge der Zersetzungsmechanismen der subvalenten Verbindungen als inkongruente Zersetzungssublimation und/oder Autotransport zu beschreiben sein. Erste Ergebnisse methodischer Untersuchungen zum Transportverhalten können am Beispiel der binären Verbindung $\text{Bi}_6\text{Cl}_7(\text{s})$ sowie der ternären Phasen $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_{2(\text{s})}$ und $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_{2(\text{s})}$ gezeigt werden.

Bi_6Cl_7

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, erfolgt der Transport von Bi_6Cl_7 als Zersetzungssublimation infolge einer inkongruenten Zersetzung (Abb. V.3).



Es ist bemerkenswert, dass die Transportbedingungen (T_2 , ΔT) für diesen Mechanismus aufgrund der Inkongruenz der Bilanzdrücke der Spezies ($p^*(\text{Cl})/p^*(\text{Bi}) \approx 3:1 \neq n(\text{Cl})/n(\text{Bi}) = 7:6$) grundsätzlich wie beim Autotransport aus den Koexistenzzerstörungsdrücken ($\lg(p) = f(T^{-1})$) der Phasen des Systems Bi/Cl herzuleiten sind.

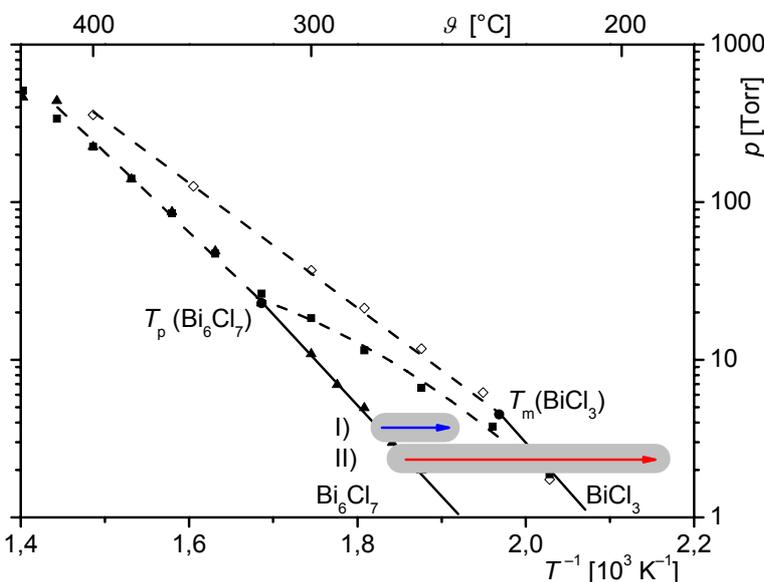


Abb. V.10 Zustandsbarogramm Bi/ BiCl_3 und Verlauf des Gesamtzerstörungsdruckes von Bi_6Cl_7 [190]. Darstellung der experimentellen Transportbereiche:

I(→) $\vartheta_2 = 270^{\circ}\text{C}$ Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_6\text{Cl}_7(\text{s})$;

bei $\vartheta_1 = 250^{\circ}\text{C}$ phasenreine Abscheidung $\text{Bi}_6\text{Cl}_7(\text{s})$;

II(→) $\vartheta_2 = 270^{\circ}\text{C}$ Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_6\text{Cl}_7(\text{s})$;

bei $\vartheta_1 = 170^{\circ}\text{C}$ Kondensation von BiCl_3 -reicher Schmelze und $\text{BiCl}_3(\text{s})$.

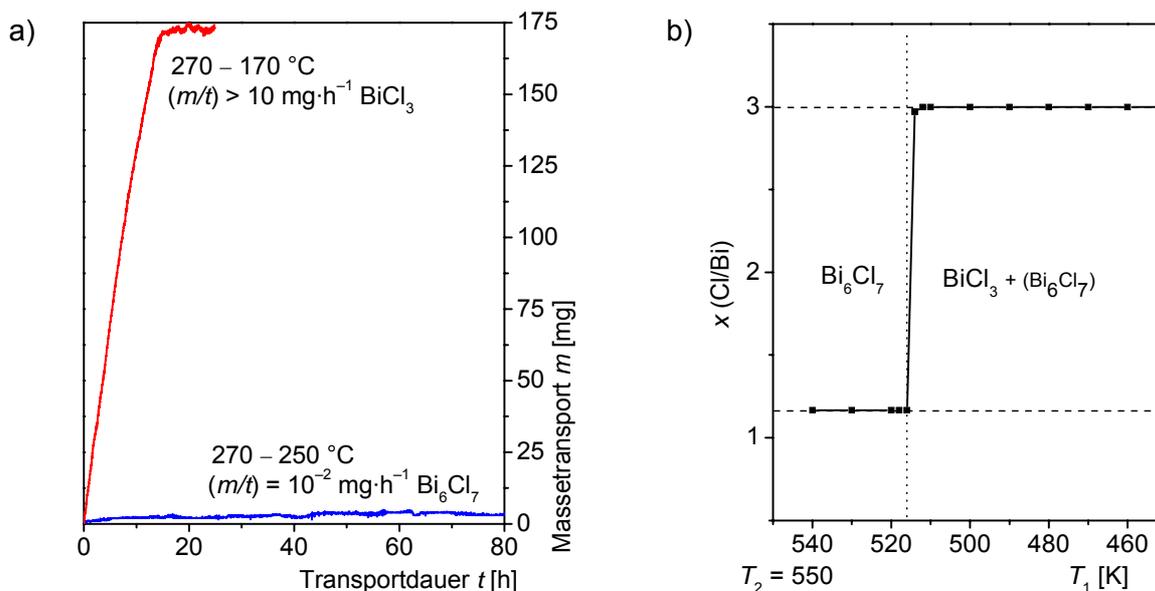
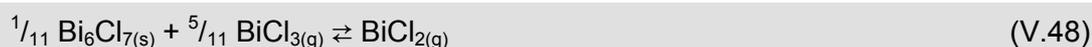


Abb. V.11 a) Ermittlung der Transportraten für Gasphasenabscheidungen eines Ausgangsbodenkörpers $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$ in den Transportbereichen: I(→) $\vartheta_2 = 270\text{ }^\circ\text{C}$ Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$; bei $\vartheta_1 = 250\text{ }^\circ\text{C}$ phasenreine Abscheidung $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$; II(→) $\vartheta_2 = 270\text{ }^\circ\text{C}$ Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$; bei $\vartheta_1 = 170\text{ }^\circ\text{C}$ Kondensation von BiCl_3 -reicher Schmelze und $\text{BiCl}_{3(s)}$ (vgl. [191]). b) Berechnung des Abscheidungsparameters $x(\text{Cl/Bi})$ nach der Flussbeziehung (V.6) [P1] in Abhängigkeit des Temperaturgradienten des Transports des Ausgangsbodenkörpers $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$.

Die Auflösung von $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$ erfolgt demnach entlang der Zersetzungsdruckgeraden (Abb. V.10) bei transportrelevanten Auflösungstemperaturen über $250\text{ }^\circ\text{C}$ ($p_{\text{ges.}} > 1\text{ Torr}$). Die Abscheidung ist in einem Gradienten $\Delta T = (\vartheta_2 - \vartheta_1) < 30\text{ K}$ möglich (Abb. V.10 - I); darüber hinaus wird die Dreiphasenlinie bzw. die Existenzlinie von BiCl_3 überschritten und die aus der Auflösung von Bi_6Cl_7 resultierende Gasphase wird als $\text{BiCl}_{3(s)}$ abgeschieden (Abb. V.10 - II). Bei dem Transport der Verbindung in einem mit einer Transportwaage [191] gekoppelten Zweizonenofen im Temperaturgradienten $(\vartheta_2 - \vartheta_1) = (270 \rightarrow 250\text{ }^\circ\text{C})$ beobachtet man die Abscheidung von Bi_6Cl_7 mit einer Transportrate $(m/t) = 10^{-2}\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ (Abb. V.11). Wird bei der gleichen Auflösungstemperatur von $270\text{ }^\circ\text{C}$ ein Gradient von 100 K auf $170\text{ }^\circ\text{C}$ angelegt, erhält man auf der Abscheidungsseite BiCl_3 mit einer Transportrate $(m/t) > 10\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ (Abb. V.11) [190]. Eine phasenreine Abscheidung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10(s)}$ [190] wird im Existenzbereich der Verbindung ($\vartheta \leq 190\text{ }^\circ\text{C}$) nicht beobachtet. Aufgrund des geringen Druckunterschiedes zu $\text{BiCl}_{3(s)}$ wird in der experimentellen Anordnung der minimale Gradient von $1 - 2\text{ K}$ leicht überschritten und $\text{BiCl}_{3(s)}$ kondensiert aus.

Die Zersetzungssublimation von $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$ (V.47) könnte darüber hinaus von einem Autotransport (V.48) begleitet werden. Für die Existenz der dazu notwendigen Spezies $\text{BiCl}_{2(g)}$ gibt es jedoch bisher keine experimentellen Hinweise.



Tellurchlorowolframate

Beck et al. [214 - 218] haben zur Synthese von polykationischen Hauptgruppenelement-Clustern wie $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_{2(s)}$, $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ elementares Tellur und WCl_6 im Glasrohr/Quarzglasrohr eingeschlossen und die kristallinen Produkte nach kurzer Temperung im Temperaturgefälle von 250 °C nach 200 °C auf der kalten Seite abgeschieden. Nach Separierung der einzelnen Kristalle sind diese erneut von $\vartheta_2 = 250$ °C nach $\vartheta_1 = 200$ °C phasenrein transportierbar. Bei Erhöhung der Temperatur auf 280 °C bis 300 °C erfolgt für beide Phasen die Zersetzung in elementares Tellur ($\text{Te}_{(s,l)}$); die Gasphase kondensiert bei tieferer Temperatur auf der Senkenseite als flüssiges $\text{WCl}_{x(l)}$. Die Reaktion von Ausgangsgemengen $\text{Te} : \text{WCl}_6 < 2,0$ führt zur Bildung von $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ in Koexistenz zu $\text{WCl}_{6(s)}$ im Bodenkörper, Umsetzungen von $\text{Te} : \text{WCl}_6 > 4$ ergeben $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ mit Anteilen von Tellur. Bei einem Ausgangsverhältnis von $\text{Te} : \text{WCl}_6 = 3$ liegen beide Phasen $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ und $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ in einem der Zusammensetzung des Ausgangsgemenges entsprechenden Verhältnis im Bodenkörper vor [218] (vgl. Abb. V.12a, b).

Aus den Angaben zum thermochemischen Verhalten lässt sich ein Zustandsdiagramm (Abb. V.12a) und das Zustandsbarogramm mit den korrespondierenden Koexistenzzersetzungsdrücken (Abb. V.13) ableiten. Damit sollte der thermische Abbau der Phasen in zwei Schritten mit den formalen Gleichgewichten (V.49), (V.50) erfolgen:

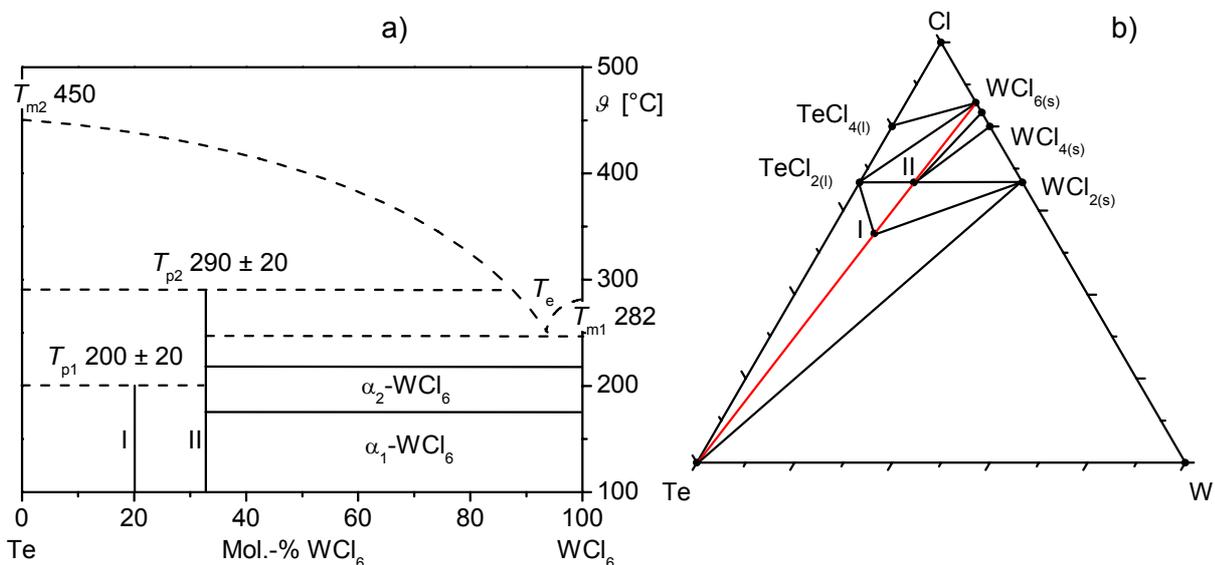
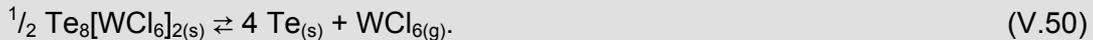


Abb. V.12 (a) Schematische Darstellung des Zustandsdiagramms des binären Systems Te/WCl_6 mit den thermischen Eigenschaften der Verbindungen $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_{2(s)}$ und $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_{2(s)}$, nach [214 - 218]. (b) Zustandsdiagramm des ternären Systems $\text{Te}/\text{W}/\text{Cl}$ mit den Koexistenzbeziehungen der binären Phasen und ternären Verbindungen I – $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ und II – $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_{2(s)}$, berechnet mit den abgeleiteten Daten der ternären Phasen [P1].

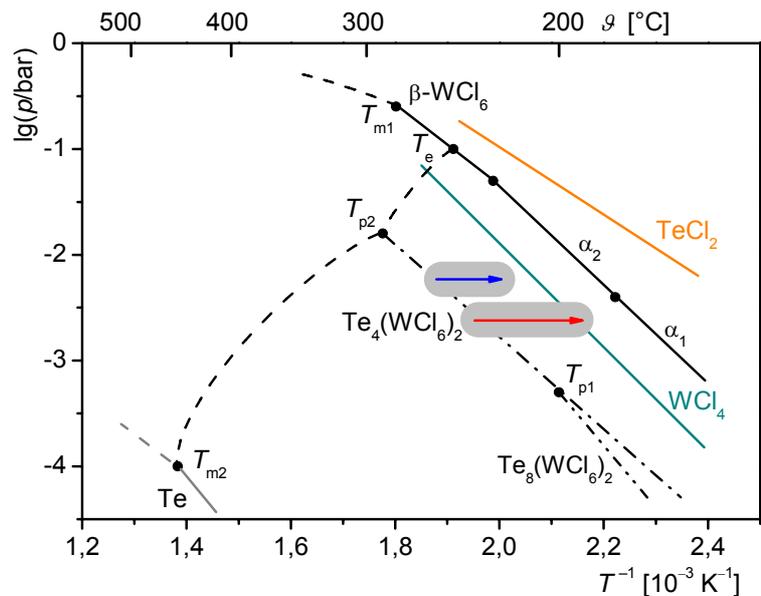
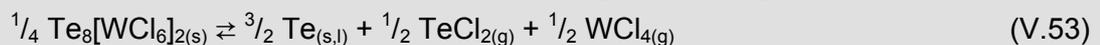


Abb. V.13 Schematische Darstellung des Zustandsbarogramms des Systems Te/WCl₆ mit der Temperaturabhängigkeit $\lg(p) = f(T^{-1})$ der Koexistenzzersetzungsdrücke der Verbindungen Te₈(WCl₆)_{2(s)} und Te₄(WCl₆)_{2(s)}, nach [214 - 218]; Sublimationsdrücke WCl₆ (—), WCl₄ (—), TeCl₂ (—), Te (—) berechnet mit den Daten der Verbindungen [1].

Diese Betrachtung vereinfacht die Bedingungen der partialdruckabhängigen Existenz der Verbindungen Te₄[WCl₆]_{2(s)} und Te₈[WCl₆]_{2(s)} jedoch in unzulässiger Weise. Die ternären Verbindungen sind im Festkörper gegenüber den binären Randphasen deutlich stabilisiert und somit nicht streng der Vorgabe der elektrochemischen Spannungsreihe des Systems (Abb. V.14) zur Realisierung der formalen Oxidationsstufen ($[\text{Te}_4]^{2+}([\text{WCl}_6]^-)_2$) der Komponenten unterworfen. Liegen in der Gasphase jedoch nur noch die binären Spezies vor, wird der Potentialgradient ($\text{Te}^0 - \text{W}^{\text{VI}}$), wie in Abb. V.14 gezeigt, ausgeglichen und es bildet sich eine dominierende Gasphase nach dem Gleichgewicht (V.51) (vgl. Abb. V.15a). Daraus folgen die Zersetzungsgleichgewichte der Hexachlorowolframate (V.52), (V.53).



Die Bildung der Spezies WCl_{5(g)} im Verlauf des Zersetzungsgleichgewichts ist von untergeordneter Bedeutung, der Partialdruck $p(\text{WCl}_5)$ liegt jedoch in einer für Gasphasenabscheidungen relevanten Größenordnung.

Die Kriterien für Gasphasenabscheidungen ohne externes Transportmittel (Tab. V.1) können zunächst für Te₄[WCl₆]_{2(s)} anhand der Abbildung V.15 bewertet werden. Die Zusammensetzung der Gasphase $p(i)$ mit den dominierenden Spezies TeCl_{2(g)} und WCl_{4(g)} belegt eine Zersetzung des Ausgangsbodenkörpers. Komplexe Gasphasenspezies zur Realisierung einer Sublimation sind nicht bekannt.

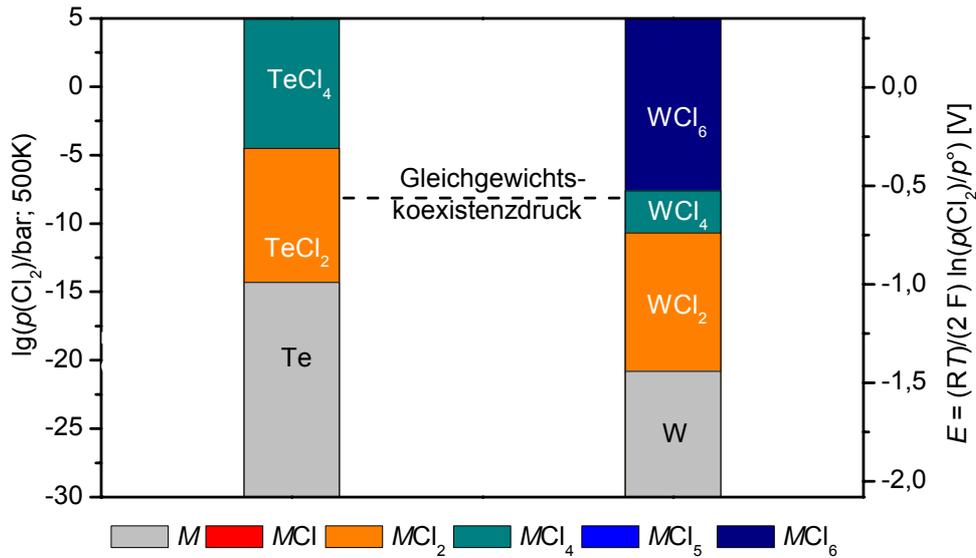


Abb. V.14 Elektrochemische Spannungsreihe der binären Chloride des Systems Te/W/Cl, berechnet aus den Standarddaten der kondensierten Verbindungen $MCl_{x(s,l)}$ und $Cl_{2(g)}$ [1].

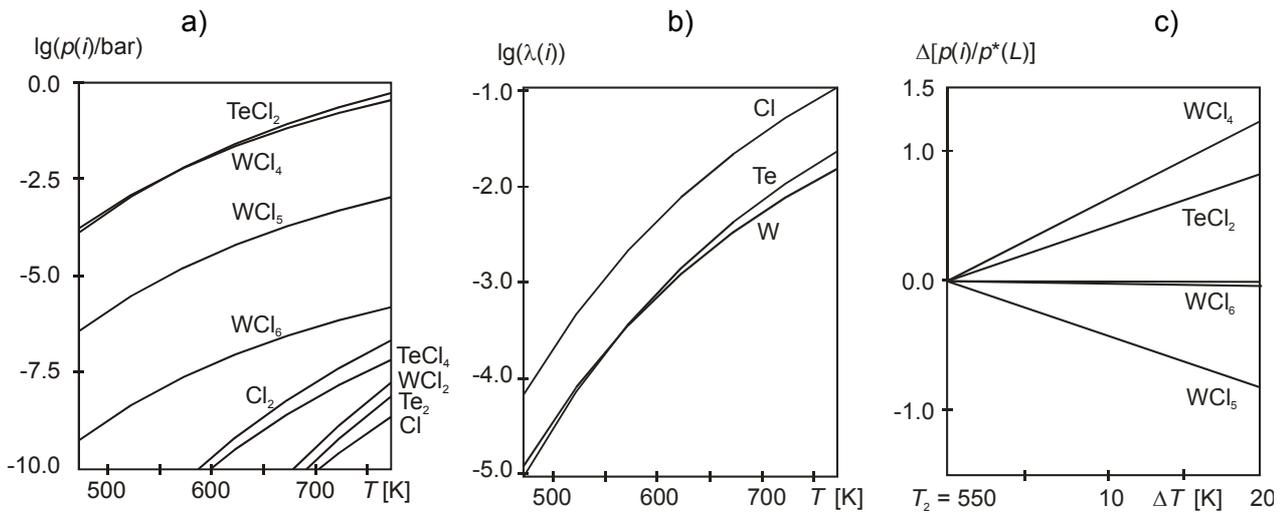


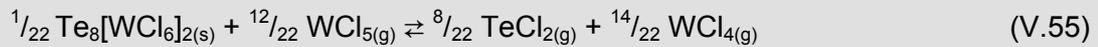
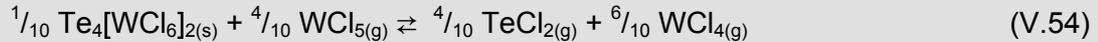
Abb. V.15 Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) beim Autotransport von $Te_4[WCl_6]_{2(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)(Te_4[WCl_6]_{2(s)})$ b) $\lambda(k)(Te_4[WCl_6]_{2(s)})$ c) $\Delta[p(i)/p^*(L)](Te_4[WCl_6]_{2(s)})$

Gemäß der berechnete Gasphasenlöslichkeit λ (Abb. V.20b) erfolgt die Zersetzung mit $(p^*(Cl)/p^*(Te))/p^*(W) \approx 6:1:1 \neq n(Cl)/n(Te)/n(W) = 6:2:1$ inkongruent in Richtung tellurreicherer Bodenkörper, vgl. (V.52), (V.53).

Der Mechanismus des Gasphasentransports ist abschließend mit Hilfe der Transportwirksamkeiten $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ der Gasphasenspezies (i) aufzustellen.

Mit $p(i) > 10^{-5}$ bar sind die Spezies $\text{TeCl}_{2(g)}$, $\text{WCl}_{4(g)}$ und $\text{WCl}_{5(g)}$ grundsätzlich transportrelevant. Der Autotransport der ternären Verbindungen folgt aus den Transportwirksamkeiten $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ für $\text{TeCl}_{2(g)}$, $\text{WCl}_{4(g)}$ und $\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$ für $\text{WCl}_{5(g)}$ (Abb. V.15c) mit den formal dominierenden Gleichgewichten (V.54), (V.55).



Die Gleichgewichtsbeziehungen (V.52), (V.53) stellen insofern einen Formalismus dar, als die Gasphasenzusammensetzung tatsächlich komplexer ist. Wie *Beck* et al. zeigten [217], können neben $\text{TeCl}_{2(g)}$, $\text{WCl}_{4(g)}$ und $\text{WCl}_{5(g)}$ auch $\text{WCl}_{6(g)}$, $\text{TeCl}_{4(g)}$ und $\text{Cl}_{2(g)}$ auftreten (vgl. Abb. V.15a; $10^{-5} < p(i) < 10^{-10}$ bar). Damit ist das Transportverhalten mit mehreren unabhängigen Reaktionen und die Gasphasenlöslichkeit über die ε -Beziehung, das heißt, die Zweiraumvariante [181] oder das kooperative Transportmodell [188] quantitativ zu beschreiben.

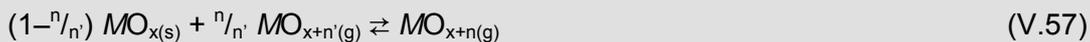
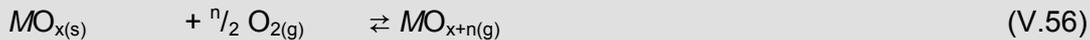
Die Verbindung $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ wird in geschlossenen Ampullen entlang der Koexistenzzerstörungslinie der Verbindung (Abb. V.13) bei Temperaturen von $\vartheta = 180$ bis 250 °C aufgelöst und bei kleinen Temperaturgradienten ($\Delta T = T_2 - T_1 \leq 30$ K; \leftarrow Abb. V.13) phasenrein abgeschieden. Bei größeren Gradienten (\rightarrow Abb. V.13) würde die Kondensationslinie von $\text{WCl}_{4(s)}$ (\leftarrow Abb. V.13) geschnitten und $\text{WCl}_{4(s,l)}$ aus dem Ausgangsbodenkörper abtransportiert. $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ kann bei einer Auflösung knapp unterhalb der peritektoiden Zersetzung von 200 °C in einem Gradienten ($\Delta T = T_2 - T_1 \leq 15$ K) phasenrein abgeschieden werden.

Bei Vorliegen beider ternärer Phasen bei T_2 sollte in zeitlicher Folge zuerst $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ transportiert werden. In Koexistenz der Phasen $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ und $\text{Te}_{(s)}$ ist bei der Wahl der Quelltemperatur T_2 entlang der Zersetzungsdrukgeraden von $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ bis zur Temperatur der Zersetzung zuerst die Abscheidung von $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_{2(s)}$ in der Senke zu erwarten, dann würde $\text{Te}_{(s,l)}$ nach T_1 transportiert.

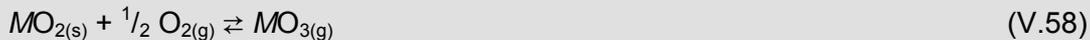
V.3 Autotransport von Oxiden

Gasphasenabscheidungen von Oxiden insbesondere der Hauptgruppenelemente sind, sofern hinreichende Partialdrücke $p(MO_x)$ vorliegen ($M = \text{Ge, Sn, Pb, As, Sb, Se, Te}$), als Sublimation oder Zersetzungssublimation zu beschreiben (vgl. Abb. V.1). Zum Autotransport von Oxiden gibt es dagegen wenige Beispiele.

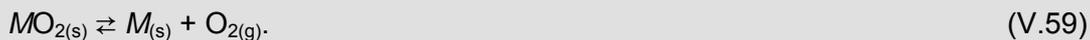
Voraussetzung für einen effektiven Autotransport von Oxiden $MO_{x(s)}$ ist die Bildung von oxidierten Gasphasenspezies $MO_{x+n(g)}$ im Festkörper-Gasphasen-Gleichgewicht (V.56), (V.57) mit einem transportrelevanten Partialdruck von $p(MO_{x+n(g)}) > 10^{-5}$ bar. Unter dieser Voraussetzung scheidet die Möglichkeit des Autotransports für eine Reihe von Elementen grundsätzlich aus. Existieren im transportwirksamen Bereich oxidische Gasphasenspezies $MO_{x+n(g)}$, darf zudem die Differenz der Partialdrücke der für den Transport notwendigen Spezies des Oxidations- und Transportmittels (z.B. $O_{2(g)}$; $MO_{x+n'(g)}$) und der den Transport beschreibenden Spezies $MO_{x+n(g)}$ nicht zu groß sein ($p(i)/p(j) < 10^5$), da sonst kein wirksamer Fluss der Komponenten vom Abscheidungs- zum Auflösungsraum gewährleistet ist.



Durch einen regulären Chemischen Transport mit Sauerstoff sind $IrO_{2(s)}$, $RuO_{2(s)}$ und $OsO_{2(s)}$ kristallin abzuscheiden [219 – 223]. Dabei wird der endotherme Transport ($T_2 \rightarrow T_1$) von $RuO_{2(s)}$ und $IrO_{2(s)}$ im Sauerstoffstrom über das Gleichgewicht (V.58) beschrieben.



Ob dieser Transport auch unter dem eigenen Zersetzungsdruck $p(MO_{2(s)})$ möglich ist, ist über die Lage des Sauerstoffpartialdruckes $p(O_2)$ bei T_2 zu entscheiden (V.59).



Während die Partialdrücke $p(i)$ der Verbindungen $MoO_{2(s)}$, $WO_{2(s)}$ und $ReO_{2(s)}$ bei Auflösungstemperaturen von 1500 – 1600 °C den Bereich der Transportwirksamkeit nicht erreichen (Abb. V.16), werden für IrO_2/Ir oberhalb 700 °C, für RuO_2/Ru oberhalb 900 °C und für OsO_2/Os oberhalb 800 °C Sauerstoffpartialdrücke $p(O_2) \geq 10^{-5}$ bar erreicht (Abb. V.17).

Darüber hinaus entscheidet die Größenordnung des Partialdruckes der möglichen transportwirksamen Spezies ($MO_{3(g)}$ bzw. $Re_2O_{7(g)}$) über die Lage des Transportgleichgewichts (V.58) und damit letztlich über dessen praktische Relevanz.

MoO₂, WO₂, ReO₂

Das Beispiel der inkongruenten Auflösung der Oxide $MoO_{2(s)}$ und $WO_{2(s)}$ zeigt, dass die Sättigungspartialdrücke von $MoO_{3(g)}$ und $WO_{3(g)}$ (oder deren oligomere Gasphasenspezies $(MoO_3)_{n(g)}$ und $(WO_3)_{n(g)}$) bei Temperaturen $\vartheta > 1300$ °C zunächst hoch genug sind, um die Forderung nach der Bildung einer sauerstoffreichen gasförmigen Spezies $MO_{x+n(g)}$ zu erfüllen.

Dagegen liegen die Sauerstoffpartialdrücke $p(\text{O}_2)$ von $\text{MoO}_{2(s)}$ und $\text{WO}_{2(s)}$ im Temperaturbereich bis 1700 °C weit unterhalb der transportwirksamen Grenzen (Abb. V.16a, b). Der Autotransport der Verbindungen ist also praktisch nicht detektierbar.

Die Zersetzung von $\text{ReO}_{2(s)}$ erfolgt in einer inkongruenten Reaktion (V.60) zu $\text{Re}_{(s)}$ und $\text{Re}_2\text{O}_{7(g)}$; die Existenz einer Spezies $\text{ReO}_{3(g)}$ ist dabei nicht nachweisbar [224, 225]. Erst bei $T = 1700 \text{ K}$ erreicht der Partialdruck des Transportmittels ($\text{O}_{2(g)}$) von $\text{ReO}_{2(s)}$ (V.61) den Grenzwert $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$. Unter diesen Bedingungen liegt jedoch der Partialdruck $p(\text{Re}_2\text{O}_7)$ bereits bei praktisch nicht handhabbaren 10^3 bar , das Verhältnis der Partialdrücke $(p(\text{Re}_2\text{O}_7)/p(\text{O}_2) = K_p > 10^5)$ liegt dabei außerhalb des Bereiches eines effektiven Transports ($10^{-4} \leq K_p \leq 10^4$).

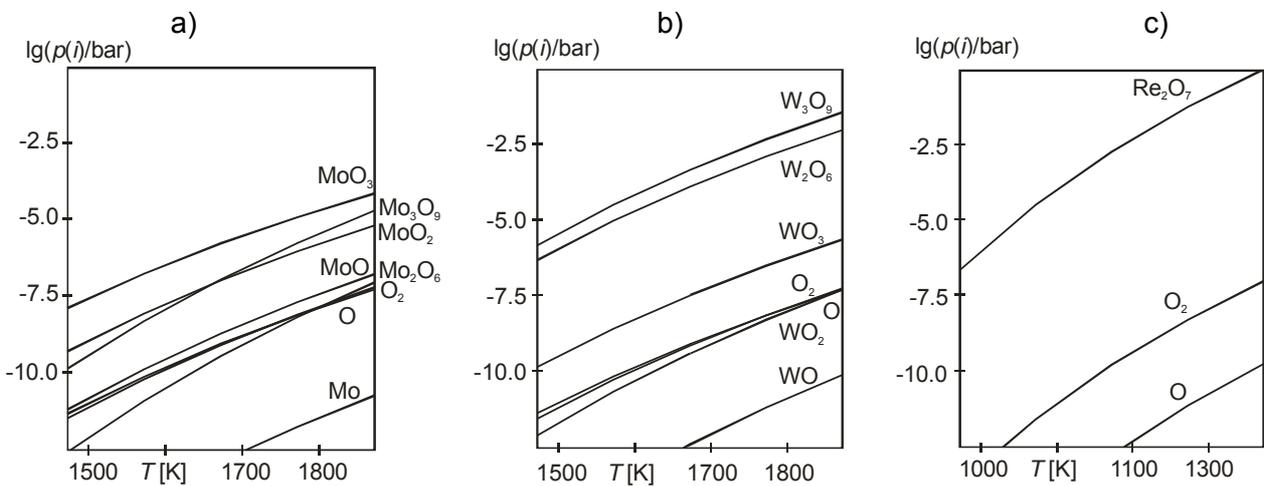


Abb. V.16 Berechnung der Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$) bei der thermischen Zersetzung der Verbindungen $\text{MoO}_{2(s)}$, $\text{WO}_{2(s)}$ und $\text{ReO}_{2(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)(\text{MoO}_{2(s)})$

b) $p(i)(\text{WO}_{2(s)})$

c) $p(i)(\text{ReO}_{2(s)})$

IrO₂

Im Vergleich der drei Dioxide $\text{IrO}_{2(s)}$, $\text{RuO}_{2(s)}$ und $\text{OsO}_{2(s)}$ hat ersteres den höchsten Sauerstoff-Koexistenzzerstungsdruck: $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ (IrO_2 , $\vartheta = 1150 \text{ °C}$) (Abb. V.17a). Der Partialdruck von $\text{IrO}_{3(g)}$ kann dabei bereits oberhalb 900 °C transportwirksam werden ($p(\text{IrO}_3) \geq 10^{-5}$); bei 1100 °C liegt er über 10^{-3} bar .

Wie in der Beschreibung des regulären Transports der Verbindung (V.58) agiert die aus dem Zersetzungsgleichgewicht resultierende Spezies $\text{O}_{2(g)}$ (Abb. V.17a) mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$ als Transportmittel, während $\text{IrO}_{3(g)}$ mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ (Abb. V.17c) den Transport von T_2 nach T_1 realisiert (V.62).



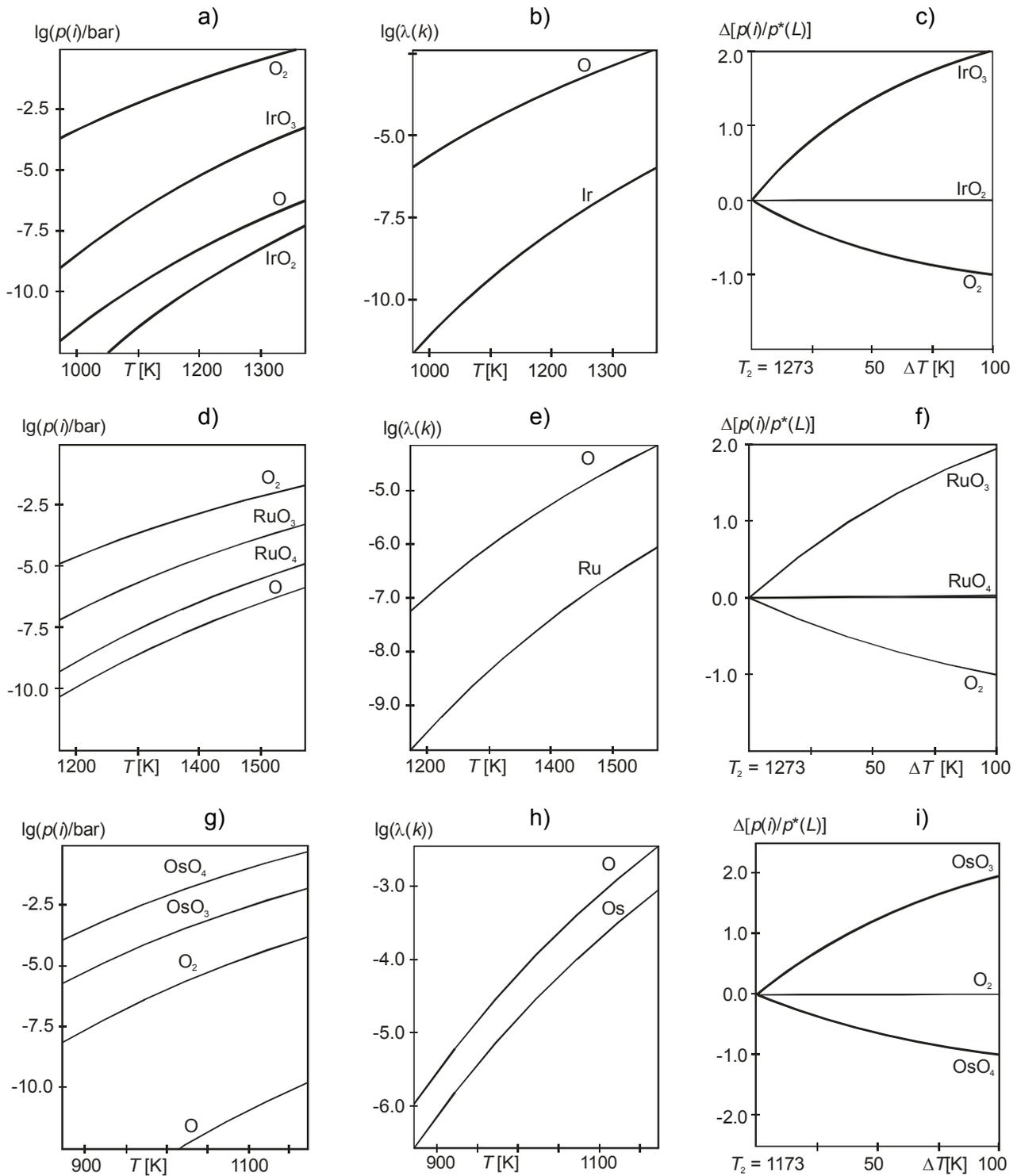


Abb. V.17 Entwicklung der Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) der Phasen IrO_{2(s)}, RuO_{2(s)} und OsO_{2(s)}. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)$ (IrO_{2(s)})

b) $\lambda(k)$ (IrO_{2(s)})

c) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ (IrO_{2(s)})

d) $p(i)$ (RuO_{2(s)})

e) $\lambda(k)$ (RuO_{2(s)})

f) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ (RuO_{2(s)})

g) $p(i)$ (OsO_{2(s)})

h) $\lambda(k)$ (OsO_{2(s)})

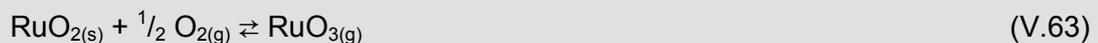
i) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ (OsO_{2(s)})

Wie Experimente zeigen, ist ein Autotransport für $\text{IrO}_{2(s)}$ von 1100 °C nach 1000 °C möglich, jedoch nur mit sehr kleinen Transportraten. Nach Transportzeiten von etwa 200 Stunden ist auf der Senkenseite lediglich eine dünne grauschwarze, spiegelartige Abscheidung von $\text{IrO}_{2(s)}$ zu beobachten. Die Diskrepanz zwischen der nach dem berechneten Partialdruck von $\text{IrO}_{3(g)}$ zu erwartenden guten Transportierbarkeit von $\text{IrO}_{2(s)}$ und den sehr kleinen experimentellen Transportraten kann in einer gewissen Unsicherheit bzw. in den Fehlerbereichen der thermodynamischen Daten liegen.

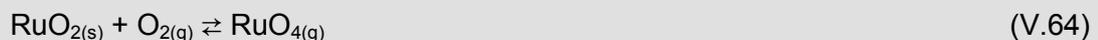
RuO₂

$\text{RuO}_{2(s)}$ zersetzt sich inkongruent in metallisches Ruthenium mit $\text{O}_{2(g)}$ als die dominierende Gasphasenspezies (Abb. V.17d); die Löslichkeiten der Komponenten in der Gasphase unterscheiden sich dabei um mehr als zwei Größenordnungen (Abb. V.17e). Der Sauerstoffpartialdruck über dem Gleichgewichtsbodenkörper RuO_2/Ru liegt ab 1000 °C mit $p(\text{O}_2) > 10^{-4}$ bar im transportwirksamen Bereich, während $\text{RuO}_{3(g)}$ oberhalb 1200 °C einen für Gasphasenabscheidungen wirksamen Partialdruck aufweist. Der Druck von $\text{RuO}_{4(g)}$ bleibt entlang der Koexistenzlinie $p(\text{RuO}_{2(s)})$ um zwei Größenordnungen unter dem von $\text{RuO}_{3(g)}$.

Mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$ ist $\text{O}_{2(g)}$, das in der Zersetzungsreaktion selbst generierte Transportmittel des Autotransports, während $\text{RuO}_{3(g)}$ mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ (Abb. V.17f) für den Transport des Bodenkörpers wirksam wird. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (V.63) $K_p/\text{bar}^{1/2} = 10^{-2,3}$ ($\Delta H^\circ_R = 226 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ_R = 117 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) liegt bei der mittleren Temperatur $T = 1400 \text{ K}$ innerhalb der Grenzen der Transportierbarkeit ($10^{-4} < K_p < 10^4$).



Dagegen ist der Transportanteil über die formale Transportreaktion (V.64) mit einer Gleichgewichtskonstanten $K_p = 10^{-3,2}$ ($\Delta H^\circ_R = 121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ_R = 25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) bei der mittleren Temperatur $T = 1400 \text{ K}$ deutlich geringer. In der Darstellung der Transportwirksamkeiten tritt die Spezies $\text{RuO}_{4(g)}$ entsprechend mit einem geringen Beitrag $\Delta[p(i)/p^*(L)] \geq 0$ (Abb. V.17f) auf.



Der Autotransport von $\text{RuO}_{2(s)}$ gelingt entsprechend den Berechnungen im Temperaturgradienten von $\vartheta_2 = 1250 \text{ °C}$ nach $\vartheta_1 = 1150 \text{ °C}$ unter Abscheidung bis zu einiger Millimeter großer, schwarz-blau glänzender Kristalle.

Ein regulärer Transport der Verbindungen $\text{MO}_{2(s)}$ im offenen Sauerstoffstrom ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$) [176] muss wegen des nicht im Gleichgewicht (V.59) gebundenen Sauerstoffpartialdrucks immer zur Abscheidung der oberen Phasengrenze $\text{MO}_{2+\delta}$ [176] führen. Der Autotransport bietet dagegen die Möglichkeit, in Abhängigkeit des Temperaturgradienten Phasen nahe der unteren, sauerstoffärmeren Phasengrenzzusammensetzung abzuscheiden.

So kann $\text{RuO}_{2(s)}$ unter Kurzwegbedingungen (vgl. Abb. V.7), ($\Delta T \leq 10 \text{ K}$) bei Auflösungstemperaturen T_2 oberhalb $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ im Autotransport nahe der unteren Phasengrenze $\text{RuO}_{1,998}$ [227] kristallin abgeschieden werden, Autotransporte und Transporte mit einer regulären Anordnung ($\Delta T > 50 \text{ K}$) führen zu $\text{RuO}_{2+\delta}$.

Der Transport einer definierten Bodenkörperzusammensetzung ist dabei wesentlich für die Einstellung physikalischer Eigenschaften der Verbindung: In ihrem spezifischen elektrischen Widerstand weisen RuO_2 -Einkristalle, die eindeutig unter Bedingungen der Abscheidung von $\text{RuO}_{2-\delta}$ und $\text{RuO}_{2+\delta}$ erhalten wurden, einen deutlichen Unterschied auf [228 – 230] (Abb. V.18a). Grundsätzlich ist die spezifische Leitfähigkeit für $\text{RuO}_{2(s)}$ bei tiefen Temperaturen um zwei Größenordnungen höher als die von Kupfer; der spezifische elektrische Widerstand von $\text{RuO}_{2(s)}$ der unteren Phasengrenzzusammensetzung ($\text{RuO}_{2-\delta}$) ist dabei jedoch um anderthalb Größenordnungen höher als der der oberen Phasengrenzzusammensetzung ($\text{RuO}_{2+\delta}$) (Abb. V.18a). Für $\text{RuO}_{2-\delta}$ resultiert ein deutlich steilerer Anstieg von $\rho = f(T)$ und ein Maximum für ρ von $\text{RuO}_{2-\delta}$ bei $527 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. V.18b).

Die Unterscheidung von $\text{RuO}_{2+\delta}$ und $\text{RuO}_{2-\delta}$ kommt zudem in der Temperaturabhängigkeit der Thermokraft und der magnetischen Suszeptibilität zum Ausdruck, wie *Berthel* et al. [228 – 230] zeigen konnten.

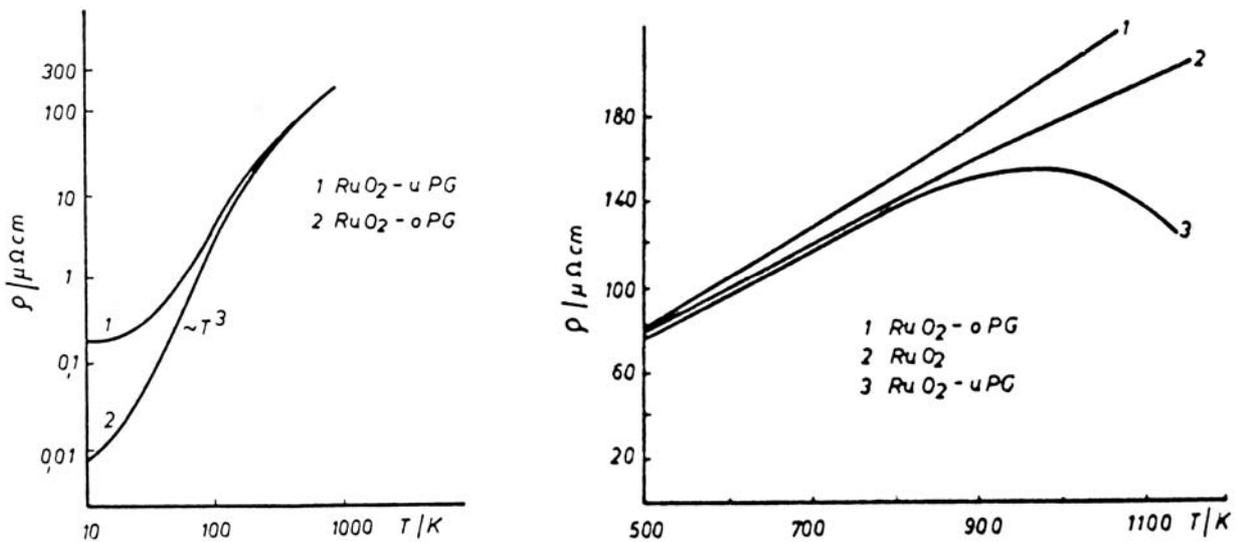


Abb. V.18 a) Einfluss der Zusammensetzung von $\text{RuO}_{2(s)}$ auf den spezifischen Widerstand $\rho(\text{RuO}_2)$ bei tiefen Temperaturen [228 – 230]; 1 = $\text{RuO}_{2-\delta}$ (untere Phasengrenzzusammensetzung); 2 = $\text{RuO}_{2+\delta}$ (obere Phasengrenzzusammensetzung).
 b) Einfluss der Zusammensetzung von $\text{RuO}_{2\pm\delta(s)}$ auf den spezifischen Widerstand ρ bei höheren Temperaturen [228 - 230]; 1 = $\text{RuO}_{2+\delta}$ (obere Phasengrenzzusammensetzung); 2 = $\text{RuO}_{2,0}$; 3 = $\text{RuO}_{2-\delta}$ (untere Phasengrenzzusammensetzung).

Im vorliegenden Fall wird ein Charakteristikum für Gasphasenabscheidungen infolge inkongruenter Zersetzungsgleichgewichte deutlich: Die Auflösung des Ausgangsbodenkörpers $AB_{x(s)}$ (V.2) bei T_2 führt zur Bildung koexistenzzerstörungsdrukärmerer fester Phasen ($AB_{x-n(s)}$) und dominierender Gasphasenspezies ($B_{n(g)}$, $AB_{x+n(g)}$). Im Gradienten nach T_1 werden mit dem Partialdruck der transportwirksamen Spezies $p(AB_{x+n})$ die Koexistenzlinien B -reicherer Phasen im Löslichkeitsbereich ($AB_{x\pm\delta(s)}$) geschnitten (Abb. V.19). In Abhängigkeit der temperaturabhängigen Phasenbreite (δ) und der entsprechenden Druckabhängigkeit $p(AB_{x\pm\delta(s)}) = f(x, T)$ ist aber eine gezielte Einstellung der Zusammensetzung des abgeschiedenen Bodenkörpers ($AB_{x\pm\delta(s)}$) durch den Autotransport möglich. Sind die Druckunterschiede $p(AB_{x+\delta(s)})/p(AB_{x-\delta(s)})$ der Phasen der Grenzzusammensetzungen gering oder der Gradient ($T_2 - T_1$) groß, wird die obere Phasengrenze abgeschieden (\dashrightarrow Abb. V.19). Bei kleinen Gradienten und großen Druckunterschieden ist der Autotransport innerhalb des Löslichkeitsbereiches (\dashrightarrow Abb. V.19) bzw. nahe der unteren Phasengrenze möglich (\rightarrow Abb. V.19).

Sind die Bilanzdrücke der Komponenten der zu transportierenden Verbindung hoch genug ($p^*(A)$; $p^*(B) > 10^{-5}$ bar), kann der Transport von Kristallen der unteren Phasengrenze ($AB_{x-\delta(s)}$) aber ausgehend von einem druckärmeren Ausgangsbodenkörper ($AB_{x-n(s)}$) erfolgen (\rightarrow Abb. V.19). In diesem Fall müsste also bewusst eine andere („falsche“) Ausgangszusammensetzung ($AB_{x-n(s)}$) zur definierten Synthese der angestrebten Phase ($AB_{x-\delta(s)}$) eingesetzt werden. Dieses Verhalten ist didaktisch vergleichbar mit dem Kristallisationsweg sich peritektisch zersetzender Verbindungen aus der Schmelze.

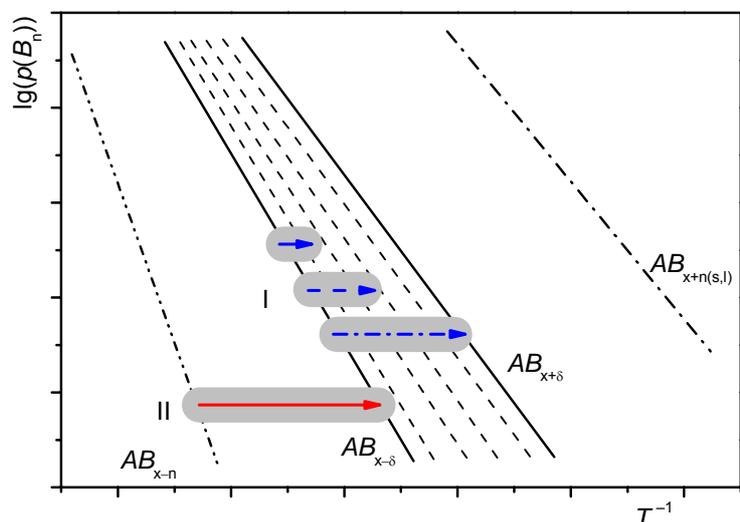
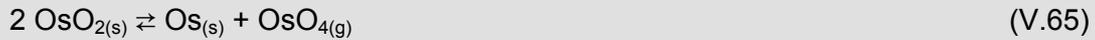


Abb. V.19 Schematische Darstellung der Koexistenzzerstörungsdrukdrücke für die Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichte $AB_{x-n(s)}/AB_{x\pm\delta(s)}$; $AB_{x+n(g)}/B_{n(g)}$ als Funktion $\lg(p) = f(T^{-1})$. Die markierten Bereiche sind charakteristisch für die Transporte:

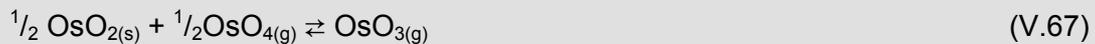
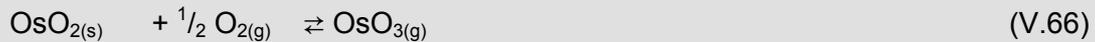
- I (\dashrightarrow): (T_2) Ausgangsbodenkörper $AB_{x-\delta(s)}$; (T_1) Abscheidung $AB_{x\pm\delta'(s)}$
- (\dashrightarrow): (T_2) Ausgangsbodenkörper $AB_{x-\delta(s)}$ (T_1) Abscheidung $AB_{x\pm\delta''(s)}$
- (\dashrightarrow): (T_2) Ausgangsbodenkörper $AB_{x-\delta(s)}$; (T_1) Abscheidung $AB_{x+\delta(s)}$
- II (\rightarrow): (T_2) Ausgangsbodenkörper $AB_{x-n(s)}$; (T_1) Abscheidung $AB_{x-\delta(s)}$

OsO₂

Obwohl sich OsO_{2(s)} wie die Dioxide des Iridiums und Rutheniums inkongruent zum Metall zersetzt, kehrt sich die Dominanz der Spezies (O_{2(g)}; MO_{4(g)}) um (Abb. V.17g) und die Gleichgewichtsreaktion (V.65) wird bestimmend für die Zersetzung [226].



Der Sauerstoffpartialdruck liegt ab etwa 900 °C auch im transportwirksamen Bereich (Abb. V.17g), dennoch ist die Gleichgewichtskonstante (V.66) mit $K_p/\text{bar}^{1/2} = 10^{-5,8}$ gegenüber einer Transportreaktion mit der im Gesamtdruck dominieren Spezies OsO_{4(g)} ($K_p/\text{bar}^{1/2} = 10^{-1,7}$) ungünstiger und der Autotransport erfolgt über das Gleichgewicht (V.67).



Das Verhältnis der Transportwirksamkeiten dokumentiert die Rolle von OsO_{4(g)} als Transportmittel der Reaktion ($\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$; Abb. V.17i), während die Wirksamkeit $\Delta(p(\text{O}_2)/p^*(L)) \approx 0$ (Abb. V.17f) nicht effektiv zur Gasphasenabscheidung beiträgt.

OsO_{2(s)} ist im Temperaturbereich von $\vartheta_2 = 700$ °C bis 900 °C nach $\vartheta_1 = 600$ °C bis 850 °C [226] im Autotransport transportierbar und wird dabei in kupferfarbenen Kristallen von einigen Millimetern Kantenlänge abgeschieden.

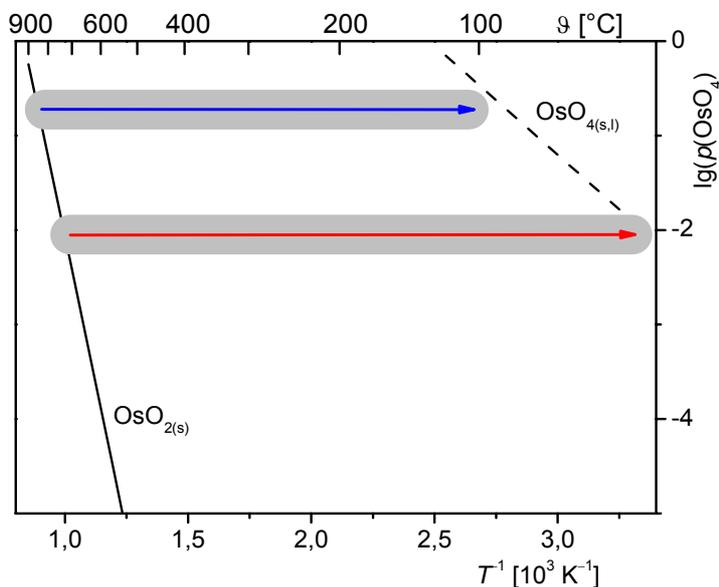


Abb. V.20 Darstellung des Koexistenzzerstörungsdruckes für das Festkörper-Gasphasen-Gleichgewicht Os_(s)/OsO_{2(s)}/OsO_{4(g)} als Funktion $\lg(p) = f(T^{-1})$ im Vergleich mit dem Sättigungsdruck von OsO_{4(s,l)}.

Die markierten Bereiche sind charakteristisch für den Transport:

I (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper OsO_{2(s)}; (T_1) phasenreine Abscheidung OsO_{2(s)}

II (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper OsO_{2(s)}; (T_1) Kondensation OsO_{4(s,l)}.

Während im System Ir/O keine Kondensation sauerstoffreicherer Phasen $\text{IrO}_{2+n(s,l)}$ möglich ist, ist der Gradient des Transportes der Oxide MO_2 ($M = \text{Ru}, \text{Os}$) gemäß dem in Abb. V.6 gezeigten Prinzip nicht grundsätzlich frei wählbar. Die Differenz der Temperaturen der Auflösungs- (T_2) und Abscheidungsseite (T_1) wird dabei durch den Existenzbereich der kondensierten Phasen $\text{RuO}_{4(s,l)}$ bzw. $\text{OsO}_{4(s,l)}$ eingeschränkt.

Das heißt, die thermische Zersetzung der Verbindungen $\text{RuO}_{2(s)}$ bzw. $\text{OsO}_{2(s)}$ bei T_2 generiert einen definierten Partialdruck $p(\text{MO}_4) = f(T)$. Ist der Sättigungsdruck der Phase $\text{MO}_{4(s,l)}$ auf der Abscheidungsseite bei T_1 niedriger ($p(\text{MO}_{4(s,l)}) < p(\text{MO}_{4(g)})$) als der Partialdruck der entsprechenden Gasphasenspezies, muss $\text{MO}_{4(s,l)}$ im Gleichgewicht aus der Gasphase abgeschieden werden (→ Abb. V.20).

Erreicht der Partialdruck den Sättigungsbereich nicht, so verbleibt $\text{MO}_{4(g)}$ vollständig in der Gasphase (→ Abb. V.20). Die Verhältnisse der Partialdrücke sind in den vorliegenden Systemen allerdings so eindeutig, dass der phasenreine Transport von $\text{RuO}_{2(s)}$ und $\text{OsO}_{2(s)}$ in einem Gradienten bis zu 800 K möglich ist (Abb. V.24). Erst bei einer Differenz zwischen der Auflösungs- und der Abscheidungsseite von 900 K würden die Tetroxide kondensieren.

Tab. V.5 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für binäre Oxide.

Verbindung	Referenz
$\text{MO}_{2(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\text{MO}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{M}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \quad (\text{V.59})$ Autotransport: $\text{MO}_{2(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{MO}_{3(g)} \quad (\text{V.58})$ Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 1100 – 1000 °C ($M = \text{Ir}$); 1200 – 1100 °C ($M = \text{Ru}$)	[176, 227]
$\text{OsO}_{2(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $2 \text{OsO}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Os}_{(s)} + \text{OsO}_{4(g)} \quad (\text{V.65})$ Autotransport: $\frac{1}{2} \text{OsO}_{2(s)} + \frac{1}{2} \text{OsO}_{4(g)} \rightleftharpoons \text{OsO}_{3(g)} \quad (\text{V.67})$ Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 800 – 700 °C	[226]

Ternäre Oxide MMO_{x+y}

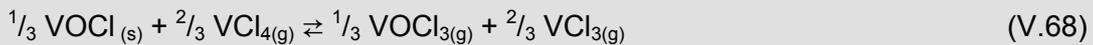
Der Autotransport ternärer Oxide MMO_{x+y} ist bislang kaum beschrieben worden. Notwendige Bedingung für einen solchen Transport wäre die Existenz der Oxide $MO_{x+n(g)}$ und $MO_{y+n(g)}$ zweier Metalle (M ; M) in der Gasphase mit etwa gleichgroßem Partialdruck oder die Bildung ternärer, gasförmiger Oxide $MMO_{x+y+n(g)}$ der zu transportierenden Komponenten. So werden die experimentell nachgewiesenen Gasphasenspezies $GeWO_{4(g)}$ und $GeW_2O_{7(g)}$ für den Transport von $GeO_{2(s)}$ und die Abscheidung von Bronzen ($Ge_{0,25}WO_3$) verantwortlich gemacht [231 – 233].

V.4 Autotransport von Oxidhalogeniden

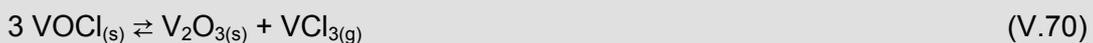
V.4.1 Autotransport der Vanadiumoxidchloride

VOCl

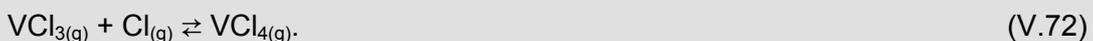
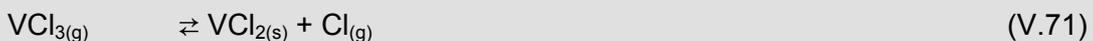
Der chemische Transport von $VOCl_{(s)}$ mit $VCl_{4(g)}$ ist bereits von Schäfer [176] beschrieben worden. Danach wird $VOCl$ über die heterogene Reaktion (V.68) im Temperaturgradienten von 800 °C nach 700 °C transportiert. Dabei weisen Schäfer und Wartenpuhl [177] erstmals auf einen Selbst- oder Autotransport hin.



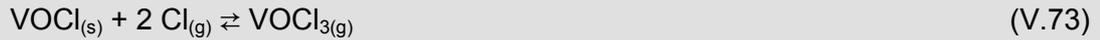
Der Autotransport ist in Kenntnis des thermischen Verhaltens von $VOCl_{(s)}$ [193] quantitativ beschreibbar: Die transportwirksame Gasphase wird zunächst in einer inkongruenten ($\lambda(Cl)/\lambda(V) = 3:1$; Abb. V.21b) Zersetzungsreaktion im Temperaturbereich von 700 °C bis 850 °C infolge der Gleichgewichte (V.69) und (V.70) generiert.



Darüber hinaus sind weitere, unabhängige Gasphasengleichgewichte (V.71), (V.72) an der Bildung der dominierenden Gasphasenspezies (Abb. V.21a) beteiligt.



Damit wird ein Autotransport prinzipiell nach Gleichung (V.68) mit $VCl_{4(g)}$ als Transportmittel oder nach (V.73) mit $Cl_{(g)}$ oder $Cl_{2(g)}$ als Transportmittel möglich [193]. Die Berechnung der Transportwirksamkeit der Gasphasenspezies (Abb. V.21c) weist die Charakteristik des Transportmittels ($\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)] < 0$) jedoch eindeutig $VCl_{4(g)}$ zu, während $Cl_{(g)}$ und $Cl_{2(g)}$ mit ($\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)] \geq 0$) nicht transportwirksam werden. Die Spezies $VCl_{3(g)}$ und $VOCl_{3(g)}$ sind dann mit ($\Delta[\rho(i)/\rho^*(L)] > 0$) für den Transport der Komponenten im Temperaturgradienten von T_2 nach T_1 verantwortlich. Anhand der Verhältnisse der Transportwirksamkeiten von $VCl_{4(g)}$, $VOCl_{3(g)}$ und $VCl_{3(g)}$ ist der Autotransport mit dem formal dominierenden Gleichgewicht (V.74) wie der reguläre Transport (V.68) zu formulieren.



Die Gleichgewichtskonstante $K_p/\text{bar}^{1/3} = 1$ ($\Delta H^\circ_R = 78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ_R = 60 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) ($T = 1000 \text{ K}$) belegt die Realisierbarkeit des Transports (V.74); die Transportrate nimmt mit steigender Temperatur (T_2) ($T_{\text{opt}} = \Delta H^\circ_R/\Delta S^\circ_R = 1300 \text{ K}$) zu. Das heterogene Gleichgewicht (V.75) würde dagegen mit den thermodynamischen Daten für eine monovariante Reaktion ($\Delta H^\circ_R = -65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ_R = 23 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $T = 1000 \text{ K}$) einen exothermen Transport (kalt \rightarrow heiß) erfordern. Die Abscheidung von $\text{VOCl}_{(s)}$ bei der Synthese aus $\text{V}_2\text{O}_{3(s)}$ und $\text{VCl}_{3(s)}$ in einer geschlossenen Ampulle im Temperaturgradienten von $\vartheta_2 = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ nach $\vartheta_1 = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ [177, 193] wird als Autotransport mit Gleichung (V.74) verständlich.

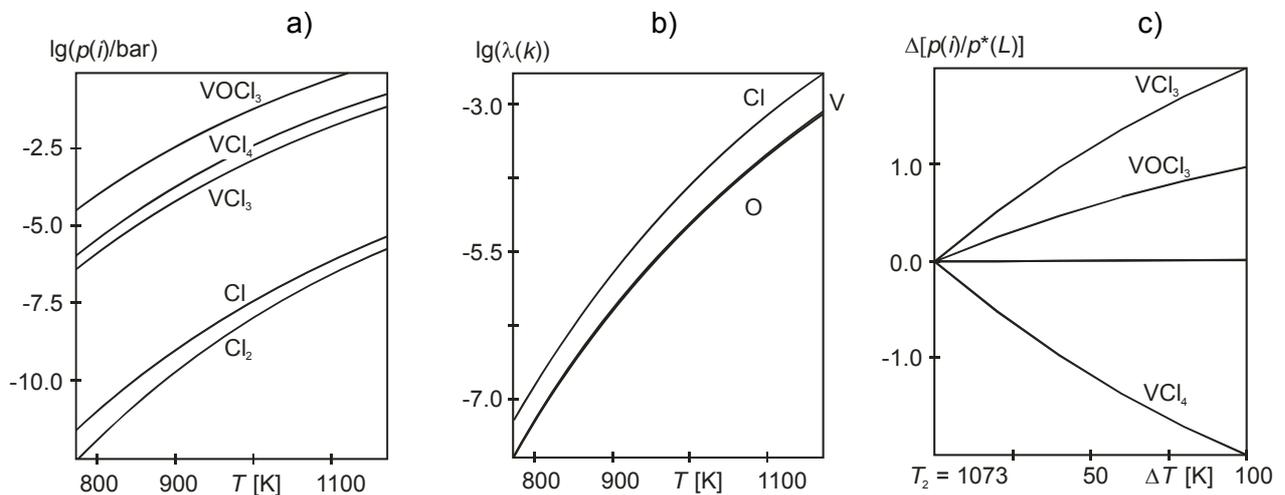
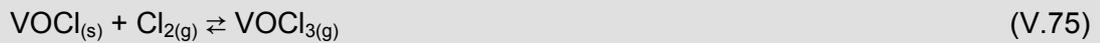


Abb. V.21 Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) beim Autotransport von $\text{VOCl}_{(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)(\text{VOCl}_{(s)})$

b) $\lambda(k)(\text{VOCl}_{(s)})$

c) $\Delta[p(i)/p^*(L)] (\text{VOCl}_{(s)})$

Der Bereich (p , T) des Autotransports von $\text{VOCl}_{(s)}$ geht aus den in Abb. V.22 gegenüber gestellten Koexistenzersetzungsdrücken von $\text{VOCl}_{(s)}$ und von $\text{VCl}_{3(s)}$ hervor. Der Auflösungsbereich bei ϑ_2 kann von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($p_{\text{ges}} = 10^1 \dots 10^3 \text{ Torr}$) gewählt werden, der Bereich der Abscheidungstemperatur ϑ_1 zwischen $550 \text{ }^\circ\text{C}$ und $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (\rightarrow Abb. V.22), entsprechend dem allgemeinen Schema (Abb. V.6). Der Gradient des Autotransports wird in diesem Fall nicht durch den Gesamtdruck $p(\text{VOCl}_{(s)})$ (---- Abb. V.22) bestimmt, sondern durch den im Gesamtdruck enthaltenen Partialdruck $p(\text{VCl}_3)$ (Abb. V.21a; -.-.- Abb. V.22). Wird auf der Abscheidungsseite der Sättigungsdruck der Sublimation von $\text{VCl}_{3(s)}$ (— Abb. V.22) überschritten, so kondensiert $\text{VCl}_{3(g)}$ aus (\rightarrow Abb. V.22), der Transport von $\text{VOCl}_{(s)}$ kommt dabei zum Erliegen.

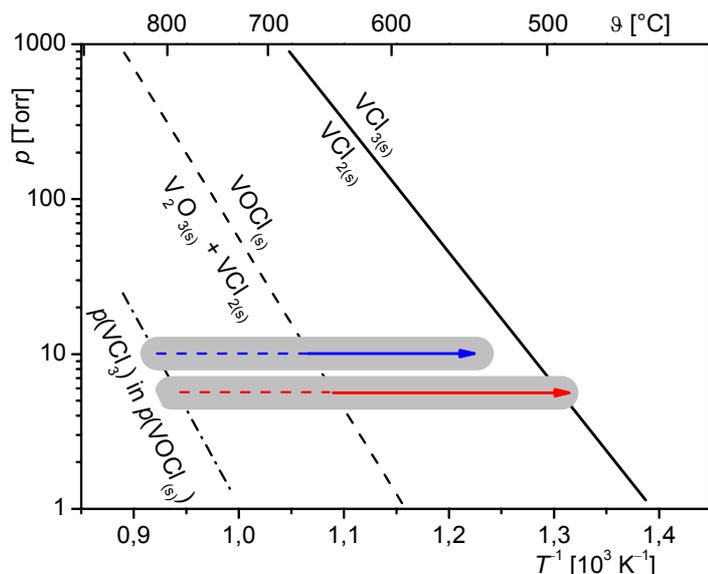


Abb. V.22 Darstellung des Koexistenzersetzungsdruckes für das Festkörper-Gasphasen-Gleichgewicht $V_2O_{3(s)} + VCl_{2(s)}/VOCl_{(s)}/VCl_{3(g)}$ als Funktion $\lg(p) = f(T^{-1})$ des Gesamtdruckes $p_{\text{ges}} = p(VOCl_3) + p(VCl_4) + p(VCl_3)$ (---- [P1]; vgl. Abb. V.25a) und des Partialdruckes $p(VCl_3)$ (- - - - [P1]; vgl. Abb. V.25a); Vergleich mit dem Sättigungsdruck der Zersetzung von $VCl_{3(s,l)}$ zu $VCl_{2(s,l)}$ (— nach [193]).

Die markierten Bereiche sind charakteristisch für den Transport:

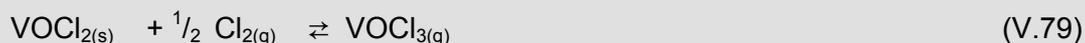
- I (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $VOCl_{(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $VOCl_{(s)}$
- II (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $VOCl_{(s)}$; (T_1) Kondensation $VCl_{3(s,l)}$.

$VOCl_2$

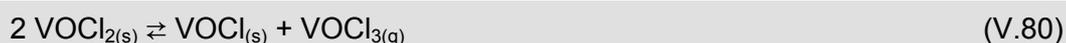
Bei Synthesen nach den Gleichgewichten (V.76) [235] und (V.77) [236] sowie bei der Umsetzung anderer geeigneter Ausgangsgemenge für $VOCl_{2(s)}$ wird die Verbindung im Temperaturbereich von 450 $^{\circ}\text{C}$ bis 500 $^{\circ}\text{C}$ in den kälteren Teil des Ofens transportiert.



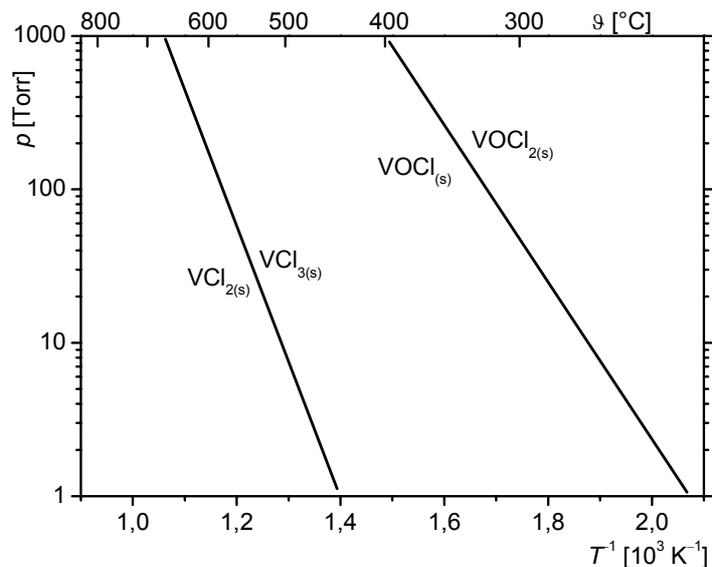
$VOCl_{2(s)}$ scheidet sich dabei in Form grüner Kristallnadeln von bis zu mehreren Zentimetern Länge ab. Die Wanderung im Kurzwegtransport sollte in Analogie zu den Gleichgewichten von $VOCl_{(s)}$ (V.75), (V.76) prinzipiell über die formale Transportreaktion (V.78) ($K_p/\text{bar}^{1/2} = 1$) und mit Einschränkung im Gleichgewicht (V.79) möglich sein ($K_p/\text{bar}^{1/2} = 10^{-4}$).



Die Partialdrücke von $Cl_{2(g)}$ und $VCl_{4(g)}$ bleiben jedoch im komplexen Gleichgewicht entlang der Koexistenzersetzungsdruckgeraden von $VOCl_{2(s)}$ (Abb. V.23) bei einer dominierenden Zersetzung (V.80) unterhalb 500 $^{\circ}\text{C}$ im Bereich $p(i) \leq 10^{-5}$ bar.



Aus der Lage des Sättigungsdruckes von $\text{VCl}_{3(s)}$ mit einer Zersetzung oberhalb 500 °C (Abb. V.27) folgt, dass der Partialdruck $p(\text{VCl}_3)$ im Transportbereich von $\text{VOCl}_{2(s)}$ ebenfalls unter 10^{-5} bar bleibt. Damit ist ein Kurzwegtransport von $\text{VOCl}_{2(s)}$ im Sinne des Autotransports nicht sinnvoll. Die zu beobachtende Gasphasenabscheidung ist dann eher als Sublimation zu verstehen. Der Sättigungsdruck von $\text{VOCl}_{2(s)}$ müsste also bei 400 °C bis 500 °C in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-3} bar liegen und damit als Gasphasenspezies auch über VO_x -Systemen mit Halogenen und Halogeniden eine Rolle spielen. An den entsprechenden Transporten sollte die Spezies, wenn auch mit geringen Partialdrücken, beteiligt sein, vgl. [234].



V.23 Temperaturabhängigkeit $\lg(p) = f(T^{-1})$ des Koexistenzzerstörungsdruckes von $\text{VOCl}_{2(s)}$ (nach [236]) im Vergleich mit dem von $\text{VCl}_{3(s)}$.

Glaum et al. [237] haben den endothermen Transport von $\text{V}_2\text{O}_{3(s)}$ und $\text{V}_3\text{O}_{5(s)}$ beim Einsatz von $\text{Cl}_{2(g)}$ als Transportmittel nur über die Annahme einer Gasspezies $\text{VOCl}_{2(g)}$ sinnvoll beschreiben können und formulierten das transportwirksame Gleichgewicht (V.81).



Würde die Gasphase ausschließlich mit den Spezies $\text{Cl}_{2(g)}$, $\text{VCl}_{4(g)}$ und $\text{VOCl}_{3(g)}$ beschrieben werden, müsste nach Oxidation des $\text{V}_2\text{O}_{3(s)}$ zu $\text{V}_3\text{O}_{5(s)}$ ein exothermer Transport folgen, vgl. [181 – 183, 234, 237].

Die Standardentropie von $\text{VOCl}_{2(g)}$ kann in Analogie zu den Werten $S^{\circ}(\text{TiOCl}_{2(g)}) = 321,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [3, 238] und $S^{\circ}(\text{SeOCl}_{2(g)}) = 320,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [239] zu $S^{\circ}(\text{VOCl}_{2(g), 298}) = 320 \pm 10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ abgeschätzt werden. Dieser Wert ordnet sich mit $S^{\circ}(\text{VOCl}_{2(g)}) < S^{\circ}(\text{VOCl}_{3(g)}) = 334,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [234], $S^{\circ}(\text{VOCl}_{2(g)}) \leq S^{\circ}(\text{VCl}_{3(g)}) = 332,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [234] und $S^{\circ}(\text{VOCl}_{2(g)}) < S^{\circ}(\text{TeOCl}_{2(g)}) = 333,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [234] sowie $S^{\circ}(\text{CrO}_2\text{Cl}_{2(g)}) = 329,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1, 3, 234, 239] gut in die bekannten und akzeptierten Daten analoger Verbindungen ein.

Aus dem Sublimationsdruck (Abb. V.27) folgt mit der Bildungsenthalpie der festen Phase $\Delta H_{\text{B}}^{\text{P}}(\text{VOCl}_{2(\text{s})}) = -691 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [236] eine Sublimationsenthalpie $\Delta H_{\text{sub}}^{\text{P}}(\text{VOCl}_{2(\text{s})-(\text{g})}) = -210 \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, womit die Bildungsenthalpie $\Delta H_{\text{B}}^{\text{P}}(\text{VOCl}_{2(\text{g})}) = -481 \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten wird. *Glaum* et al. [237] haben für $\Delta H_{\text{B}}^{\text{P}}(\text{VOCl}_{2(\text{g})})$ einen Wert von $-462,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hergeleitet und für die Standardentropie einen Wert $S^{\circ}(\text{VOCl}_{2(\text{g}), 298}) = S^{\circ}(\text{CrOCl}_{2(\text{g}), 298}) = 310 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ akzeptiert. Die so erhaltenen Daten zeigen sich konsistent und sprechen für die Existenz einer Gasspezies $\text{VOCl}_{2(\text{g})}$.

Tab. V.6 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für ternäre Oxidhalogenide.

Verbindung		Referenz
$\text{VOCl}_{(\text{s})}$	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	$7 \text{VOCl}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2 \text{V}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{VCl}_{2(\text{s})} + \text{VOCl}_{3(\text{g})}$	(V.69)
	$3 \text{VOCl}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{VCl}_{3(\text{g})}$	(V.70)
	Autotransport:	(V.74)
	$\frac{1}{3} \text{VOCl}_{(\text{s})} + \frac{2}{3} \text{VCl}_{4(\text{g})} \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{VOCl}_{3(\text{g})} + \frac{2}{3} \text{VCl}_{3(\text{g})}$	
Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$):		
700 – 600 °C		[177, 193]
$\text{WOCl}_{3(\text{s})}$	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	$2 \text{WOCl}_{3(\text{s})} \rightleftharpoons \text{WOCl}_{2(\text{s})} + \text{WOCl}_{4(\text{g})}$	(V.82)
	Autotransport:	
	$\frac{1}{2} \text{WOCl}_{3(\text{s})} + \frac{1}{2} \text{WCl}_{6(\text{g})} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{WOCl}_{4(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{WCl}_{5(\text{g})}$	(V.84)
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$):	
250 – 200 °C		[240]
$\text{WOCl}_{2(\text{s})}$	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	$3 \text{WOCl}_{2(\text{s})} \rightleftharpoons \text{W}_{(\text{s})} + \text{WO}_2\text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{WOCl}_{4(\text{g})}$	(V.83)
	Autotransport:	
	$\frac{1}{3} \text{WOCl}_{2(\text{s})} + \frac{2}{3} \text{WCl}_{6(\text{g})} \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{WOCl}_{4(\text{g})} + \frac{2}{3} \text{WCl}_{5(\text{g})}$	(V.85)
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$):	
400 – 300 °C		[240]

Tab. V.6 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für ternäre Oxidhalogenide. Fortsetzung.

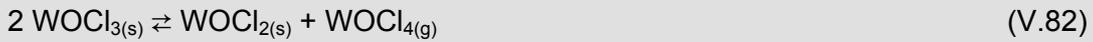
Verbindung	Referenz
<p>WOB_{r3(s)} Sublimation: $\text{WOB}_{r3(s)} \rightleftharpoons \text{WOB}_{r3(g)}$ (V.87)</p> <p>Autotransport: $\frac{1}{2} \text{WOB}_{r3(s)} + \frac{1}{2} \text{WBr}_{6(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{WOB}_{r4(g)} + \frac{1}{2} \text{WBr}_{5(g)}$ (V.88)</p> <p>Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 400 – 300 °C [240]</p>	
<p>WOB_{r2(s)} Autotransport: $\frac{1}{2} \text{WOB}_{r2(s)} + \frac{1}{2} \text{WOB}_{r4(g)} \rightleftharpoons \text{WOB}_{r3(g)}$ (V.89)</p> <p>Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 500 – 400 °C [240]</p>	
<p>Te₆O₁₁Cl_{2(s)} dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)} \rightleftharpoons 5 \text{TeO}_{2(s)} + \text{TeOCl}_{2(g)}$ (V.90)</p> <p>Autotransport: $\frac{1}{11} \text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)} + \frac{5}{11} \text{TeCl}_{4(g)} \rightleftharpoons \text{TeOCl}_{2(g)}$ (V.91)</p> <p>Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 700 – 600 °C [246]</p>	
<p>Te₆O₁₁Br_{2(s)} dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_{2(s)} \rightleftharpoons 5 \text{TeO}_{2(s)} + \text{TeOBr}_{2(g)}$ (V.94)</p> <p>Autotransport: $\frac{1}{11} \text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_{2(s)} + \frac{5}{11} \text{TeBr}_{4(g)} \rightleftharpoons \text{TeOBr}_{2(g)}$ (V.95)</p> <p>Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 500 – 450 °C [247]</p>	

V.4.2 Autotransport der Wolframoxidhalogenide

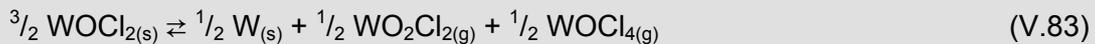
Die Wolframoxidhalogenide WOCl_{3(s)} und WOB_{r3(s)} werden ausgehend von entsprechenden stöchiometrischen Gemengen bei der Synthese entlang des Temperaturgefälles in einer Gasphasenreaktion abgeschieden [240]. Die Mechanismen der Abscheidung können auch hier im Sinne eines Autotransports diskutiert werden.

WOCl₃, WOCl₂

Entsprechend der dominierenden Zersetzungsreaktion (V.82) erfolgt der thermische Abbau von WOCl_{3(s)} zu WOCl_{2(s)} unter Abgabe von WOCl_{4(g)} in die Gasphase [240].



Der Verlauf der Koexistenzersetzungsdrücke ist in Abb. V.24 im Vergleich mit dem Sättigungsdruck der Sublimation von WOCl_{4(s,l)} dargestellt. Damit ist für WOCl_{3(s)} ein Autotransport im Bereich der Auflösung $\vartheta_2 = 250 \text{ °C}$ bis 300 °C in einem Temperaturgradienten $(T_2 - T_1) \leq 50 \text{ K}$ möglich (→ Abb. V.24). Die Temperatur der Abscheidungsseite wird durch den Sublimationsdruck $p(\text{WOCl}_{4(s,l)})$ begrenzt (→ Abb. V.28).



WOCl_{2(s)} unterliegt im Gleichgewicht (V.83) einer inkongruenten Zersetzung. Der Autotransport der Verbindung ist entsprechend der Lage der Zersetzungsdrucklinie von WOCl_{2(s)} (→ Abb. V.24) von $\vartheta_2 = 350 \text{ °C}$ bis 450 °C nach $\vartheta_1 = 250 \text{ °C}$ bis 350 °C mit dem intern freigesetzten Transportmittel realisierbar. Die Gleichgewichte (V.84) und (V.85) können dabei als formal dominierende, monovariante Transportreaktionen formuliert werden.

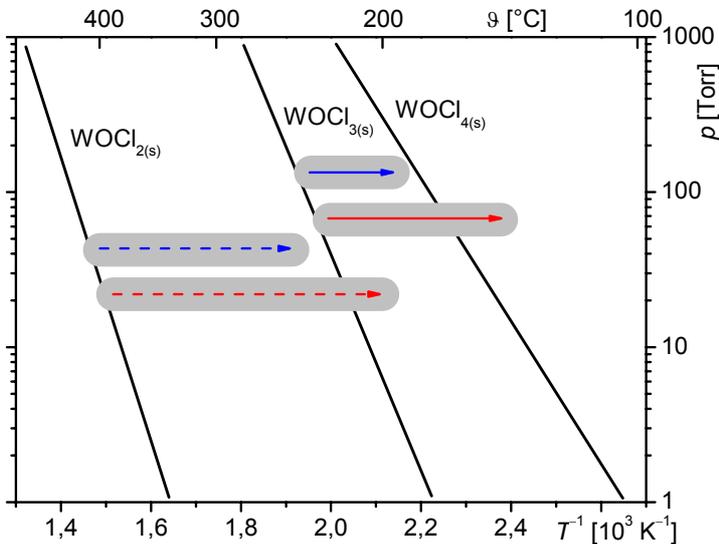
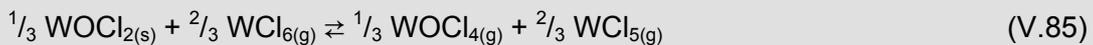
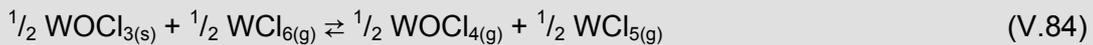


Abb. V.24 Darstellung der Koexistenzersetzungsdrücke für die Festkörper-Gasphasengleichgewichte von WOCl_{2(s)} und WOCl_{3(s)} als Funktion $\lg(p) = f(T^{-1})$ des Gesamtdruckes p_{ges} im Vergleich mit dem Sättigungsdruck von WOCl_{4(s,l)}, nach [240].

Die markierten Bereiche sind charakteristisch für den Transport:

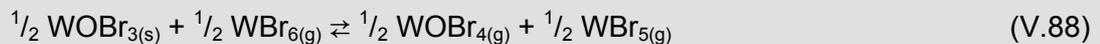
- I (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper WOCl_{3(s)}; (T_1) phasenreine Abscheidung WOCl_{3(s)};
- II (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper WOCl_{3(s)}; (T_1) Kondensation WOCl_{4(s)};
- III (- - →): (T_2) Ausgangsbodenkörper WOCl_{2(s)}; (T_1) phasenreine Abscheidung WOCl_{2(s)};
- IV (- - →): (T_2) Ausgangsbodenkörper WOCl_{2(s)}; (T_1) Abscheidung WOCl_{3(s)}.

WBr₃, WBr₂

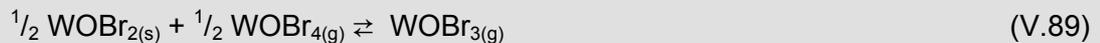
Bei der Synthese von WBr_{3(s)} bei der Festkörperreaktion (V.86) in geschlossenen, evakuierten Ampullen wandert WBr₃ im Temperaturgefälle in den kälteren Bereich der Ampulle und wächst in Form blauschwarz glänzender Nadeln von bis zu 15 mm Länge. Besonders gut ausgebildete Kristalle werden im Gefälle von 400 °C nach 350 °C erhalten [240].



Die dem Transport zu Grunde liegende Zersetzungsreaktion ist nicht vollständig geklärt. Ein wesentlicher Anteil des WBr_{3(s)} kann aufgrund seines Eigendampfdruckes $p(\text{WBr}_{3(g)})$ durch Sublimation zur kalten Seite abgeschieden werden [240 b]. Ein simultaner oder anteiliger Autotransport ist in Analogie zu dem für WOCl_{3(s)} gezeigten Verhalten über das Gleichgewicht (V.89) möglich [240 b].



Auch WBr_{2(s)}, das aus geeigneten Gemengen der Komponenten und ihrer Verbindungen, wie W, WO₃ und Br₂ [240 b] bei 400 °C bis 500 °C synthetisiert wird, wandert im Temperaturgefälle zur kälteren Seite der Ampulle und wird in Form grauschwarzer, glänzender Nadeln abgeschieden. Die Beschreibung des Autotransportes von WBr_{2(s)} basiert auf der Annahme der Existenz von WBr_{3(g)} [240a, 242] in der Gasphase.

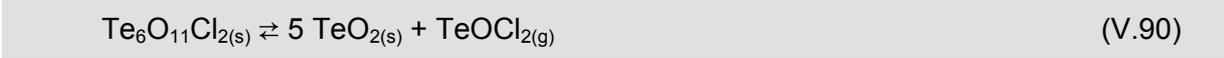


Schäfer [176] hat in seiner Monographie den Chemischen Transport einer Reihe weiterer Oxidhalogenide insbesondere der Übergangsmetalle (FeOCl_(s), TiOCl_(s), VOCl_(s), CrOCl_(s), MOCl_{2(s)} ($M = \text{Nb, Ta, Mo}$), Nb₃O₇Cl_(s), AlOCl_(s)) mit den jeweiligen Halogeniden MX_{n(g)} beschrieben. Die Oxidhalogenide sind dabei in einem experimentell zugänglichen Temperaturbereich von 500 bis 1000 °C transportierbar und werden in für Strukturuntersuchungen geeigneten Einkristallen abgeschieden. Bei vergleichbaren inkongruenten Zersetzungsmechanismen sollten die meisten dieser Verbindungen in einem geeigneten Temperaturbereich auch durch Autotransport, das heißt, ohne Zusatz eines externen Transportmittels, transportierbar sein.

V.4.3 Autotransport der Telluroxidhalogenide**Te₆O₁₁Cl₂**

Die von Khodadat [243] und Safonow *et al.* [244] beschriebene ternäre Phase Te₆O₁₁Cl_{2(s)}, die beim Transport von Übergangsmetalloxiden und TeO_{2(s)} mit TeCl_{4(g)} unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen kondensiert [245], ist selbst im Autotransport zu erhalten.

Bei der inkongruenten thermischen Zersetzung von $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}$ [246] zu $\text{TeO}_{2(s)}$ liegen in der Gasphase $\text{TeOCl}_{2(g)}$, $\text{TeCl}_{2(g)}$ und $\text{Cl}_{2(g)}$ als dominierende Gasphasenspezies vor (Abb. V.25a, b). Aus dem Verhältnis der Partialdrücke $p(i)$ der Gasphasenspezies (i) folgt das dominierende Zersetzungsgleichgewicht (V.90).



Die Berechnung der Transportwirksamkeiten der Gasphasenspezies (Abb. V.25c) weist der Abscheidung von $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}$ eindeutig den Mechanismus eines Autotransports zu. Mit einer Wirksamkeit $(\Delta[p(i)/p^*(L)] = \Delta[p(i)/p^*(L)]_{T_2} - \Delta[p(i)/p^*(L)]_{T_1} < 0)$ wird $\text{TeCl}_{4(g)}$ im heterogenen Gleichgewicht (V.91) auf der Auflösungsseite bei T_2 umgesetzt. Auf der Abscheidungsseite bei T_1 erfolgt die Freisetzung unter Umkehr der Transportreaktion. $\text{TeCl}_{4(g)}$ ist damit wie im regulären chemischen Transport auch das Transportmittel des Autotransports von $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}$. Mit $(\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0)$ wird $\text{TeOCl}_{2(g)}$ im Gleichgewicht (V.91) auf der Auflösungsseite T_2 gebildet und übernimmt den Transport zur Abscheidungsseite T_1 .

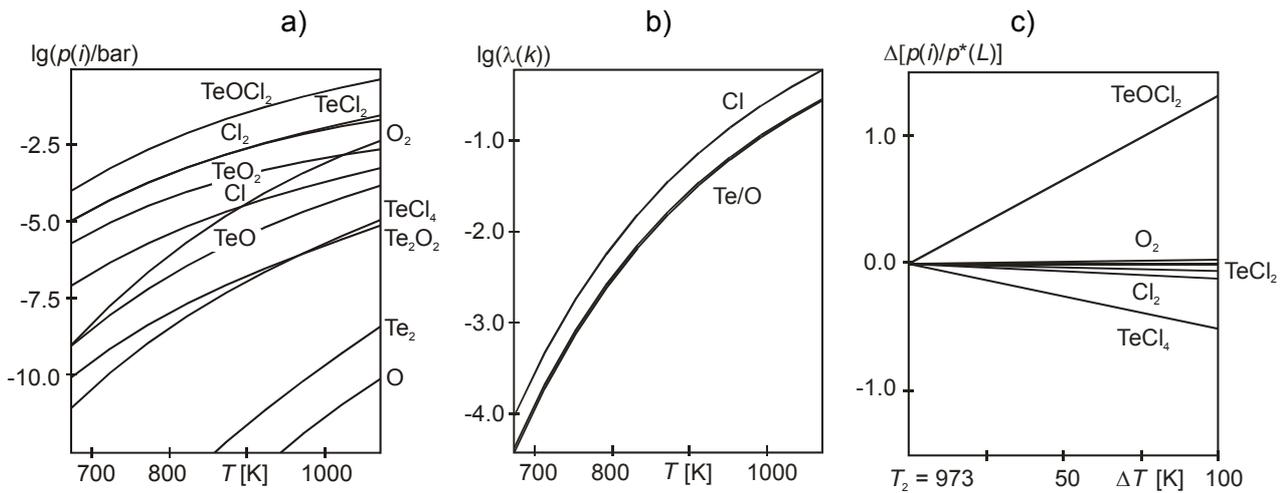
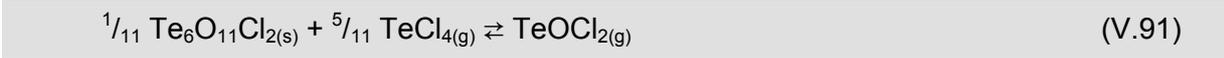
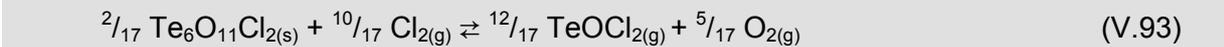
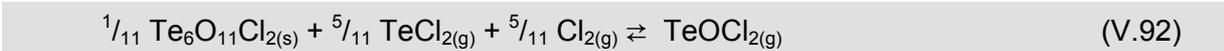


Abb. V.25 Charakteristik der Zustandsgrößen Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) beim Autotransport von $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)(\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)})$ b) $\lambda(k)(\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)})$ c) $\Delta[p(i)/p^*(L)] (\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)})$

Mit geringeren Beiträgen der Transportwirksamkeit haben weitere, in der Gasphasenzusammensetzung (Abb. V.25a) dominierende Spezies Anteil am Autotransport von $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}$. Mit $(\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0)$ agieren $\text{TeCl}_{2(g)}$ und $\text{Cl}_{2(g)}$ dabei als weitere Transportmittel, $\text{TeOCl}_{2(g)}$ und $\text{O}_{2(g)}$ werden transportwirksam (Abb. V.25c).



Der Temperaturbereich des Autotransports wird durch den Zersetzungsdruk von $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}$ (Abb. V.26) vorgegeben. Danach generiert eine Temperatur der Auflösungsseite (T_2) von 550 bis 750 °C eine transportrelevante Gasphase (vgl. Abb. V.25a). Der Gradient ΔT ist durch die Kondensation von $\text{TeCl}_{4(l)}$ entlang der Verdampfungsdrucklinie $p(\text{TeCl}_{4(l)})$ auf etwa 300 K begrenzt (\rightarrow Abb. V.26).

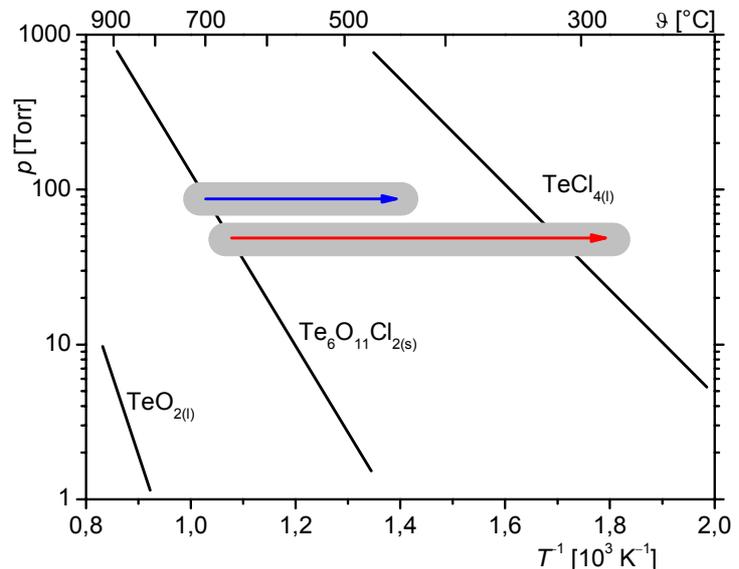


Abb. V.26 Temperaturabhängigkeit $\lg(p) = f(T^{-1})$ des Gesamtzerfallsdrucks p_{ges} auf der Auflösungsseite (bei T_2) über einem Gleichgewichtsbodenkörper $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}/\text{TeO}_{2(s)}$ (nach [245]) im Vergleich mit dem Sättigungsdruck von $\text{TeCl}_{4(s,l)}$.

Die markierten Bereiche sind charakteristisch für den Transport:

- I (\rightarrow): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}$;
- II (\rightarrow): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_{2(s)}$; (T_1) Kondensation $\text{TeCl}_{4(s)}$;

$\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_2$

Der Autotransport von $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_{2(s)}$ erfolgt ähnlich dem des analogen Oxidchlorids unter Beachtung des Zersetzungsdrukverhaltens (Abb. V.31) [179]. Die Auflösungstemperatur ϑ_2 kann danach von 400 °C bis 500 °C variiert werden; die Abscheidungstemperatur ϑ_1 muss oberhalb der Kondensationslinie von $\text{TeBr}_{4(s)}$ bzw. der Dreiphasenlinie ($\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_{2(s)} - \text{TeBr}_{4\text{-reiche Schmelze}} - \text{Gasphase}$) [247] gewählt werden. Optimale Bedingungen für die Darstellung größerer Einkristalle liegen zwischen $\vartheta_2 = 500$ °C und $\vartheta_1 = 400$ °C bei mittleren Gradienten $\Delta T = 25$ bis 50 K.

Da der Partialdruck von $\text{TeBr}_{4(g)}$ gegenüber dem von $\text{TeBr}_{2(g)}$ und $\text{Br}_{2(g)}$ um mehr als 1,5 Größenordnungen untergeordnet ist, ist der Transport mit dem formal dominierenden Gleichgewicht (V.95) zu beschreiben.



V.4.4 Autotransport der Bismutoxidhalogenide

Gasphasenabscheidungen der Bismutoxidhalogenide sind in jüngerer Zeit intensiv, auch methodisch, untersucht worden [258 – 259]. Die dabei ermittelten Transportmechanismen der ternären Verbindungen ordnen sich ohne Einschränkung in das Konzept des Autotransports ein.

Auf den quasibinären Schnitten $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) existieren eine Reihe von Verbindungen: $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{X}_{2(s)}$, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{X}_{(s)}$, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{X}_{10(s)}$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{X}_{2(s)}$, $\text{BiOX}_{(s)}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) und $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{X}_{(s)}$, $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{X}_{3(s)}$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{X}_{2(s)}$, $\text{BiOX}_{(s)}$ ($X = \text{I}$) [248 – 259]. Die Phasen sind bezüglich ihrer Existenzbereiche (p , T , x) ausführlich thermochemisch charakterisiert worden [248 – 250, 258]. Auf die Synthese der Bismutoxidhalogenide durch Gasphasenabscheidungen ohne externes Transportmittel wurde mehrfach hingewiesen [248 – 254, 258], auch die durch Synthese im geschlossenen Rohr erhaltenen einkristallinen Proben [255 – 257] können aus heutiger Sicht auf den Autotransport der Verbindungen zurückgeführt werden, vgl. auch [259 – 267].

Die Temperaturbereiche des Autotransports der Bismutoxidhalogenide (Tab. V.7; V.8; V.9) werden nach dem allgemeinen Schema (Abb. V.6) durch die Zersetzungsdrücke der ternären Verbindungen (vgl. Abb. V.27) vorgegeben. Danach generiert die Temperatur der Auflösungsseite (T_2) eine transportrelevante Gasphase $\text{BiX}_{3(g)}$. Der Gradient ist durch die Abscheidung der jeweils $\text{BiX}_{3(l)}$ -reicheren Phasen begrenzt (→ Abb. V.27).

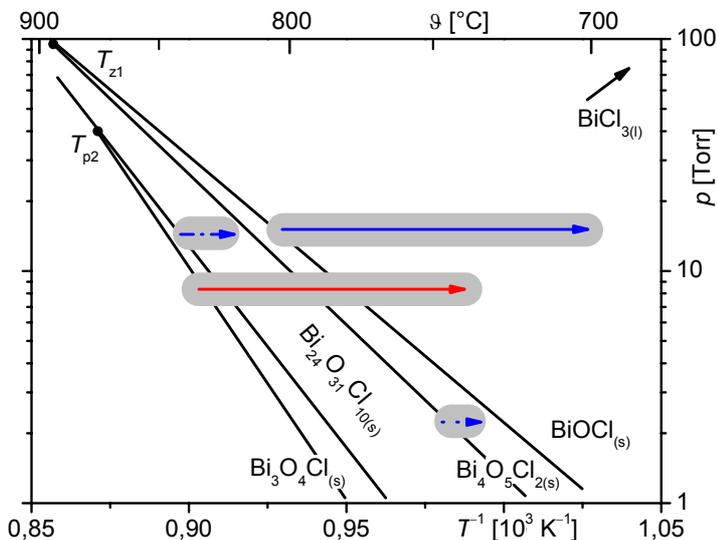


Abb. V.27 Temperaturabhängigkeit $\lg(p) = f(T^{-1})$ des Gesamtzerstörungsdrucks p_{ges} auf der Auflösungsseite (bei T_2) über Gleichgewichtsbodenkörpern $\text{BiOCl}_{(s)}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{2(s)}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10(s)}/\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}_{(s)}/\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_{2(s)}$ (nach [250]). Die markierten Bereiche sind charakteristisch für den Transport:

- I (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{BiOCl}_{(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $\text{BiOCl}_{(s)}$;
- II (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{2(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{2(s)}$;
- III (→): (T_2) Ausgangs-BK $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10(s)}$;
- IV (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}_{(s)}$; (T_1) Abscheidung $\text{BiOCl}_{(s)}$.

Tab. V.7 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für ternäre Bismutoxidchloride.

Verbindung	Referenz
$\text{BiOCl}_{(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $5 \text{ BiOCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{2(s)} + \text{BiCl}_{3(g)} \quad (\text{V.96})$ Autotransport: ${}^6/_{13} \text{ BiOCl}_{(s)} + {}^2/_{13} \text{ BiCl}_{3(g)} \rightleftharpoons {}^8/_{13} \text{ BiCl}_{(g)} + {}^2/_{13} \text{ Cl}_{2(g)} + {}^3/_{13} \text{ O}_{2(g)} \quad (\text{V.97})$ Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 800 – 700 °C	[250, 253, 269, 271]
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{2(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: ${}^{31}/_4 \text{ Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{2(s)} \rightleftharpoons {}^5/_4 \text{ Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10(s)} + \text{BiCl}_{3(g)} \quad (\text{V.98})$ Autotransport: ${}^2/_{15} \text{ Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{2(s)} + {}^2/_{15} \text{ BiCl}_{3(g)} \rightleftharpoons {}^2/_3 \text{ BiCl}_{(g)} + {}^1/_3 \text{ O}_{2(g)} \quad (\text{V.99})$ Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 750 – 745 °C	[250, 265]
$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: ${}^4/_3 \text{ Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10(s)} \rightleftharpoons {}^{31}/_3 \text{ Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}_{(s)} + \text{BiCl}_{3(g)} \quad (\text{V.100})$ Autotransport: ${}^2/_{93} \text{ Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10(s)} + {}^{14}/_{93} \text{ BiCl}_{3(g)} \rightleftharpoons {}^2/_3 \text{ BiCl}_{(g)} + {}^1/_3 \text{ O}_{2(g)} \quad (\text{V.101})$ Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 850 – 840 °C	[250, 265]

Die im Verlauf der inkongruenten Zersetzung entstehenden Bi_2O_3 -reicheren Phasen $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}_{(s)}$ und $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_{2(s)}$ konnten durch einen Autotransport nicht erhalten werden [250]. Die Gesamtdrücke liegen bis 875 °C (peritektische Zersetzung von $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}_{(s)}$) bzw. 760 °C (peritektische Zersetzung von $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_{2(s)}$) zu niedrig, so dass ein Transport dieser Phasen in endlicher Zeit nicht möglich ist [250].

Tab. V.8 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für ternäre Bismutoxidbromide.

Verbindung		Referenz
BiOBr _(s)	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	$5 \text{ BiOBr}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_{2(s)} + \text{BiBr}_{3(g)}$	(V.102)
	Autotransport:	
	$6/13 \text{ BiOBr}_{(s)} + 2/13 \text{ BiBr}_{3(g)} \rightleftharpoons 8/13 \text{ BiBr}_{(g)} + 2/13 \text{ Br}_{2(g)} + 3/13 \text{ O}_{2(g)}$	(V.103) [248, 259, 265]
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 750 – 650 °C	
Bi ₄ O ₅ Br _{2(s)}	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	$31/4 \text{ Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_{2(s)} \rightleftharpoons 5/4 \text{ Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10(s)} + \text{BiBr}_{3(g)}$	(V.104)
	Autotransport:	
	$2/15 \text{ Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_{2(s)} + 2/15 \text{ BiBr}_{3(g)} \rightleftharpoons 2/3 \text{ BiBr}_{(g)} + 1/3 \text{ O}_{2(g)}$	(V.105) [248, 259, 265]
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 660 – 650 °C	
Bi ₂₄ O ₃₁ Br _{10(s)}	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	$4/3 \text{ Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10(s)} \rightleftharpoons 31/3 \text{ Bi}_3\text{O}_4\text{Br}_{(s)} + \text{BiBr}_{3(g)}$	(V.106)
	Autotransport:	
	$2/93 \text{ Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10(s)} + 14/93 \text{ BiBr}_{3(g)} \rightleftharpoons 2/3 \text{ BiBr}_{(g)} + 1/3 \text{ O}_{2(g)}$	(V.107) [248, 259, 265]
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 900 – 840 °C	
Bi ₃ O ₄ Br _(s)	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	$3 \text{ Bi}_3\text{O}_4\text{Br}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{O}_{3(l)} + \text{BiBr}_{3(g)}$	(V.108)
	Autotransport:	
	$1/6 \text{ Bi}_3\text{O}_4\text{Br}_{(s)} + 1/6 \text{ BiBr}_{3(g)} \rightleftharpoons 2/3 \text{ BiBr}_{(g)} + 1/3 \text{ O}_{2(g)}$	(V.109) [248, 259, 265]
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 835 – 815 °C	

Die Darstellung von Bi₁₂O₁₇Br_{2(s)} durch einen Autotransport ist nicht möglich, da der Gesamtzerstungsdruck im Existenzbereich der Phase ($\lg(p) = f(T^{-1})$) zu niedrig ist. Am Punkt der peritektischen Zersetzung $\vartheta_p = 740$ °C ist der den Gesamtdruck bestimmende Partialdruck $p(\text{BiBr}_3) < 10^{-3}$ bar; die Partialdrücke der anderen für einen Transport notwendigen Spezies (BiBr_(g), O_{2(g)}) liegen nicht im transportwirksamen Bereich $p(i) > 10^{-5}$ bar.

Tab. V.9 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für ternäre Bismutoxidiodide.

Verbindung		Referenz
BiOI _(s)	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	$5 \text{ BiOI}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_{2(s)} + \text{BiI}_{3(g)}$	(V.110)
	Autotransport:	
	${}^{6/13} \text{ BiOI}_{(s)} + {}^{2/13} \text{ BiI}_{3(g)} \rightleftharpoons {}^{8/13} \text{ BiI}_{(g)} + {}^{2/13} \text{ I}_{2(g)} + {}^{3/13} \text{ O}_{2(g)}$	(V.111)
	${}^{2/3} \text{ BiOI}_{(s)} + {}^{2/3} \text{ I}_{2(g)} \rightleftharpoons {}^{2/3} \text{ BiI}_{3(g)} + {}^{1/3} \text{ O}_{2(g)}$	
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$):	[259]
	700 – 600 °C	
Bi ₄ O ₅ I _{2(s)}	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	$9 \text{ Bi}_4\text{O}_5\text{I}_{2(s)} \rightleftharpoons 5 \text{ Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3(s)} + \text{BiI}_{3(g)}$	(V.112)
	Autotransport:	
	Mechanismus nicht geklärt	
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$):	[259]
	750 – 650 °C	
Bi ₇ O ₉ I _{3(s)}	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht:	
	${}^{7/4} \text{ Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3(s)} \rightleftharpoons {}^{9/4} \text{ Bi}_5\text{O}_7\text{I}_{(s)} + \text{BiI}_{3(g)}$	(V.113)
	Autotransport:	
	Mechanismus nicht geklärt	
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$):	[248, 259,
	840 – 780 °C	265]

Über den Chemischen Transport von BiOI_(s) ist mehrfach berichtet worden; die Ergebnisse wurden in einer abschließenden, ausführlichen Zusammenfassung beschrieben [259]. Danach ist BiOI_(s) besonders gut mit H₂O_(g) über eine Gasphasenspezies Bi(OH)₂I_(g) zu transportieren.

Der Autotransport ist über die Gleichgewichte (V.111) unter Beteiligung der dominierenden Gasphasenspezies (BiI_{3(g)}, BiI_(g), I_{2(g)}) der inkongruenten thermischen Zersetzung der Verbindung (V.110) denkbar. Der für den Autotransport (V.111) notwendig transportwirksame Partialdruck $p(\text{O}_2)$ erreicht die Grenze der Wirksamkeit $p(i) \geq 10^{-5}$ bar im Temperaturbereich der Auflösung jedoch nicht. Insofern ist der Mechanismus der Gasphasenabscheidung ohne externes Transportmittel nicht vollständig geklärt [259]. Für den Transport der Verbindungen Bi₄O₅I_{2(s)} und Bi₇O₉I_{3(s)} gilt die Aussage in gleicher Weise (Tab. V.9).

V.5 Autotransport von Chalkogenidhalogeniden

Die Bismutchalkogenide Bi_2Ch_3 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) bilden mit den -halogeniden BiX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ternäre Verbindungen mit variierenden Zusammensetzungen $(\text{Bi}_2\text{Ch}_3 \cdot n \text{BiX}_3)_{(s)}$. Die auf den quasibinären Schnitten $\text{Bi}_3\text{Ch}_3/\text{BiX}_3$ existierenden Phasen [275, 276], sind in ihrer Synthese, ihren Strukturen und im thermochemischen Verhalten von verschiedenen Arbeitsgruppen ausführlich beschrieben worden (vgl. *Krämer* et al. [277 – 281], *Popovkin* et al. [282 – 284], *Oppermann* et al. [285 – 292]); eine zusammenfassende Darstellung zur Chemie der Bismutchalkogenidhalogenide wurde vor Kurzem gegeben [291, 292].

Eine Reihe von Verbindungen der Bismutchalkogenidhalogenide ist durch einen Autotransport einkristallin abscheidbar. Dabei nimmt die "Flüchtigkeit", d.h. die Transportierbarkeit unter dem eigenen Zersetzungsdruck von den Bismutsulfidhalogeniden über die Bismutselenidhalogenide zu den Bismuttelluridhalogeniden zu. In den Systemen eines Chalkogens sind jeweils die Iodide am besten transportierbar, die Bromide besser als die Chloride.

V.5.1. Autotransport der Bismutsulfidhalogenide

Bismutsulfid $\text{Bi}_2\text{S}_{3(s)}$ bildet in Festkörperreaktionen mit $\text{BiCl}_{3(s)}$ die ternären Phasen $\text{BiS}_{Cl(s)}$, $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2(s)}$ und $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_{3(s)}$, mit $\text{BiBr}_{3(s)}$ die Verbindungen $\text{BiS}_{Br(s)}$ und $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Br}_{2(s)}$ sowie mit $\text{BiI}_{3(s)}$ die Phasen $\text{BiS}_{I(s)}$ und $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3(s)}$ [291]. Von den genannten Verbindungen sind im Autotransport nur die Iodide zugänglich.

Tab. V.10 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für ternäre Bismutsulfidhalogenide.

Verbindung	Referenz
$\text{BiS}_{I(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $^{27}/_8 \text{BiS}_{I(s)} \rightleftharpoons ^1/_8 \text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3(s)} + \text{BiI}_{3(g)}$	(V.114)
Autotransport: $^{14}/_{33} \text{BiS}_{I(s)} + ^6/_33 \text{BiI}_{3(g)} \rightleftharpoons ^{20}/_{33} \text{BiI}_{(g)} + ^7/_33 \text{S}_{2(g)} + ^6/_33 \text{I}_{2(g)}$	(V.115)
Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 450 – 400 °C	[291]
$\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3(s)} \rightleftharpoons 9 \text{Bi}_2\text{S}_{3(s)} + \text{BiI}_{3(g)}$	(V.116)
Autotransport: $^2/_81 \text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3(s)} + ^{16}/_{81} \text{BiI}_{3(g)} \rightleftharpoons ^2/_3 \text{BiI}_{(g)} + ^1/_3 \text{S}_{2(g)}$	(V.117)
Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 600 – 500 °C	[291]

V.5.2. Autotransport der Bismutselenidhalogenide

Im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{BiCl}_3$ existiert neben der Verbindung $\text{BiSeCl}_{(s)}$ eine ternäre, Bi_2Se_3 -reiche Phase mit einem Löslichkeitsbereich innerhalb der Phasengrenzzusammensetzungen $\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{Cl}_{6(s)}$ und $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$. Die Abschätzung der Transportbereiche der ternären Phasen $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$ und $\text{BiSeCl}_{(s)}$ (Tab. V.11) ist anhand des Zustandsbarogramms des Systems $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{BiCl}_3$ (Abb. V.28; [286]) möglich.

Tab. V.11 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für ternäre Bismutselenidhalogenide.

Verbindung	Referenz
$\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$ $(\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{Cl}_{6(s)})$	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $3 \text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)} \rightleftharpoons 4 \text{Bi}_8\text{Se}_9\text{Cl}_{6(s)} + \text{BiCl}_{3(g)}$ (V.118) Autotransport: $\frac{1}{18} \text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)} + \frac{1}{18} \text{BiCl}_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{BiCl}_{(g)} + \frac{1}{3} \text{Se}_{2(g)}$ (V.119) Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 500 – 475 °C [286, 292]
$\text{BiSeBr}_{(s)}$	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $4 \text{BiSeBr}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Bi}_3\text{Se}_4\text{Br}_{(s)} + \text{BiBr}_{3(g)}$ (V.120) Autotransport: $\frac{7}{15} \text{BiSeBr}_{(s)} + \frac{3}{15} \text{BiBr}_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{10}{15} \text{BiBr}_{(g)} + \frac{3}{15} \text{SeBr}_{2(g)} + \frac{2}{15} \text{Se}_{2(g)}$ (V.121) Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 490 – 460 °C [292, 297]
$\text{Bi}_3\text{Se}_4\text{Br}_{(s)}$	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $3 \text{Bi}_3\text{Se}_4\text{Br}_{(s)} \rightleftharpoons 4 \text{Bi}_2\text{Se}_{3(s)} + \text{BiBr}_{3(g)}$ (V.122) Autotransport: $\frac{4}{27} \text{Bi}_3\text{Se}_4\text{Br}_{(s)} + \frac{6}{27} \text{BiBr}_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{18}{27} \text{BiBr}_{(g)} + \frac{2}{27} \text{SeBr}_{2(g)} + \frac{7}{27} \text{Se}_{2(g)}$ (V.123) Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 550 – 510 °C [292, 298]
$\text{BiSeI}_{(s)}$	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $3 \text{BiSeI}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Se}_{3(s)} + \text{BiI}_{3(g)}$ (V.124) Autotransport: $\frac{2}{5} \text{BiSeI}_{(s)} + \frac{1}{5} \text{BiI}_{3(s)} \rightleftharpoons \frac{3}{5} \text{BiI}_{(g)} + \frac{1}{5} \text{I}_{2(g)} + \frac{1}{5} \text{Se}_{2(g)}$ (V.125) Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 500 – 400 °C [292 – 296]

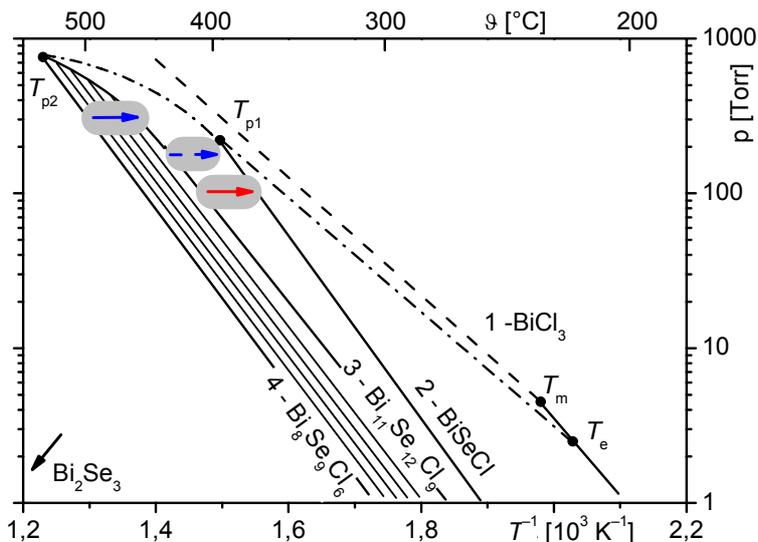


Abb. V.28 Temperaturabhängigkeit $\lg(p) = f(T^{-1})$ des Gesamtzersetzungsdrucks p_{ges} auf der Auflösungsseite (bei T_2) über den Gleichgewichtsbodenkörpern $\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{Cl}_{6(s)}/\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}/\text{BiSeCl}_{(s)}$ im Vergleich zum Sublimationsdruck $p(\text{BiCl}_3)$ (nach [286]). Die markierten Bereiche sind charakteristisch für den Transport:

- I (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{Cl}_{6(s)}$; (T_1) Abscheidung $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$;
(Auflösung: untere Phasengrenze; Abscheidung: obere Phasengrenze)
- II (- - →): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$; (T_1) Abscheidung $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$;
- III (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$; (T_1) Abscheidung $\text{BiSeCl}_{(s)}$.

Bei einem Autotransport ausgehend von einem Bodenkörper der unteren, Bi_2Se_3 -reichen Phasengrenze $\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{Cl}_{6(s)}$ wird in einem minimalen Gradienten von 20 K ein resultierender Bodenkörper mit einer Zusammensetzung nahe der oberen Phasengrenze $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$ abgeschieden (→ Abb. V.28). Der Temperaturgradient für den Transport ausgehend von $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$ ist auf einen Bereich $\Delta T < 30$ K eingeschränkt (- - → Abb. V.28). Über diesen Gradienten hinaus kondensiert $\text{BiSeCl}_{(s)}$ (→ Abb. V.28). Die für den Autotransport relevanten Spezies $\text{BiCl}_{(g)}$ und $\text{Se}_{2(g)}$ erreichen bei der inkongruenten Auflösung transportwirksame Partialdrücke (V.119).

Eine Gasphasenabscheidung von $\text{BiSeCl}_{(s)}$ ist im Autotransport nicht möglich. Während die Partialdrücke der für den Transport von Bismut wirksamen Spezies $\text{BiCl}_{3(g)}$ und $\text{BiCl}_{(g)}$ hinreichend hoch sind, bleiben die Drücke der selenhaltigen Gasphasenspezies ($\text{BiSe}_{(g)}$, $\text{Se}_{2(g)}$) unter 10^{-8} bar. Bei Kenntnis des Zustandsbarogramms des Systems ist aber eine der Kristallisation aus peritektischen Schmelzen vergleichbare Gasphasenabscheidung ausgehend von einem Bi_2Se_3 -reicheren Bodenkörper ($\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{Cl}_{6(s)}$; $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_{9(s)}$) realisierbar (→ Abb. V.28; vgl. Kap. V.3). Dabei werden einerseits die Partialdrücke der wirksamen Gasphasenspezies für den Transport von Selen erhöht, andererseits werden ein größerer Temperaturgradient und damit eine verbesserte Transportleistung möglich.

Dagegen kann $\text{BiSeBr}_{(s)}$ entsprechend dem Zersetzungsverhalten des Systems (Tab. V.11; vgl. [297]) durch einen direkten Autotransport einkristallin abgeschieden werden; aufgrund des geringen Temperaturgradienten bis zur Kondensation von $\text{BiBr}_{3(s,l)}$ vor allem im Kurzwegtransport (vgl. Abb. V.7).

Der Autotransport von $\text{Bi}_3\text{Se}_4\text{Br}$ erfolgt im Kurzwegtransportofen im Temperaturgefälle von 550 °C nach 510 °C [298]. Im angegebenen Temperaturgradienten wird die Koexistenzzerstörungsdrucklinie der Verbindung $\text{BiSeBr}_{(s)}$ [297] nicht geschnitten und somit deren Abscheidung vermieden.

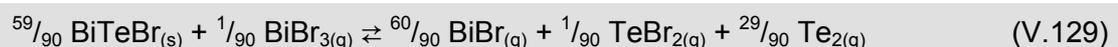
In der Reihe der Bismutselenidhalogenide ist das Transportverhalten für $\text{BiSe}_{(s)}$ am übersichtlichsten. Eine Abscheidung von Einkristallen durch chemischen Transport ist schon mehrfach beschrieben [293 – 296], die Parameter (T_2 , T_1) des Autotransportes der einzigen ternären Phase des Systems ergeben sich aus dem Zersetzungsdruckverhalten der Verbindung [292]. Danach ist eine transportrelevante Auflösung von $\text{BiSe}_{(s)}$ bei $\vartheta_2 = 400$ bis 545 °C möglich; die Kondensation von $\text{BiI}_{3(s)}$ bzw. einer BiI_3 -reichen Schmelze entlang der Dreiphasenlinie erfolgt bei Gradienten ($T_2 - T_1$) > 100 K.

V.5.3. Autotransport der Bismuttelluridhalogenide

Ähnlich wie der Transport der Bismutselenidhalogenide können die Gasphasenabscheidungen der Bismuttelluridhalogenide beschrieben werden. Da auf den ternären Schnitten jeweils nur die Verbindungen $\text{BiTeX}_{(s)}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) existieren, ist die Ableitung der Existenz- und Transportbereiche sehr übersichtlich [289 – 292].

Aus dem Zustandsbarogramm des Systems $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BiCl}_3$ [289] folgt, dass der Transport von $\text{BiTeCl}_{(s)}$ nur in schmalen Temperaturbereichen möglich ist, da die Zersetzungsdrucklinie $p(\text{BiTeCl}_{(s)})$ nur wenig unterhalb der Dreiphasenlinie der BiCl_3 -reichen Schmelze liegt. Der Transport gelingt im Temperaturgefälle von $\Delta T = 15 - 20$ K (Tab. V.12) unter den Bedingungen des Kurzwegtransports [192].

Für den Autotransport von $\text{BiTeBr}_{(s)}$ steht entsprechend dem Zustandsbarogramm ein größerer Temperaturbereich zur Verfügung [288, 290, 292]. In einem Temperaturgefälle von 500 °C – 450 °C nach 450 °C – 400 °C wird $\text{BiTeBr}_{(s)}$ kristallin abgeschieden (Tab. V.12). Die formal dominierende Transportreaktion (V.129) muss zum Verständnis des Mechanismus` in mehrere unabhängige Gleichgewichte (V.130; V.131) zerlegt werden. Danach wird $\text{BiTeBr}_{(s)}$ maßgeblich in einer inkongruenten Zersetzungssublimation (V.131), mit geringem Anteil dagegen in einem simultanen Autotransport (V.130) abgeschieden.



Der Autotransport von $\text{BiTeI}_{(s)}$ ist in einem Temperaturbereich ($\Delta T = T_2 - T_1 < 50$ K) ausgehend von einer Auflösungstemperatur $T_2 = 400 \dots 545$ °C entlang der Zersetzungsdruckgeraden der Verbindung möglich [300].

Tab. V.12 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte im Sinne eines Autotransports für ternäre Bismutellurid-halogenide.

Verbindung		Referenz
BiTeCl _(s)	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $3 \text{ BiTeCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Te}_{3(s)} + \text{BiCl}_{3(g)}$	(V.126)
	Autotransport: $\frac{1}{3} \text{ BiTeCl}_{(s)} + \frac{1}{3} \text{ BiCl}_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{ BiCl}_{(g)} + \frac{1}{3} \text{ TeCl}_{2(g)}$	(V.127)
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 410 – 390 °C	[290, 292]
BiTeBr _(s)	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $3 \text{ BiTeBr}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Te}_{3(s)} + \text{BiBr}_{3(g)}$	(V.128)
	Autotransport: $\frac{1}{3} \text{ BiTeBr}_{(s)} + \frac{1}{3} \text{ BiBr}_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{ BiBr}_{(g)} + \frac{1}{3} \text{ TeBr}_{2(g)}$	(V.130)
	Zersetzungssublimation: $\frac{2}{3} \text{ BiTeBr}_{(s)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{ BiBr}_{(g)} + \frac{1}{3} \text{ Te}_2(g)$	(V.131)
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 500 – 450 °C	[288, 290, 292]
BiTeI _(s)	dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $3 \text{ BiTeI}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Te}_{3(s)} + \text{BiI}_{3(g)}$	(V.132)
	Autotransport: $\frac{2}{5} \text{ BiTeI}_{(s)} + \frac{1}{5} \text{ BiI}_{3(s)} \rightleftharpoons \frac{3}{5} \text{ BiI}_{(g)} + \frac{1}{5} \text{ I}_{2(g)} + \frac{1}{5} \text{ Te}_2(g)$	(V.133)
	Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 500 – 450 °C	[292, 300]

V.6. Autotransport quaternärer Chalkogen-Oxidhalogenide

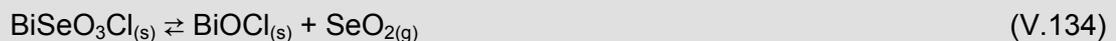
Überaus komplexe Zusammenhänge ergeben sich bei der Kombination ternärer Zustandssysteme, die jeweils Gasphasentransporte als Zersetzungssublimation bzw. Autotransport zeigen. Sind die zum Erreichen der transportrelevanten Partialdrücke notwendigen Temperaturbereiche in den Systemen nicht zu unterschiedlich, so sind Autotransporte auch in den resultierenden quaternären oder höherkomponentigen Systemen zu erwarten. In den quaternären Systemen Bi/Ch/O/X (*Ch* = Se, Te; *X* = Cl, Br, I) ergibt sich ein solches Verhalten in Konsequenz zu den beschriebenen Transporteigenschaften der Verbindungen in den ternären Systemen Bi/O/X, Bi/Ch/X und Ch/O/X.

Darüber hinaus zeigt sich in diesen Systemen die für den Transport der Bismutoxidiodide bereits vermutete Tendenz zur Bildung komplexer Gasphasenspezies. Aus Transportexperimenten der quaternären Phasen $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ und $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)}$ sowie der ternären Verbindungen $\text{BiOX}_{(s)}$ ($X = \text{Cl, Br, I}$), $\text{Bi}_2\text{SeO}_5_{(s)}$ und $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{O}_9_{(s)}$ mit $\text{SeO}_{2(g)}$ konnte so die Bildung der Spezies $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(g)}$, $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(g)}$ und $\text{BiSeO}_3\text{I}_{(g)}$ abgeleitet werden [301, 303, 304].

V.6.1. Autotransport der Bismutselenithalogenide

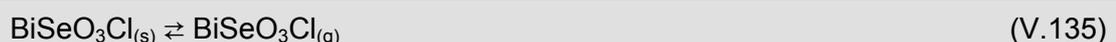
BiSeO₃Cl

$\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ ist die einzige Verbindung auf dem quasibinären Schnitt $\text{BiOCl}/\text{SeO}_2$ [301]. Im Temperaturbereich von 250 bis 400 °C ist das inkongruente Zersetzungsgleichgewicht (V.134), (Abb. V.29) zu beobachten; oberhalb 400 °C schmilzt die Verbindung peritektisch [301]. Das Gleichgewicht der thermischen Zersetzung führt bei einer komplex zusammengesetzten Gasphase zur Bildung der dominierenden Spezies $\text{SeO}_{2(g)}$ (Abb. V.30a). Der Partialdruck der quaternären Spezies $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(g)}$ folgt im transportwirksamen Bereich ($p(i) > 10^{-5}$ bar) um etwa 2 Größenordnungen erniedrigt. Die Inkongruenz der Zersetzung wird durch die Gasphasenlöslichkeit der Komponenten $\lambda(\text{O})/\lambda(\text{Se}) \approx 2:1$ dokumentiert (Abb. V.30b).



Aufgrund der inkongruenten Zersetzung der Verbindung $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ und der Lage der resultierenden Gleichgewichtsdrücke beobachtet man in einem Temperaturgradienten ($T_2 - T_1 = 100$ K bei T_1 die Abscheidung von $\text{SeO}_{2(s)}$ neben $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ (→ Abb. V.29). Wird der Gradient so gelegt, dass der Quellenbodenkörper bei T_2 entlang der Zersetzungsdruckgeraden von $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ aufgelöst wird, die Abscheidungstemperatur T_1 aber oberhalb der Sättigungsdrucklinie von $\text{SeO}_{2(s)}$ (Abb. V.28, Kurve 1) liegt, so erhält man in der Senke bei T_1 eine phasenreine Abscheidung von $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ (→ Abb. V.29). Bei unterschiedlichen Kombinationen der Quellen- und Senktemperatur T_2 zu T_1 werden im Habitus und in der Farbe unterscheidbare Kristalle abgeschieden, die den Modifikationen α - [302], β - und γ - BiSeO_3Cl zugeordnet werden können [301].

Trotz der inkongruenten Zersetzung kann die Gasphasenabscheidung von $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ mit einem formal dominierenden Gleichgewicht (V.135) als Sublimation beschrieben werden. Im Grunde handelt es sich um einen Spezialfall der inkongruenten Zersetzungssublimation, bei der ein Teil der dominierenden Spezies ($\text{SeO}_{2(g)}$: $\Delta[p(i)/p^*(L)] = 0$; Abb. V.30c) gar nicht zum Fluss der Komponenten im Temperaturgradienten beiträgt, während die im Partialdruck untergeordnete Spezies $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(g)}$ allein den Transport übernimmt ($\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$; Abb. V.30c).



Darüber hinaus tritt keine der relevanten Spezies mit einer Wirksamkeit von $\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$ als effektives Transportmittel in Erscheinung - es handelt sich also nicht um eine Abscheidung im Sinne des Chemischen Transports.

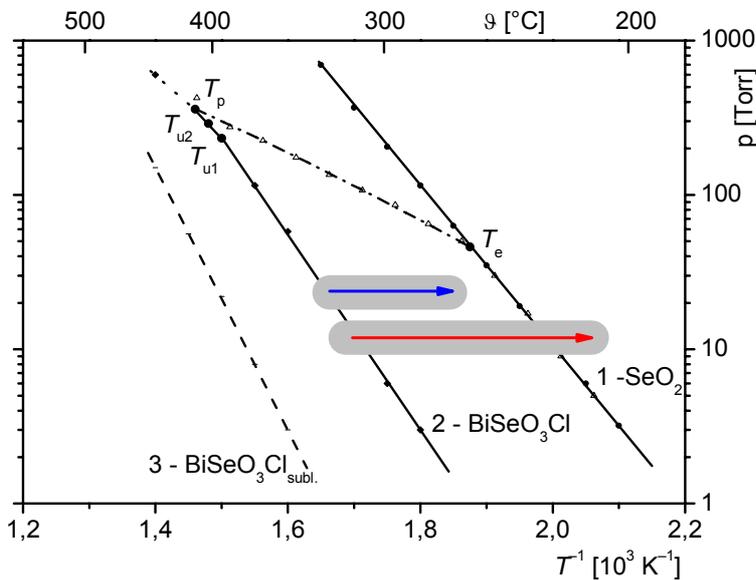


Abb. V.29 Temperaturabhängigkeit $\lg(p) = f(T^{-1})$ des Gesamtzerstörungsdrucks p_{ges} auf der Auflösungsseite (bei T_2) über einem Gleichgewichtsbodenkörper $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ (2) (vgl. [301]) im Vergleich zum Sublimationsdruck $p(\text{SeO}_{2(s)})$ (1) und zum Partialdruck der Sublimation $(p(\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(g)}))$ (3). Die markierten Bereiche sind charakteristisch für den Transport:

- I (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$;
- II (→): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$; (T_1) Kondensation $\text{SeO}_{2(s)}$.

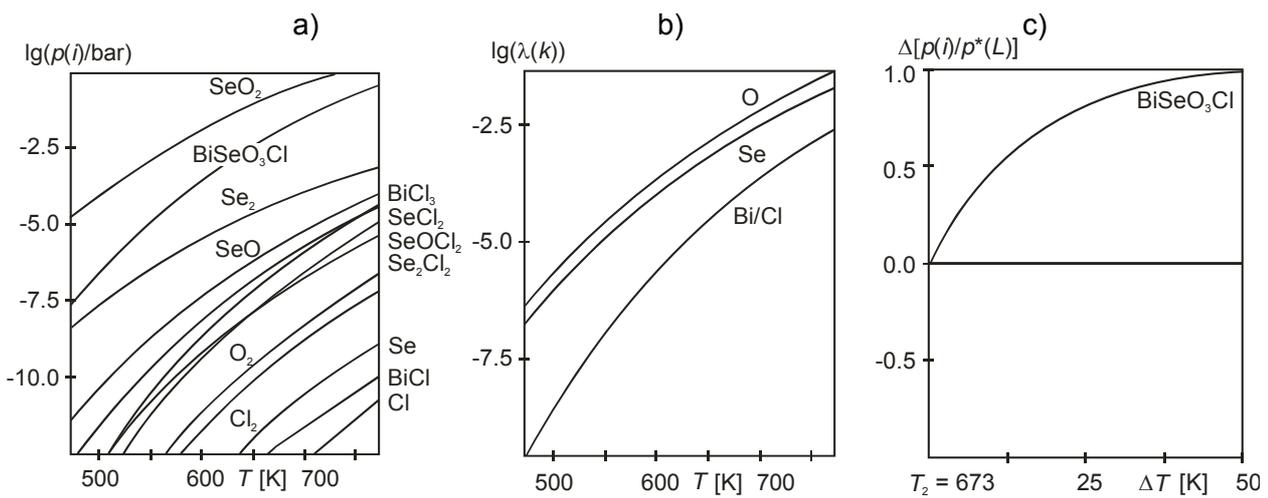
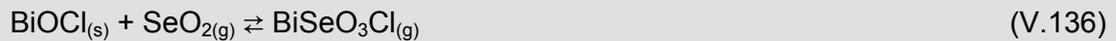


Abb. V.30 Charakteristik der Zustandsgrößen Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) bei der Zersetzungssublimation von $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

- a) $p(i)(\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)})$
- b) $\lambda(k)(\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)})$
- c) $\Delta[p(i)/p^*(L)] (\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)})$

Für die Realisierung eines Autotransports ist keine binäre, transportrelevante Bismut-Spezies verfügbar (Abb. V.30a). Die aus der Zersetzungsreaktion (V.134) resultierende Phase $\text{BiOCl}_{(s)}$ kondensiert alle verfügbaren Bismut-Spezies ($\text{BiCl}_{3(g)}$, $\text{BiCl}_{(g)}$, $\text{Bi}_{(g)}$; $p(i) < 10^{-6}$ bar (673 K)) aus und bildet selbst erst oberhalb 600 °C eine transportwirksame Gasphase (vgl. Abb. V.4).

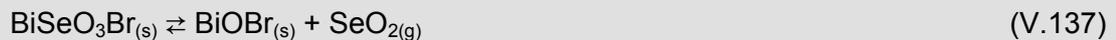
Die Existenz der komplexen Gasphasenspezies $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(g)}$ folgt schlüssig aus der Analyse der Transporteigenschaften von $\text{BiOCl}_{(s)}$ mit $\text{SeO}_{2(g)}$ als Transportmittel bei Auflösungstemperaturen oberhalb 400 °C (V.136).



Mit dem aus der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten gewonnenen Sublimationsdruck von $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(g)}$ (Abb. V.29; Gerade 3) ist die Gasphasenabscheidung von $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$ im Gleichgewicht (V.135) beschreibbar.

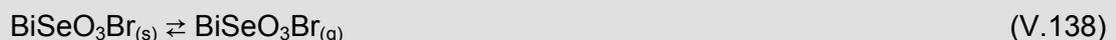
BiSeO_3Br , $\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_6$

Die quaternäre Verbindung $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)}$ existiert auf dem quasibinären Schnitt $\text{BiOBr}/\text{SeO}_2$ bis zur peritektischen Schmelze bei 490 °C. Oberhalb 300 °C ist die inkongruente Auflösung (Abb. V.31b) der Verbindung in die Gasphase (V.137) messbar [303].



Der Gesamtdruck von $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)}$ wird dabei mit der im Gleichgewicht (V.137) dominierenden Gasphasenspezies $\text{SeO}_{2(g)}$ (Abb. V.31a) hinreichend gut beschrieben; der Sättigungspartialdruck $p(\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(g)})$ liegt um etwa drei Größenordnungen unterhalb des Partialdruckes $p(\text{SeO}_2)$ und trägt zum Gesamtdruck nur geringfügig bei (Abb. V.31a). Bei Auflösungstemperaturen $\vartheta_2 > 400$ °C wird der Partialdruck von $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(g)}$ mit $p(i) > 10^{-5}$ bar für den Transport der festen Phase relevant.

Die Modellierung der Transportwirksamkeiten bei der Gasphasenabscheidung von $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)}$ zeigt die Charakteristik einer Sublimation, bei der eine einzige Gasphasenspezies mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ transportwirksam wird (Abb. V.31c). Das heißt, ungeachtet des thermischen Zersetzungsgleichgewichtes (V.137) ist die dominierende Gasspezies $\text{SeO}_{2(g)}$ nicht unmittelbar am Transport von $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)}$ beteiligt. Darüber hinaus tritt keine der relevanten Spezies mit einer Transportwirksamkeit von $\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$ als effektives Transportmittel in Erscheinung. Die Abscheidung ist dann trotz der inkongruenten Auflösung gemäß (V.138) als (Zersetzungs-)Sublimation beschreibbar.



Erfolgt die Auflösung bei $\vartheta_2 > 400$ °C, wird $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)}$ in einem Temperaturgradienten ($T_2 - T_1 \leq 100$ K) phasenrein abgeschieden. Bei einem Gradienten $\Delta T > 100$ K wird die Dreiphasenlinie bzw. die Kondensationslinie von $\text{SeO}_{2(s)}$ geschnitten, was zur Abscheidung von SeO_2 -reichen Schmelzen oder $\text{SeO}_{2(s)}$ führt.

Der Beweis für die Existenz von $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(g)}$ wurde mit dem endothermen Transport von $\text{BiOBr}_{(s)}$ mit $\text{SeO}_{2(g)}$ im Temperaturbereich von 450 bis 700 °C erbracht [303]:

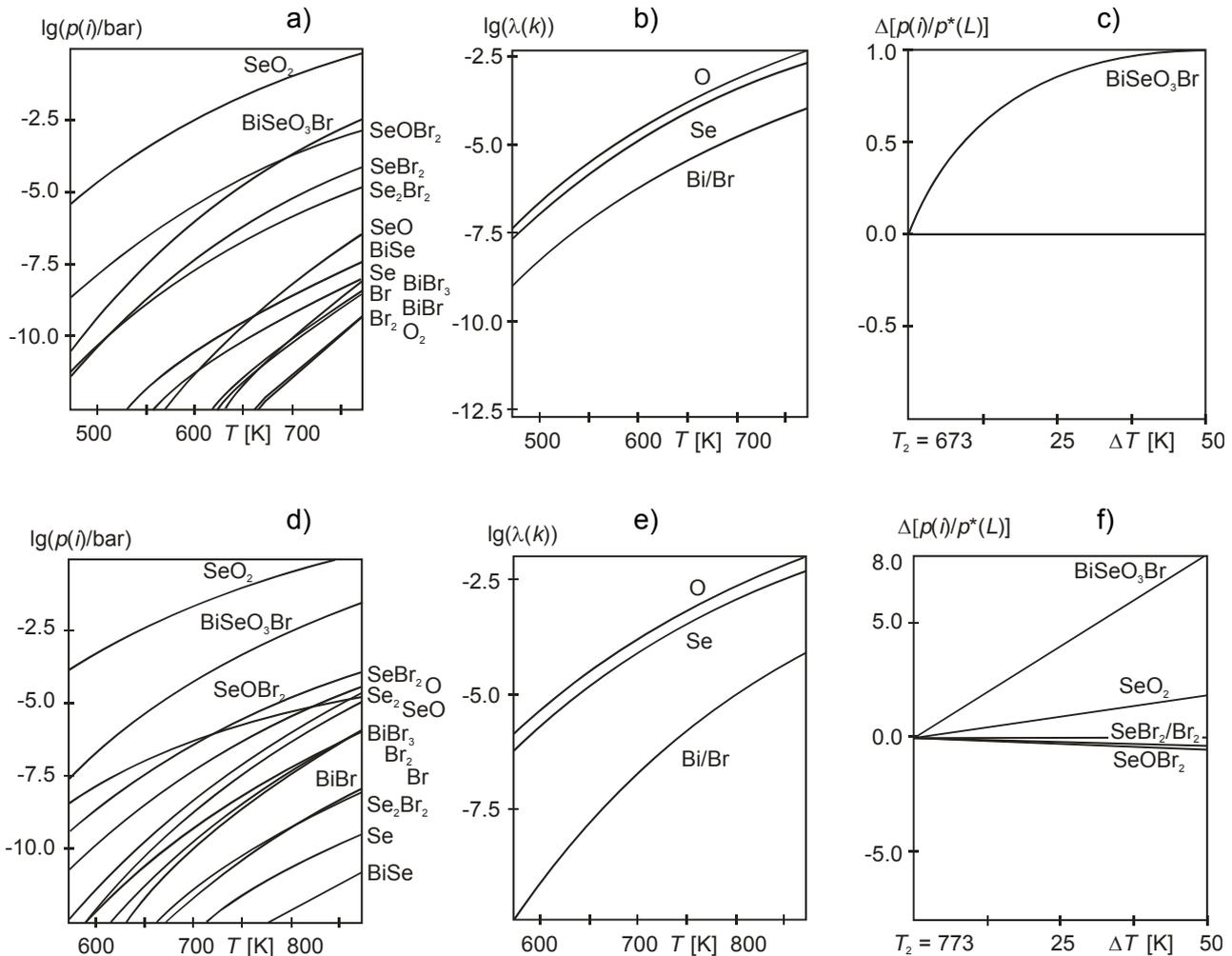
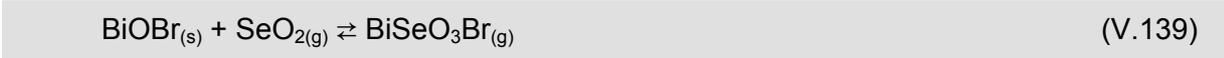
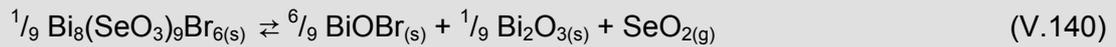
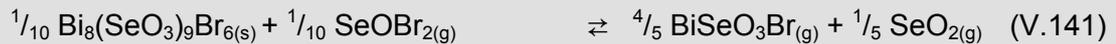


Abb. V.31 Charakteristik der Zustandsgrößen Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) bei der Zersetzungssublimation von $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].
 a) $p(i)(\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)})$ b) $\lambda(k)(\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)})$ c) $\Delta[p(i)/p^*(L)] (\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)})$
 d) $p(i)(\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_{6(s)})$ e) $\lambda(k)(\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_{6(s)})$ f) $\Delta[p(i)/p^*(L)] (\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_{6(s)})$

Im Temperaturbereich der Gasphasenabscheidung von $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)}$ ($\vartheta_2 > 400$ °C) hat die Spezies $\text{SeOBr}_{2(g)}$ einen für die Festkörper-Gasphasengleichgewichte relevanten Partialdruck $p(\text{SeOBr}_{2(g)}) > 10^{-5}$ bar, was bei zu hohen Auflösungstemperaturen zur Verschiebung des Bodenkörpergleichgewichts (V.137) in Richtung BiBr_3 -ärmerer Zusammensetzungen ($\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_{6(s)}$) [306] führt. Die thermische Zersetzung der resultierenden Verbindung $\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_{6(s)}$ verläuft inkongruent unter Bildung der dominierenden Spezies $\text{SeO}_{2(g)}$ (V.140), (Abb. V.31d, e).



Mit Partialdrücken $p(i) > 10^{-5}$ bar sind im Temperaturbereich oberhalb 400 °C die Gasphasenspezies $\text{SeO}_{2(g)}$, $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(g)}$, $\text{SeOBr}_{2(g)}$ sowie $\text{SeBr}_{2(g)}$ [303] (Abb. V.31d) grundsätzlich transportrelevant. Mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$ fungieren dabei $\text{SeOBr}_{2(g)}$ sowie $\text{SeBr}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)}$ als Transportmittel, während $\text{SeO}_{2(g)}$ und $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(g)}$ mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ transportwirksam werden (Abb. V.31f). Ohne Zusatz eines externen Transportmittels kann die Gasphasenabscheidung von $\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_{6(s)}$ im Sinne eines Autotransports mit den formalen Gleichgewichten (V.141) und (V.142) beschrieben werden.



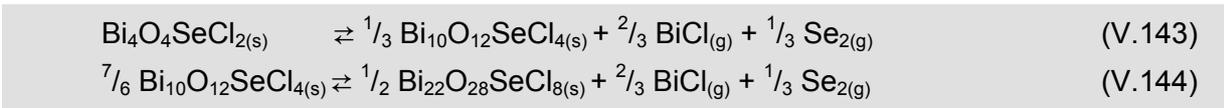
Tab. V.13 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte für quaternäre Bismutselenithalogenide.

Verbindung	Referenz
$\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$	
dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{BiOCl}_{(s)} + \text{SeO}_{2(g)}$	(V.134)
Sublimation: $\text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{BiSeO}_3\text{Cl}_{(g)}$	(V.135)
Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 400 – 350 °C	[301]
$\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)}$	
dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)} \rightleftharpoons \text{BiOBr}_{(s)} + \text{SeO}_{2(g)}$	(V.137)
Sublimation: $\text{BiSeO}_3\text{Br}_{(s)} \rightleftharpoons \text{BiSeO}_3\text{Br}_{(g)}$	(V.138)
Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 400 – 350 °C	[303]
$\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_{6(s)}$	
dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\frac{1}{9} \text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_{6(s)} \rightleftharpoons \frac{6}{9} \text{BiOBr}_{(s)} + \frac{1}{9} \text{Bi}_2\text{O}_{3(s)} + \text{SeO}_{2(g)}$	(V.140)
Autotransport: $\frac{1}{10} \text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_{6(s)} + \frac{1}{10} \text{SeOBr}_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{4}{5} \text{BiSeO}_3\text{Br}_{(g)} + \frac{1}{5} \text{SeO}_{2(g)}$	(V.141)
Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 500 – 450 °C	[306]

V.6.2. Autotransport der Bismutoxidselenidhalogenide

Wie in den ternären Systemen Bi/O/Cl und Bi/Se/Cl sind auch in deren Kombination Bi/O/Se/Cl Gasphasenabscheidungen der quaternären Verbindungen als Autotransporte zu beschreiben [307].

Die Mechanismen der inkongruenten Zersetzung der quaternären Phasen $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$ und $\text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)}$ mit den formal dominierenden Gleichgewichten (V.143), (V.144) folgen aus den thermodynamischen Modellierungen [P1] zum System. Danach zersetzen sich die Verbindungen mit den Spezies $\text{BiCl}_{(g)}$ und $\text{Se}_{2(g)}$ (vgl. Abb. V.32a) mit einer Löslichkeit der Komponenten ($\lambda(\text{Bi}/\lambda(\text{Se})/\lambda(\text{Cl}) = 1:1:1$) (Abb. V.32b).



Mit Partialdrücken $p(i) > 10^{-5}$ bar sind für den Transport von $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$ insbesondere die Gasphasenspezies $\text{BiCl}_{(g)}$, $\text{Se}_{2(g)}$, $\text{BiCl}_{3(g)}$, $\text{BiSe}_{(g)}$, $\text{BiSeCl}_{(g)}$ und mit Einschränkungen $\text{Bi}_{(g)}$, $\text{Bi}_2(g)$, $\text{SeO}_{2(g)}$ und $\text{SeO}_{(g)}$ relevant (Abb. V.32a). Mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] < 0$ fungieren im beschriebenen System $\text{BiCl}_{3(g)}$ und $\text{BiSe}_{(g)}$ als Transportmittel; die übrigen Spezies werden mit $\Delta[p(i)/p^*(L)] > 0$ transportwirksam (Abb. V.32c). Unter Vereinfachung der sehr komplexen Gleichgewichtsbeziehungen mit der Vielzahl transportrelevanter Gasphasenspezies ist eine formal dominierende Transportreaktion (V.146) zu formulieren. Das Transportgleichgewicht wird dabei von dem transportunabhängigen Gasphasengleichgewicht (V.146) begleitet (vgl. Abb. V.32c).

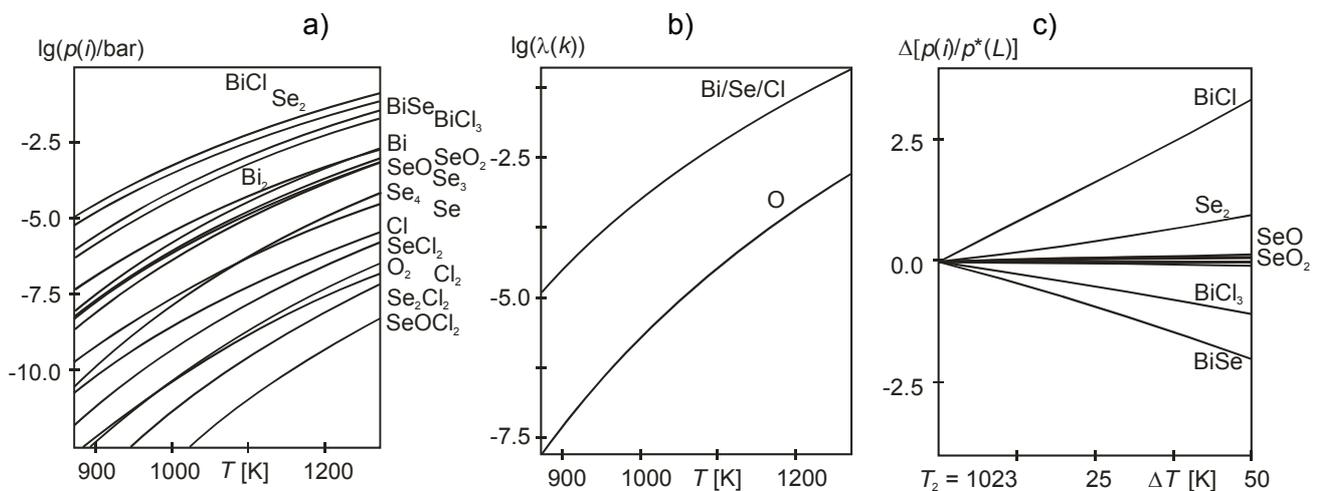
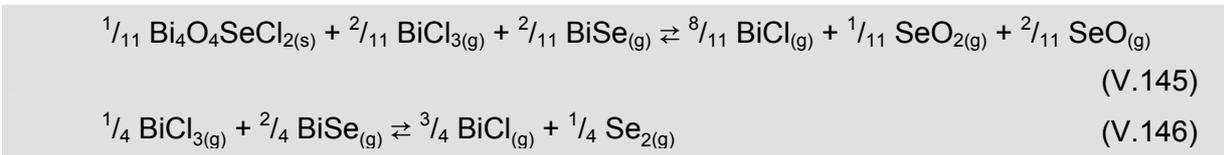


Abb. V.32 Charakteristik der Zustandsgrößen (Gasphasenzusammensetzung ($p(i)$); Löslichkeit ($\lambda = p^*(k)/p^*(L)$) und Transportwirksamkeit ($\Delta[p(i)/p^*(L)]$) beim Autotransport von $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TRAGMIN [P1].

a) $p(i)$ ($\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_2$)

b) $\lambda(k)$ ($\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_2$)

c) $\Delta[p(i)/p^*(L)]$ ($\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_2$)

Mit der detaillierten Kenntnis der thermischen und thermodynamischen Eigenschaften des Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{BiCl}_3$ sind sowohl Voraussagen geeigneter Transportbereiche als auch Berechnungen zum Verhalten der quaternären Phasen beim Chemischen Transport möglich. Die für den Transport der Verbindungen relevanten Druck- und Temperaturbereiche sind dabei direkt aus dem Verlauf der Zersetzungsdrukcurven im Zustandsbarogramm des Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{BiCl}_3$ (Abb. V.33) abzuleiten. Für $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$ sind entsprechend dem Zersetzungsdrukverhalten der koexistierenden Phasen des Systems phasenreine Transporte bei Auflösungstemperaturen (ϑ_2) zwischen 700 bis 800 °C in einem Temperaturgradienten ($T_2 - T_1$) von etwa 50 K zu erwarten (—► Abb. V.33). Bei Gradienten $T_2 - T_1 > 50$ K wird die Zersetzungsdruklinie von $\text{Bi}_2\text{Se}_{3(s)}$ geschnitten und es kommt zur Kondensation von $\text{Bi}_2\text{Se}_{3(s)}$ neben $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$ (—► Abb. V.33).

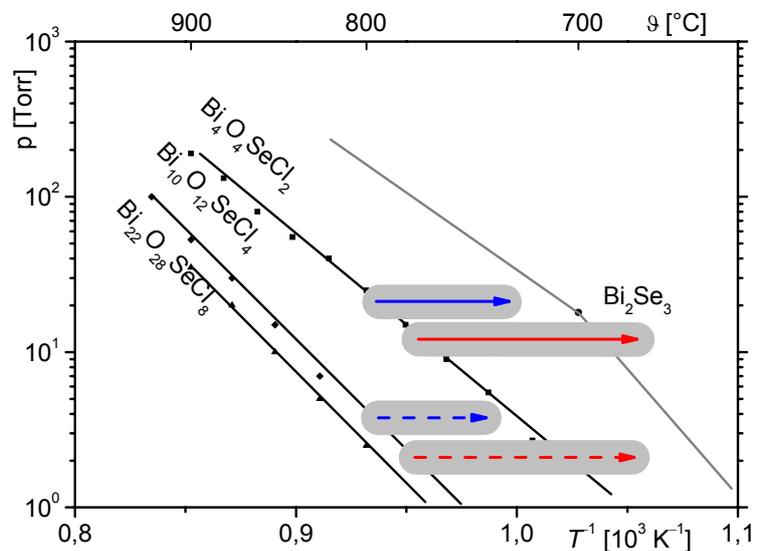


Abb. V.33 Temperaturabhängigkeit $\lg(p) = f(T^{-1})$ des Gesamtzerstungsdrucks p_{ges} auf der Auflösungsseite (bei T_2) über Gleichgewichtsbodenkörpern $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$, $\text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)}$, $\text{Bi}_{22}\text{O}_{28}\text{SeCl}_{8(s)}$ im Vergleich zum Sublimationsdruck $p(\text{Bi}_2\text{Se}_{3(s,l)})$. Die markierten Bereiche sind charakteristisch für den Transport:

- I (—►): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$;
- II (—►): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$; (T_1) Kondensation $\text{Bi}_2\text{Se}_{3(s,l)}$;
- I (- -►): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)}$; (T_1) phasenreine Abscheidung $\text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)}$;
- II (- -►): (T_2) Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)}$; (T_1) Abscheidung $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$.

Der phasenreine Transport von $\text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)}$ ist im Bereich von 750 bis 800 °C in einem Temperaturgradienten ($T_2 - T_1$) bis zu 50 K möglich (- -► Abb. V.33). Bei einem angelegten Gradienten $T_2 - T_1 > 50$ K wird die Zersetzungsdruklinie von $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$ geschnitten (- -► Abb. V.33) und die Voraussetzungen für phasenreine Abscheidungen sind nicht mehr erfüllt. Auflösungstemperaturen $\vartheta_2 < 700$ °C führen zur Kondensation der transportrelevanten Gasphase und somit zum Erliegen des Transportes.

Für die quaternäre Verbindung $\text{Bi}_{22}\text{O}_{28}\text{SeCl}_{8(s)}$ ist bei den durchgeführten Experimenten kein Transport eines Bodenkörpers auf die Abscheidungsseite (T_1) zu beobachten. Auf der Auflösungsseite (T_2) erfolgt jedoch eine Kristallisation des pulverförmigen Ausgangsbodenkörpers infolge einer Mineralisation (vgl. [176]).

Tab. V.14 Beispiele der inkongruenten Zersetzungsreaktionen und der resultierenden Gasphasengleichgewichte für quaternäre Bismutselenidhalogenide.

Verbindung	Referenz
$\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)} \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)} + \frac{2}{3} \text{BiCl}_{(g)} + \frac{1}{3} \text{Se}_{2(g)} \quad (\text{V.143})$ Autotransport: $\frac{1}{11} \text{Bi}_4\text{O}_4\text{SeCl}_{2(s)} + \frac{2}{11} \text{BiCl}_{3(g)} + \frac{2}{11} \text{BiSe}_{(g)} \rightleftharpoons \frac{8}{11} \text{BiCl}_{(g)} + \frac{1}{11} \text{SeO}_{2(g)} + \frac{2}{11} \text{SeO}_{(g)} \quad (\text{V.145})$ Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 400 – 350 °C	[307]
$\text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)}$ dominierendes Zersetzungsgleichgewicht: $\frac{7}{6} \text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)} \rightleftharpoons \frac{3}{6} \text{Bi}_{22}\text{O}_{28}\text{SeCl}_{8(s)} + \frac{2}{3} \text{BiCl}_{(g)} + \frac{1}{3} \text{Se}_{2(g)} \quad (\text{V.144})$ Autotransport: $\frac{1}{29} \text{Bi}_{10}\text{O}_{12}\text{SeCl}_{4(s)} + \frac{6}{29} \text{BiCl}_{3(g)} + \frac{6}{29} \text{BiSe}_{(g)} \rightleftharpoons \frac{22}{29} \text{BiCl}_{(g)} + \frac{5}{29} \text{SeO}_{2(g)} + \frac{2}{29} \text{SeO}_{(g)} \quad (\text{V.147})$ Temperaturbereich ($\vartheta_2 - \vartheta_1$): 400 – 350 °C	[307]

VI Zusammenfassung

Die Temperaturabhängigkeit der Existenzbereiche kondensierter Phasen wird in der präparativen Festkörperchemie oft als das entscheidende Kriterium für die phasenreine Darstellung neuer Verbindungen angesehen. Über diesen Parameter hinausgehende physikalisch-chemische Beziehungen werden dabei zunächst nicht berücksichtigt. In den vielen Fällen, da die Synthese auf diese Weise erfolgreich und reproduzierbar gestaltet werden kann, ist ein solches Vorgehen legitim. Die vorliegende Arbeit sammelt aber darüber hinaus Argumente für die systematische Ableitung von Syntheseparametern, wenn sich wegen einer unverhältnismäßigen Vereinfachung der Darstellung der Existenzbereiche fester Phasen nicht der erwartete Erfolg einstellt. Als wesentliches Kriterium neben der Temperatur erweist sich dabei die Abhängigkeit der Phasenbildung $AB_{x(s)}$ bzw. $A_{1-x}B_{x(s)}$ vom Gleichgewichtsdruck $p(AB_{x(s)})_{T,x}$ bzw. $p(A_{1-x}B_{x(s)})_{T,x}$.

Die Form der Darstellung der Phasengleichgewichte im Zustandsbarogramm folgt aus den thermodynamischen Beziehungen der betreffenden Gasphasenreaktionen (K_p ; $\Delta G^\circ_{G,T}$) als $\lg(p)/T^{-1}$ -Diagramm. Unter der Voraussetzung konstanter Zusammensetzungsparameter der kondensierten Phasen während der Gleichgewichtsreaktion folgen die Kurven des Gleichgewichtsdrucks in den Barogrammen der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung mit einem nahezu linearen Anstieg.

Im Folgenden wurden die Charakteristika von Zustandsbarogrammen in Verbindung mit den unterschiedlichen Erscheinungen der Phasenbildung der binären Zustandsdiagramme abgeleitet. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Beschreibung der Gleichgewichte kondensierter Phasen $AB_{x\pm\delta(s)}$ bzw. $A_{1-x}B_{x(s)}$, deren Zusammensetzung sich systematisch mit der Temperatur ändert. Die *Clausius-Clapeyronsche* Gleichung wird dann um die Abhängigkeit des Druckes von der Zusammensetzung erweitert $p = f(T)_x$; $f(x)_T$.

Für einfache Konstitutionstypen von Zustandsdiagrammen und –barogrammen wurde eine zusammenfassende Darstellung gegeben. Diese nimmt Bezug auf die grundlegenden Tendenzen des Einflusses der Werte $\Delta H^\circ_{R/M}$ und $\Delta S^\circ_{R/M}$ auf die Lage der Zersetzungsdruckkurven verschiedener Phasen $p(A_{1-x}B_{x(s)})/p(AB_{x(s)})$. Am Fallbeispiel des Systems Se/I wurden die Zusammenhänge ebenso demonstriert, wie anhand der experimentellen Ergebnisse zum System CsBr/SeO₂.

Neben der Abhängigkeit der Existenz von Festkörpern von deren Gesamtdruck können sich wesentliche Bedingungen der Phasenbildung aus dem Partialdruckverhalten der Komponenten ergeben. Für eine phasenreine Darstellung von Oxiden $MO_{x(s)}$ erweist sich entsprechend die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks $p(O_2)$ als essentiell. Bei der Kombination binärer Oxide $MO_{x(s)} + MO_{y(s)}$ in einem Festkörpergleichgewicht zu ternären oder ggf. höherkomponentigen Produkten $MMO_{x+y(s)}$ gilt das gleichermaßen für $p(O_2)$ von $MO_{x(s)}$ wie für $p'(O_2)$ ($MO_{y(s)}$); bei der Gleichgewichtseinstellung der festen Phasen untereinander bzw. der Bodenkörper mit der Gasphase stellt sich ein definierter Sauerstoffpartialdruck ($p^{\text{res}}(O_2)(MMO_{x+y(s)})$) ein.

Unterscheiden sich die Partialdruckbereiche $p(\text{O}_2)$ von $\text{MO}_{x(s)}$ und $p'(\text{O}_2)$ ($\text{MO}_{y(s)}$), muss sich im Gleichgewicht ein neuer, mittlerer Druck $p^{\text{res}}(\text{O}_2)$ einstellen. Dieser ergibt sich aus der Oxidation der Komponente M ($m M^{(2x)} \rightarrow m M^{(2x+z/m)}$) und der Reduktion vom M ($n M^{(2y)} \rightarrow n M^{(2y-z/n)}$). Die unterschiedlichen Ausgangspotentiale $p(\text{O}_2)$ und $p'(\text{O}_2)$ sind dabei Triebkraft zur Einstellung des neuen Festkörpergleichgewichts.

Zur globalen Einordnung der Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)$, T) bzw. der abgeleiteten Redox-Potentiale oxidischer Festkörper wurde eine dem Datengehalt der Barogramme äquivalente, aber übersichtliche Darstellungsform abgeleitet. Einen didaktischen Anhaltspunkt zur Lösung des Problems und einen für Chemiker vertrauten Terminus lieferte dabei das Konzept der *elektrochemischen Spannungsreihe* für Ionen in wässrigen Lösungen. Der elektrochemische Hintergrund einer *Spannungsreihe für oxidische Festkörper* kann mit der Vorstellung einer einfachen, asymmetrischen Festelektrolytzelle gegeben werden. Ungeachtet dessen, ob die Spannung aller Metalle bzw. Metalloxide tatsächlich in einer solchen Zelle messbar ist, lassen sich ihre theoretischen Potentiale thermodynamisch berechnen und entsprechend in die Spannungsreihe einordnen. Löst man sich von dem streng elektrochemischen Prinzip der Spannungsreihe, indem man die elektrochemische Zelle als experimentelle Anordnung aufhebt, bleibt das Konzept zur Einordnung der Existenzbereiche fester Phasen bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks bestehen.

Auf der Grundlage dieser Prinzipien und mit der Anschaulichkeit der Diagramme der Spannungsreihe lassen sich die Redoxgleichgewichte von Festkörperreaktionen beliebiger Kombination der Elemente M und M' in einfacher Weise abschätzen. Dabei können zur Beurteilung des Redoxverhaltens einer möglichen Festkörperreaktion im ternären System $M/M'/\text{O}$ prinzipiell drei thermodynamisch motivierte Strategien der Phasenbildung (Entmischung, Mischkristallbildung; Bildung geordneter Verbindungen) verfolgt werden.

Anhand ausgewählter Beispiele konnte die Beeinflussung der Lage des Sauerstoff- bzw. des elektrochemischen Potentials durch eine ternäre Phasenbildung $M_{1-n}M'_n\text{O}_{x(s)}$ oder $M_mM'_n\text{O}_{mx+ny(s)}$ erläutert werden. Für feste Lösungen sind die Stabilisierung der Phasen und deren Potentialverschiebung mit dem Modell der idealen Lösung zu berechnen.

Eine Ableitung von Reaktionsenthalpien der Bildung von geordneten Verbindungen $M_mM'_n\text{O}_{mx+ny(s)}$ gelingt bei einer Behandlung von Festkörperreaktionen im Sinne des Säure-Base-Konzepts. Die Azidität oder Basizität von Festkörpern korreliert dabei mit einer von der Ladung und Koordination des betreffenden Ions abhängigen Elektronegativität $\chi(M)$. Die Zuordnung der thermodynamischen Daten der Bildung ternärer Oxide zu den individuellen χ_i zeigt eindeutige Tendenzen der Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ_{\text{R}}(M_mM'_n\text{O}_{mx+ny(s)})$ von der Elektronegativität sowohl des Kations M^{2m+} als auch des Zentralatoms M'^{2n+} des oxidischen Anions $[M'_n\text{O}_{mx+ny}]^{2m-}$.

Für die Oxide wurde ausführlich gezeigt, wie das Konzept der Spannungsreihe zur Einordnung der Existenzbereiche fester Phasen bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks als elektrochemisches Prinzip begründet ist und wie es bestehen bleibt, wenn man die elektrochemische Zelle als experimentelle Anordnung aufhebt. Auf diese Weise kann man die Argumentation weiter verfolgen und elektrochemische Spannungsreihen für anorganische Festkörper anderer anionischer Komponenten beschreiben. Unabhängig davon, ob tatsächlich Festelektrolytzellen bestehen, können die Redoxpotentiale der Sulfide $MS_{x(s)}$ wie die der Halogenide $MX_{x(s)}$ ($X = F, Cl, Br, I$) berechnet und zur Abschätzung der entsprechenden Festkörpergleichgewichte im Sinne einer Spannungsreihe genutzt werden.

Das Konzept der elektrochemischen Spannungsreihe für Oxide konnte erfolgreich zur Abschätzung der Synthesebedingungen des Phosphidtellurids Ti_2PTe_2 angewandt werden. Die Möglichkeit der Thermitreaktion weiterer Elemente M mit P_2O_5 und TeO_2 ergibt sich aus der Lage der Sauerstoff- bzw. elektrochemischen Potentiale. Als wirksame Reduktionsmittel kommen demnach alle Metalle mit einem Sauerstoffpotential $\lg(p(O_2)/\text{bar})(M/MO_{x(s)}) < \lg(p(O_2)/\text{bar})(P/P_4O_{6(g)}) \approx -31$ ($T = 1000$ K) in Frage. Die auf dieser Abschätzung basierenden weiteren Untersuchungen belegen in ersten Ergebnissen die Bildung ternärer Phasen M_xPTe_y in den Systemen $Si/P/Te/(O)$ und $Ce/P/Te/(O)$.

Die Bedingungen zur Synthese von Phosphidtelluriden M_xPTe_y aus den Elementen sind für jedes System individuell zu ermitteln. Es zeigt sich grundsätzlich, dass die kinetisch beeinflusste Phasenbildung erst bei Temperaturen oberhalb des Sublimationspunkts des Phosphors ($\vartheta_s > 430$ °C) bzw. mit Beginn der Sublimation des Tellurs ($p(Te_2) > 10^{-2}$ bar; $\vartheta > 600$ °C) einsetzt.

Die Möglichkeit zur Bildung von Phasen $Fe_{1-n}M_nO_{(s)}$ bzw. $Fe^{II}M_mO_{my+1(s)}$ konnte ebenfalls mit Hilfe der Spannungsreihe oxidischer Festkörper dokumentiert werden. Sind die Gradienten $\Delta(\lg(p(O_2)/\text{bar}))$ nicht zu extrem, ist eine Phasenbildung infolge der Stabilisierung und der daraus folgenden Verschiebung des elektrochemischen Potentials der ternären Phase gegenüber den binären möglich. Auf diese Weise waren die Existenz und die Existenzbereiche ($p(O_2)$; T , n) von Mischkristallen $Fe_{1-n}Co_nO_{(s)}$ und $Fe_{1-n}Ni_nO_{(s)}$ mit hoher Genauigkeit abzuschätzen.

Der Vergleich der Systeme $Fe/Co/O$ und $Fe/Ni/O$ belegt, dass das Kriterium gemeinsamer Existenzbereiche ($\lg(p(O_2)/\text{bar})_T$; E_T) bei ansonsten gleichen kristallchemischen Voraussetzungen eine *notwendige* Bedingung der Phasenbildung $M_{1-n}M_nO_{x(s)}$ bzw. $M_mM_nO_{mx+ny(s)}$ ist.

Untersuchungen zum System $CeOCl/SeO_2$ zeigen, dass die Existenz definierter Verbindungen $CeSe_nO_{2n+1}Cl$ im thermodynamischen Gleichgewicht nicht nur von deren Gesamtdrücken $p_{\text{ges.}} = \sum p(i)$, sondern in besonderem Maße von den Partialdrücken $p(i)$ einzelner Spezies ($i = O_2$) bestimmt wird. Darin unterscheidet sich dieses System maßgeblich von denen weiterer Seltenerdelemente.

Ob für ein System solche Redox-Gleichgewichte berücksichtigt werden müssen, kann anhand der Darstellung der Existenzbereiche ($p(\text{O}_2)$; T) der Phasen $M_2\text{O}_3$ bzw. MOX bzw. SeO_2 in der Spannungsreihe überprüft werden. Die Abschätzung der thermodynamischen Daten der Bildung ternärer oder quaternärer Verbindungen erlaubt eine präzisierte Angabe der Potentiale in der Spannungsreihe und damit realitätsnahe Voraussagen zu den Phasenbeziehungen.

Zunächst sind die Prinzipien druckabhängiger Gleichgewichtsbeziehungen zwischen kondensierten - festen oder flüssigen - Bodenkörpern und der Gasphase in *einem* Gleichgewichtsraum dargelegt worden. Darüber hinaus konnte untersucht werden, wie sich Druck- oder Temperaturgradienten zwischen *zwei* miteinander verbundenen Gleichgewichtsräumen auf die Lage der Bodenkörper-Gasphasen-Gleichgewichte auswirken und welche Mechanismen des Gasphasentransports zwischen den Gleichgewichtsräumen auftreten.

Neben den bekannten Erscheinungen der Sublimation und Zersetzungssublimation wurde ein neuer Reaktionsmechanismus des Chemischen Transports mit theoretischen Hintergründen, thermodynamischen Modellierungen und experimentellen Beispielen als *Auto- oder Selbsttransport* beschrieben. Der Autotransport beruht auf einem inkongruenten Festkörper-Gasphasen-Gleichgewicht ($AB_{x(s)}$; $AB_{x-n(s)}$; $B_{n(g)}$) auf der Auflösungsseite bei T_2 und auf der durch die Zersetzungsreaktion selbstinduzierten Gasphase $B_{n(g)}$. Das Transportgleichgewicht kann dabei nur wirksam werden, wenn einerseits genügend Transportmittel ($B_{n(g)}$) freigesetzt wurde, andererseits aber die zu transportierende Phase $AB_{x(s)}$ dominierend im Bodenkörpergleichgewicht mit $AB_{x-n(s)}$ verbleibt, also *nicht* annähernd vollständig zersetzt wird. Damit sind die Bedingungen für eine transportrelevante Auflösung des Ausgangsbodenkörpers im Bereich $10^{-4} < p(B_{n(g)}) < 10^{-1}$ bar aus der im Zustandsbarogramm dargestellten Partialdruckabhängigkeit abzuleiten. Die Bedingungen der Abscheidungsseite (T_1) sind ebenfalls aus den Zustandsbarogrammen der Systeme abzuleiten: Der Gradient ($T_2 - T_1$) des Autotransportes muss innerhalb des Existenzbereiches der zu transportierenden Phase gewählt werden; bei einer Überschneidung der Koexistenzdrucklinien B -reicherer Spezies resultieren simultane Abscheidungen.

VII Literatur

- [1] O. Knacke, O. Kubashevski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Sec. Edition, Springer Berlin, Heidelberg, Budapest; Stahleisen **1991**.
- [2] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Inorganic Substances*, VCH, Weinheim **1989**.
- [3] M. Binnewies, E. Mielke, *Thermochemical Data of Elements*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **1999**.
- [4] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion*, Teubner Stuttgart, Leipzig **2000**.
- [5] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 62.
- [6] A.N. Kanev, E.S. Petrov, Akad. nauk, No. 4089-72, Novosibirsk, **1971**;
E.S. Petrov, A.N. Kanev, Akad. nauk, No. 4090-72, Novosibirsk, **1971**;
A.N. Kanev, E.S. Petrov, Akad. nauk, No. 4091-72, Novosibirsk, **1971**.
- [7] H. Oppermann, G. Kunze, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 18;
H. Oppermann, H. Göbel, *Solid State Ionics* **1997**, 101, 1267.
- [8] G.V. Golubkova, E.S. Petrov, *Istv. Sibirsk. Akad. Nauk, Ser. Chim.* **1975**, 4, 114.
- [9] C. Feldmann, M. Jansen, *Chemische Berichte* **1994**, 9421, 2173.
- [10] G. Natta, A. Reina, *Acc. Naz. Lincei, Rendiconti* **1926**, 7, 48;
Norsk. Vid. Akad. **1927**, 8, 1; *An. Fis. Quim.* **1926**, 24, 611;
M. Roilos, P. Nagels, *Solid State Com.* **1964**, 2, 285;
D. Taylor, *Trans. J. Brit. Cer. Soc.* **1984**, 83, 5;
N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov, V.V. Boldyrev, *J. Solid State Chem.* **1984**, 51, 59;
D. Norman, K.B. Garg, P.J. Durham, *Solid State Com.* **1985**, 56, 895;
G. Boureau, O. Masmoudi, R. Tetot, *Solid State Com.* **1993**, 87, 417.
- [11] G. Natta, F. Schmidt, *Acc. Naz. Lincei, Rendiconti* **1926**, 8, 145;
Norsk. Vid. Akad. **1925**, 7, 1; *Kungl. Fys. Salskapets i Lund* **1927**, 23, 1;
I.D. Belova, Y.E. Roginskaya, R.R. Shifrina, S.G. Gagarin, Y.V. Venevtsev, *Solid State Com.* **1983**, 47, 577;
A. Malecki, J.A. Doumerc, L. Rabardel, J.C. Launay, *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 49;
X. Liu, C.T. Prewitt, *Phys. Chem. Min.* **1990**, 17, 168;
N. Mironova, V. Skvortsova, U. Ulmanis, *Solid State Com.* **1994**, 91, 731.
- [12] G. Natta, M. Strada, *Gaz. Chim. Ital.* **1928**, 58, 419;
J. Chenavas, J.C. Joubert, *Solid State Com.* **1971**, 9(13), 1057;
S.P. Tandon, J.P. Gupta, *Solid State Com.* **1969**, 7, 1793;
T.W. Capehart, J.F. Herbst, R.K. Mishra, F. Pinkerton, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 7907.

- [13] K.T. Jacob, J.P. Hajra, *Z. Metallkunde* **1985**, 76, 709.
Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edt., Ed. T.B. Massalski,
 ASM International, Mat. Parks Ohio US, **1990**, 1214.
- [14] R.E. Mewnham, J.H. Fang, R.P. Santoro, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 240-242;
 G. Balducci, G. Gigli, M.M.F. Goldenberg, M. Guido, *J. Chem. Thermodynamics*
1984, 16(3), 207;
 K. Kidoh, K. Tanaka, F. Marumo, H. Takei, *Acta Crystallogr.B* **1984**, 40, 92;
 A. Yankin, O. Vikhreva, V. Balakirev, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 60(1), 139.
- [15] N. Karlsson, *Nature* **1951**, 168, 558;
 K. Hirota, T. Inoue, N. Mochida, A. Ohtsuka, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu
 Ronbunshi* **1990**, 98(9), 976;
 T. De los Rios, D.L. Gutierrez, V.C. Martinez, A.L. Ortiz, *Int. J. Chem. Reactor Engin.*
2005, 3.
- [16] T. Kubo, M. Kato, K. Nakazato, K. Fujita, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1964**, 67(10), 1502;
 H. Mueller-Buschbaum, M. Waburg, *Monatsh. Chem.* **1983**, 114, 21;
 G. Balducci, G. Gigli, M.M.F. Goldenberg, M. Guido, *J. Chem. Thermodynamics*
1984, 16(3), 207.
- [17] W.H. Zachariasen, *Norsk. Vid. Akad.* **1928**, 9, 1;
 G. Shirane, S.J. Pickart, R. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, 13, 166;
 C.E. Rice, W.R. Robinson, *Acta Crystallogr. B* **1977**, 33, 1342.
- [18] W. Rostoker, *J. Metals* **1952**, 4, 981;
 D. Taylor, *Trans. J. Brit. Cer. Soc.* **1984**, 83, 5;
 A.N. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 851;
 S. Bartkowski, M. Neumann, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, V.M.
 Cherkashenko, S.N. Nemnonov, A. Winiarski, D.C Rubie, *Phys. Rev. B* **1997**, 56,
 10656.
- [19] H.J.T. Ellingham, *J. Soc. Chem. Ind.* **1944**, 63, 125.
- [20] F.D. Richardson, J.H.E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.* **1948**, 160, 261.
- [21] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter Berlin, New York, **1994**.
- [22] H. Dueker, K. Friese, W. Haecker, *SAE [Technical Papers]* **1975**, 750223;
 K. Kirner, H. Neidhard, K. Friese, R. Pollner, W. Haecker, *DE 2502409 19760729*
1976;
 H. Dietz, W. Haecker, H. Jahnke, *Adv. Electrochem. Electrochemical Engin.*
1977, 10, 1;
 G.T. Engh, S. Wallman, *SAE [Technical Papers]* **1977**, 770295.

- [23] H. Goldschmidt, *Engin.* **1913**, 94, 485.
- [24] K. Rose, *Metals Alloys* **1944**, 20, 1620;
W. Ahlert, *Werkst. Korr.* **1951**, 2, 292;
A.J. Key, *Metal Construct.* **1984**, 16(7), 419;
O. Menekse, J.V. Wood, D.S. Riley, *Mater. Sc. Techn.* **2006**, 22(2), 199.
- [25] A. W. Schlechten, W.J. Kroll, *U.S. Pat. Appl.* **1943**;
C. Stoddard, E. Pietz, *Bur. Min. Rep. Invest.* **1947**, 4153;
S.J. Gerdemann, *Adv. Mater. Process.* **2001**, 159(7), 41.
- [26] R.P. Dalal, L.J. Fiedler, *Nat. SAMPE Techn. Conf.* **1974**, 6, 196;
M.L. Chazen, W. Sanscrainte, *J. Spacecraft Rockets* **1974**, 11(10), 685;
J.R. Stephens, *Space Nuclear Power Systems* **1987**, 5, 291.
- [27] I. G. Sharma, S. Majumdar, S.P. Chakraborty, A.K. Suri, *J. Alloys Compd.* **2003**, 350, 184;
I.T. Hong, C.H. Koo, *Mater. Science Engin.* **2005**, A398, 113;
I.T. Hong, C.H. Koo, *J. Refract. Met. Hard Mater.* **2006**, 24(3), 247.
- [28] A.G. Merzhanov, *Ceram. Intern.* **1995**, 21(5), 371;
A.G. Merzhanov, *Intern. J. SHS* **2001**, 10(2), 237;
A.G. Merzhanov, *Adv. Space Res.* **2002**, 29(4), 487;
A.G. Merzhanov, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14(12), 1779.
- [29] M.V. Kuznetsov, I.P. Parkin, A. Kvick, S.M. Busurin, I.V. Shishkovskiy, Y.G. Morozov, *Mater. Science Forum* **2006**, 518, 181.
- [30] A.T. Evtushenko, O.A. Lebedeva, S.S. Torbunov, *Met. Science Heat Treatm.* **2005**, 47(5-6), 247;
A.N. Igtat'ev, M.Y. Shiriaeva, D.Y. Kovalev, V.I. Ponomarev, V.N. Sanin, V.I. Yukhvid, *Intern. J. SHS* **2005**, 14(1), 41;
Z.H. Dou, T.A. Zhang, C.S. Liu, H. Yang, Huan, *Ziran Kexueban* **2006**, 27(2), 209;
V. Sanin, V. Yukhvid, A. Sytshev, D. Andreev, *Kov.Mater.* **2006**, 44(1), 49;
M. Zakeri, R. Yazdani-Rad, M.H. Enayati, M.R. Rahimipoor, *Mater. Science Engin.* **2006**, A430(1-2), 185.
- [31] T.A. Zhang, Y.L. Wang, Z.H. Dou, H. Yang, *Acta Met. Sinica* **2004**, 17(5), 719;
F. Delmas, L. Goncalves, I. Martins, M. Oliveira, *Mater. Science Forum* **2006**, 514-516, 594;
V.L. Kvanin, N.T. Balikhina, I.P. Borovinskaya, S. Li, D. Gao, *Intern. J. SHS* **2004**, 13(2), 161;
Y. Wang, Z. Fu, H. Wang, J. Zhang, *Fuhe Cailiao Xuebao* **2003**, 20(1), 16.

- [32] L. Vegard, *Phil. Mag.* **1916**, 32, 505; *Skrifter Norsk. Vid. Akad.: Mat. Naturvid. Klasse* **1926**, 1926(9), 1;
X. Bokhimi, A. Morales, F. Pedraza, *J. Solid State Chem.* **2002**, 169, 176.
- [33] A. Petersen, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 609, 51;
A. D. Neuimin, O.G. Potekhin, S.F. Pal'guev, *Vysokotemp. Mater.* **1977**, 27.
- [34] M. Okrusch, R. Hock, U. Schuessler, A. Brummer, M. Baier, H. Theisinger,
Am. Mineral. **2003**, 88, 986.
- [35] W.H. Baur, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 515;
M. Klementova, M. Rieder, Z. Weiss, *Int. J. Inorg. Mater.* **2000**, 45(1), 155.
- [36] T. Hirata, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83(12), 3205.
- [37] T.S. Ecit, P. Cerny, *Can. Mineral.* **1988**, 26, 899.
- [38] V.M. Goldschmidt, T. Barth, D. Holmsen, G. Lunde, W.H. Zachariasen,
Skrifter Norsk. Vid. Akad.: Mat. Naturvid. Klasse **1926**, 1926(9), 1.
- [39] S. Westmann, *Acta Chim. Scand.* **1961**, 15, 217;
K.D. Rogers, *Powder Diffraction* **1993**, 8(4), 240.
- [40] H.A. Wriedt, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edt., Ed. T.B. Massalski,
ASM International, Mat. Parks Ohio US, **1990**, 2930.
- [41] C. Lampe Önnnerud, J.O. Thomas, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, 32, 293.
- [42] A. Magnéli, G. Andersson, G. Sundkvist, *Acta Chim. Scand.* **1955**, 9, 1402.
- [43] B.O. Marinder, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 707;
A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, *J. Solid State Chem.* **1994**, 113, 9.
- [44] C. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 318, 102;
W. Rüdorff, J. Märklin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 334, 142.
- [45] F. v. Woedtke, L. Kirsten, H. Oppermann, *Z. Naturforsch.* 1997, **52b**, 1155.
- [46] L. Kirsten, F. v. Woedtke, H. Oppermann, *Z. Naturforsch.* 1999, **54b**, 123.
- [47] H. Oppermann, F. v. Woedtke, T. Reich, M.A. Denecke, H. Nitsche, M. Doerr,
Fresenius J. Anal. Chem. **1999**, 363(2), 202.
- [48] C. Escobar, C. H. Cid-Dresdner, P. Kittl, I. Duemler, *Amer. Mineral.* **1971**, 56, 489.
- [49] M. Harder, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 99.
- [50] U. Brandt, *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* **1943**, 17, 13.
- [51] L.H. Brixner, H.Y. Chen, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 607.
- [52] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.

- [53] R.L. Blake, R.E. Hessevick, T. Zoltai, L.W. Finger, *Am. Mineral.* **1966**, *51*, 123;
H. Sawada, *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31(2)*, 141;
B. Antic, A. Kremenovic, A.S. Nikolic, M. Stoiljkovic, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108(34)*, 12646.
- [54] W.H. Bragg, *Nature* **1915**, *95*, 561;
A.A. Claassen, *Proc. Phys. Soc.* **1926**, *38*, 482;
W.C. Hamilton, *Phys. Rev.* **1958**, *110*, 1050;
G.G. Dvoryankina, Z.G. Pinsker, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1960**, *132*, 110;
J. P. Wright, J.P. Attfield, P.G. Radaelli, *Phys. Rev. B – Cond. Matter* **2002**, *66*, 214422.
- [55] R.W. Wyckoff, E.D. Crittenden, *Z. Kristallogr.* **1926**, *63*, 144;
M.J. Radler, J.B. Cohen, J. Faber jr., *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51*, 217;
H. Fjellvag, F. Gronvold, S. Stolen, B.C. Hauback, *J. Solid State Chem.* **1996**, *124*, 52.
- [56] H.R. von Gaertner, *Zentralbl. Mineral., Abt. A* **1930**, *61*, 1;
H. Bjorlykke, Harald. *Norsk Geologisk Tidsskrift* **1934**, *14*, 145;
S. K. Gupta, V. Rajakumar, P. Grieveson, *Metall. Transact.* **1991**, *22B(5)*, 711.
- [57] L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **1930**, *73*, 97;
R. G. Teller, M.R. Antonio, A.E. Grau, M. Gueguin, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 334.
- [58] G. Shirane, D.E. Cox, W.J. Takei, S.L. Ruby, *J. Phys. Soc. Jap.* **1962**, *17*, 1598;
B.A. Wechsler, C.T. Prewitt, *Am. Mineral.* **1984**, *69*, 176.
- [59] T.F.W. Barth, E. Posnjak, *Z. Kristallogr.* **1932**, *82*, 325;
B.A. Wechsler, D.H. Lindsley, C.T. Prewitt, *Am. Mineral.* **1984**, *69*, 754.
W. Xu, D.R. Peacor, W.A. Dollase, R. Van Der Voo, R. Beaubeu, *Am. Mineral.* **1997**, *82*, 1101.
- [60] R.J. Harrison, S.A. Redfern, R.I. Smith, *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 194;
R.J. Harrison, S.A. Redfern, *Phys. Chem. Mineral.* **2001**, *28*, 399.
- [61] N.G. Schmahl, B. Frisch, E. Hargarter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *305*, 40.
- [62] B.A. Wechsler, R.B. von Dreele, *Acta Crystallogr. B* **1989**, *45*, 542;
R.P. Liferovich, R.H. Mitchell, *Acta Crystallogr. B* **2004**, *60*, 496.
- [63] K. Kidoh, K. Tanaka, F. Marumo, *Acta Crystallogr. B* **1984**, *40*, 329.
- [64] G. Shirane, S.J. Pickart, Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jap.* **1959**, *14*, 1352;
- [65] K. Kidoh, K. Tanaka, F. Marumo, H. Takei, *Acta Crystallogr. B* **1984**, *40*, 92.

- [66] E. Posnjak, T.F.W. Barth, *Z. Kristallogr.* **1934**, *88*, 271;
H. Boysen, F. Frey, M. Lerch, T. Vogt, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 328.
- [67] C.F. Jefferson, R.G. West, *J. Am. Ceram. Soc.* **1964**, *47*, 544.
- [68] S.F. Bartram, A. Slepetyts, *J. Am. Ceram. Soc.* **1961**, *K*, 493.
- [69] T. Barth, *Norsk Geologisk Tidsskrift* **1925**, *8*, 201;
H.F. Kay, P.C. Bailey, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 219.
S. Sasaki, C.T. Prewitt, J.D. Bass, *Acta Crystallogr.* **1987**, *43*, 1668;
A.V. Arakcheeva, D.Y. Pushcharovskii, V.M. Gekimyants, V.A. Popov, G.U. Lubman, *Kristallogr.* **1997**, *42*, 54.
- [70] L.W. Vernon, W.O. Milligan, *Texas J. Science* **1951**, *1*, 82.
- [71] B. Cros, G. Tourne, E. Philippet, *Bull. Soc. Chim. France* **1975**, *7-8*, 1583;
J.C. Bouloux, I. Milosevic, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1976**, *16*, 393;
J. Choukroun, V.A. Pashchenko, Y. Ksari, J.Y. Henry, F. Mila, P. Millet, P. Monod, A. Stepanov, J. Dumas, R. Buder, *Eur. Phys. J. – B* **2000**, *14(4)*, 655.
- [72] I.Y. Bezrukov, Z.A. Antipova, N.N. Kalugina, S.Y. Romantseva, V.N. Bulygina, V.P. Vodop'yanova, V.I. Elfinov, S.G. Lokhov, *Issled. Svoistv. Primen. Geteropolikislot Katal., Mater. Vses. Soveshch.* **1978**, 71.
- [73] Y. Syono, S. Akimoto, Y. Endoh, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, *32*, 243.
- [74] B.L. Chamberland, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1(2)*, 138.
- [75] B.L. Chamberland, *J. Solid State Chem.* **1970**, *2(4)*, 521;
P. Rozier, A. Ratuszna, J. Galy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1236.
- [76] J.R. Rea, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* **1973**, *7*, 163.
- [77] H. Falcon, J.A. Alonso, M.T. Casais, M.J. Martinez-Lope, J. Sanchez-Benitez, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3099.
- [78] R. E. Newnham, Y.M. de Haan, *Z. Kristallogr.* **1962**, *117*, 235;
L.W. Finger, R.M. Hazen, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 5362;
W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, J. I. Terukow, F. A. Tschudnowski, E. Wolf, *Vanadiumoxide*, Akademie-Verlag, Berlin **1983**;
P. Rozier, A. Ratuszna, J. Galy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1236.
- [79] B. Robertson, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* **1972**, *4*, 29;
Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, Y. Ueda, S. Kawasaki, M. Azuma, M. Takano, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 54.
- [80] B. Reuter, E. Riedel, P. Hug, D. Arndt, U. Geisler, J. Behnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 369, 306.

- [81] D.E. Cox, W.J. Takei, R.C. Miller, G. Shirane, *Phys. Chem. Solids* **1962**, 23, 863;
- [82] N. Schmahl, H. Dillenburg, *Z. Phys. Chem.* **1969**, 65, 119.
- [83] A.A. Fotiev, L.L. Surat, A.I. Tretyakov, *Zh. Neorg. Khim.* **1980**, 25, 3362.
- [84] W.Jäger, A. Rahmel, R. Korn, *Eisenhüttenwesen* **1963**, 34, 291.
- [85] S.A. Amirova, B.N. Varskoi, N.B. Pakhomova, E.M. Tyurina, *Zh. Fiz. Khim.* **1971**, 45, 271.
- [86] B.N. Varskoi, S.A. Amirova, A.I. Tretyakov, N.M. Spasskaya, *Trudy Inst. Khim. Akad. Nauk SSSR* **1976**, 35, 88.
- [87] L. Passerini, *Gaz. Chim. Ital.* **1930**, 60, 389;
M.A. Denecke, W. Gunssner, G. Buxbaum, P. Kuske, *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 507.
- [88] H. Dachs, *Z. Kristallogr.* **1956**, 107, 370.
- [89] S.A. Petrova, Y.V. Golikov, R.G. Zakharov, V.F. Balakirev, *Zh. Fiz. Khim.* **1997**, 71, 240;
Y.V. Golikov, S.A. Petrova, R.G. Zakharov, V.F. Balakirev, *Dokl. Akad. Nauk* **1995**, 344, 770.
- [90] H. Oppermann, persönliche Mitteilung.
- [91] R.C. Weast (Ed.); *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, Boca Raton, US **1982**.
- [92] G.N. Lewis; *The Chemical Catalogue Co.* N.Y. US 1923.
- [93] M. Usanovich; *Zhur. Obshchei Khim.* **1939**, 9, 182;
H.L. Finston, A.C. Rytchman, *A New View of Current Acid-Base-Series* Wiley, New York US **1982**.
- [94] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570.
- [95] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 782.
- [96] R.T. Sanderson, *J. Chem. Educ.* **1952**, 29, 539;
R.T. Sanderson, *J. Chem. Educ.* **1954**, 31, 238.
- [97] A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264.
- [98] K. Li, D. Xue; *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 11332.
- [99] W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* **1985**, 171, 23.
- [100] A. Zygmunt, A. Murasik, S. Ligenza, J. Leciejewicz, *Phys. Stat. Sol., A*, **1974**, 22, 75.
- [101] A.J. Klein Haneveld, F. Jellinek, *J. Less-Com. Met.* **1969**, 18, 123.
- [102] S. Jörgens, D. Johrendt, A. Mewis, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2405.

- [103] G. Kliche, *Z. Naturforsch. Teil B* **1986**, 41, 130.
- [104] H. D. Lutz, Th. Schmidt, G. Wäschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 562, 7.
- [105] M.J. Buerger, *Z. Kristallogr.* **1936**, 95, 83;
H. Fuess, T. Kratz, J. Toepel-Schadt, G. Miehe, *Z. Kristallogr.* **1987**, 179, 335.
- [106] H. Mayer, G. Pupp, *Z. Kristallogr.* **1977**, 145, 321.
- [107] H. Mayer, *Z. Kristallogr.* **1975**, 141, 354.
- [108] H. Cordes, R. Schmidt-Fetzer, *J. Alloys Compds.* **1994**, 216, 197.
- [109] J.L. Murray, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edt., Ed. T.B. Massalski, ASM International, Mat. Parks Ohio US, **1990**, 2989.
- [110] O. Kubaschewski, *Atomic Energy Reviews: Thermochemical Properties* **1983**, 9.
- [111] K.C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides*, Butterworths, Redwood Press Limited, Trowbridge, Wiltshire UK **1974**.
- [112] M. E. Schlesinger, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4267.
- [113] H. Mayer, G. Pupp, *Z. Kristallogr.* **1977**, 145, 321.
- [114] H. Mayer, *Z. Kristallogr.* **1975**, 141, 354.
- [115] D. Harker, *Z. Kristallogr.* **1934**, 89, 175;
S. Nakajima, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, 24, 479.
- [116] K. Bachmeyer, H. Nowotny, A. Kohl, *Monatsh. Chem.* **1955**, 86, 39.
- [117] H. Cordes, R. Schmid Fetzer, *J. Alloys Compds.* **1994**, 216, 197.
- [118] P. W. Lange, *Naturwissenschaften* **1939**, 27, 133.
- [119] D. Harker, *Z. Kristallogr.* **1934**, 89, 175.
- [120] T. L. Anderson, H. B. Krause, *Acta Crystallogr.* **1974**, B 30, 1307.
- [121] H. W. Shu, S. Jaulmes, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* **1988**, 74, 277.
- [122] N.P. Belik, V.V. Serebrennikov, *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, 17(1), 7.
- [123] T. Yokota, Y. Kubota, Y. Takahata, T. Katsuyama, Y. Matsuda, *J. Chem. Engineer. Jap.* **2004**, 37(2), 238.
- [124] S. Locmelis, *Dissertation*, Universität Hannover, **1998**.
- [125] V.R. Choudhary, A.S. Mamman, B.S. Uphade, R.E. Babcock, *ACS Symposium Series* **2002**, 809, 224;
V.R. Choudhary, A.S. Mamman, B.S. Uphade, R.E. Babcock, *ACS-Divis. Petrol. Chem.* **2000**, 45(1), 164.
- [126] A.H. Jay, K.W. Andrews, *J. Iron Steel Inst.* **1946**, 152, 15.

- [127] O. Evrard, B. Malaman, F. Jeannot, A. Courtois, H. Alebouyeh, R. Gerardin, *J. Solid State Chem.* **1980**, *35*, 112.
- [128] A.H. Jay, K.W. Andrews, *J. Iron Steel Inst.* **1946**, *152*, 15.
- [129] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R. Mendonca, M.R. Nunes, F.M. Costa, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 383.
- [130] E. Moran, C. Blesa, M. Medina, J.D. Tornero, N. Menendez, U. Amador, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5961.
K. Tsukimura, S. Sakai, N. Kimizuka, *Jap. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 3609.
- [131] K. El Ataoui, J.P. Doumerc, A. Ammar, P. Gravereau, L. Fournes, A. Wattiaux, M. Pouchard, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1239;
J. Mexmain, *Ann. Chim.* **1971**, *1971*, 297.
- [132] S. Locmelis, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1573.
- [133] V. Kahlenberg, R.X. Fischer, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 433.
- [134] P. Bordet, A. McHale, A. Santoro, R.S. Roth, *J. Solid State Chem.* **1986**, *64*, 30.
- [135] C.O. Arean, E.G. Diaz, J.M.R. Gonzales, M.A.V. Garcia, *J. Solid State Chem.* **1988**, *77*, 275.
- [136] C. Djega-Mariadassou, F. Basile, P. Poix, A. Michel, *Ann. Chim.* **1973**, *1973*, 15;
Z. Panek, K. Fitzner, *Thermochim. Acta* **1984**, *78*, 261;
F.X. Liu, T.Z. Li, *Mater. Lett.* **2004**, *59*, 194.
- [137] P. Karen, E. Suard, F. Fauth, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8170.
- [138] P.B. Moore, P.K. Sen Gupta, Y. le Page, *Am. Mineral.* **1989**, *74*, 1186.
- [139] *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edt., Ed. T.B. Massalski, ASM International, Mat. Parks Ohio US, **1990**, 1739.
- [140] H. Schmalzried, A. Navrotsky, *Festkörperthermodynamik*, VCH, Weinheim, **1975**.
- [141] F. Emmenegger, A. Petermann, *J. Crystal Growth* **1968**, *2*, 33;
H.K. Bowen, W.D. Kingery, M. Kinoshita, C.A. Goodwin, *J. Crystal Growth* **1972**, *13*, 402;
H.K. Bowen, W.D. Kingery, *J. Crystal Growth* **1974**, *21*, 69;
U. Gerlach, G. Krabbes, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *436*, 253.
- [142] H. Oppermann, P. Schmidt, M. Zhang-Preße, H. Dao Quoc, B.A. Popovkin, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 891.
- [143] St. Feja, M. Ruck, B.A. Popovkin, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2124.
- [144] P. Schmidt, H. Dao Quoc, H. Oppermann, M. Ruck, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, B.A. Popovkin; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 669.

- [145] A. Okrut, P. Schmidt, M. Ruck; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1750.
- [146] M. Ruck, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2133;
P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, P. Schmidt, M. Ruck; *in Vorb.*
- [147] K. Richter, M. Ruck, B.A. Popovkin, P. Schmidt,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 2124.
- [148] D. G. Shabalin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, H. Oppermann, P. Schmidt,
B. A. Popovkin, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 98,
Izv. Akad. Nauk, **2003**, No.1, 93.
- [149] M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 1414;
S.F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 526.
- [150] M.S. Wickleder, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **2005**, 35,
45.
- [151] J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 645.
- [152] H. Oppermann, M. Zhang-Preße, P. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57(8), 868.
- [153] M. Schmidt, R. Ramlau, W. Schnelle, H. Borrmann, E. Milke, M. Binnewies,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 284.
- [154] S.V. Ushakov, K.B. Helean, A. Navrotsky, *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 2623.
- [155] W. P. Gluschko, Hrsg.: *Termitscheskije Konstanti Weschtschestw*,
Akad. Nauk SSSR, VIII, Moskau **1978**.
- [165] J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1463.
- [157] J.P. Legros, J. Galy, *Compt. Rend.Hebd. C* **1978**, 286, 705.
- [158] J.C. Trombe, A. Gleizes, J. Galy, J.P. Renard, Y. Journaux, M. Verdaguer,
New J. Chem. **1987**, 11, 321;
K.S. Lee, Y.U. Kwon, *J. Kor. Chem. Soc.* **1996**, 40(5), 379;
P. Millet, J. Galy, M. Johnsson, *Solid State Sci.* **1999**, 1, 279.
P.S. Halasyamani, D. O'Hare, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 6409.
- [159] A.M. Lafront, J. Bonvoisin, J.C. Trombe, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 130.
- [160] G. Giester, M. Wildner, *J. Solid State Chem.* **1991**, 91, 370.
M. Wildner, *J. Solid State Chem.* **1994**, 113, 252;
J. Bonvoisin, J. Galy, J.C. Trombe, J.C. *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 171.
- [161] G. Giester, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 603.
A.M. Lafront, J. Bonvoisin, J.C. Trombe, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 130.
- [162] K.M. Ok, P.S. Halasyamani, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2360.

- [163] M. Zhang-Preße, H. Oppermann, *J. Therm. Anal. Calor.* **2002**, 69(1), 301;
P. Schmidt, M. Zhang-Preße, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628,
2665.
- [164] G. Gospodinov, *Thermochim. Acta* **1984**, 82, 367;
K.M. Ok, P.S. Halasyamani, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2360.
- [165] G. Gospodinov, *Monatsh. Chem.* **1993**, 124, 343;
L.T. Vlaev, G. Gospodinov, S.D. Genieva, *Zh. Fiz. Khim.* **2002**, 76, 101.
- [166] M.S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 547.
- [176] C. Delage, A. Carpy, A. H'Naifi, M. Goursolle, *Acta Crystallogr. C* **1986**, 42, 1475.
- [168] H. Oppermann, M. Zhang-Preße, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56(9), 917.
- [169] M. De Pedro, I. Rasines, A. Castro, *J. Mater. Science Lett.* **1993**, 12(20), 1637.
- [170] G. Gospodinov, M.G. Stancheva, *J. Therm. Anal. Calor.* **2004**, 78(1), 323.
- [171] G. Gospodinov, M.G. Stancheva, *J. Therm. Anal. Calor.* **2005**, 81(1), 141;
J. Wontcheu, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1941.
- [172] H. Oppermann, M. Zhang-Preße, P. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57(8), 868.
- [173] G. Gospodinov, M.G. Stancheva, *Monatsh. Chem.* **2002**, 133(11), 1381.
- [174] H. Oppermann, H. Goebel, H. Schadow, P. Schmidt, C. Hennig, V. Vassilev,
I. Markova-Deneva, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54(2), 239.
O. Rademacher, H. Goebel, M. Ruck, H. Oppermann, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 29.
- [175] H. Oppermann, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 197.
- [176] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktion*, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [177] H. Schäfer, F. Wartenpfehl, *J. Less Com. Met.* **1961**, 3, 29.
- [178] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 706.
- [179] R. Diehl, R. Nitsche, *J. Cryst. Growth*, **1975**, 28, 237 .
- [180] S. Gerighausen, R. Wartchow, H. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*
1998, 624, 1054.
- [181] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 416(1), 65 und
1976, 428, 212.
- [182] H. Oppermann, W. Reichelt, G. Krabbes, E. Wolf, *Kristall und Technik*,
1977, 12(7), 717 und **1977**, 12(9), 919.
- [183] E. Wolf, H. Oppermann G. Krabbes, W. Reichelt, *Current Topics of Material Science*,
Amsterdam **1978**, Vol. 1, 697.

- [184] H. Oppermann, *Solid State Ionics*, **1990**, 39, 17
- [185] A.E. van Arkel, J.H. De Boer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 345.
- [185] T. Söhnel, W. Reichelt, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1190.
- [187] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 252.
- [188] R. Gruehn, H. J. Schweizer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 80.
- [189] R. Glaum, O. Trappe, Das Programm CVTrans zur Modellierung chemischer Transportexperimente, Universität Gießen 1999.
- [190] S. Hampel, P. Schmidt, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, im Druck.
- [191] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 62.
- [192] V. Krämer, R. Nitsche, H. Schumacher, *J. Cryst. Growth*, **1974**, 24/25, 17.
- [193] H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 351, 132 .
- [194] D. Juza, D. Giegling, A. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 366, 121.
- [195] H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 359, 51.
- [196] W.E. Bell, H.C. Garrison, H. Merten, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 145.
- [197] S.A. Ščukarev, N.J. Kolbin, A.N. Rjabov, *Zh. Neorg. Khim.* **1958**, 3, 1721 und **1959**, 4, 1692.
- [198] H. Oppermann, G. Nichterwitz, unveröffentlicht
- [199] G. Nichterwitz, *Diplomarbeit*, TU Dresden, **1987**.
- [200] H. Oppermann, G. Stöver, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 218.
- [201] D. Hake, W. Urland, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1416.
- [202] D. Hake, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 586, 99.
- [203] J. Shamir, D. Hake, W. Urland, *J. Ram. Spekt.* **1992**, 23, 137.
- [204] D. Hake, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 613, 45.
- [205] D. Hake, *Dissertation*, Uni Hannover **1993**.
- [206] D.W. Drobot, B.G. Korschunov, L.M. Novikova, *Khim. Technol.* **1969**, 12, 6.
- [207] H. Oppermann, H. Dao Quoc, A. Morgenstern, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1410.
- [208] H. Oppermann, H. Dao Quoc, M. Zhang-Preße, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 908.
- [209] S. Herrera, H. Oppermann, S. Ehrlich, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1414.
- [210] H. Oppermann, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1309.

- [211] H. Oppermann, M. Zhang, C. Hennig, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1343.
- [212] H.A. Øye, D.M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2229.
- [213] S. Bogoshian, G.N. Papatheodorou in K.A. Gschneider, Le Roy Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics on Chemistry of Rare Earths*, Vol. 23, Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo **1996**.
- [214] J. Beck, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 413.
- [215] J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 301.
- [216] J. Beck, *Habilitation*, Universität Karlsruhe, **1991**.
- [217] Th. Schlörb, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1991**.
- [218] J. Beck, Privatmitteilung, **2003**.
- [219] W.E. Bell, M. Tagami, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70(3)*, 640.
- [220] S. R. Butler, J.L. Gillson, *Mat. Res. Bull.* **1971**, *6*, 81.
- [221] H. Kleykamp, L.J. Paneth, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 477.
- [222] H. Schäfer, G. Schneidereit, W. Gerhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 327.
- [223] H. Schäfer, W. Gerhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *512*, 79.
- [224] H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 135.
- [225] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *400*, 253.
- [226] H. Oppermann, B. Marklein, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1352.
- [227] W. Reichelt, H. Oppermann, U. Gerlach, *Proc. 5th Internat. Symp. High Purity Materials in Science and Technology*, Dresden, **1980**.
- [228] K.H. Berthel, R. Hedderich, B. Pietraß, *Proc. 5th Internat. Symp. High Purity Materials in Science and Technology*, Dresden, **1980**.
- [229] R. Hedderich, *Dissertation*, AdW d. DDR, Berlin, **1980**.
- [230] D. Rhede, *Dissertation*, AdW d. DDR, Berlin, **1982**.
- [231] V. Plies, R. Gruehn, W. Redlich, *Naturwissenschaften*, **1979**, *66(11)*, 575.
- [232] V. Plies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *484*, 165.
- [233] V. Plies, W. Redlich, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *503*, 141.
- [234] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, J. I. Terukow, F. A. Tschudnowski, E. Wolf, *Vanadiumoxide*, Akademie-Verlag, Berlin **1983**.
- [235] H. Funk, W. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *295*, 327.
- [236] H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *351*, 113.

- [237] R. Glaum, unveröffentlicht, vgl.: R. Ross, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen **1990**.
- [238] JANAF, *Thermochemical Tables*, Third Edition, Nat. Bur. Stand **1985**.
- [239] H. Oppermann, U. Hanke, G. Krabbes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 542, 89.
- [240] H. Oppermann, G. Stöver, G. Kunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 387, a) 317 und b) 329.
- [241] J. Tillack, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **1968**, 90, 7, 286.
- [242] J. Tillack, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 4, 149.
- [243] P. Khodadat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1, 468.
- [244] V.V. Safonov, V.S. Nikulenko, M.B. Varfolomeev, V.A. Grinko, V.J. Ksensenko, *Zh. Neorg. Khim.* **1975**, 20, 2472.
- [245] H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 437, 33.
- [246] H. Oppermann, G. Kunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 434, 233.
- [247] H. Oppermann, V. A. Titov, G. Kunze, G. A. Kokovin, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 439, 13.
- [248] H. Oppermann, M. Schmidt, H. Brückner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2107.
- [249] M. Schmidt, H. Oppermann, H. Brückner, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1945.
- [250] M. Schmidt, H. Oppermann, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1001.
- [251] V. Krämer, *J. Therm. Anal.* **1979**, 16, 295.
- [252] J. Ketterer, V. Krämer, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 105.
- [253] J.R. Ganesha, D. Arivnoli, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth*, **1993**, 128, 1081.
- [254] J. Ketterer, *Dissertation*, Universität Freiburg **1985**.
- [255] F. Hopfgarten, *Acta Crystallogr.* **1976**, 32, 2570.
- [256] B. Aurivillius, *Chem. Scr.* **1984**, 24, 125.
- [257] L.G. Sillen, M. Endstrand, *Z. Kristallogr.* **1942**, 104, 178.
- [258] P. Rittner, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 614, 81; 615, 123; 617, 131.
- [259] H. Oppermann, M. Schmidt, H. Brückner, W. Schnelle, E. Gmelin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 937.
- [260] E. Keller, V. Krämer, M. Schmidt, H. Oppermann, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 256.
- [261] A.M. Klimakov, B.A. Popovkin, A.B. Novoselova, *Zh. Neorg. Khim.* **1974**, 19, 1394.

- [262] M. Schulte-Kellinghaus, V. Krämer, *Angew. Chem. Thermodyn.* (Eds. E. Marti, H. R. Oswald, H.-G. Wiedemann), *Experimentia*, Suppl. **1979**, 37, Birkhäuser Verlag.
- [263] J. Ketterer, E. Keller, V. Krämer, *Z. Kristallogr.* **1985**, 172, 63.
- [264] U. Eggenweiler, J. Ketterer, E. Keller, V. Krämer *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 230.
- [265] M. Schmidt, *Dissertation* TU Dresden **1999**.
- [266] B.S. Nurgalijev, T.F. Vasekina, A. Baron, B.A. Popovkin, A.W. Novoselova, *Zh. Neorg. Khim.* **1983**, 28(3), 735.
- [267] A.M. Klimakov, B.A. Popovkin, A.W. Novoselova, *Zh. Neorg. Khim.* **1977**, 22, 1711.
- [268] B.S. Nurgalijev, B.A. Popovkin, S. Stefanovits, *Zh. Neorg. Khim.* **1983**, 28(9), 2207.
- [269] M.W. Schtilicha, D.W. Tschepier, J.J. Jazkovits, *Kristallografija*, **1971**, 16, 840.
- [270] H. Brückner, *Dissertation*, TU Dresden **1991**.
- [271] A.E. Arppe, *De chloreto bismutico*, *Spezium academicum*, **1844**, Helsingforsal.
- [272] V. Krämer, *J. Therm. Anal.* **1979**, 16, 295.
- [273] A.M. Klimakov, B.A. Popovkin, A.V. Novoselova, *Zh. Neorg. Khim.* **1974**, 19, 9.
- [274] K. Zacher, *Diplomarbeit*, TU Dresden, **1987**.
- [275] E. Dönges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 263, 112 und 280.
- [276] E. Dönges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 265, 56.
- [277] V. Krämer, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 688 und 31b, 1582.
- [278] V. Krämer, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 139.
- [279] V. Krämer, *J. Thermal Anal.* **1978**, 16, 303.
- [280] V. Krämer, R. Nitsche, *J. Cryst. Growth*, **1972** 15, 309.
- [281] V. Krämer, *J. Appl. Cryst.* **1973** 6, 499.
- [282] A.A. Ryazantsev, L.M. Varekha, B.A. Popovkin, A.V. Novoselova, *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.* **1970**, 6(6), 1175.
- [283] T.A. Vorobeva, A.M. Pantschenkov, V.A. Trifonov, B.A. Popovkin, A.V. Novoselova, *Zh. Neorg. Khim.* **1979**, 24(3), 767.
- [284] V.A. Trifonov, A.V. Shevelkov, E.V. Dikarev, B.A. Popovkin, *Zh. Neorg. Khim.* **1997**, 42(8), 1237.
- [285] H. Oppermann, H. Göbel, U. Petasch, *J. Thermal Anal.* **1996**, 47, 595.
- [286] U. Petasch, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 169.
- [287] U. Petasch, H. Göbel, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1767.

- [288] U. Petasch, H. Oppermann, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 487.
- [289] U. Petasch, C. Hennig, H. Oppermann, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 234.
- [290] U. Petasch, *Dissertation*, TU Dresden, **1999**.
- [291] H. Oppermann, U. Petasch, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 725.
- [292] H. Oppermann, U. Petasch, P. Schmidt, E. Keller, V. Krämer, *Z. Naturforsch.*, **2004**, 59b, 727.
- [293] J. Horak, J.D. Turjanica, J. Klazar, H. Kozakova, *Krist. Tech.* **1968**, 3(2), 231 und 241.
- [294] D. Arivuoli, F.D. Ganam, P. Ramasamy, *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, 5, 59 und **1987**, 22(3), 981.
- [295] V.A. Aleshin, V.I. Dernovski, B.A. Popovkin, A.V. Novoselova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1981**, 17(4), 618.
- [296] V.A. Aleshin, B.A. Popovkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1990**, 26(5), 945.
- [297] T.A. Vorobeva, E.V. Kolomnima, V.A. Trifonov, B.A. Popovkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1987**, 23(11), 1843.
- [298] U. Petasch, T. Söhnel, H. Oppermann, U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 273.
- [299] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, U. Petasch, H. Oppermann, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 264.
- [300] N.R. Valitova, V.A. Aleshin, B.A. Popovkin, A.V. Novoselova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1976**, 12(2), 225.
- [301] H. Oppermann, H. Dao Quoc, M. Zhang, P. Schmidt, B.A. Popovkin, S.A. Ibragimov, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1347.
- [302] P.S. Berdonosov, S.Y. Stefanovitch, V.A. Dolgikh, *J. Solid State Chem.* **2000**, 149, 236.
- [303] H. Oppermann, P. Schmidt, M. Zhang-Preße, H. Dao Quoc, R. Kucharkowski, B.A. Popovkin, S.A. Ibragimov, V.A. Dolgikh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 91.
- [304] H. Oppermann, H. Dao Quoc, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2509.
- [305] H. Oppermann, H. Göbel, H. Schadow, P. Schmidt, C. Hennig, V. Vassilev, I. Markova-Deneva, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 239.
- [306] M. Ruck, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2133.
- [307] P. Schmidt, H. Oppermann, N. Söger, M. Binnewies, A.N. Rykov, K.O. Znamenkov, A.N. Kuznetsov, B.A. Popovkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2515.

Programme

- [P1] GMIN - *Version 4.01 im Programmpaket TRAGMIN zur Gleichgewichtsberechnung*, G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnel, Dresden 1999.
- [P2] ChemSage - *Gibbs Energy Minimizer and Optimization Routine, Version 4.2*, G. Eriksson, K. Hack, M. Philipps, C. Fullerton-Batten, GTT Technologies, Herzogenrath 2000.
- [P3] WinX^{POW}, *Programm zur Messung und Auswertung von Röntgenpulverdaten*, Stoe & Cie, Darmstadt 1998.
- [P4] PDF, *PDF-2 Data Base (Sets 1 – 45)*, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, US.
- [P5] *STOE IPDS Software*, Stoe & Cie, Darmstadt 1996.
- [P6] X-Area, *IPDS Software*, Stoe & Cie, Darmstadt 1996.
- [P7] X-RED, *Programm zur Datenreduktion und Absorptionskorrektur*, Stoe & Cie, Darmstadt 2001.
- [P8] X-SHAPE, *Kristalloptimierung für die Absorptionskorrektur*, Stoe & Cie, Darmstadt 1996.
- [P9] SHELXS, *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, G.M. Sheldrick, Göttingen, 1997.
- [P10] SHELXL-97, *Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, G.M. Sheldrick, Göttingen 1997.
- [P11] DIAMOND, *Visuelles Kristallinformationssystem*, Crystal Impact GbR, Bonn 2004.
- [P12] ORIGIN 7.0, *Scientific Graphing and Analyses Software*, Origin Lb. Corp. Northhampton, MA, US 2002.

VIII. Anhang**Tab. VIII.1** Liste der maßgeblich verwendeten Chemikalien

Substanz	Reinheit [%]	Quelle
P _{rot}	99,0	ABCR
P ₂ O ₅	98,5	Riedel-de-Haën
Ti	99,9	Alfa Aesar
TiO _{2, Rutil}	99,0	Merck
V	99,7	Heraeus
V ₂ O ₅	99,5	Riedel-de-Haën
Fe	99,9	ABCR
Fe ₃ O ₄	p.a.	Riedel-de-Haën
Fe ₂ O ₃	p.a.	Riedel-de-Haën
Co	p.a.	Fluka
Co ₃ O ₄	p.a.	Merck
Ni	99,9	Riedel-de-Haën
NiO	99,999	Aldrich
Se	99,999	Chempur
Te	99,999	Fluka
TeO ₂	99,99	Alfa Aesar
Ce	99,8	Treibacher Industrie AG
CeO ₂	99,9	Aldrich
CeCl ₃	99,9	Aldrich
Sm	99,9	Chempur
Sm ₂ O ₃	99,9	Aldrich
SmCl ₃	99,9	Aldrich
Dy	99,9	Strem Chemicals
Dy ₂ O ₃	99,9	ABCR
DyCl ₃	99,9	Acros
Yb	99,9	Heraeus
Yb ₂ O ₃	99,9	Chempur
YbCl ₃	99,9	Merck

Tab. VIII.2 Liste der maßgeblich verwendeten Geräte

Methoden	Gerät	Standort
Gasphasentransport		
	Transportwaage - Eigenbau	TU Dresden, Anorg. Chem.
Gesamtdruck		
	Membrannullmanometer- Eigenbau	TU Dresden, Anorg. Chem.
Kalorimetrie		
Lösungskalorimetrie	Thermometric SCS2225	TU Dresden, Anorg. Chem.
Massenspektrometrie		
	MAT 212	Leibnitz-Universität Hannover, Anorg. Chemie
Röntgenabsorption		
XANES	Beamline A1	DESY-HASYLAB Hamburg
	Beamline E4	DESY-HASYLAB Hamburg
Röntgenbeugung		
Pulver	Stoe StadiP (CuK α)	TU Dresden, Anorg. Chem.
	Siemens D5000 (CuK α)	TU Dresden, Anorg. Chem.
HT-Pulver	STOE StadiP (MoK α)	LMU München, Anorg. Chem.
Einkristall	Stoe IPDS I (MoK α)	TU Dresden, Anorg. Chem.
	Stoe IPDS II (MoK α)	TU Dresden, Anorg. Chem.
Röntgenspektroskopie		
EDX	Zeiss 982 Gemini	TU Dresden, Phys. Chem.
Thermische Analyse		
DTA	Setaram Labsys TM	TU Dresden, Anorg. Chem.
DSC	Setaram DSC 111	TU Dresden, Anorg. Chem.
	Netzsch DSC 404	TU Dresden, Anorg. Chem.
TG	Netzsch STA 449	MPI CPfS Dresden
TG-MS	Netzsch STA 409 Luxx	TU Dresden, Anorg. Chem.
	Netzsch STA 439	Fraunhofer IKTS Dresden

Tab. VIII.3 Thermodynamische Standarddaten und Funktionen* des Sauerstoffpartialdruckes, berechnet aus den thermodynamischen Standarddaten der kondensierten Phasen und des Sauerstoffs [1 - 3]. Sortierung nach der Stellung im Periodensystem (Ordnungszahl).

$$*) \quad \lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = A - B \cdot T^{-1}$$

$$A = \frac{\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)}{2,303 \cdot R}$$

$$B = \frac{\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)}{2,303 \cdot R} \quad [\text{K}]$$

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 Li ₂ O ₂ ⇌	2 Li ₂ O + O _{2(g)}	8,7–3800 · T ⁻¹	-626,5	79,1	-591,8	55,3	72,4	166,2	400
2 Li ₂ O ⇌	4 Li + O _{2(g)}	14,3–63000 · T ⁻¹	-545,3	124,9	Li ^(l) 23,2	Li ^(l) 70,1	1206,0	274,2	1000
2 BeO ⇌	2 Be + O _{2(g)}	10,1–63400 · T ⁻¹	-579,1	61,8	16,4	36,6	1213,6	193,2	1000
2/3 B ₂ O ₃ ⇌	4/3 B + O _{2(g)}	B ₂ O _{3(s)}	B ₂ O _{3(s)}	B ₂ O _{3(s)}	7,3	20,7	847,0	175,5	700
		9,2–44200 · T ⁻¹	-1237,0	125,5					
2 NaO ₂ ⇌	Na ₂ O ₂ + O _{2(g)}	B ₂ O _{3(l)}	B ₂ O _{3(l)}	B ₂ O _{3(l)}	14,3	29,0	824,7	146,1	1000
		7,6–43100 · T ⁻¹	-1147,6	204,3					
2 NaO ₂ ⇌	Na ₂ O ₂ + O _{2(g)}	2,5+20 · T ⁻¹	-219,3	195,6	-454,9	203,5	-0,4	48,3	800
2 Na ₂ O ₂ ⇌	2 Na ₂ O + O _{2(g)}	7,2–9300 · T ⁻¹	-454,9	203,5	-373,7	154,8	178,3	138,6	800
2 Na ₂ O ⇌	4 Na + O _{2(g)}	14,1–43150 · T ⁻¹	-355,0	175,6	Na ^(l) 23,4	Na ^(l) 94,3	826,2	269,6	1000
2 MgO ⇌	2 Mg + O _{2(g)}	12,0–63600 · T ⁻¹	-568,4	82,8	Mg ^(l) 29,0	Mg ^(l) 76,1	1217,4	230,2	1000
2/3 Al ₂ O ₃ ⇌	4/3 Al + O _{2(g)}	11,5–58900 · T ⁻¹	-1597,2	181,4	Al ^(l) 30,8	Al ^(l) 73,4	1128,5	220,5	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
SiO ₂	Si + O _{2(g)}	9,1–47300 · T ⁻¹	SiO _{2(Quarz)} -865,0	SiO _{2(Quarz)} 116,6	16,9	47,3	904,5	174,3	1000
1/3 P ₄ O ₁₀	1/3 P ₄ O ₆ + 2/3 O _{2(g)}	P ₄ O _{10(g)} (1bar) 6,4–12000 · T ⁻¹	P ₄ O _{10(g)} -2786,7	P ₄ O _{10(g)} 643,2	P ₄ O _{6(g)} -2128,2	P ₄ O _{6(g)} 516,7	228,9	116,7	750
1/3 P ₄ O ₆	4/3 P + O _{2(g)}	P ₄ O _{6(g)} (1bar) 6,4–37350 · T ⁻¹	P ₄ O _{6(g)} -2128,2	P ₄ O _{6(g)} 516,7	P ^(R) -6,4	P ^(R) 45,5	715,2	122,5	750
2 KO ₂	K ₂ O ₂ + O _{2(g)}	2,5+3300 · T ⁻¹	-249,7	190,6	-448,2	197,9	63,7	48,3	700
2 K ₂ O ₂	2 K ₂ O + O _{2(g)}	9,5–13650 · T ⁻¹	-448,2	197,7	-323,8	173,2	261,3	182,2	700
2 K ₂ O	4 K + O _{2(g)}	13,3–36600 · T ⁻¹	-291,5	211,5	K ^(l) 23,7	K ^(l) 108,6	700,4	255,0	1000
2 CaO	2 Ca + O _{2(g)}	10,8–66200 · T ⁻¹	-599,8	97,8	23,1	79,5	1268,4	207,0	1000
2/3 Sc ₂ O ₃	4/3 Sc + O _{2(g)}	10,2–66300 · T ⁻¹	-1830,8	207,7	19,7	68,0	1269,4	195,8	1000
6 TiO ₂	2 Ti ₃ O ₅ + O _{2(g)}	11,3–40400 · T ⁻¹	TiO _{2(Rutil)} -895,9	TiO _{2(Rutil)} 132,8	-2311,9	385,0	774,2	216,8	1000
4 Ti ₂ O ₅	6 Ti ₂ O ₃ + O _{2(g)}	6,3–37400 · T ⁻¹	-2311,9	385,0	-1425,9	236,1	714,8	120,2	1000
2 Ti ₂ O ₃	4 TiO + O _{2(g)}	7,9–44300 · T ⁻¹	-1425,9	236,1	-506,6	94,9	848,0	151,0	1000
2 TiO	2 Ti + O _{2(g)}	9,6–56200 · T ⁻¹	-506,6	94,9	20,2	64,8	1076,2	183,4	1000
2 V ₂ O ₅	4 VO ₂ + O _{2(g)}	V ₂ O _{5(s)} 10,0–13900 · T ⁻¹ V ₂ O _{5(l)} 2,6–6900 · T ⁻¹	V ₂ O _{5(s)} -1455,2 V ₂ O _{5(l)} -1369,9	V ₂ O _{5(s)} 300,3 V ₂ O _{5(l)} 389,9	-665,8	137,9	266,4	184,8	900
4 VO ₂	2 V ₂ O ₃ + O _{2(g)}	6,8–20100 · T ⁻¹	-657,8	146,3	-1134,3	235,5	385,2	129,4	1000
2 V ₂ O ₃	4 VO + O _{2(g)}	8,0–37300 · T ⁻¹	-1134,3	235,5	-394,3	95,2	714,0	153,4	1000
2 VO	2 V + O _{2(g)}	9,2–44400 · T ⁻¹	-394,3	95,2	19,5	62,0	850,2	177,2	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
4 CrO ₂ ⇌	2 Cr ₂ O ₃ + O _{2(g)}	7,6–5300 · T ⁻¹	-548,1	136,9	-1056,5	224,7	102,0	145,4	1000
² / ₃ Cr ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Cr + O _{2(g)}	8,8–39300 · T ⁻¹	-1056,6	224,7	19,6	56,5	753,1	169,1	1000
4 MnO ₂ ⇌	2 Mn ₂ O ₃ + O _{2(g)}	10,8–8500 · T ⁻¹	-472,0	135,7	-873,6	253,3	163,4	207,4	1000
6 Mn ₂ O ₃ ⇌	4 Mn ₃ O ₄ + O _{2(g)}	7,8–10600 · T ⁻¹	-873,6	253,3	-1265,4	356,5	202,6	149,8	1000
2 Mn ₃ O ₄ ⇌	6 MnO + O _{2(g)}	12,8–24600 · T ⁻¹	-1265,4	356,5	-347,1	119,1	470,8	245,2	1000
2 MnO ⇌	2 Mn + O _{2(g)}	7,8–40000 · T ⁻¹	-347,1	119,1	24,9	72,0	766,6	149,4	1000
6 Fe ₂ O ₃ ⇌	4 Fe ₃ O ₄ + O _{2(g)}	15,0–25600 · T ⁻¹	-722,9	253,0	-967,5	390,1	490,0	286	1000
2 Fe ₃ O ₄ ⇌	6 FeO + O _{2(g)}	10,5–30600 · T ⁻¹	-967,5	390,1	-228,6	122,9	586,0	200,8	1000
2 FeO ⇌	2 Fe + O _{2(g)}	6,9–27600 · T ⁻¹	-228,6	122,9	24,6	66,9	529,0	131,6	1000
2 Co ₃ O ₄ ⇌	6 CoO + O _{2(g)}	18,2–22300 · T ⁻¹	-802,1	302,3	-199,9	118,3	427,4	348,8	1000
2 CoO ⇌	2 Co + O _{2(g)}	7,3–24300 · T ⁻¹	-199,9	118,3	21,8	66,2	466,0	139,4	1000
2 NiO ⇌	2 Ni + O _{2(g)}	8,9–24500 · T ⁻¹	-201,8	103,0	21,8	66,8	469,8	171,2	1000
4 CuO ⇌	2 Cu ₂ O + O _{2(g)}	9,9–13800 · T ⁻¹	-120,4	102,7	-119,3	178,8	265,6	190,4	1000
2 Cu ₂ O ⇌	4 Cu + O _{2(g)}	7,6–17550 · T ⁻¹	-119,3	178,8	18,7	64,8	336,0	145,2	1000
2 ZnO ⇌	2 Zn + O _{2(g)}	11,2–37200 · T ⁻¹	-316,8	100,7	Zn _(l) 27,8	Zn _(l) 86,5	711,8	215,2	1000
² / ₃ Ga ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Ga + O _{2(g)}	11,4–38000 · T ⁻¹	-1007,8	221,6	Ga _(l) 24,4	Ga _(l) 91,9	727,0	218,4	1000
GeO ₂ ⇌	Ge + O _{2(g)}	8,8–28700 · T ⁻¹	-509,0	136,5	17,9	61,5	549,5	168,6	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
As ₂ O ₅	$\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{As}_4\text{O}_6 + \text{O}_2(\text{g})$	$13,4 - 15400 \cdot T^{-1}$	-812,5	290,1	As ₄ O _{6(l)} -1078,8	As ₄ O _{6(l)} 605,7	295,7	256,4	1000
$\frac{1}{3} \text{As}_4\text{O}_6$	$\rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{As} + \text{O}_2(\text{g})$	As ₄ O _{6(l)} $7,3 - 21700 \cdot T^{-1}$	As ₄ O _{6(l)} -1155,1	As ₄ O _{6(l)} 517,8	11,8	59,5	415,1	140,5	750
SeO ₂	$\rightleftharpoons \text{Se} + \text{O}_2(\text{g})$	SeO _{2(s)}	SeO _{2(s)} -205,4	SeO _{2(s)} 111,8	Se(l) 15,0	Se(l) 74,9	229,7	189,7	600
		SeO _{2(g)} (1bar)	SeO _{2(g)} -71,7	SeO _{2(g)} 326,0	Se(l) 29,1	Se(l) 92,4	119,0	5,2	1000
$\frac{4}{3} \text{RbO}_2$	$\rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Rb}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$	RbO _{2(s)}	RbO _{2(s)} -239,4	RbO _{2(s)} 208,9	-296,3	209,1	136,0	94,7	750
		RbO _{2(l)}	RbO _{2(l)} -204,7	RbO _{2(l)} 251,6	Rb ₂ O(l) -261,2	Rb ₂ O(l) 253,2	-118,0	73,3	900
2 Rb ₂ O	$\rightleftharpoons 4 \text{Rb} + \text{O}_2(\text{g})$	Rb ₂ O(s)	Rb ₂ O(s) -296,3	Rb ₂ O(s) 209,1	Rb(l) 16,3	Rb(l) 112,6	672,1	266,0	750
		Rb ₂ O(l)	Rb ₂ O(l) -261,2	Rb ₂ O(l) 253,2	Rb(l) 20,9	Rb(l) 118,3	625,2	206,8	900
2 SrO	$\rightleftharpoons 2 \text{Sr} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,1 - 61500 \cdot T^{-1}$	-555,1	118,0	22,0	92,5	1176,8	192,6	1000
$\frac{2}{3} \text{Y}_2\text{O}_3$	$\rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{Y} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,8 - 66000 \cdot T^{-1}$	-1820,9	242,1	20,3	78,9	1263,6	187,4	1000
ZrO ₂	$\rightleftharpoons \text{Zr} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,6 - 57150 \cdot T^{-1}$	-1051,5	132,9	20,0	72,6	1094,1	183,3	1000
2 Nb ₂ O ₅	$\rightleftharpoons 4 \text{NbO}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	$7,7 - 32500 \cdot T^{-1}$	-1786,2	328,3	-743,4	139,9	621,4	146,6	1000
2 NbO ₂	$\rightleftharpoons 2 \text{NbO} + \text{O}_2(\text{g})$	$8,8 - 38500 \cdot T^{-1}$	-743,4	139,9	-386,4	102,2	736,6	168,2	1000
2 NbO	$\rightleftharpoons 2 \text{Nb} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,1 - 43450 \cdot T^{-1}$	-386,4	102,2	18,3	67,7	832,0	174,6	1000
2 MoO ₃	$\rightleftharpoons 2 \text{MoO}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	$6,8 - 16000 \cdot T^{-1}$	-679,5	187,0	-537,5	130,4	306,6	130,4	1000
MoO ₂	$\rightleftharpoons \text{Mo} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,1 - 30300 \cdot T^{-1}$	-537,5	130,4	18,8	60,5	578,9	173,7	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
RuO ₂ ⇌	Ru + O _{2(g)}	8,2–15300 · T ⁻¹	-252,0	146,5	18,1	59,3	292,7	156,4	1000
² / ₃ Rh ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Rh + O _{2(g)}	8,5–11900 · T ⁻¹	-268,4	251,8	20,2	65,6	228,5	163,1	1000
2 PdO ⇌	2 Pd + O _{2(g)}	10,0–11500 · T ⁻¹	-79,3	96,9	19,6	71,1	220,4	192,0	1000
2 Ag ₂ O ⇌	4 Ag + O _{2(g)}	6,7–3100 · T ⁻¹	-16,2	158,1	5,2	56,0	59,3	128,6	500
2 CdO ⇌	2 Cd + O _{2(g)}	10,8–27200 · T ⁻¹	-222,9	114,9	Cd _(l) 26,5	Cd _(l) 96,7	521,4	207,2	1000
² / ₃ In ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ In + O _{2(g)}	11,0–32100 · T ⁻¹	-841,3	247,1	In _(l) 22,9	In _(l) 98,4	613,6	210,1	1000
2 SnO ₂ ⇌	2 SnO + O _{2(g)}	11,3–30700 · T ⁻¹	-530,5	135,9	-247,5	122,2	588,6	216,2	1000
2 SnO ⇌	2 Sn + O _{2(g)}	10,4–29900 · T ⁻¹	-247,5	122,2	Sn _(l) 27,2	Sn _(l) 99,9	572,0	199	1000
2 Sb ₂ O ₅ ⇌	2 Sb ₂ O ₄ + O _{2(g)}	12,0–9550 · T ⁻¹	-934,9	243,6	-850,6	241,3	182,9	229,2	750
2 Sb ₂ O ₄ ⇌	Sb ₄ O ₆ + O _{2(g)}	10,5–20800 · T ⁻¹	-829,5	267,2	-1280,3	494,5	397,9	200,1	900
¹ / ₃ Sb ₄ O ₆ ⇌	⁴ / ₃ Sb + O _{2(g)}	9,2–24450 · T ⁻¹	-1280,3	494,5	16,5	75,4	468,0	175,7	900
TeO ₂ ⇌	Te + O _{2(g)}	10,1–17450 · T ⁻¹	-272,2	160,8	Te _(l) 39,9	Te _(l) 111,2	334,7	194,0	1000
⁴ / ₃ Cs ₂ O ₂ ⇌	² / ₃ Cs ₂ O + O _{2(g)}	4,5+7200 · T ⁻¹	-250,9	216,5	-312,9	216,4	138,5	87,2	700
2 Cs ₂ O ⇌	4 Cs + O _{2(g)}	Cs ₂ O _(s)	Cs ₂ O _(s)	Cs _(l)	Cs _(l)	Cs _(l)	Cs _(l)	Cs _(l)	750
		14,2–36400 · T ⁻¹	-308,8	222,9	16,2	120,9	696,7	271,6	
		Cs ₂ O _(l)	Cs ₂ O _(l)	Cs _(l)	Cs _(l)	Cs _(l)	649,0	213,0	
		11,1–33900 · T ⁻¹	-273,1	266,9	20,9	126,7		900	
2 BaO ⇌	2 Ba + O _{2(g)}	9,9–57400 · T ⁻¹	-510,7	135,5	27,7	108,8	1099,4	190,2	1000
² / ₃ La ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ La + O _{2(g)}	9,5–62000 · T ⁻¹	-1707,6	275,3	20,8	92,1	1188,7	182,9	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
4 CeO ₂ ⇌	2 Ce ₂ O ₃ + O _{2(g)}	13,7–40000 · T ⁻¹	-1038,6	149,2	-1705,4	307,9	766,2	262,5	1000
² / ₃ Ce ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Ce + O _{2(g)}	9,7–62350 · T ⁻¹	-1705,4	307,9	25,6	110,1	1193,7	185,1	1000
⁴ / ₃ Pr ₇ O ₁₂ ⇌	¹⁴ / ₃ Pr ₂ O ₃ + O _{2(g)}	18,8–24700 · T ⁻¹	-6354,6	994,9	-1719,2	309,1	472,5	359,5	1000
² / ₃ Pr ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Pr + O _{2(g)}	9,8–62650 · T ⁻¹	-1719,2	309,1	23,1	112,4	1199,5	187,4	1000
² / ₃ Nd ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Nd + O _{2(g)}	9,5–62600 · T ⁻¹	-1715,9	313,4	23,6	110,1	1198,0	181,5	1000
² / ₃ Sm ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Sm + O _{2(g)}	10,1–63400 · T ⁻¹	-1731,7	306,3	28,1	116,1	1214,5	194,2	1000
2 Eu ₂ O ₃ ⇌	4 EuO + O _{2(g)}	10,6–48900 · T ⁻¹	-1563,7	308,1	-553,6	143,7	935,6	202,2	1000
2 EuO ⇌	2 Eu + O _{2(g)}	9,7–61300 · T ⁻¹	-553,6	143,7	22,1	114,8	1174,0	185,8	1000
² / ₃ Gd ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Gd + O _{2(g)}	9,7–63300 · T ⁻¹	-1741,0	296,0	21,2	104,6	1211,5	185,7	1000
⁴ / ₃ Tb ₇ O ₁₂ ⇌	¹⁴ / ₃ Tb ₂ O ₃ + O _{2(g)}	6,2–8500 · T ⁻¹	-6308,5	1191,1	-1772,6	313,6	161,8	118,9	1000
² / ₃ Tb ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Tb + O _{2(g)}	9,5–64400 · T ⁻¹	-1772,6	313,6	21,7	110,0	1233,3	181,2	1000
² / ₃ Dy ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Dy + O _{2(g)}	9,8–64300 · T ⁻¹	-1772,4	303,5	20,4	109,7	1231,4	187,5	1000
² / ₃ Ho ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Ho + O _{2(g)}	9,6–65000 · T ⁻¹	-1792,1	309,5	20,2	109,6	1244,3	183,4	1000
² / ₃ Er ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Er + O _{2(g)}	9,8–65700 · T ⁻¹	-1811,5	302,2	20,8	108,6	1258,0	186,9	1000
² / ₃ Tm ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Tm + O _{2(g)}	10,1–65200 · T ⁻¹	-1799,5	291,9	20,2	108,1	1249,1	193,1	1000
² / ₃ Yb ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Yb + O _{2(g)}	9,4–62700 · T ⁻¹	-1724,7	286,2	21,2	95,7	1200,7	180,4	1000
² / ₃ Lu ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Lu + O _{2(g)}	9,8–65000 · T ⁻¹	-1794,3	251,9	19,5	84,2	1244,8	187,9	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
HfO ₂ ⇌	Hf + O _{2(g)}	9,1–57900 · T ⁻¹	-1065,9	146,4	19,9	77,3	1108,4	174,5	1000
² / ₅ Ta ₂ O ₅ ⇌	⁴ / ₅ Ta + O _{2(g)}	8,7–42300 · T ⁻¹	-1929,7	338,4	18,8	73,6	809,5	167,1	1000
2 WO ₃ ⇌	2 WO ₂ + O _{2(g)}	7,3–26000 · T ⁻¹	-778,1	184,4	-540,5	132,9	497,8	140,6	1000
WO ₂ ⇌	W + O _{2(g)}	9,1–30400 · T ⁻¹	-540,5	132,9	18,3	63,9	581,4	174,6	1000
2 Re ₂ O ₇ ⇌	4 ReO ₃ + O _{2(g)}	5,5–5300 · T ⁻¹	-1203,2	304,1	-577,6	123,0	102,1	104,6	500
2 ReO ₃ ⇌	2 ReO ₂ + O _{2(g)}	6,6–15600 · T ⁻¹	-529,5	189,2	-392,2	130,2	297,2	125,6	1000
ReO ₂ ⇌	Re + O _{2(g)}	9,5–22650 · T ⁻¹	-392,2	130,2	19,1	69,0	433,9	182,4	1000
OsO ₂ ⇌	Os + O _{2(g)}	8,9–14900 · T ⁻¹	-244,1	136,6	18,3	63,8	285,0	170,8	1000
IrO ₂ ⇌	Ir + O _{2(g)}	9,3–12600 · T ⁻¹	-199,2	134,6	19,3	68,1	241,1	177,1	1000
2 Pt ₂ O ⇌	4 Pt + O _{2(g)}								
² / ₃ Au ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Au + O _{2(g)}	9,1–200 · T ⁻¹	19,0	190,3	5,2	60,9	0,4	175,1	500
2 HgO ⇌	2 Hg + O _{2(g)}	11,0–9350 · T ⁻¹	-81,0	95,2	Hg ^(l) 5,6	Hg ^(l) 90,2	179,3	210,8	500
Tl ₂ O ₃ ⇌	Tl ₂ O + O _{2(g)}	11,5–13200 · T ⁻¹	-304,2	311,5	Tl ₂ O ^(l) -74,6	Tl ₂ O ^(l) 287,8	252,2	219,9	1000
2 Tl ₂ O ⇌	4 Tl + O _{2(g)}	Tl ₂ O ^(s) 9,5–18100 · T ⁻¹ Tl ₂ O ^(l) 5,1–14200 · T ⁻¹	Tl ₂ O ^(s) -130,6 Tl ₂ O ^(l) -74,6	Tl ₂ O ^(s) 222,7 Tl ₂ O ^(l) 287,8	Tl ^(l) 17,7 T ^(l) 25,1	Tl ^(l) 98,6 Tl ^(l) 107,2	346,3	182,8	750 1000
3 PbO ₂ ⇌	Pb ₃ O ₄ + O _{2(g)}	10,6–6200 · T ⁻¹	-269,5	108,3	-696,0	306,4	118,6	202,3	500
2 Pb ₃ O ₄ ⇌	6 PbO + O _{2(g)}	7,6–6800 · T ⁻¹	-597,7	442,0	-181,2	130,9	130,8	145	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 PbO ⇌	2 Pb + O _{2(g)}	10,3–22750 · T ⁻¹	-181,2	130,9	Pb _(l) 25,3	Pb _(l) 107,7	435,6	197,2	1000
² / ₃ Bi ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Bi + O _{2(g)}	9,9–20200 · T ⁻¹	-484,5	302,1	Bi _(l) 30,9	Bi _(l) 110,9	386,8	190,1	1000

Tab. VIII.4 Elektrochemische Spannungsreihe kondensierter Oxide berechnet mit den Daten der Verbindungen und Elemente [1 - 3] in der Reihenfolge der Standardpotentiale* $E^\circ(p(\text{O}_2)_{\text{egw}}; 1000 \text{ K})$ der Verbindungen bei $T = 1000 \text{ K}$.

$$*) \quad E^\circ = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ(\text{O}_2)} = 1$$

$$m \text{ MO}_x \rightleftharpoons M_m \text{O}_{mx-2} + \text{O}_2(\text{g}) \quad z = 4 (\text{O}^{2-})$$

$$2 \text{ M}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ M}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \quad z = 2 (\text{O}_2^{2-})$$

$$\frac{4}{3} \text{ MO}_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{ M}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \quad z = 1 (\text{O}_2^-)$$

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$T = 700 \text{ K}$			$T = 1000 \text{ K}$			$T = 1300 \text{ K}$		
			Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]			
$\frac{2}{3} \text{ Y}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Y} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,8-66000 \cdot T^{-1}$	-84,5	-2,93	-56,2	-2,79	-41,0	-2,64			
$\frac{2}{3} \text{ Sc}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Sc} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,2-66300 \cdot T^{-1}$	-84,5	-2,93	-56,1	-2,78	-40,8	-2,63			
$\frac{2}{3} \text{ Er}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Er} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,8-65700 \cdot T^{-1}$	-84,1	-2,92	-55,9	-2,77	-40,7	-2,62			
2 CaO	$2 \text{ Ca} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,8-66200 \cdot T^{-1}$	-83,8	-2,91	-55,4	-2,75	-40,1	-2,59			
$\frac{2}{3} \text{ Ho}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Ho} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,6-65000 \cdot T^{-1}$	-83,3	-2,89	-55,4	-2,75	-40,4	-2,61			
$\frac{2}{3} \text{ Lu}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Lu} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,8-65000 \cdot T^{-1}$	-83,1	-2,89	-55,2	-2,74	-40,2	-2,59			
$\frac{2}{3} \text{ Tm}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Tm} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,1-65200 \cdot T^{-1}$	-83,0	-2,88	-55,1	-2,73	-40,1	-2,59			
$\frac{2}{3} \text{ Tb}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Tb} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,5-64400 \cdot T^{-1}$	-82,5	-2,86	-54,9	-2,72	-40,0	-2,58			
$\frac{2}{3} \text{ Dy}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Dy} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,8-64300 \cdot T^{-1}$	-82,1	-2,85	-54,5	-2,70	-39,7	-2,56			
$\frac{2}{3} \text{ Gd}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Gd} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,7-63300 \cdot T^{-1}$	-80,7	-2,80	-53,6	-2,66	-39,0	-2,51			
2 BeO	$2 \text{ Be} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,1-63400 \cdot T^{-1}$	-80,5	-2,80	-53,3	-2,64	-38,7	-2,50			
$\frac{2}{3} \text{ Sm}_2\text{O}_3$	$\frac{4}{3} \text{ Sm} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,1-63400 \cdot T^{-1}$	-80,5	-2,80	-53,3	-2,64	-38,7	-2,50			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]			
$\frac{2}{3} \text{Yb}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Yb} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,4-62700 \cdot T^{-1}$	-80,2	-2,78	-53,3	-2,64	-38,8	-2,50			
$\frac{2}{3} \text{Nd}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Nd} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,5-62600 \cdot T^{-1}$	-79,9	-2,77	-53,1	-2,63	-38,7	-2,50			
$\frac{2}{3} \text{Pr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Pr} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,8-62650 \cdot T^{-1}$	-79,7	-2,77	-52,9	-2,62	-38,4	-2,48			
$\frac{2}{3} \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Ce} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,7-62350 \cdot T^{-1}$	-79,4	-2,76	-52,7	-2,61	-38,3	-2,47			
$\frac{2}{3} \text{La}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{La} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,5-62000 \cdot T^{-1}$	-79,1	-2,75	-52,5	-2,60	-38,2	-2,46			
$2 \text{EuO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Eu} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,7-61300 \cdot T^{-1}$	-77,9	-2,70	-51,6	-2,56	-37,5	-2,42			
$2 \text{MgO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Mg} + \text{O}_2(\text{g})$	$12,0-63600 \cdot T^{-1}$	-78,8	-2,74	-51,6	-2,56	-36,9	-2,38			
$2 \text{SrO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Sr} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,1-61500 \cdot T^{-1}$	-77,7	-2,70	-51,4	-2,55	-37,2	-2,40			
$\text{HfO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Hf} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,1-57900 \cdot T^{-1}$	-73,6	-2,56	-48,8	-2,42	-35,4	-2,28			
$2 \text{Li}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$4 \text{Li} + \text{O}_2(\text{g})$	$14,3-63000 \cdot T^{-1}$	-75,7	-2,63	-48,7	-2,42	-34,2	-2,21			
$\text{ZrO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Zr} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,6-57150 \cdot T^{-1}$	-72,0	-2,50	-47,6	-2,36	-34,4	-2,22			
$2 \text{BaO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Ba} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,9-57400 \cdot T^{-1}$	-72,1	-2,50	-47,5	-2,36	-34,3	-2,21			
$\frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Al} + \text{O}_2(\text{g})$	$11,5-58900 \cdot T^{-1}$	-72,6	-2,52	-47,4	-2,35	-33,8	-2,18			
$2 \text{TiO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Ti} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,6-56200 \cdot T^{-1}$	-70,7	-2,45	-46,6	-2,31	-33,6	-2,17			
$2 \text{Eu}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{EuO} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,6-48900 \cdot T^{-1}$	-59,3	-2,06	-38,3	-1,90	-27,0	-1,74			
$\text{SiO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Si} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,1-47300 \cdot T^{-1}$	-58,5	-2,03	-38,2	-1,89	-27,3	-1,76			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]			
$2 \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{TiO} + \text{O}_2(\text{g})$	$7,9-44300 \cdot T^{-1}$	-55,4	-1,92	-36,4	-1,81	-26,2	-1,69			
$2 \text{VO} \rightleftharpoons$	$2 \text{V} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,2-44400 \cdot T^{-1}$	-54,2	-1,88	-35,2	-1,75	-24,9	-1,61			
$2/3 \text{B}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$4/3 \text{B} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,2-44200 \cdot T^{-1}$ $7,6-43100 \cdot T^{-1}$	-53,9	-1,87	-35,5	-1,76	-25,5	-1,64			
$2 \text{NbO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Nb} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,1-43450 \cdot T^{-1}$	-53,0	-1,84	-34,3	-1,70	-24,3	-1,57			
$2/5 \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons$	$4/5 \text{Ta} + \text{O}_2(\text{g})$	$8,7-42300 \cdot T^{-1}$	-51,7	-1,80	-33,6	-1,67	-23,8	-1,53			
$2 \text{MnO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Mn} + \text{O}_2(\text{g})$	$7,8-40000 \cdot T^{-1}$	-49,3	-1,71	-32,2	-1,60	-23,0	-1,48			
$4 \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightleftharpoons$	$6 \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}_2(\text{g})$	$6,3-37400 \cdot T^{-1}$	-47,1	-1,64	-31,1	-1,54	-22,5	-1,45			
$1/3 \text{P}_4\text{O}_6 \rightleftharpoons$	$4/3 \text{P} + \text{O}_2(\text{g})$	$\text{P}_4\text{O}_6(\text{g})$ (1bar) $6,4-37350 \cdot T^{-1}$	-47,0	-1,63	-31,1	-1,54	-22,3	-1,44			
$2/3 \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$4/3 \text{Cr} + \text{O}_2(\text{g})$	$8,8-39300 \cdot T^{-1}$	-47,3	-1,64	-30,5	-1,51	-21,4	-1,38			
$2 \text{NbO}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{NbO} + \text{O}_2(\text{g})$	$8,8-38500 \cdot T^{-1}$	-46,2	-1,60	-29,7	-1,47	-20,8	-1,34			
$2 \text{V}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{VO} + \text{O}_2(\text{g})$	$8,0-37300 \cdot T^{-1}$	-45,3	-1,57	-29,3	-1,45	-20,7	-1,33			
$6 \text{TiO}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{O}_2(\text{g})$	$11,3-40400 \cdot T^{-1}$	-46,4	-1,61	-29,1	-1,44	-19,8	-1,28			
$2 \text{Na}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$4 \text{Na} + \text{O}_2(\text{g})$	$14,1-43150 \cdot T^{-1}$	-47,5	-1,65	-29,1	-1,44	-19,1	-1,23			
$2/3 \text{Ga}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$4/3 \text{Ga} + \text{O}_2(\text{g})$	$11,4-38000 \cdot T^{-1}$	-42,9	-1,49	-26,6	-1,32	-17,8	-1,15			
$4 \text{CeO}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2(\text{g})$	$13,7-40000 \cdot T^{-1}$	-43,4	-1,51	-26,3	-1,30	-17,1	-1,10			
$2 \text{ZnO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Zn} + \text{O}_2(\text{g})$	$11,2-37200 \cdot T^{-1}$	-41,9	-1,45	-26,0	-1,29	-17,4	-1,12			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K		T = 1000 K		T = 1300 K	
			Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]
$2 \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons$	$4 \text{NbO}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	$7,7-32500 \cdot T^{-1}$	-38,7	-1,34	-24,8	-1,23	-17,3	-1,12
$2 \text{K}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$4 \text{K} + \text{O}_2(\text{g})$	$13,3-36600 \cdot T^{-1}$	-39,0	-1,35	-23,3	-1,16	-14,8	-0,95
$2 \text{Cs}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$4 \text{Cs} + \text{O}_2(\text{g})$	$\text{Cs}_2\text{O}(\text{s})$ $14,2-36400 \cdot T^{-1}$ $\text{Cs}_2\text{O}(\text{l})$ $11,1-33900 \cdot T^{-1}$	-37,8	-1,31	-22,8	-1,13	-15,0	-0,97
$4 \text{Rb}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$4 \text{Rb} + \text{O}_2(\text{g})$	$\text{Rb}_2\text{O}(\text{s})$ $13,9-35100 \cdot T^{-1}$ $\text{Rb}_2\text{O}(\text{l})$ $10,8-32700 \cdot T^{-1}$	-36,2	-1,26	-21,9	-1,09	-14,4	-0,93
$\text{WO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{W} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,1-30400 \cdot T^{-1}$	-34,3	-1,19	-21,3	-1,06	-14,3	-0,92
$\text{MoO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Mo} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,1-30300 \cdot T^{-1}$	-34,1	-1,18	-21,2	-1,05	-14,2	-0,92
$\frac{2}{3} \text{In}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{In} + \text{O}_2(\text{g})$	$11,0-32100 \cdot T^{-1}$	-34,8	-1,21	-21,1	-1,05	-13,7	-0,88
$2 \text{FeO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Fe} + \text{O}_2(\text{g})$	$6,9-27600 \cdot T^{-1}$	-32,5	-1,13	-20,7	-1,03	-14,3	-0,92
$2 \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons$	$6 \text{FeO} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,5-30600 \cdot T^{-1}$	-33,2	-1,15	-20,1	-1,00	-13,0	-0,84
$\text{GeO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ge} + \text{O}_2(\text{g})$	$8,8-28700 \cdot T^{-1}$	-32,2	-1,12	-19,9	-0,99	-13,3	-0,86
$2 \text{SnO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Sn} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,4-29900 \cdot T^{-1}$	-32,3	-1,12	-19,5	-0,97	-12,6	-0,81
$2 \text{SnO}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{SnO} + \text{O}_2(\text{g})$	$11,3-30700 \cdot T^{-1}$	-32,6	-1,13	-19,4	-0,96	-12,3	-0,79
$2 \text{WO}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{WO}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	$7,3-26000 \cdot T^{-1}$	-29,8	-1,03	-18,7	-0,93	-12,7	-0,82
$2 \text{CoO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Co} + \text{O}_2(\text{g})$	$7,3-24300 \cdot T^{-1}$	-27,4	-0,95	-17,0	-0,84	-11,4	-0,74

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]			
2 CdO \rightleftharpoons	2 Cd + O _{2(g)}	10,8–27200 · T ⁻¹	-28,1	-0,98	-16,4	-0,81	-10,1	-0,65			
2 NiO \rightleftharpoons	2 Ni + O _{2(g)}	8,9–24500 · T ⁻¹	-26,1	-0,91	-15,6	-0,77	-9,9	-0,64			
$\frac{1}{3}$ Sb ₄ O ₆ \rightleftharpoons	$\frac{4}{3}$ Sb + O _{2(g)}	9,2–24450 · T ⁻¹	-25,7	-0,89	-15,3	-0,76	-9,6	-0,62			
$\frac{1}{3}$ As ₄ O ₆ \rightleftharpoons	$\frac{4}{3}$ As + O _{2(g)}	As ₄ O _{6(l)} 7,3–21700 · T ⁻¹	-23,7	-0,82	-14,4	-0,71	-9,4	-0,61			
4 VO ₂ \rightleftharpoons	2 V ₂ O ₃ + O _{2(g)}	6,8–20100 · T ⁻¹	-21,9	-0,76	-13,3	-0,66	-8,7	-0,56			
ReO ₂ \rightleftharpoons	Re + O _{2(g)}	9,5–22650 · T ⁻¹	-22,9	-0,80	-13,1	-0,65	-7,9	-0,51			
2 PbO \rightleftharpoons	2 Pb + O _{2(g)}	10,3–22750 · T ⁻¹	-22,2	-0,77	-12,5	-0,62	-7,2	-0,46			
2 Mn ₃ O ₄ \rightleftharpoons	6 MnO + O _{2(g)}	12,8–24600 · T ⁻¹	-22,3	-0,77	-11,8	-0,59	-6,1	-0,39			
6 Fe ₂ O ₃ \rightleftharpoons	4 Fe ₃ O ₄ + O _{2(g)}	15,0–25600 · T ⁻¹	-21,6	-0,75	-10,6	-0,53	-4,7	-0,30			
$\frac{2}{3}$ Bi ₂ O ₃ \rightleftharpoons	$\frac{4}{3}$ Bi + O _{2(g)}	9,9–20200 · T ⁻¹	-19,0	-0,66	-10,3	-0,51	-5,6	-0,36			
2 Sb ₂ O ₄ \rightleftharpoons	Sb ₄ O ₆ + O _{2(g)}	10,5–20800 · T ⁻¹	-19,2	-0,67	-10,3	-0,51	-5,5	-0,35			
2 Cu ₂ O \rightleftharpoons	4 Cu + O _{2(g)}	7,6–17550 · T ⁻¹	-17,5	-0,61	-10,0	-0,50	-5,9	-0,38			
2 MoO ₃ \rightleftharpoons	2 MoO ₂ + O _{2(g)}	6,8–16000 · T ⁻¹	-16,1	-0,56	-9,2	-0,46	-5,5	-0,35			
2 Tl ₂ O \rightleftharpoons	4 Tl + O _{2(g)}	Tl ₂ O _(s) 9,5–18100 · T ⁻¹	-16,4	-0,57							
		Tl ₂ O _(l) 5,1–14200 · T ⁻¹			-9,1	-0,45	-5,8	-0,37			
2 ReO ₃ \rightleftharpoons	2 ReO ₂ + O _{2(g)}	6,6–15600 · T ⁻¹	-15,7	-0,55	-9,0	-0,45	-5,4	-0,35			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]			
$\text{TeO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Te} + \text{O}_2(\text{g})$	$10,1-17450 \cdot T^{-1}$	-14,8	-0,51	-7,3	-0,36	-3,3	-0,21			
$\text{RuO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ru} + \text{O}_2(\text{g})$	$8,2-15300 \cdot T^{-1}$	-13,7	-0,48	-7,1	-0,35	-3,6	-0,23			
$\text{OsO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Os} + \text{O}_2(\text{g})$	$8,9-14900 \cdot T^{-1}$	-12,4	-0,43	-6,0	-0,30	-2,6	-0,17			
$\frac{4}{3} \text{Pr}_7\text{O}_{12} \rightleftharpoons$	$\frac{14}{3} \text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2(\text{g})$	$18,8-24700 \cdot T^{-1}$	-16,5	-0,57	-5,9	-0,29	-0,2	-0,01			
$\text{SeO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Se} + \text{O}_2(\text{g})$	$\text{SeO}_{2(\text{s})}$ $9,9-12000 \cdot T^{-1}$ $\text{SeO}_{2(\text{g})} (1\text{bar})$ $0,5-6400 \cdot T^{-1}$	-7,2	-0,25	-5,9	-0,29	-4,4	-0,28			
$\frac{1}{3} \text{P}_4\text{O}_{10} \rightleftharpoons$	$\frac{1}{3} \text{P}_4\text{O}_6 + \frac{2}{3} \text{O}_2(\text{g})$	$\text{P}_4\text{O}_{10(\text{g})} (1\text{bar})$ $6,4-12000 \cdot T^{-1}$	-10,7	-0,37	-5,6	-0,28	-2,8	-0,18			
$2 \text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons$	$4 \text{VO}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	$\text{V}_2\text{O}_{5(\text{s})}$ $10,0-13900 \cdot T^{-1}$ $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{l})}$ $2,6-6900 \cdot T^{-1}$	-9,9	-0,34	-4,3	-0,21	-2,7	-0,17			
$2 \text{K}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{K}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,5-13650 \cdot T^{-1}$	-10,0	-0,70	-4,1	-0,40	-1,0	-0,12			
$2 \text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons$	$6 \text{CoO} + \text{O}_2(\text{g})$	$18,2-22300 \cdot T^{-1}$	-13,7	-0,48	-4,1	-0,20	1,0	0,06			
$4 \text{CuO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,9-13800 \cdot T^{-1}$	-9,8	-0,34	-3,9	-0,19	-0,7	-0,05			
$\frac{2}{3} \text{Rh}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Rh} + \text{O}_2(\text{g})$	$8,5-11900 \cdot T^{-1}$	-8,5	-0,30	-3,4	-0,17	-0,7	-0,05			
$\text{IrO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ir} + \text{O}_2(\text{g})$	$9,3-12600 \cdot T^{-1}$	-8,7	-0,30	-3,3	-0,16	-0,4	-0,03			
$6 \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})$	$7,8-10600 \cdot T^{-1}$	-7,3	-0,25	-2,8	-0,14	-0,3	-0,02			
$\frac{4}{3} \text{Cs}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Cs}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$	$4,5+7200 \cdot T^{-1}$	-5,8	-0,80	-2,7	-0,52	-1,0	-0,24			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]			
$\frac{4}{3} \text{RbO}_2 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Rb}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})}$	$4,9-7100 \cdot T^{-1}$ RbO_{2(l)}	-5,2	-0,72	-2,4	-0,48	-1,0	-0,24			
$\frac{4}{3} \text{Tb}_7\text{O}_{12} \rightleftharpoons$	$\frac{14}{3} \text{Tb}_2\text{O}_3 + \text{O}_{2(\text{g})}$	$3,8-6200 \cdot T^{-1}$	-5,9	-0,20	-2,3	-0,11	-0,3	-0,02			
$\text{As}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{As}_4\text{O}_6 + \text{O}_{2(\text{g})}$	$13,4-15450 \cdot T^{-1}$	-8,7	-0,30	-2,1	-0,10	1,5	0,10			
$2 \text{Na}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{Na}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})}$	$7,2-9300 \cdot T^{-1}$	-6,1	-0,42	-2,1	-0,20	0,0	0			
$\text{Tl}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$	$\text{Tl}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})}$	$11,5-13200 \cdot T^{-1}$	-7,4	-0,26	-1,7	-0,08	1,3	0,08			
$2 \text{PdO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Pd} + \text{O}_{2(\text{g})}$	$10,0-11500 \cdot T^{-1}$	-6,4	-0,22	-1,5	-0,07	1,2	0,08			
$2 \text{PdO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Pd} + \text{O}_{2(\text{g})}$	$10,1-11500 \cdot T^{-1}$	-6,3	-0,22	-1,4	-0,07	1,2	0,08			
$2 \text{KO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{K}_2\text{O}_2 + \text{O}_{2(\text{g})}$	$2,5+3300 \cdot T^{-1}$	-2,2	-0,32	-0,8	-0,16	0,0	0			
$2 \text{Re}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons$	$4 \text{ReO}_3 + \text{O}_{2(\text{g})}$	$5,5-5300 \cdot T^{-1}$	-2,1	-0,07	0,2	0,01	1,4	0,09			
$2 \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons$	$6 \text{PbO} + \text{O}_{2(\text{g})}$	$7,6-6800 \cdot T^{-1}$	-2,1	-0,07	0,8	0,04	2,4	0,15			
$2 \text{HgO} \rightleftharpoons$	$2 \text{Hg} + \text{O}_{2(\text{g})}$	$11,0-9350 \cdot T^{-1}$	-2,4	-0,08	1,6	0,08	3,8	0,25			
$4 \text{MnO}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_{2(\text{g})}$	$10,8-8500 \cdot T^{-1}$	-1,3	-0,05	2,3	0,11	4,3	0,28			
$4 \text{CrO}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_{2(\text{g})}$	$7,6-5300 \cdot T^{-1}$	0,0	0	2,3	0,11	3,5	0,23			
$2 \text{Sb}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons$	$2 \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_{2(\text{g})}$	$12,0-9550 \cdot T^{-1}$	-1,6	-0,06	2,4	0,12	4,6	0,30			
$2 \text{NaO}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_{2(\text{g})}$	$2,5+20 \cdot T^{-1}$	2,5	0,36	2,5	0,48	2,5	0,64			
$2 \text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$4 \text{Ag} + \text{O}_{2(\text{g})}$	$6,7-3100 \cdot T^{-1}$	2,3	0,08	3,6	0,18	4,3	0,28			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{O}_2); T)$ [V]			
3 PbO ₂ ⇌	Pb ₃ O ₄ + O _{2(g)}	10,6–6200 · T ⁻¹	1,7	0,06	4,4	0,22	5,8	0,37			
2 Li ₂ O ₂ ⇌	2 Li ₂ O + O _{2(g)}	8,7–3800 · T ⁻¹	3,3	0,22	4,9	0,48	5,8	0,74			
² / ₃ Au ₂ O ₃ ⇌	⁴ / ₃ Au + O _{2(g)}	9,1–200 · T ⁻¹	>5								
2 Pt ₂ O ⇌	4 Pt + O _{2(g)}		>5								

Tab. VIII.5 Thermodynamische Standarddaten [1] von O_{2(g)} zur Berechnung der Funktionen des Sauerstoffpartialdruckes.

T [K]	$\Delta H_B^\circ(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^\circ(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
298	0,0	205,1
500	6,1	220,8
600	9,3	226,6
700	12,6	231,6
750	14,3	233,8
800	15,9	236,0
900	19,2	240,0
1000	22,6	243,6

Tab. VIII.6 Thermodynamische Standarddaten und Funktionen* des Schwefelpartialdruckes, berechnet aus den thermodynamischen Standarddaten der kondensierten Phasen und des Schwefels [1 - 3]. Sortierung nach der Stellung im Periodensystem (Ordnungszahl).

$$*) \quad \lg(p(S_2)/\text{bar}) = A - B \cdot T^{-1}$$

$$A = \frac{\Delta S_G^\circ(T)}{2,303 \cdot R}$$

$$B = \frac{\Delta H_G^\circ(T)}{2,303 \cdot R} \quad [K]$$

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^\circ(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^\circ(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^\circ(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^\circ(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^\circ(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^\circ(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 Li ₂ S ⇌	4 Li + S _{2(g)}	12,6–53200 · T ⁻¹	-385,7	155,1	Li ^(l) 23,2	Li ^(l) 70,1	1017,9	241,1	1000
2 BeS ⇌	2 Be + S _{2(g)}	8,0–30500 · T ⁻¹	-198,7	95,9	16,4	36,6	583,9	152,3	1000
² / ₃ B ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ B + S _{2(g)}	B ₂ S _{3(s)}	B ₂ S _{3(s)}	B ₂ S _{3(s)}	7,3	20,7	285,7	151,1	700
		B ₂ S _{3(l)}	B ₂ S _{3(l)}	B ₂ S _{3(l)}	14,3	29,0	244,2	101,4	1000
2 Na ₂ S ₂ ⇌	2 Na ₂ S + S _{2(g)}	9,2–9300 · T ⁻¹	-349,2	209,5	-331,6	169,1	177,8	177,0	700
2 Na ₂ S ⇌	4 Na + S _{2(g)}	12,8–44700 · T ⁻¹	-304,4	201,4	Na ^(l) 23,4	Na ^(l) 94,3	856,1	245,3	1000
2 MgS ⇌	2 Mg + S _{2(g)}	10,6–43500 · T ⁻¹	-310,7	109,9	Mg ^(l) 29,0	Mg ^(l) 76,1	833,1	203,3	1000
² / ₃ Al ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ Al + S _{2(g)}	10,1–32300 · T ⁻¹	-635,3	261,9	Al ^(l) 30,8	Al ^(l) 73,4	618,3	194,2	1000
SiS ₂ ⇌	Si + S _{2(g)}	7,3–17000 · T ⁻¹	-155,7	178,7	16,9	47,3	326,3	139,5	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
$\frac{1}{2} \text{P}_4\text{S}_{10} \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{P}_4\text{S}_6 + \text{S}_{2(\text{g})}$	$\text{P}_4\text{S}_{10(\text{l})}$ 8,8–10400 · T ⁻¹	$\text{P}_4\text{S}_{10(\text{l})}$ -210,7	$\text{P}_4\text{S}_{10(\text{l})}$ 755,7	$\text{P}_4\text{S}_{6(\text{l})}$ -96,9	$\text{P}_4\text{S}_{6(\text{l})}$ 578,3	199,5	169,1	700
$\frac{1}{3} \text{P}_4\text{S}_6 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{P} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$\text{P}_4\text{S}_{6(\text{l})}$ 6,4–8600 · T ⁻¹	$\text{P}_4\text{S}_{6(\text{l})}$ -96,9	$\text{P}_4\text{S}_{6(\text{l})}$ 578,3	$\text{P}^{(\text{R})}$ -7,8	$\text{P}^{(\text{R})}$ 43,1	164,5	122,5	700
2 K ₂ S \rightleftharpoons	4 K + S _{2(g)}	13,9–45700 · T ⁻¹	-313,2	219,3	$\text{K}^{(\text{l})}$ 23,7	$\text{K}^{(\text{l})}$ 108,6	874,9	266,7	1000
2 CaS \rightleftharpoons	2 Ca + S _{2(g)}	10,1–56100 · T ⁻¹	-436,9	118,5	23,1	79,5	1073,7	192,9	1000
$\frac{2}{3} \text{Sc}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Sc} + \text{S}_{2(\text{g})}$	9,4–47100 · T ⁻¹	-1083,4	272,4	19,7	68,0	902,2	180,0	1000
2 TiS ₂ \rightleftharpoons	2 TiS + S _{2(g)}	8,6–20200 · T ⁻¹	-352,7	170,6	-236,4	117,2	386,3	164,1	1000
2 TiS \rightleftharpoons	2 Ti + S _{2(g)}	8,7–34800 · T ⁻¹	-236,4	117,2	20,2	64,8	666,9	166,1	1000
2 V ₂ S ₃ \rightleftharpoons	4 VS + S _{2(g)}	9,7–20700 · T ⁻¹	-435,0	279,0	-157,0	118,0	395,7	184,9	1000
2 VS \rightleftharpoons	2 V + S _{2(g)}	8,3–26500 · T ⁻¹	-157,0	118,0	19,5	62,0	506,7	158,9	1000
2 Cr ₂ S ₃ \rightleftharpoons	4 CrS + S _{2(g)}	9,2–22200 · T ⁻¹	-335,0	298,0	-99,5	125,4	425,7	176,5	1000
2 CrS \rightleftharpoons	2 Cr + S _{2(g)}	7,0–20500 · T ⁻¹	-99,5	125,4	19,6	56,5	391,9	133,1	1000
2 MnS ₂ \rightleftharpoons	2 MnS + S _{2(g)}	9,9–8300 · T ⁻¹	-195,0	164,5	-192,7	124,1	158,3	190,1	700
2 MnS \rightleftharpoons	2 Mn + S _{2(g)}	6,7–29100 · T ⁻¹	-176,5	143,3	24,9	72,0	556,5	128,3	1000
2 FeS ₂ \rightleftharpoons	2 FeS + S _{2(g)}	14,4–14800 · T ⁻¹	-119,1	141,2	-54,7	143,6	282,5	275,7	1000
2 FeS \rightleftharpoons	2 Fe + S _{2(g)}	6,1–16300 · T ⁻¹	-54,7	143,6	24,6	66,9	312,3	117,5	1000
3 CoS ₂ \rightleftharpoons	Co ₃ S ₄ + S _{2(g)}	10,5–11900 · T ⁻¹	-99,0	160,2	-223,5	411,7	227,2	202,0	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B(ox, T)}}^{\circ}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B(ox, T)}}^{\circ}$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B(red, T)}}^{\circ}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B(red, T)}}^{\circ}$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G(T)}}^{\circ}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G(T)}}^{\circ}$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
1,5 Co ₃ S ₄ ⇌	4,5 CoS _{0,89} + S _{2(g)}	8,2–11600 · T ⁻¹	-223,5	411,7	-59,2	111,9	222,6	156,9	1000
2,25 CoS _{0,89} ⇌	2,25 Co + S _{2(g)}	8,8–17500 · T ⁻¹	-59,2	111,9	21,8	66,2	335,9	168,1	1000
2 NiS ₂ ⇌	2 NiS + S _{2(g)}	11,3–12200 · T ⁻¹	-81,9	155,6	-42,7	128,0	232,1	215,7	1000
2 NiS ⇌	2 Ni + S _{2(g)}	7,8–14800 · T ⁻¹	-42,7	128,0	21,8	66,8	282,7	148,5	1000
4 CuS ⇌	2 Cu ₂ S + S _{2(g)}	13,3–11000 · T ⁻¹	-33,7	108,8	-38,5	209,2	211,5	254,1	700
2 Cu ₂ S ⇌	4 Cu + S _{2(g)}	2,5–13200 · T ⁻¹	-11,8	241,2	18,7	64,8	252,1	47,7	1000
2 ZnS ⇌	2 Zn + S _{2(g)}	10,8–28600 · T ⁻¹	-169,2	118,5	Zn _(l) 27,8	Zn _(l) 86,5	547,7	206,9	1000
4 Ga ₂ S ₃ ⇌	2 Ga ₄ S ₅ + S _{2(g)}	9,4–11600 · T ⁻¹	-431,3	285,0	-828,4	524,2	222,1	179,3	1000
2 Ga ₄ S ₅ ⇌	8 GaS + S _{2(g)}	9,0–22300 · T ⁻¹	-828,4	524,2	-173,0	118,8	426,5	172,9	1000
4 GaS ⇌	2 Ga ₂ S + S _{2(g)}	9,4–23400 · T ⁻¹	-173,0	118,8	-198,6	192,4	448,5	180,5	1000
2 Ga ₂ S ⇌	4 Ga + S _{2(g)}	13,3–33900 · T ⁻¹	-198,6	192,4	Ga _(l) 24,4	Ga _(l) 91,9	648,5	253,7	1000
2 GeS ₂ ⇌	2 GeS + S _{2(g)}	8,4–14000 · T ⁻¹	-103,1	177,5	-44,5	124,3	267,2	160,6	900
2 GeS ⇌	2 Ge + S _{2(g)}	12,8–18100 · T ⁻¹	-111,7	168,5	GeS _(l) -15,0	GeS _(l) 155,6	347,1	245,1	1000
		7,1–14100 · T ⁻¹	-44,5	124,3	15,2	58,7	269,4	135,8	900
		GeS _(l)	GeS _(l)	GeS _(l)	17,9	61,5	219,5	82,7	1000
		4,3–11500 · T ⁻¹	-15,0	155,6					
2 As ₂ S ₃ ⇌	2 As ₂ S ₂ + S _{2(g)}	As ₂ S _{3(l)} 4,2–7100 · T ⁻¹	As ₂ S _{3(l)} -72,6	As ₂ S _{3(l)} 340,8	As ₂ S _{2(l)} -77,2	As ₂ S _{2(l)} 250,7	135,3	80,1	750
As ₂ S ₂ ⇌	2 As + S _{2(g)}	As ₂ S _{2(l)} 6,7–12800 · T ⁻¹	As ₂ S _{2(l)} -77,2	As ₂ S _{2(l)} 250,7	11,8	59,5	245,3	128,6	750
² / _x SeS _x ⇌	² / _x Se + S _{2(g)}	Daten	unbekannt						

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 Rb ₂ S ⇌	4 Rb + S _{2(g)}	15,0–44700 · T ⁻¹	-325,8	207,5	Rb _(l) 14,8	Rb _(l) 110,6	855,3	287,7	700
2 SrS ⇌	2 Sr + S _{2(g)}	9,8–55200 · T ⁻¹	-429,6	134,3	22,0	92,5	1056,9	187,3	1000
2 Y ₂ S ₃ ⇌	4 YS + S _{2(g)}	11,4–43500 · T ⁻¹	-1166,0	294,0	-413,0	134,0	833,7	218,9	1000
2 YS ⇌	2 Y + S _{2(g)}	8,4–53300 · T ⁻¹	-413,0	134,0	20,3	78,9	1020,3	160,7	1000
4 ZrS ₂ ⇌	2 Zr ₂ S ₃ + S _{2(g)}	7,9–20100 · T ⁻¹	-523,6	169,2	-931,5	278,5	385,1	151,1	1000
² / ₃ Zr ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ Zr + S _{2(g)}	9,5–41850 · T ⁻¹	-931,5	278,5	20,0	72,6	801,4	182,0	1000
2 NbS ₂ ⇌	2 NbS + S _{2(g)}	9,9–21700 · T ⁻¹	-301,0	164,0	-170,4	123,0	414,9	188,9	1000
2 NbS ⇌	2 Nb + S _{2(g)}	8,4–27750 · T ⁻¹	-170,4	123,0	18,3	67,7	531,1	160,3	1000
4 MoS ₂ ⇌	2 Mo ₂ S ₃ + S _{2(g)}	10,7–21800 · T ⁻¹	-224,5	149,8	-316,7	266,6	418,3	204,9	1000
² / ₃ Mo ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ Mo + S _{2(g)}	9,1–20400 · T ⁻¹	-316,7	266,6	18,8	60,5	389,9	173,8	1000
RuS ₂ ⇌	Ru + S _{2(g)}	10,3–17700 · T ⁻¹	-166,5	132,8	18,1	59,3	338,3	197,4	1000
6 Rh ₂ S ₃ ⇌	4 Rh ₃ S ₄ + S _{2(g)}	9,8–13850 · T ⁻¹	-172,3	277,1	-230,6	395,0	265,1	188,3	1000
¹ / ₂ Rh ₃ S ₄ ⇌	³ / ₂ Rh + S _{2(g)}	9,0–15600 · T ⁻¹	-230,6	395,0	20,2	65,6	299,3	171,8	1000
2 PdS ₂ ⇌	2 PdS + S _{2(g)}	8,1–7300 · T ⁻¹	-32,7	169,8	-40,1	111,4	138,9	154,1	900
⁸ / ₃ PdS ⇌	² / ₃ Pd ₄ S + S _{2(g)}	9,5–13600 · T ⁻¹	-34,3	117,5	23,7	336,4	261,0	181,8	1000
2 Pd ₄ S ⇌	8 Pd + S _{2(g)}	8,7–13700 · T ⁻¹	23,7	336,4	19,6	71,1	263,1	166,9	1000
2 Ag ₂ S ⇌	4 Ag + S _{2(g)}	3,5–8800 · T ⁻¹	30,7	252,0	19,2	75,2	169,1	67,7	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 CdS ⇌	2 Cd + S _{2(g)}	9,8–23000 · T ⁻¹	-117,0	138,1	Cd _(l) 26,5	Cd _(l) 96,7	440,7	188,1	1000
6 In ₂ S ₃ ⇌	4 In ₃ S ₄ + S _{2(g)}	3,3–9900 · T ⁻¹	-260,4	323,6	-381,5	433,5	190,1	63,3	1000
2 In ₃ S ₄ ⇌	6 InS + S _{2(g)}	10,9–18100 · T ⁻¹	-402,5	411,4	-101,5	127,3	346,0	208,0	900
2 InS ⇌	2 In + S _{2(g)}	10,6–20500 · T ⁻¹	-101,5	127,3	In _(l) 20,0	In _(l) 95,3	393,0	203,0	900
4 SnS ₂ ⇌	2 Sn ₂ S ₃ + S _{2(g)}	10,8–11300 · T ⁻¹	-100,0	178,3	-168,5	324,8	216,7	207,3	1000
6 Sn ₂ S ₃ ⇌	4 Sn ₃ S ₄ + S _{2(g)}	10,6–11600 · T ⁻¹	-183,3	309,1	-257,0	447,8	221,8	203,6	900
2 Sn ₃ S ₄ ⇌	6 SnS + S _{2(g)}	9,1–11000 · T ⁻¹	-257,0	447,8	-75,6	133,9	210,4	174,8	900
2 SnS ⇌	2 Sn + S _{2(g)}	10,1–18300 · T ⁻¹	-75,6	133,9	Sn _(l) 24,4	Sn _(l) 96,9	350,0	193,0	900
² / ₃ Sb ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ Sb + S _{2(g)}	7,9–13400 · T ⁻¹	-137,2	312,9	13,5	71,9	255,8	150,0	800
² / _x TeS _x ⇌	² / _x Te + S _{2(g)}	Sb ₂ S _{3(l)} 7,0–12750 · T ⁻¹	-56,2	408,0	Sb _(l) 39,6	Sb _(l) 100,7	244,0	133,2	1000
		Daten unbekannt							
2 Cs ₂ S ⇌	4 Cs + S _{2(g)}	15,3–42600 · T ⁻¹	-307,0	220,3	Cs _(l) 14,7	Cs _(l) 118,9	815,4	292,8	700
2 BaS ⇌	2 Ba + S _{2(g)}	10,9–55200 · T ⁻¹	-424,1	140,1	27,7	108,8	1057,3	208,3	1000
2 La ₂ S ₃ ⇌	4 LaS + S _{2(g)}	9,0–35000 · T ⁻¹	-1116,5	316,3	-429,3	133,3	669,5	171,5	1000
2 LaS ⇌	2 La + S _{2(g)}	9,8–55000 · T ⁻¹	-429,3	133,3	20,8	92,1	1053,9	188,5	1000
4 CeS ₂ ⇌	2 Ce ₂ S ₃ + S _{2(g)}	10,4–12000 · T ⁻¹	-566,2	188,3	-1094,8	340,4	228,9	198,5	1000
6 Ce ₂ S ₃ ⇌	4 Ce ₃ S ₄ + S _{2(g)}	9,1–34200 · T ⁻¹	-1094,8	340,4	-1516,8	486,2	655,3	173,3	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 CeS ₄ ⇌	6 CeS + S _{2(g)}	9,7–36500 · T ⁻¹	-1516,8	486,2	-414,8	147,8	698,5	185,3	1000
2 CeS ⇌	2 Ce + S _{2(g)}	10,2–54000 · T ⁻¹	-414,8	147,8	25,6	110,1	1034,5	195,5	1000
2 Pr ₂ S ₃ ⇌	4 PrS + S _{2(g)}	8,3–32000 · T ⁻¹	-1056,5	343,3	-413,4	143,8	613,1	159,5	1000
2 Pr ₃ S ₄ ⇌	6 PrS + S _{2(g)}	9,3–27300 · T ⁻¹	-1424,7	478,2	-413,4	143,8	522,7	177,3	1000
2 PrS ⇌	2 Pr + S _{2(g)}	10,9–53600 · T ⁻¹	-413,4	143,8	23,1	112,4	1026,7	208,1	1000
2 Nd ₂ S ₃ ⇌	4 NdS + S _{2(g)}	7,2–26700 · T ⁻¹	-1036,2	338,2	-428,6	135,8	511,7	137,7	1000
2 NdS ⇌	2 Nd + S _{2(g)}	11,5–55300 · T ⁻¹	-428,6	135,8	23,6	110,1	1058,1	219,5	1000
2 Sm ₂ S ₃ ⇌	4 SmS + S _{2(g)}	7,8–41200 · T ⁻¹	-1094,0	369,0	-388,3	154,2	788,5	149,7	1000
2 SmS ⇌	2 Sm + S _{2(g)}	10,2–51500 · T ⁻¹	-388,3	154,2	28,1	116,1	986,5	194,7	1000
2 Eu ₃ S ₄ ⇌	6 EuS + S _{2(g)}	7,2–30900 · T ⁻¹	-1365,0	486,0	-382,0	139,8	591,7	137,7	1000
2 EuS ⇌	2 Eu + S _{2(g)}	11,5–50200 · T ⁻¹	-382,0	139,8	22,1	114,8	961,9	220,9	1000
2 Gd ₂ S ₃ ⇌	4 GdS + S _{2(g)}	6,9–36200 · T ⁻¹	-1120,0	345,0	-425,0	138,0	693,7	132,9	1000
2 GdS ⇌	2 Gd + S _{2(g)}	10,6–54600 · T ⁻¹	-425,0	138,0	21,2	104,6	1046,1	204,1	1000
2 Tb ₂ S ₃ ⇌	4 TbS + S _{2(g)}	6,4–37300 · T ⁻¹	-1130,0	350,0	-425,0	138,0	713,7	122,9	1000
2 TbS ⇌	2 Tb + S _{2(g)}	11,2–54700 · T ⁻¹	-425,0	138,0	21,7	110,0	1047,1	214,9	1000
2 Dy ₂ S ₃ ⇌	4 DyS + S _{2(g)}	6,8–38100 · T ⁻¹	-1138,0	346,0	-425,0	138,0	729,7	130,9	1000
2 DyS ⇌	2 Dy + S _{2(g)}	11,2–54600 · T ⁻¹	-425,0	138,0	20,4	109,7	1044,5	214,3	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 Ho ₂ S ₃ ⇌	4 HoS + S _{2(g)}	6,2–38500 · T ⁻¹	-1142,0	352,0	-425,0	138,0	737,7	118,9	1000
2 HoS ⇌	2 Ho + S _{2(g)}	11,2–54500 · T ⁻¹	-425,0	138,0	20,2	109,6	1044,1	214,1	1000
2 Er ₂ S ₃ ⇌	4 ErS + S _{2(g)}	6,6–39400 · T ⁻¹	-1150,0	348,0	-425,0	138,0	753,7	126,9	1000
2 ErS ⇌	2 Er + S _{2(g)}	11,1–54600 · T ⁻¹	-425,0	138,0	20,8	108,6	1045,3	212,1	1000
2 Tm ₂ S ₃ ⇌	4 TmS + S _{2(g)}	7,5–40600 · T ⁻¹	-1162,0	340,0	-425,0	138,0	777,7	142,9	1000
2 TmS ⇌	2 Tm + S _{2(g)}	11,0–54500 · T ⁻¹	-425,0	138,0	20,2	108,1	1044,1	211,1	1000
2 Yb ₂ S ₃ ⇌	4 YbS + S _{2(g)}	6,3–34600 · T ⁻¹	-1088,0	335,0	-417,0	130,0	661,7	120,9	1000
2 YbS ⇌	2 Yb + S _{2(g)}	10,6–53800 · T ⁻¹	-417,0	130,0	21,2	95,7	1030,1	202,3	1000
2 Lu ₂ S ₃ ⇌	4 LuS + S _{2(g)}	8,1–40600 · T ⁻¹	-1162,0	306,0	-425,0	124,0	777,7	154,9	1000
2 LuS ⇌	2 Lu + S _{2(g)}	10,0–54500 · T ⁻¹	-425,0	124,0	19,5	84,2	1042,7	191,3	1000
HfS ₂ ⇌	Hf + S _{2(g)}	9,0–36900 · T ⁻¹	-533,0	175,0	19,9	77,3	706,6	173,2	1000
TaS ₂ ⇌	Ta + S _{2(g)}	9,3–24700 · T ⁻¹	-301,0	167,0	18,8	73,6	473,5	177,5	1000
2 WS ₃ ⇌	2 WS ₂ + S _{2(g)}	9,6–9800 · T ⁻¹	-223,0	198,0	-206,2	154,5	187,3	183,9	1000
WS ₂ ⇌	W + S _{2(g)}	9,4–19800 · T ⁻¹	-206,2	154,5	18,3	63,9	378,2	180,4	1000
² / ₃ Re ₂ S ₇ ⇌	⁴ / ₃ ReS ₂ + S _{2(g)}	9,7–8900 · T ⁻¹	-322,7	401,0	-145,9	139,7	170,6	185,9	900
ReS ₂ ⇌	Re + S _{2(g)}	10,0–16200 · T ⁻¹	-137,6	148,4	19,1	69,0	310,4	191,5	1000
OsS ₂ ⇌	Os + S _{2(g)}	10,1–14000 · T ⁻¹	-96,3	141,1	18,3	63,8	268,3	193,6	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
4 IrS ₂ ⇌	2 Ir ₂ S ₃ + S _{2(g)}	9,2–12200 · T ⁻¹	-79,2	159,7	-118,7	272,2	233,1	176,5	1000
² / ₃ Ir ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ Ir + S _{2(g)}	9,4–13500 · T ⁻¹	-118,7	272,2	19,3	68,1	258,6	180,2	1000
2 PtS ₂ ⇌	2 PtS + S _{2(g)}	9,0–9100 · T ⁻¹	-55,4	165,4	-45,3	116,0	173,9	172,1	1000
2 PtS ⇌	2 Pt + S _{2(g)}	9,8–14800 · T ⁻¹	-45,3	116,0	19,5	74,8	283,3	188,5	1000
2 Au ₂ S ⇌	4 Au + S _{2(g)}	Daten unbekannt							
2 HgS ⇌	2 Hg + S _{2(g)}	10,8–12100 · T ⁻¹	-38,0	117,7	Hg ⁽⁰⁾ 8,3	Hg ⁽⁰⁾ 95,2	231,6	207,2	600
2 Tl ₄ S ₃ ⇌	4 Tl ₂ S + S _{2(g)}	22,1–9400 · T ⁻¹	-139,0	382,0	-60,4	231,8	179,0	421,0	700
2 Tl ₂ S ⇌	4 Tl + S _{2(g)}	Tl ₂ S ^(s)	Tl ₂ S ^(s)	Tl ₂ S ^(s)	Tl ⁽⁰⁾	Tl ⁽⁰⁾			
		9,4–17100 · T ⁻¹	-60,4	231,8	16,2	96,6	328,2	180,6	700
		Tl ₂ S ⁽⁰⁾	Tl ₂ S ⁽⁰⁾	T ⁽⁰⁾	Tl ⁽⁰⁾	Tl ⁽⁰⁾			
		5,4–14100 · T ⁻¹	-7,7	298,6	25,1	107,2	269,5	102,5	1000
2 PbS ⇌	2 Pb + S _{2(g)}	9,3–17100 · T ⁻¹	-61,2	154,5	Pb ⁽⁰⁾ 25,3	Pb ⁽⁰⁾ 107,7	326,7	177,3	1000
² / ₃ Bi ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ Bi + S _{2(g)}	9,4–14000 · T ⁻¹	-108,7	358,4	Bi ⁽⁰⁾ 30,9	Bi ⁽⁰⁾ 110,9	267,4	179,8	1000

Tab. VIII.7 Elektrochemische Spannungsreihe kondensierter Sulfide berechnet mit den Daten der Verbindungen und Elemente [1 - 3] in der Reihenfolge der Standardpotentiale* $E^\circ(p(S_2)_{\text{Ggw}}; 1000 \text{ K})$ der Verbindungen bei $T = 1000 \text{ K}$.

*) $E^\circ = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{p(S_2)}{p^\circ(S_2)} = 1$		$m MS_x \rightleftharpoons M_m S_{mx-2} + S_{2(g)} \quad z = 4 (S_2^-)$ $2 MS_2 \rightleftharpoons 2 MS + S_{2(g)} \quad z = 2 (S_2^-)$					
oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	
		T = 700 K		T = 1000 K		T = 1300 K	
2 SrS \rightleftharpoons	2 Sr + S _{2(g)}	9,8–55200 · T ⁻¹	-69,1	-2,40	-51,4	-2,55	-32,7
2 CaS \rightleftharpoons	2 Ca + S _{2(g)}	10,1–56100 · T ⁻¹	-70,0	-2,43	-46,0	-2,28	-33,1
2 LaS \rightleftharpoons	2 La + S _{2(g)}	9,8–55000 · T ⁻¹	-68,8	-2,39	-45,2	-2,24	-32,5
2 YS \rightleftharpoons	2 Y + S _{2(g)}	8,4–53300 · T ⁻¹	-67,7	-2,35	-44,9	-2,23	-32,6
2 LuS \rightleftharpoons	2 Lu + S _{2(g)}	10,0–54500 · T ⁻¹	-67,9	-2,36	-44,5	-2,21	-31,9
2 BaS \rightleftharpoons	2 Ba + S _{2(g)}	10,9–55200 · T ⁻¹	-68,0	-2,36	-44,3	-2,20	-31,6
2 GdS \rightleftharpoons	2 Gd + S _{2(g)}	10,6–54600 · T ⁻¹	-67,4	-2,34	-44,0	-2,18	-31,4
2 NdS \rightleftharpoons	2 Nd + S _{2(g)}	11,5–55300 · T ⁻¹	-67,5	-2,34	-43,8	-2,17	-31,0
2 CeS \rightleftharpoons	2 Ce + S _{2(g)}	10,2–54000 · T ⁻¹	-66,9	-2,32	-43,8	-2,17	-31,3
2 TbS \rightleftharpoons	2 Tb + S _{2(g)}	11,2–54700 · T ⁻¹	-66,9	-2,32	-43,5	-2,16	-30,9
2 TmS \rightleftharpoons	2 Tm + S _{2(g)}	11,0–54500 · T ⁻¹	-66,9	-2,32	-43,5	-2,16	-30,9
2 ErS \rightleftharpoons	2 Er + S _{2(g)}	11,1–54600 · T ⁻¹	-66,9	-2,32	-43,5	-2,16	-30,9
2 DyS \rightleftharpoons	2 Dy + S _{2(g)}	11,2–54600 · T ⁻¹	-66,8	-2,32	-43,4	-2,15	-30,8

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]			
2 HoS ⇌	2 Ho + S _{2(g)}	11,2–54500 · T ⁻¹	-66,7	-2,32	-43,3	-2,15	-30,7	-1,98			
2 YbS ⇌	2 Yb + S _{2(g)}	10,6–53800 · T ⁻¹	-66,3	-2,30	-43,2	-2,14	-30,8	-1,99			
2 PrS ⇌	2 Pr + S _{2(g)}	10,9–53600 · T ⁻¹	-65,7	-2,28	-42,8	-2,12	-30,3	-1,95			
2 SmS ⇌	2 Sm + S _{2(g)}	10,2–51500 · T ⁻¹	-63,4	-2,20	-41,4	-2,05	-29,4	-1,90			
2 Li ₂ S ⇌	4 Li + S _{2(g)}	12,6–53200 · T ⁻¹	-63,4	-2,20	-40,6	-2,01	-28,3	-1,82			
2 EuS ⇌	2 Eu + S _{2(g)}	11,5–50200 · T ⁻¹	-60,2	-2,09	-38,7	-1,92	-27,1	-1,75			
² / ₃ Sc ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ Sc + S _{2(g)}	9,4–47100 · T ⁻¹	-57,9	-2,01	-37,7	-1,87	-26,8	-1,73			
2 Sm ₂ S ₃ ⇌	4 SmS + S _{2(g)}	7,8–41200 · T ⁻¹	-51,1	-1,77	-33,4	-1,66	-23,9	-1,54			
2 Tm ₂ S ₃ ⇌	4 TmS + S _{2(g)}	7,5–40600 · T ⁻¹	-50,5	-1,75	-33,1	-1,64	-23,7	-1,53			
2 MgS ⇌	2 Mg + S _{2(g)}	10,6–43500 · T ⁻¹	-51,5	-1,79	-32,9	-1,63	-22,9	-1,48			
2 Er ₂ S ₃ ⇌	4 ErS + S _{2(g)}	6,6–39400 · T ⁻¹	-49,7	-1,73	-32,7	-1,62	-23,7	-1,53			
2 Lu ₂ S ₃ ⇌	4 LuS + S _{2(g)}	8,1–40600 · T ⁻¹	-49,9	-1,73	-32,5	-1,61	-23,1	-1,49			
2 Ho ₂ S ₃ ⇌	4 HoS + S _{2(g)}	6,2–38500 · T ⁻¹	-48,8	-1,69	-32,3	-1,60	-23,4	-1,51			
² / ₃ Zr ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ Zr + S _{2(g)}	9,5–41850 · T ⁻¹	-50,3	-1,75	-32,3	-1,60	-22,7	-1,46			
2 Y ₂ S ₃ ⇌	4 YS + S _{2(g)}	11,4–43500 · T ⁻¹	-50,7	-1,76	-32,1	-1,59	-22,1	-1,43			
2 Na ₂ S ⇌	4 Na + S _{2(g)}	12,8–44700 · T ⁻¹	-51,1	-1,77	-31,9	-1,58	-21,6	-1,39			
2 K ₂ S ⇌	4 K + S _{2(g)}	13,9–45700 · T ⁻¹	-51,4	-1,78	-31,8	-1,58	-21,3	-1,37			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$T = 700 \text{ K}$			$T = 1000 \text{ K}$			$T = 1300 \text{ K}$		
			Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]							
$2 \text{ Dy}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{ DyS} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$6,8-38100 \cdot T^{-1}$	-47,6	-1,65	-31,3	-1,55	-22,5	-1,45			
$2 \text{ Tb}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{ TbS} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$6,4-37300 \cdot T^{-1}$	-46,9	-1,63	-30,9	-1,53	-22,3	-1,44			
$2 \text{ Rb}_2\text{S} \rightleftharpoons$	$4 \text{ Rb} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$15,0-44700 \cdot T^{-1}$	-48,9	-1,70	-29,7	-1,47	-19,4	-1,25			
$2 \text{ Gd}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{ GdS} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$6,9-36200 \cdot T^{-1}$	-44,8	-1,56	-29,3	-1,45	-20,9	-1,35			
$2 \text{ Yb}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{ YbS} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$6,3-34600 \cdot T^{-1}$	-42,5	-1,48	-28,3	-1,40	-20,3	-1,31			
$\text{HfS}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Hf} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$9,0-36900 \cdot T^{-1}$	-43,7	-1,52	-27,9	-1,38	-19,4	-1,25			
$2 \text{ Cs}_2\text{S} \rightleftharpoons$	$4 \text{ Cs} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$15,3-42600 \cdot T^{-1}$	-45,6	-1,58	-27,3	-1,35	-17,5	-1,13			
$2 \text{ Ce}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons$	$6 \text{ CeS} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$9,7-36500 \cdot T^{-1}$	-42,4	-1,47	-26,8	-1,33	-18,4	-1,19			
$2 \text{ TiS} \rightleftharpoons$	$2 \text{ Ti} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$8,7-34800 \cdot T^{-1}$	-41,0	-1,42	-26,1	-1,29	-18,1	-1,17			
$2 \text{ La}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{ LaS} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$9,0-35000 \cdot T^{-1}$	-41,0	-1,42	-26,0	-1,29	-17,9	-1,15			
$6 \text{ Ce}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{ Ce}_3\text{S}_4 + \text{S}_{2(\text{g})}$	$9,1-34200 \cdot T^{-1}$	-39,8	-1,38	-25,1	-1,25	-17,2	-1,11			
$2 \text{ Pr}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{ PrS} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$8,3-32000 \cdot T^{-1}$	-37,4	-1,30	-23,7	-1,18	-16,3	-1,05			
$2 \text{ Eu}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons$	$6 \text{ EuS} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$7,2-30900 \cdot T^{-1}$	-36,9	-1,28	-23,7	-1,18	-16,6	-1,07			
$2 \text{ BeS} \rightleftharpoons$	$2 \text{ Be} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$8,0-30500 \cdot T^{-1}$	-35,6	-1,24	-22,5	-1,12	-15,5	-1,00			
$2 \text{ MnS} \rightleftharpoons$	$2 \text{ Mn} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$6,7-29100 \cdot T^{-1}$	-34,9	-1,21	-22,4	-1,11	-15,7	-1,01			
$2/3 \text{ Al}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4/3 \text{ Al} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$10,1-32300 \cdot T^{-1}$	-36,0	-1,25	-22,2	-1,10	-14,7	-0,95			
$2 \text{ Ga}_2\text{S} \rightleftharpoons$	$4 \text{ Ga} + \text{S}_{2(\text{g})}$	$13,3-33900 \cdot T^{-1}$	-35,1	-1,22	-20,6	-1,02	-12,8	-0,83			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]
2 Nd ₂ S ₃ ⇌	4 NdS + S _{2(g)}	7,2–26700 · T ⁻¹	-30,9	-1,07	-0,97	-19,5	-0,97	-13,3	-0,86		
2 NbS ⇌	2 Nb + S _{2(g)}	8,4–27750 · T ⁻¹	-31,2	-1,08	-0,96	-19,4	-0,96	-12,9	-0,83		
2 VS ⇌	2 V + S _{2(g)}	8,3–26500 · T ⁻¹	-29,6	-1,03	-0,90	-18,2	-0,90	-12,1	-0,78		
2 ZnS ⇌	2 Zn + S _{2(g)}	10,8–28600 · T ⁻¹	-30,1	-1,05	-0,88	-17,8	-0,88	-11,2	-0,72		
TaS ₂ ⇌	Ta + S _{2(g)}	9,3–24700 · T ⁻¹	-26,0	-0,90	-0,76	-15,4	-0,76	-9,7	-0,63		
4 GaS ⇌	2 Ga ₂ S + S _{2(g)}	9,4–23400 · T ⁻¹	-24,0	-0,83	-0,69	-14,0	-0,69	-8,6	-0,55		
2 CrS ⇌	2 Cr + S _{2(g)}	7,0–20500 · T ⁻¹	-22,3	-0,77	-0,67	-13,5	-0,67	-8,8	-0,57		
2 Ga ₄ S ₅ ⇌	8 GaS + S _{2(g)}	9,0–22300 · T ⁻¹	-22,9	-0,80	-0,66	-13,3	-0,66	-8,2	-0,53		
2 CdS ⇌	2 Cd + S _{2(g)}	9,8–23000 · T ⁻¹	-23,1	-0,80	-0,65	-13,2	-0,65	-7,9	-0,51		
2 Cr ₂ S ₃ ⇌	4 CrS + S _{2(g)}	9,2–22200 · T ⁻¹	-22,5	-0,78	-0,64	-13,0	-0,64	-7,9	-0,51		
4 ZrS ₂ ⇌	2 Zr ₂ S ₃ + S _{2(g)}	7,9–20100 · T ⁻¹	-20,8	-0,72	-0,61	-12,2	-0,61	-7,6	-0,49		
2 NbS ₂ ⇌	2 NbS + S _{2(g)}	9,9–21700 · T ⁻¹	-21,1	-0,73	-0,59	-11,8	-0,59	-6,8	-0,44		
2 TiS ₂ ⇌	2 TiS + S _{2(g)}	8,6–20200 · T ⁻¹	-20,3	-0,70	-0,58	-11,6	-0,58	-6,9	-0,44		
² / ₃ Mo ₂ S ₃ ⇌	⁴ / ₃ Mo + S _{2(g)}	9,1–20400 · T ⁻¹	-20,0	-0,69	-0,56	-11,3	-0,56	-6,6	-0,43		
4 MoS ₂ ⇌	2 Mo ₂ S ₃ + S _{2(g)}	10,7–21800 · T ⁻¹	-20,4	-0,71	-0,55	-11,1	-0,55	-6,1	-0,39		
2 V ₂ S ₃ ⇌	4 VS + S _{2(g)}	9,7–20700 · T ⁻¹	-19,9	-0,69	-0,55	-11,0	-0,55	-6,2	-0,40		
2 Cu ₂ S ⇌	4 Cu + S _{2(g)}	2,5–13200 · T ⁻¹	-16,4	-0,57	-0,53	-10,7	-0,53	-7,7	-0,50		

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]			
$WS_2 \rightleftharpoons$	$W + S_{2(g)}$	$9,4-19800 \cdot T^{-1}$	-18,9	-0,66	-10,4	-0,52	-5,8	-0,37			
$2 FeS \rightleftharpoons$	$2 Fe + S_{2(g)}$	$6,1-16300 \cdot T^{-1}$	-17,2	-0,60	-10,2	-0,51	-6,4	-0,41			
$2 InS \rightleftharpoons$	$2 In + S_{2(g)}$	$10,6-20500 \cdot T^{-1}$	-18,7	-0,65	-9,9	-0,49	-5,2	-0,34			
$SiS_2 \rightleftharpoons$	$Si + S_{2(g)}$	$7,3-17000 \cdot T^{-1}$	-17,0	-0,59	-9,7	-0,48	-5,8	-0,37			
$2 Tl_2S \rightleftharpoons$	$4 Tl + S_{2(g)}$	$Tl_2S^{(s)}$ $9,4-17100 \cdot T^{-1}$	-15,0	-0,52	-8,7	-0,43	-5,4	-0,35			
$2,25 CoS_{0,89} \rightleftharpoons$	$2,25 Co + S_{2(g)}$	$Tl_2S^{(l)}$ $5,4-14100 \cdot T^{-1}$	-16,2	-0,56	-8,7	-0,43	-4,7	-0,30			
$2 SnS \rightleftharpoons$	$2 Sn + S_{2(g)}$	$8,8-17500 \cdot T^{-1}$	-16,0	-0,56	-8,3	-0,41	-4,0	-0,26			
$2 PbS \rightleftharpoons$	$2 Pb + S_{2(g)}$	$10,1-18300 \cdot T^{-1}$	-16,0	-0,56	-7,8	-0,39	-3,9	-0,25			
$RuS_2 \rightleftharpoons$	$Ru + S_{2(g)}$	$9,3-17100 \cdot T^{-1}$	-15,0	-0,52	-7,4	-0,37	-3,3	-0,21			
$\frac{2}{3} B_2S_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} B + S_{2(g)}$	$B_2S_3^{(s)}$ $7,9-14900 \cdot T^{-1}$	-13,4	-0,47	-7,4	-0,37	-4,5	-0,29			
$2 In_3S_4 \rightleftharpoons$	$6 InS + S_{2(g)}$	$B_2S_3^{(l)}$ $5,3-12700 \cdot T^{-1}$	-15,0	-0,52	-7,2	-0,36	-3,0	-0,19			
$2 GeS \rightleftharpoons$	$2 Ge + S_{2(g)}$	$GeS^{(s)}$ $7,1-14100 \cdot T^{-1}$	-13,0	-0,45	-7,2	-0,36	-4,5	-0,29			
$2 NiS \rightleftharpoons$	$2 Ni + S_{2(g)}$	$GeS^{(l)}$ $4,3-11500 \cdot T^{-1}$	-13,3	-0,46	-7,0	-0,35	-3,6	-0,23			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]			
$\frac{1}{2} \text{Rh}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons$	$\frac{3}{2} \text{Rh} + \text{S}_2(\text{g})$	$9,0-15600 \cdot T^{-1}$	-13,3	-0,46	-6,6	-0,33	-3,0	-0,19			
$6 \text{In}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{In}_3\text{S}_4 + \text{S}_2(\text{g})$	$3,3-9900 \cdot T^{-1}$	-10,8	-0,38	-6,6	-0,33	-4,3	-0,28			
$\text{ReS}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Re} + \text{S}_2(\text{g})$	$10,0-16200 \cdot T^{-1}$	-13,1	-0,45	-6,2	-0,31	-2,5	-0,16			
$\text{As}_2\text{S}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{As} + \text{S}_2(\text{g})$	$\text{As}_2\text{S}_{2(\text{l})}$ $6,7-12800 \cdot T^{-1}$	-11,6	-0,40	-6,1	-0,30	-3,1	-0,20			
$\frac{2}{3} \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Sb} + \text{S}_2(\text{g})$	$\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{l})}$ $7,0-12750 \cdot T^{-1}$	-11,2	-0,39	-5,8	-0,29	-2,8	-0,18			
$2 \text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons$	$4 \text{Ag} + \text{S}_2(\text{g})$	$3,5-8800 \cdot T^{-1}$	-9,1	-0,32	-5,3	-0,26	-3,3	-0,21			
$2 \text{GeS}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{GeS} + \text{S}_2(\text{g})$	$8,4-14000 \cdot T^{-1}$	-11,6	-0,40	-5,3	-0,26	-1,1	-0,07			
$2 \text{PtS} \rightleftharpoons$	$2 \text{Pt} + \text{S}_2(\text{g})$	$12,8-18100 \cdot T^{-1}$	-11,3	-0,39	-5,0	-0,25	-1,6	-0,10			
$2 \text{Pd}_4\text{S} \rightleftharpoons$	$8 \text{Pd} + \text{S}_2(\text{g})$	$9,8-14800 \cdot T^{-1}$	-10,9	-0,38	-5,0	-0,25	-1,8	-0,12			
$\frac{2}{3} \text{Bi}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Bi} + \text{S}_2(\text{g})$	$8,7-13700 \cdot T^{-1}$	-10,6	-0,37	-4,6	-0,23	-1,4	-0,09			
$\frac{2}{3} \text{Ir}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{4}{3} \text{Ir} + \text{S}_2(\text{g})$	$9,4-14000 \cdot T^{-1}$	-9,9	-0,34	-4,1	-0,20	-1,0	-0,06			
$\frac{8}{3} \text{PdS} \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Pd}_4\text{S} + \text{S}_2(\text{g})$	$9,4-13500 \cdot T^{-1}$	-9,9	-0,34	-4,1	-0,20	-1,0	-0,06			
$6 \text{Rh}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons$	$4 \text{Rh}_3\text{S}_4 + \text{S}_2(\text{g})$	$9,5-13600 \cdot T^{-1}$	-10,0	-0,35	-4,0	-0,20	-0,9	-0,06			
$\text{OsS}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Os} + \text{S}_2(\text{g})$	$9,8-13850 \cdot T^{-1}$	-10,0	-0,35	-4,0	-0,20	-0,9	-0,06			
$1,5 \text{Co}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons$	$4,5 \text{CoS}_{0,89} + \text{S}_2(\text{g})$	$10,1-14000 \cdot T^{-1}$	-9,9	-0,34	-3,9	-0,19	-0,7	-0,05			
$4 \text{IrS}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{Ir}_2\text{S}_3 + \text{S}_2(\text{g})$	$8,2-11600 \cdot T^{-1}$	-8,4	-0,29	-3,4	-0,17	-0,7	-0,05			
		$9,2-12200 \cdot T^{-1}$	-8,2	-0,28	-3,0	-0,15	-0,2	-0,01			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$T = 700 \text{ K}$			$T = 1000 \text{ K}$			$T = 1300 \text{ K}$		
			Partialdruck $\lg(p(\text{S}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{S}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{S}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{S}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{S}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{S}_2); T)$ [V]			
$2 \text{As}_2\text{S}_3$	$\rightleftharpoons 2 \text{As}_2\text{S}_2 + \text{S}_2(\text{g})$	$\text{As}_2\text{S}_3^{(1)}$ $4,2-7100 \cdot T^{-1}$	-5,9	-0,20	-2,9	-0,14	-1,3	-0,08			
$\frac{1}{3} \text{P}_4\text{S}_6$	$\rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{P} + \text{S}_2(\text{g})$	$\text{P}_4\text{S}_6^{(1)}$ $6,4-8600 \cdot T^{-1}$	-5,9	-0,20	-2,2	-0,11	-0,2	-0,01			
$4 \text{Ga}_2\text{S}_3$	$\rightleftharpoons 2 \text{Ga}_4\text{S}_5 + \text{S}_2(\text{g})$	$9,4-11600 \cdot T^{-1}$	-7,2	-0,25	-2,2	-0,11	0,5	0,03			
$2 \text{Sn}_3\text{S}_4$	$\rightleftharpoons 6 \text{SnS} + \text{S}_2(\text{g})$	$9,1-11000 \cdot T^{-1}$	-6,6	-0,23	-1,9	-0,09	0,6	0,04			
$\frac{1}{2} \text{P}_4\text{S}_{10}$	$\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{P}_4\text{S}_6 + \text{S}_2(\text{g})$	$\text{P}_4\text{S}_{10}^{(1)}$ $8,8-10400 \cdot T^{-1}$	-6,1	-0,21	-1,6	-0,08	0,8	0,05			
4CeS_2	$\rightleftharpoons 2 \text{Ce}_2\text{S}_3 + \text{S}_2(\text{g})$	$10,4-12000 \cdot T^{-1}$	-6,7	-0,23	-1,6	-0,08	1,2	0,08			
3CoS_2	$\rightleftharpoons \text{Co}_3\text{S}_4 + \text{S}_2(\text{g})$	$10,5-11900 \cdot T^{-1}$	-6,5	-0,46	-1,4	-0,14	1,3	0,16			
2HgS	$\rightleftharpoons 2 \text{Hg} + \text{S}_2(\text{g})$	$10,8-12100 \cdot T^{-1}$	-6,5	-0,23	-1,3	-0,06	1,5	0,10			
$6 \text{Sn}_2\text{S}_3$	$\rightleftharpoons 4 \text{Sn}_3\text{S}_4 + \text{S}_2(\text{g})$	$10,6-11600 \cdot T^{-1}$	-6,0	-0,21	-1,0	-0,05	1,7	0,11			
2NiS_2	$\rightleftharpoons 2 \text{NiS} + \text{S}_2(\text{g})$	$11,3-12200 \cdot T^{-1}$	-6,1	-0,42	-0,9	-0,08	1,9	0,24			
4SnS_2	$\rightleftharpoons 2 \text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{S}_2(\text{g})$	$10,8-11300 \cdot T^{-1}$	-5,3	-0,18	-0,5	-0,02	2,1	0,14			
2FeS_2	$\rightleftharpoons 2 \text{FeS} + \text{S}_2(\text{g})$	$14,4-14800 \cdot T^{-1}$	-6,7	-0,46	-0,4	-0,04	3,0	0,38			
2WS_3	$\rightleftharpoons 2 \text{WS}_2 + \text{S}_2(\text{g})$	$9,6-9800 \cdot T^{-1}$	-4,4	-0,15	-0,2	-0,01	2,1	0,14			
$2 \text{Na}_2\text{S}_2$	$\rightleftharpoons 2 \text{Na}_2\text{S} + \text{S}_2(\text{g})$	$9,2-9300 \cdot T^{-1}$	-4,1	-0,28	-0,1	-0,00	2,0	0,26			
2PtS_2	$\rightleftharpoons 2 \text{PtS} + \text{S}_2(\text{g})$	$9,0-9100 \cdot T^{-1}$	-4,0	-0,14	-0,1	-0,00	2,0	0,13			
2PdS_2	$\rightleftharpoons 2 \text{PdS} + \text{S}_2(\text{g})$	$8,1-7300 \cdot T^{-1}$	-2,3	-0,08	0,8	0,04	2,5	0,16			
$\frac{2}{3} \text{Re}_2\text{S}_7$	$\rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{ReS}_2 + \text{S}_2(\text{g})$	$9,7-8900 \cdot T^{-1}$	-3,0	-0,10	0,8	0,04	2,2	0,14			

oxidiertere Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(S_2); T)$ [V]			
2 MnS ₂ ⇌	2 MnS + S _{2(g)}	9,9–8300 · T ⁻¹	-2,0	-0,07	1,6	0,08	3,5	0,23			
4 CuS ⇌	2 Cu ₂ S + S _{2(g)}	13,3–11000 · T ⁻¹	-2,4	-0,08	2,3	0,11	4,8	0,31			

Tab. VIII.8 Thermodynamische Standarddaten [1] von S_{2(g)} zur Berechnung der Funktionen des Schwefelpartialdruckes.

T [K]	$\Delta H_B^\circ(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^\circ(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
298	128,6	228,2
500	135,5	245,8
600	139,0	252,2
700	142,6	257,8
750	144,5	260,3
800	146,3	262,7
900	150,0	267,0
1000	153,7	270,9

Tab. VIII.9 Thermodynamische Standarddaten und Funktionen* des Fluorpartialdruckes, berechnet aus den thermodynamischen Standarddaten der kondensierten Phasen und des Fluors [1 - 3]. Sortierung nach der Stellung im Periodensystem (Ordnungszahl).

$$*) \quad \lg(p(F_2)/\text{bar}) = A - B \cdot T^{-1}$$

$$A = \frac{\Delta S_R^\circ(T)}{2,303 \cdot R}$$

$$B = \frac{\Delta H_R^\circ(T)}{2,303 \cdot R} \quad [\text{K}]$$

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^\circ(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^\circ(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^\circ(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^\circ(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^\circ(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^\circ(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 LiF ⇌	2 Li + F _{2(g)}	10,0–64200 · T ⁻¹	-579,3	96,8	Li ^(l) 23,2	Li ^(l) 70,1	1229,6	191,2	1000
BeF ₂ ⇌	Be + F _{2(g)}	BeF _{2(s)}	BeF _{2(s)}	BeF _{2(s)}	8,6	27,4	1022,8	150,7	700
		BeF _{2(l)}	BeF _{2(l)}	BeF _{2(l)}	16,4	36,6	1012,8	138,9	1000
² / ₃ BF ₃ ⇌	² / ₃ B + F _{2(g)}	BF _{3(g)} (1bar)	BF _{3(g)}	BF _{3(g)}	14,3	29,0	760,2	42,4	1000
		2,2–39700 · T ⁻¹	-1089,1	332,3	Na ^(l) 23,4	Na ^(l) 94,3	1142,0	201,8	1000
2 NaF ⇌	2 Na + F _{2(g)}	10,5–59650 · T ⁻¹	-535,3	115,7	Mg ^(l) 29,0	Mg ^(l) 76,1	1125,3	174,9	1000
MgF ₂ ⇌	Mg + F _{2(g)}	9,1–58800 · T ⁻¹	-1071,7	145,8	Al ^(l) 30,8	Al ^(l) 73,4	1006,7	173,7	1000
² / ₃ AlF ₃ ⇌	² / ₃ Al + F _{2(g)}	9,1–52600 · T ⁻¹	-1442,3	179,8	SiF _{4(g)} (1bar)	SiF _{4(g)}	807,7	71,9	1000
¹ / ₂ SiF ₄ ⇌	¹ / ₂ Si + F _{2(g)}	3,8–42200 · T ⁻¹	-1549,3	392,7	K ^(l) 23,7	K ^(l) 108,6	1132,2	197,4	1000
2 KF ⇌	2 K + F _{2(g)}	10,3–59100 · T ⁻¹	-530,2	132,2	Ca ^(l) 23,1	Ca ^(l) 79,5	1220,9	162,3	1000
CaF ₂ ⇌	Ca + F _{2(g)}	8,5–63800 · T ⁻¹	-1173,2	161,8					

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
$\frac{2}{3} \text{ScF}_3$	$\frac{2}{3} \text{Sc} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,7-55700 \cdot T^{-1}$	-1544,1	212,7	19,7	68,0	1067,1	148,1	1000
2 TiF ₄	2 TiF ₃ + F _{2(g)}	TiF _{4(s)}	-1623,9	198,6	-1416,8	135,9	420,3	94,4	500
		TiF _{4(g)} (1bar)	-1481,4	433,2	-1365,9	205,9	255,6	-210,0	1000
$\frac{2}{3} \text{TiF}_3$	$\frac{2}{3} \text{Ti} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,9-49550 \cdot T^{-1}$	-1365,9	205,9	20,2	64,8	948,7	150,5	1000
4 VF ₄	2 VF ₃ + F _{2(g)}	$8,2-11200 \cdot T^{-1}$	-1369,2	199,9	-1267,4	165,2	213,8	156,7	600
$\frac{2}{3} \text{VF}_3$	$\frac{2}{3} \text{V} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,3-44600 \cdot T^{-1}$	-1226,0	218,0	19,5	62,0	854,9	140,6	1000
2 CrF ₃	2 CrF ₂ + F _{2(g)}	$9,6-41100 \cdot T^{-1}$	-1106,4	206,5	-725,1	176,3	787,2	184,2	1000
CrF ₂	Cr + F _{2(g)}	$6,5-40200 \cdot T^{-1}$	-725,1	176,3	19,6	56,5	769,3	124,8	1000
MnF ₂	Mn + F _{2(g)}	$6,8-43900 \cdot T^{-1}$	-791,3	186,9	24,9	72,0	840,8	129,7	1000
2 FeF ₃	2 FeF ₂ + F _{2(g)}	$9,0-34600 \cdot T^{-1}$	-971,0	214,9	-651,8	178,6	663,0	172,0	1000
FeF ₂	Fe + F _{2(g)}	$6,9-36600 \cdot T^{-1}$	-651,8	178,6	24,6	66,9	701,0	132,9	1000
2 CoF ₃	2 CoF ₂ + F _{2(g)}	$8,9-12150 \cdot T^{-1}$	-719,8	214,8	-615,7	177,8	232,8	170,6	1000
CoF ₂	Co + F _{2(g)}	$6,9-34600 \cdot T^{-1}$	-615,7	177,8	21,8	66,2	662,1	133,0	1000
NiF ₂	Ni + F _{2(g)}	$7,9-34100 \cdot T^{-1}$	-606,0	160,9	21,8	66,8	652,4	150,5	1000
2 CuF ₂	2 CuF + F _{2(g)}	$8,8-34200 \cdot T^{-1}$	-481,9	172,8	-166,7	135,3	655,0	169,6	1000
2 CuF	2 Cu + F _{2(g)}	$5,4-20650 \cdot T^{-1}$	-166,7	135,3	18,7	64,8	395,4	103,6	1000
ZnF ₂	Zn + F _{2(g)}	$8,6-39800 \cdot T^{-1}$	-709,2	166,3	Zn ⁽⁰⁾ 27,8	Zn ⁽⁰⁾ 86,5	761,6	164,8	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
$\frac{2}{3} \text{GaF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Ga} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,4-40500 \cdot T^{-1}$	-1103,2	216,5	$\text{Ga}_{(\text{l})}$ 24,4	$\text{Ga}_{(\text{l})}$ 91,9	776,3	161,5	1000
$\frac{1}{2} \text{GeF}_4 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{Ge} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{GeF}_{4(\text{g})} (1\text{bar})$ $3,5-31000 \cdot T^{-1}$	$\text{GeF}_{4(\text{g})}$ -1121,6	$\text{GeF}_{4(\text{g})}$ 417,7	17,9	61,5	594,4	66,5	1000
$\frac{2}{3} \text{AsF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{As} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{AsF}_{3(\text{g})} (1\text{bar})$ $1,9-27400 \cdot T^{-1}$	$\text{AsF}_{3(\text{g})}$ -748,3	$\text{AsF}_{3(\text{g})}$ 361,6	13,1	61,3	524,9	36,2	800
$\frac{1}{2} \text{SeF}_4 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{Se} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{SeF}_{4(\text{g})} (1\text{bar})$ $4,6-21500 \cdot T^{-1}$	$\text{SeF}_{4(\text{g})}$ -745,6	$\text{SeF}_{4(\text{g})}$ 407,3	$\text{Se}_{(\text{l})}$ 29,1	$\text{Se}_{(\text{l})}$ 92,4	412,0	87,2	1000
2 RbF \rightleftharpoons	2 Rb + F _{2(g)}	$10,3-57700 \cdot T^{-1}$	-520,7	140,4	$\text{Rb}_{(\text{l})}$ 20,9	$\text{Rb}_{(\text{l})}$ 118,3	1104,1	196,5	900
SrF ₂ \rightleftharpoons	Sr + F _{2(g)}	$8,5-63000 \cdot T^{-1}$	-1160,4	174,9	22,0	92,5	1207,0	162,2	1000
$\frac{2}{3} \text{YF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Y} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,8-59300 \cdot T^{-1}$	-1646,5	222,1	20,3	78,9	1135,8	149,1	1000
2 ZrF ₄ \rightleftharpoons	2 ZrF ₃ + F _{2(g)}	$8,2-48700 \cdot T^{-1}$	-1825,3	249,7	-1371,6	206,0	932,0	157,2	1000
2 ZrF ₃ \rightleftharpoons	2 ZrF ₂ + F _{2(g)}	$8,6-49600 \cdot T^{-1}$	-1371,6	206,0	-908,7	165,7	950,4	164,0	1000
ZrF ₂ \rightleftharpoons	Zr + F _{2(g)}	$7,9-49800 \cdot T^{-1}$	-908,7	165,7	20,0	72,6	953,9	151,5	1000
$\frac{2}{5} \text{NbF}_5 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{5} \text{Nb} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{NbF}_{5(\text{l})}$ $6,8-37400 \cdot T^{-1}$ $\text{NbF}_{5(\text{g})} (1\text{bar})$ $4,7-36300 \cdot T^{-1}$	$\text{NbF}_{5(\text{l})}$ -1771,5 $\text{NbF}_{5(\text{g})}$ -1659,4	$\text{NbF}_{5(\text{l})}$ 271,9 $\text{NbF}_{5(\text{g})}$ 455,7	5,1	49,4	716,7	130,8	500
2 MoF ₄ \rightleftharpoons	2 MoF ₃ + F _{2(g)}	$7,2-26550 \cdot T^{-1}$	-1124,9	183,3	-873,8	142,3	508,3	137,8	500
$\frac{2}{3} \text{MoF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Mo} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,4-30600 \cdot T^{-1}$	-821,9	214,1	18,8	60,5	585,1	142,2	1000
$\frac{2}{5} \text{RuF}_5 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{5} \text{Ru} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{RuF}_{5(\text{l})}$ $6,0-17900 \cdot T^{-1}$ $\text{RuF}_{5(\text{g})} (1\text{bar})$ $3,8-16700 \cdot T^{-1}$	$\text{RuF}_{5(\text{l})}$ -838,4 $\text{RuF}_{5(\text{g})}$ -722,9	$\text{RuF}_{5(\text{l})}$ 304,3 $\text{RuF}_{5(\text{g})}$ 488,1	4,9	41,1	343,4	114,5	500
$\frac{2}{x} \text{RhF}_x \rightleftharpoons$	$\frac{2}{x} \text{Rh} + \text{F}_{2(\text{g})}$	-	-	-	18,1	59,3	321,0	73,1	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
PdF ₂ ⇌	Pd + F _{2(g)}	7,3–24100 · T ⁻¹	-417,3	175,5	19,7	71,3	461,6	140,4	1000
2 AgF ⇌	2 Ag + F _{2(g)}	5,1–20900 · T ⁻¹	-183,0	131,4	10,6	65,0	400,9	98,8	700
CdF ₂ ⇌	Cd + F _{2(g)}	8,8–36500 · T ⁻¹	-647,8	172,5	Cd _(l) 26,5	Cd _(l) 96,7	698,9	168,8	1000
² / ₃ InF ₃ ⇌	² / ₃ In + F _{2(g)}	8,1–40950 · T ⁻¹	-1116,3	233,8	In _(l) 22,9	In _(l) 98,4	784,1	154,3	1000
SnF ₂ ⇌	Sn + F _{2(g)}	6,1–32600 · T ⁻¹	-572,0	227,7	Sn _(l) 27,2	Sn _(l) 99,9	623,8	116,8	1000
² / ₃ SbF ₃ ⇌	² / ₃ Sb + F _{2(g)}	SbF _{3(l)} 5,6–30750 · T ⁻¹ SbF _{3(g)} (1bar) 2,5–29050 · T ⁻¹	SbF _{3(l)} -860,2 SbF _{3(g)} -757,8	SbF _{3(l)} 241,4 SbF _{3(g)} 396,0	7,9 Sb _(l) 39,6	63,8 Sb _(l) 100,7	588,9 556,2	107,7 47,7	600 1000
¹ / ₂ TeF ₄ ⇌	¹ / ₂ Te + F _{2(g)}	TeF _{4(l)} (1bar) 4,2–25300 · T ⁻¹	TeF _{4(l)} -878,8	TeF _{4(g)} 441,4	Te _(l) 39,9	Te _(l) 111,2	484,0	79,5	1000
2 CsF ⇌	2 Cs + F _{2(g)}	CsF _(s) 9,3–57400 · T ⁻¹ CsF _(l) 5,5–53900 · T ⁻¹	CsF _(s) -528,0 CsF _(l) -479,0	CsF _(s) 145,4 CsF _(l) 200,0	Cs _(l) 14,7 Cs _(l) 24,8	Cs _(l) 118,9 Cs _(l) 129,9	1099,1 1032,3	178,6 104,4	700 1000
BaF ₂ ⇌	Ba + F _{2(g)}	8,3–63100 · T ⁻¹	-1155,8	194,8	27,7	108,8	1208,1	158,6	1000
² / ₃ LaF ₃ ⇌	² / ₃ La + F _{2(g)}	8,1–58700 · T ⁻¹	-1628,1	227,0	20,8	92,1	1123,9	154,7	1000
² / ₃ CeF ₃ ⇌	² / ₃ Ce + F _{2(g)}	8,3–58500 · T ⁻¹	-1616,0	238,1	25,6	110,1	1119,0	158,7	1000
² / ₃ PrF ₃ ⇌	² / ₃ Pr + F _{2(g)}	8,0–58300 · T ⁻¹	-1613,6	248,9	23,1	112,4	1115,7	153,6	1000
² / ₃ NdF ₃ ⇌	² / ₃ Nd + F _{2(g)}	8,0–58000 · T ⁻¹	-1605,2	246,2	23,6	110,1	1110,5	153,9	1000
² / ₃ SmF ₃ ⇌	² / ₃ Sm + F _{2(g)}	8,1–57600 · T ⁻¹	-1588,9	249,5	28,1	116,1	1102,6	155,7	1000
² / ₃ EuF ₃ ⇌	² / ₃ Eu + F _{2(g)}	8,1–54100 · T ⁻¹	-1496,1	250,3	22,1	114,8	1036,7	154,3	1000

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 HgF ₂ ⇌	Hg ₂ F ₂ + F _{2(g)}	5,9–17700 · T ⁻¹	-373,7	204,7	-429,7	281,5	338,6	112,8	900
Hg ₂ F ₂ ⇌	2 Hg + F _{2(g)}	9,0–25300 · T ⁻¹	-429,7	281,5	Hg ⁽⁰⁾ 16,4	Hg ⁽⁰⁾ 106,1	483,4	171,4	900
2 TlF ⇌	2 Tl + F _{2(g)}	TlF ⁽⁰⁾ 3,7–31700 · T ⁻¹	TlF ⁽⁰⁾ -266,2	TlF ⁽⁰⁾ 194,1	Tl ⁽⁰⁾ 25,1	Tl ⁽⁰⁾ 107,2	607,2	70,8	1000
PbF ₂ ⇌	Pb + F _{2(g)}	6,6–34400 · T ⁻¹	-608,7	225,5	Pb ⁽⁰⁾ 25,3	Pb ⁽⁰⁾ 107,7	658,6	126,8	1000
² / ₃ BiF ₃ ⇌	² / ₃ Bi + F _{2(g)}	BiF _{3(s)}	BiF _{3(s)}	BiF _{3(s)}	Bi ⁽⁰⁾	Bi ⁽⁰⁾	606,8	159,3	700
		8,3–31700 · T ⁻¹	-867,1	209,5	22,5	101,0			
		BiF ₃₍₀₎	BiF ₃₍₀₎	Bi ⁽⁰⁾	Bi ⁽⁰⁾				
		6,7–30200 · T ⁻¹	-800,1	286,2	30,9	110,9	578,4	127,7	1000

Tab. VIII.10 Elektrochemische Spannungsreihe kondensierter Fluoride berechnet mit den Daten der Verbindungen und Elemente [1 - 3] in der Reihenfolge der Standardpotentiale* $E^\circ(\rho(F_2)_{\text{Cgw}}; 1000 \text{ K})$ der Verbindungen bei $T = 1000 \text{ K}$.

$$*) \quad E^\circ = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{\rho(F_2)}{\rho^\circ(F_2)} = 1$$

$$m M F_x \rightleftharpoons M_m F_{mx-2} + F_{2(g)} \quad z = 2$$

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(\rho(F_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(\rho(F_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(\rho(F_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(\rho(F_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(\rho(F_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(\rho(F_2); T)$ [V]			
$\text{CaF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ca} + \text{F}_{2(g)}$	$8,5-63800 \cdot T^{-1}$	-82,6	-5,74	-55,3	-5,49	-40,6	-5,24			
$\text{BaF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ba} + \text{F}_{2(g)}$	$8,3-63100 \cdot T^{-1}$	-81,8	-5,66	-54,8	-5,44	-40,2	-5,18			
$\text{SrF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Sr} + \text{F}_{2(g)}$	$8,5-63000 \cdot T^{-1}$	-81,5	-5,68	-54,5	-5,41	-40,0	-5,16			
$2 \text{LiF} \rightleftharpoons$	$2 \text{Li} + \text{F}_{2(g)}$	$10,0-64200 \cdot T^{-1}$	-81,7	-5,67	-54,2	-5,38	-39,4	-5,08			
$\frac{2}{3} \text{YF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Y} + \text{F}_{2(g)}$	$7,8-59300 \cdot T^{-1}$	-76,9	-5,34	-51,5	-5,11	-37,8	-4,88			
$\frac{2}{3} \text{TbF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Tb} + \text{F}_{2(g)}$	$8,1-58900 \cdot T^{-1}$	-76,0	-5,28	-50,8	-5,04	-37,2	-4,80			
$\frac{2}{3} \text{LaF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{La} + \text{F}_{2(g)}$	$8,1-58700 \cdot T^{-1}$	-75,8	-5,26	-50,6	-5,02	-37,1	-4,78			
$\frac{2}{3} \text{GdF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Gd} + \text{F}_{2(g)}$	$8,2-58700 \cdot T^{-1}$	-75,7	-5,26	-50,5	-5,01	-37,0	-4,77			
$\frac{2}{3} \text{HoF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Ho} + \text{F}_{2(g)}$	$8,3-58700 \cdot T^{-1}$	-75,6	-5,25	-50,4	-5,00	-36,9	-4,76			
$\frac{2}{3} \text{PrF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Pr} + \text{F}_{2(g)}$	$8,0-58300 \cdot T^{-1}$	-75,3	-5,23	-50,3	-4,99	-36,8	-4,75			
$\frac{2}{3} \text{CeF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Ce} + \text{F}_{2(g)}$	$8,3-58500 \cdot T^{-1}$	-75,3	-5,23	-50,2	-4,98	-36,7	-4,73			
$\frac{2}{3} \text{DyF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Dy} + \text{F}_{2(g)}$	$8,1-58300 \cdot T^{-1}$	-75,2	-5,22	-50,2	-4,98	-36,7	-4,73			
$\frac{2}{3} \text{ErF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Er} + \text{F}_{2(g)}$	$8,2-58300 \cdot T^{-1}$	-75,1	-5,22	-50,1	-4,97	-36,6	-4,72			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{F}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{F}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{F}_2); T)$ [V]			
$\frac{2}{3} \text{NdF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Nd} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,0-58000 \cdot T^{-1}$	-74,9	-5,20	-50,0	-4,96	-36,6	-4,72			
$\frac{2}{3} \text{LuF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Lu} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,3-58100 \cdot T^{-1}$	-74,7	-5,19	-49,8	-4,94	-36,4	-4,69			
$\text{MgF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Mg} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$9,1-58800 \cdot T^{-1}$	-74,9	-5,20	-49,7	-4,93	-36,1	-4,66			
$\frac{2}{3} \text{SmF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Sm} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,1-57600 \cdot T^{-1}$	-74,2	-5,15	-49,5	-4,91	-36,2	-4,67			
$2 \text{NaF} \rightleftharpoons$	$2 \text{Na} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$10,5-59650 \cdot T^{-1}$	-74,7	-5,19	-49,1	-4,87	-35,4	-4,57			
$\frac{2}{3} \text{TmF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Tm} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,2-57100 \cdot T^{-1}$	-73,4	-5,10	-48,9	-4,85	-35,7	-4,60			
$2 \text{KF} \rightleftharpoons$	$2 \text{K} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$10,3-59100 \cdot T^{-1}$	-74,1	-5,15	-48,8	-4,84	-35,2	-4,54			
$2 \text{CsF} \rightleftharpoons$	$2 \text{Cs} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{CsF}_{(\text{s})}$ $9,3-57400 \cdot T^{-1}$ $\text{CsF}_{(\text{l})}$ $5,5-53900 \cdot T^{-1}$	-72,7	-5,05	-48,4	-4,80	-36,0	-4,64			
$\frac{2}{3} \text{ScF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Sc} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,7-55700 \cdot T^{-1}$	-71,9	-4,99	-48,0	-4,76	-35,1	-4,53			
$2 \text{RbF} \rightleftharpoons$	$2 \text{Rb} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$10,3-57700 \cdot T^{-1}$	-72,1	-5,01	-47,4	-4,70	-34,1	-4,40			
$\frac{2}{3} \text{YbF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Yb} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,7-54100 \cdot T^{-1}$	-69,6	-4,83	-46,4	-4,60	-33,9	-4,37			
$\frac{2}{3} \text{EuF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Eu} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,1-54100 \cdot T^{-1}$	-69,2	-4,81	-46,0	-4,56	-33,5	-4,32			
$\text{BeF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Be} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{BeF}_{2(\text{s})}$ $7,9-53400 \cdot T^{-1}$ $\text{BeF}_{2(\text{l})}$ $7,3-52900 \cdot T^{-1}$	-68,4	-4,75	-45,6	-4,52	-33,4	-4,31			
$\frac{2}{3} \text{AlF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Al} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$9,1-52600 \cdot T^{-1}$	-66,0	-4,58	-43,5	-4,32	-31,4	-4,05			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{F}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{F}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{F}_2); T)$ [V]			
$\frac{1}{2} \text{HfF}_4 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{Hf} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,0-49900 \cdot T^{-1}$	-63,3	-4,40	-41,9	-4,16	-30,4	-3,92			
$\text{ZrF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Zr} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,9-49800 \cdot T^{-1}$	-63,2	-4,39	-41,9	-4,16	-30,4	-3,92			
$\frac{2}{3} \text{TiF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Ti} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,9-49550 \cdot T^{-1}$	-62,9	-4,37	-41,6	-4,13	-30,3	-3,91			
$2 \text{ZrF}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{ZrF}_2 + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,6-49600 \cdot T^{-1}$	-62,3	-4,33	-41,0	-4,07	-29,6	-3,82			
$2 \text{ZrF}_4 \rightleftharpoons$	$2 \text{ZrF}_3 + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,2-48700 \cdot T^{-1}$	-61,4	-4,26	-40,5	-4,02	-29,3	-3,78			
$\frac{1}{2} \text{SiF}_4 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{Si} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{SiF}_{4(\text{g})} (1\text{bar})$ $3,8-42200 \cdot T^{-1}$	-56,5	-3,92	-38,4	-3,81	-28,7	-3,70			
$\frac{2}{3} \text{BF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{B} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{BF}_{3(\text{g})} (1\text{bar})$ $2,2-39700 \cdot T^{-1}$	-54,5	-3,78	-37,5	-3,72	-28,3	-3,65			
$\frac{2}{3} \text{VF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{V} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,3-44600 \cdot T^{-1}$	-56,4	-3,92	-37,3	-3,70	-27,0	-3,48			
$\text{MnF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Mn} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$6,8-43900 \cdot T^{-1}$	-55,9	-3,88	-37,1	-3,68	-27,0	-3,48			
$\frac{2}{5} \text{TaF}_5 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{5} \text{Ta} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{TaF}_{5(\text{l})}$ $6,6-39200 \cdot T^{-1}$ $\text{TaF}_{5(\text{g})} (1\text{bar})$ $4,3-38100 \cdot T^{-1}$	-50,1	-3,48	-33,8	-3,35	-25,0	-3,22			
$\text{CrF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Cr} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$6,5-40200 \cdot T^{-1}$	-50,9	-3,53	-33,7	-3,34	-24,4	-3,15			
$\frac{2}{3} \text{InF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{In} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,1-40950 \cdot T^{-1}$	-50,4	-3,50	-32,9	-3,26	-23,4	-3,02			
$\frac{2}{3} \text{GaF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Ga} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,4-40500 \cdot T^{-1}$	-49,5	-3,44	-32,1	-3,18	-22,8	-2,94			
$\frac{2}{5} \text{NbF}_5 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{5} \text{Nb} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{NbF}_{5(\text{l})}$ $6,8-37400 \cdot T^{-1}$ $\text{NbF}_{5(\text{g})} (1\text{bar})$ $4,7-36300 \cdot T^{-1}$	-47,2	-3,28	-31,6	-3,13	-23,2	-2,99			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(F_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(F_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(F_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(F_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(F_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(F_2); T)$ [V]			
$2 \text{CrF}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{CrF}_2 + \text{F}_{2(\text{g})}$	$9,6-41100 \cdot T^{-1}$	-49,1	-3,41	-31,5	-3,13	-22,0	-2,84			
$\text{ZnF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Zn} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,6-39800 \cdot T^{-1}$	-48,3	-3,35	-31,2	-3,10	-22,0	-2,84			
$\text{FeF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Fe} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$6,9-36600 \cdot T^{-1}$	-45,4	-3,15	-29,7	-2,95	-21,3	-2,75			
$2 \text{TlF} \rightleftharpoons$	$2 \text{Tl} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{TlF}^{(1)}$ $3,7-31700 \cdot T^{-1}$	-41,6	-2,89	-28,0	-2,78	-20,7	-2,67			
$\text{PbF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Pb} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$6,6-34400 \cdot T^{-1}$	-42,5	-2,95	-27,8	-2,76	-19,9	-2,57			
$\text{CoF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Co} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$6,9-34600 \cdot T^{-1}$	-42,5	-2,95	-27,7	-2,75	-19,7	-2,54			
$\text{CdF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Cd} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,8-36500 \cdot T^{-1}$	-43,3	-3,01	-27,7	-2,75	-19,3	-2,49			
$\frac{1}{2} \text{GeF}_4 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{Ge} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{GeF}_{4(\text{g})} (1\text{bar})$ $3,5-31000 \cdot T^{-1}$	-40,8	-2,83	-27,5	-2,73	-20,3	-2,62			
$\frac{2}{3} \text{SbF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{Sb} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{SbF}_{3(1)}$ $5,6-30750 \cdot T^{-1}$ $\text{SbF}_{3(\text{g})} (1\text{bar})$ $2,5-29050 \cdot T^{-1}$	-39,0	-2,71	-26,6	-2,64	-19,8	-2,55			
$\text{SnF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Sn} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$6,1-32600 \cdot T^{-1}$	-40,5	-2,81	-26,5	-2,63	-19,0	-2,45			
$\text{NiF}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ni} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$7,9-34100 \cdot T^{-1}$	-40,8	-2,83	-26,2	-2,60	-18,3	-2,36			
$2 \text{FeF}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{FeF}_2 + \text{F}_{2(\text{g})}$	$9,0-34600 \cdot T^{-1}$	-40,4	-2,81	-25,6	-2,54	-17,6	-2,27			
$\frac{2}{3} \text{AsF}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{As} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{AsF}_{3(\text{g})} (1\text{bar})$ $1,9-27400 \cdot T^{-1}$	-37,2	-2,58	-25,5	-2,53	-19,2	-2,48			
$2 \text{CuF}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{CuF} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,8-34200 \cdot T^{-1}$	-40,1	-2,78	-25,4	-2,52	-17,5	-2,26			
$\frac{1}{3} \text{WF}_6 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{3} \text{W} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{WF}_{6(\text{g})} (1\text{bar})$ $5,0-29800 \cdot T^{-1}$	-37,6	-2,61	-24,8	-2,46	-17,9	-2,31			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(F_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(F_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(F_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(F_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(F_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(F_2); T)$ [V]			
2 TiF ₄	\rightleftharpoons 2 TiF ₃ + F _{2(g)}	TiF _{4(s)} 4,9–21900 · T ⁻¹ TiF _{4(g)} (1bar) –11,0–13300 · T ⁻¹	–30,0	–2,08	–24,3	–2,41	–21,2	–2,73			
			–37,0	–2,57	–23,5	–2,33	–16,5	–2,13			
² / ₃ BiF ₃	\rightleftharpoons ² / ₃ Bi + F _{2(g)}	BiF _{3(s)} 8,3–31700 · T ⁻¹ BiF _{3(l)} 6,7–30200 · T ⁻¹	–36,3	–2,52	–23,2	–2,30	–16,1	–2,08			
			–31,9	–2,22	–21,1	–2,09	–15,3	–1,97			
² / ₃ MoF ₃	\rightleftharpoons ² / ₃ Mo + F _{2(g)}	7,4–30600 · T ⁻¹	–30,7	–2,13	–19,4	–1,92	–13,2	–1,70			
			–26,1	–1,81	–16,9	–1,68	–11,9	–1,53			
¹ / ₂ TeF ₄	\rightleftharpoons ¹ / ₂ Te + F _{2(g)}	TeF _{4(g)} (1bar) 4,2–25300 · T ⁻¹	–27,1	–1,88	–16,8	–1,67	–11,2	–1,44			
			–27,1	–1,88	–16,3	–1,62	–10,5	–1,35			
2 MoF ₄	\rightleftharpoons 2 MoF ₃ + F _{2(g)}	7,2–26550 · T ⁻¹	–24,8	–1,72	–15,8	–1,57	–11,0	–1,42			
			–24,1	–1,67	–15,3	–1,52	–10,5	–1,35			
¹ / ₂ SeF ₄	\rightleftharpoons ¹ / ₂ Se + F _{2(g)}	SeF _{4(g)} (1bar) 4,6–21500 · T ⁻¹	–23,4	–1,63	–15,0	–1,49	–10,5	–1,35			
PdF ₂	\rightleftharpoons Pd + F _{2(g)}	7,3–24100 · T ⁻¹									
Hg ₂ F ₂	\rightleftharpoons 2 Hg + F _{2(g)}	9,0–25300 · T ⁻¹									
2 AgF	\rightleftharpoons 2 Ag + F _{2(g)}	5,1–20900 · T ⁻¹									
2 CuF	\rightleftharpoons 2 Cu + F _{2(g)}	5,4–20650 · T ⁻¹									
¹ / ₃ ReF ₆	\rightleftharpoons ¹ / ₃ Re + F _{2(g)}	ReF _{6(g)} (1bar) 4,6–19600 · T ⁻¹									
² / ₅ RuF ₅	\rightleftharpoons ² / ₅ Ru + F _{2(g)}	RuF _{5(l)} 6,0–17900 · T ⁻¹ RuF _{5(g)} (1bar) 3,8–16700 · T ⁻¹	–20,1	–1,40	–12,9	–1,28	–9,0	–1,16			
			–19,4	–1,35	–11,8	–1,17	–7,7	–0,99			
2 HgF ₂	\rightleftharpoons Hg ₂ F ₂ + F _{2(g)}	5,9–17700 · T ⁻¹									

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{F}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{F}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{F}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{F}_2); T)$ [V]			
$\frac{1}{3} \text{IrF}_6 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{3} \text{Ir} + \text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{IrF}_{6(\text{g})} (1\text{bar})$ $5,0-9300 \cdot T^{-1}$	-8,3	-0,58	-4,3	-0,43	-2,2	-0,28			
$2 \text{CoF}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{CoF}_2 + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,9-12150 \cdot T^{-1}$	-8,5	-0,59	-3,3	-0,33	-0,4	-0,05			
$4 \text{VF}_4 \rightleftharpoons$	$2 \text{VF}_3 + \text{F}_{2(\text{g})}$	$8,2-11200 \cdot T^{-1}$	-7,8	-0,54	-3,0	-0,30	-0,4	-0,05			

Tab. VIII.11 Thermodynamische Standarddaten [1] von $\text{F}_{2(\text{g})}$ zur Berechnung der Funktionen des Fluorpartialdruckes.

T [K]	$\Delta H_B^\circ(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^\circ(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
298	0,0	202,8
500	6,1	219,8
600	10,2	226,1
700	13,7	231,6
750	15,5	234,0
800	17,3	236,4
900	20,9	240,7
1000	24,6	244,6

Tab. VIII.12 Thermodynamische Standarddaten und Funktionen* des Chlorpartialdruckes, berechnet aus den thermodynamischen Standarddaten der kondensierten Phasen der Elemente der 4. Periode und des Chlors [1 – 3]. Sortierung nach der Stellung im Periodensystem (Ordnungszahl).

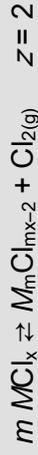
$$\begin{aligned}
 *) \quad \lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar}) &= A - B \cdot T^{-1} \\
 A &= \frac{\Delta S_{\text{R}}^{\circ}(T)}{2,303 \cdot R} \\
 B &= \frac{\Delta H_{\text{R}}^{\circ}(T)}{2,303 \cdot R} \quad [\text{K}]
 \end{aligned}$$

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 KCl	⇌ 2 K + Cl _{2(g)}	10,0–45600 · T ⁻¹	-414,6	128,6	K _(l) 14,7	K _(l) 98,0	873,0	192,3	700
CaCl ₂	⇌ Ca + Cl _{2(g)}	7,6–41300 · T ⁻¹	-764,5	173,4	11,5	65,7	790,4	145,8	700
² / ₃ ScCl ₃	⇌ ² / ₃ Sc + Cl _{2(g)}	8,1–31700 · T ⁻¹	-878,7	205,8	10,8	57,5	607,4	154,6	700
2 TiCl ₄	⇌ 2 TiCl ₃ + Cl _{2(g)}	TiCl _{4(g)} (1bar) -9,4–5000 · T ⁻¹	TiCl _{4(g)} -722,0	TiCl _{4(g)} 441,6	-681,4	225,1	95,6	-179,5	700
2 TiCl ₃	⇌ 2 TiCl ₂ + Cl _{2(g)}	5,5–21300 · T ⁻¹	-681,4	225,1	-485,0	151,4	407,2	106,1	700
TiCl ₂	⇌ Ti + Cl _{2(g)}	8,1–26600 · T ⁻¹	-485,0	151,4	11,0	53,8	510,4	155,9	700
2 VCl ₄	⇌ 2 VCl ₃ + Cl _{2(g)}	VCl _{4(g)} (1bar) -11,5+5000 · T ⁻¹	VCl _{4(g)} -484,3	VCl _{4(g)} 453,3	-540,6	216,4	-97,0	-220,3	700
2 VCl ₃	⇌ 2 VCl ₂ + Cl _{2(g)}	7,5–12200 · T ⁻¹	-540,6	216,4	-430,8	161,8	234,0	144,3	700
VCl ₂	⇌ V + Cl _{2(g)}	7,5–23800 · T ⁻¹	-430,8	161,8	10,8	51,6	456,0	143,3	700
2 CrCl ₃	⇌ 2 CrCl ₂ + Cl _{2(g)}	10,2–16500 · T ⁻¹	-515,9	208,3	-365,1	179,0	316,0	194,9	700
CrCl ₂	⇌ Cr + Cl _{2(g)}	6,3–20400 · T ⁻¹	-365,1	179,0	10,5	45,8	390,0	120,3	700

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
MnCl ₂	⇌ Mn + Cl _{2(g)}	6,6–24900 · T ⁻¹	-449,5	185,2	12,1	57,1	476,0	125,4	700
2 FeCl ₃	⇌ 2 FeCl ₂ + Cl _{2(g)}	FeCl _{3(l)} -0,6–800 · T ⁻¹	FeCl _{3(l)} -309,5	FeCl _{3(l)} 319,1	-309,0	186,8	15,4	-11,1	700
FeCl ₂	⇌ Fe + Cl _{2(g)}	6,2–17500 · T ⁻¹	-309,0	186,8	11,9	52,0	335,3	118,7	700
CoCl ₂	⇌ Co + Cl _{2(g)}	6,7–15900 · T ⁻¹	-279,2	179,7	11,7	54,3	305,3	128,1	700
NiCl ₂	⇌ Ni + Cl _{2(g)}	7,6–15700 · T ⁻¹	-274,2	163,5	12,4	55,6	301,0	145,6	700
2 CuCl ₂	⇌ 2 CuCl + Cl _{2(g)}	10,3–9100 · T ⁻¹	-187,0	173,3	-107,5	145,4	173,4	197,7	700
2 CuCl	⇌ 2 Cu + Cl _{2(g)}	3,8–13100 · T ⁻¹	-107,5	145,4	10,3	54,9	250,0	72,5	700
ZnCl ₂	⇌ Zn + Cl _{2(g)}	ZnCl _{2(l)} 6,8–21100 · T ⁻¹	ZnCl _{2(l)} -371,3	ZnCl _{2(l)} 198,0	Zn ^(l) 18,3	Zn ^(l) 75,4	404,0	130,9	700
² / ₃ GaCl ₃	⇌ ² / ₃ Ga + Cl _{2(g)}	GaCl _{3(l)} 7,0–17700 · T ⁻¹	GaCl _{3(l)} -487,8	GaCl _{3(l)} 232,5	Ga ^(l) 11,1	Ga ^(l) 73,4	339,7	135,1	500
		GaCl _{3(g)} (1 bar) 2,4–14900 · T ⁻¹	GaCl _{3(g)} -391,0	GaCl _{3(g)} 392,6	Ga ^(l) 16,4	Ga ^(l) 82,4	Ga ^(l) 82,4	286,0	46,7
¹ / ₂ GeCl ₄	⇌ ¹ / ₂ Ge + Cl _{2(g)}	GeCl _{4(g)} (1 bar) 3,2–12900 · T ⁻¹	GeCl _{4(g)} -454,6	GeCl _{4(g)} 434,7	10,0	52,1	246,7	62,2	700
² / ₃ AsCl ₃	⇌ ² / ₃ As + Cl _{2(g)}	AsCl _{3(g)} (1 bar) 1,5–9100 · T ⁻¹	AsCl _{3(g)} -228,7	AsCl _{3(g)} 394,8	10,4	57,7	173,8	28,8	700
¹ / ₂ SeCl ₄	⇌ ¹ / ₂ Se + Cl _{2(g)}	SeCl _{4(l)} 7,3–4800 · T ⁻¹	SeCl _{4(l)} -134,9	SeCl _{4(l)} 308,8	Se ^(l) 18,6	Se ^(l) 80,4	91,2	139,3	700

Tab. VIII.13 Elektrochemische Spannungsreihe kondensierter Chloride berechnet mit den Daten der Verbindungen der Elemente der 4. Periode des PSE [1 – 3] in der Reihenfolge der Standardpotentiale* $E^\circ(p(\text{Cl}_2)_{\text{egw}}; 1000 \text{ K})$ der Verbindungen bei $T = 1000 \text{ K}$.

$$*) E^\circ = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\circ(\text{Cl}_2)} = 1$$



oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$T = 700 \text{ K}$			$T = 1000 \text{ K}$			$T = 1300 \text{ K}$		
			Partialdruck $\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{Cl}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{Cl}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{Cl}_2); T)$ [V]			
$2 \text{ KCl} \rightleftharpoons$	$2 \text{ K} + \text{Cl}_{2(g)}$	$10,0-45600 \cdot T^{-1}$	-55,09	-3,83	-35,6	-3,53	-25,03	-3,23			
$\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ca} + \text{Cl}_{2(g)}$	$7,6-41300 \cdot T^{-1}$	-51,40	-3,57	-33,7	-3,34	-24,14	-3,11			
$\frac{2}{3} \text{ ScCl}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{ Sc} + \text{Cl}_{2(g)}$	$8,1-31700 \cdot T^{-1}$	-37,20	-2,58	-23,7	-2,35	-16,33	-2,11			
$\text{TiCl}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ti} + \text{Cl}_{2(g)}$	$8,1-26600 \cdot T^{-1}$	-29,94	-2,08	-18,5	-1,84	-12,36	-1,59			
$\text{MnCl}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Mn} + \text{Cl}_{2(g)}$	$6,6-24900 \cdot T^{-1}$	-28,97	-2,01	-18,3	-1,82	-12,57	-1,62			
$\text{VCl}_2 \rightleftharpoons$	$\text{V} + \text{Cl}_{2(g)}$	$7,5-23800 \cdot T^{-1}$	-26,54	-1,84	-16,3	-1,62	-10,84	-1,40			
$2 \text{ TiCl}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{ TiCl}_2 + \text{Cl}_{2(g)}$	$5,5-21300 \cdot T^{-1}$	-24,84	-1,73	-15,8	-1,57	-10,82	-1,40			
$2 \text{ TiCl}_4 \rightleftharpoons$	$2 \text{ TiCl}_3 + \text{Cl}_{2(g)}$	$\text{TiCl}_{4(g)} (1 \text{ bar})$ $-9,4-5000 \cdot T^{-1}$	-16,51	-1,15	-14,4	-1,43	-13,22	-1,70			
$\text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Zn} + \text{Cl}_{2(g)}$	$\text{ZnCl}_{2(l)}$ $6,8-21100 \cdot T^{-1}$	-23,31	-1,62	-14,3	-1,42	-9,39	-1,21			
$\text{CrCl}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Cr} + \text{Cl}_{2(g)}$	$6,3-20400 \cdot T^{-1}$	-22,82	-1,58	-14,1	-1,40	-9,39	-1,21			
$\frac{2}{3} \text{ GaCl}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{ Ga} + \text{Cl}_{2(g)}$	$\text{GaCl}_{3(l)}$ $7,0-17700 \cdot T^{-1}$ $\text{GaCl}_{3(g)} (1 \text{ bar})$ $2,4-14900 \cdot T^{-1}$	-18,90	-1,31	-12,5	-1,24	-9,05	-1,17			
$\text{FeCl}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Fe} + \text{Cl}_{2(g)}$	$6,2-17500 \cdot T^{-1}$	-18,82	-1,31	-11,3	-1,12	-7,27	-0,94			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K		T = 1000 K		T = 1300 K	
			Partialdruck $\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{Cl}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{Cl}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{Cl}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{Cl}_2); T)$ [V]
$\frac{1}{2} \text{GeCl}_4 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{Ge} + \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{GeCl}_{4(\text{g})} (1\text{bar})$ $3,2-12900 \cdot T^{-1}$	-15,16	-1,05	-9,7	-0,96	-6,66	-0,86
$2 \text{CuCl} \rightleftharpoons$	$2 \text{Cu} + \text{Cl}_2(\text{g})$	$3,8-13100 \cdot T^{-1}$	-14,87	-1,03	-9,3	-0,92	-6,26	-0,81
$\text{CoCl}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Co} + \text{Cl}_2(\text{g})$	$6,7-15900 \cdot T^{-1}$	-16,09	-1,12	-9,2	-0,91	-5,58	-0,72
$\text{NiCl}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ni} + \text{Cl}_2(\text{g})$	$7,6-15700 \cdot T^{-1}$	-14,85	-1,03	-8,1	-0,80	-4,49	-0,58
$\frac{2}{3} \text{AsCl}_3 \rightleftharpoons$	$\frac{2}{3} \text{As} + \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{AsCl}_{3(\text{g})} (1\text{bar})$ $1,5-9100 \cdot T^{-1}$	-11,46	-0,80	-7,6	-0,75	-5,48	-0,71
$2 \text{VCl}_4 \rightleftharpoons$	$2 \text{VCl}_3 + \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{VCl}_{4(\text{g})} (1\text{bar})$ $-11,5+5000 \cdot T^{-1}$	-4,27	-0,30	-6,5	-0,64	-7,61	-0,98
$2 \text{CrCl}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{CrCl}_2 + \text{Cl}_2(\text{g})$	$10,2-16500 \cdot T^{-1}$	-13,40	-0,93	-6,3	-0,63	-2,52	-0,32
$2 \text{VCl}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{VCl}_2 + \text{Cl}_2(\text{g})$	$7,5-12200 \cdot T^{-1}$	-9,92	-0,69	-4,7	-0,47	-1,86	-0,24
$2 \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{FeCl}_{3(\text{l})}$ $-0,6-800 \cdot T^{-1}$	-1,73	-0,12	-1,4	-0,14	-1,20	-0,15
$2 \text{CuCl}_2 \rightleftharpoons$	$2 \text{CuCl} + \text{Cl}_2(\text{g})$	$10,3-9100 \cdot T^{-1}$	-2,61	-0,18	1,2	0,12	3,36	0,43
$\frac{1}{2} \text{SeCl}_4 \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{Se} + \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{SeCl}_{4(\text{l})}$ $7,3-4800 \cdot T^{-1}$	0,47	0,03	2,5	0,25	3,61	0,47

Tab. VIII.14 Thermodynamische Standarddaten [1] von $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ zur Berechnung der Funktionen des Chlorpartialdruckes.

T [K]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
298	0,0	223,1
500	7,1	241,2
600	10,7	247,9
700	14,4	253,5
750	16,3	256,0
800	18,1	258,4
900	21,8	262,8
1000	25,5	266,7

Tab. VIII.15 Thermodynamische Standarddaten und Funktionen* des Brompartialdruckes, berechnet aus den thermodynamischen Standarddaten der kondensierten Phasen der Elemente der 4. Periode und des Broms [1 – 3]. Sortierung nach der Stellung im Periodensystem (Ordnungszahl).

$$\begin{aligned}
 *) \quad \lg(p(\text{Br}_2)/\text{bar}) &= A - B \cdot T^{-1} \\
 A &= \frac{\Delta S_{\text{R}}^{\circ}(T)}{2,303 \cdot R} \\
 B &= \frac{\Delta H_{\text{R}}^{\circ}(T)}{2,303 \cdot R} \quad [\text{K}]
 \end{aligned}$$

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 KBr ⇌	2 K + Br _{2(g)}	9,8–42700 · T ⁻¹	-371,4	142,7	K ₍₀₎ 14,7	K ₍₀₎ 98,0	817,9	187,5	700
CaBr ₂ ⇌	Ca + Br _{2(g)}	7,6–37000 · T ⁻¹	-650,9	196,9	11,5	65,7	708,1	145,7	700
² / ₃ ScBr ₃ ⇌	² / ₃ Sc + Br _{2(g)}	7,7–26100 · T ⁻¹	-670,9	252,4	10,8	57,5	500,2	147,0	700
2 TiBr ₄ ⇌	2 TiBr ₃ + Br _{2(g)}	TiBr _{4(g)} (1bar) -7,7–3000 · T ⁻¹	TiBr _{4(g)} -510,2	TiBr _{4(g)} 487,7	-504,8	274,4	56,5	-147,2	700
2 TiBr ₃ ⇌	2 TiBr ₂ + Br _{2(g)}	4,3–16200 · T ⁻¹	-504,8	274,4	-372,8	177,4	309,7	82,9	700
TiBr ₂ ⇌	Ti + Br _{2(g)}	8,0–22400 · T ⁻¹	-372,8	177,4	11,0	53,8	429,5	153,3	700
2 VBr ₃ ⇌	2 VBr ₂ + Br _{2(g)}	10,2–9700 · T ⁻¹	-402,6	233,8	-332,3	193,4	186,3	196,1	700
VBr ₂ ⇌	V + Br _{2(g)}	7,0–20300 · T ⁻¹	-332,3	193,4	10,8	51,6	388,8	135,1	700
2 CrBr ₃ ⇌	2 CrBr ₂ + Br _{2(g)}	9,7–15000 · T ⁻¹	-391,9	245,7	-271,2	199,9	287,1	185,3	700
CrBr ₂ ⇌	Cr + Br _{2(g)}	6,4–17000 · T ⁻¹	-271,2	199,9	10,5	45,8	327,4	122,8	700
MnBr ₂ ⇌	Mn + Br _{2(g)}	6,7–21400 · T ⁻¹	-352,7	206,0	12,1	57,1	410,5	128,0	700

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
FeBr ₂	⇌ Fe + Br _{2(g)}	6,0–14200 · T ⁻¹	-214,5	213,1	11,9	52,0	272,1	115,8	700
CoBr ₂	⇌ Co + Br _{2(g)}	6,6–12500 · T ⁻¹	-181,7	205,3	11,7	54,3	239,1	125,9	700
NiBr ₂	⇌ Ni + Br _{2(g)}	7,5–12400 · T ⁻¹	-180,1	189,5	12,4	55,6	238,2	143,0	700
2 CuBr ₂	⇌ 2 CuBr + Br _{2(g)}	10,6–5900 · T ⁻¹	-107,1	195,6	-73,8	158,7	112,3	203,1	700
2 CuBr	⇌ 2 Cu + Br _{2(g)}	3,6–11100 · T ⁻¹	-73,8	158,7	10,3	54,9	213,9	69,3	700
ZnBr ₂	⇌ Zn + Br _{2(g)}	ZnBr _{2(l)} 6,7–18100 · T ⁻¹	ZnBr _{2(l)} -283,4	ZnBr _{2(l)} 222,8	Zn ^(l) 18,3	Zn ^(l) 75,4	347,4	129,5	700
2/3 GaBr ₃	⇌ 2/3 Ga + Br _{2(g)}	GaBr _{3(l)}	GaBr _{3(l)}	GaBr _{3(l)}	Ga ^(l)	Ga ^(l)			
		7,0–14600 · T ⁻¹	-351,5	268,8	11,1	73,4	280,0	134,0	500
		GaBr _{3(g)} (1 bar)	GaBr _{3(g)}	GaBr _{3(g)}	Ga ^(l)	Ga ^(l)			
		3,4–12500 · T ⁻¹	-274,4	400,2	16,4	82,4	239,6	65,0	700
1/2 GeBr ₄	⇌ 1/2 Ge + Br _{2(g)}	GeBr _{4(l)}	GeBr _{4(l)}	GeBr _{4(l)}					
		6,3–10900 · T ⁻¹	-331,9	326,2	2,4	38,1	210,5	120,3	400
		GeBr _{4(g)} (1 bar)	GeBr _{4(g)}	GeBr _{4(g)}					
		3,1–9300 · T ⁻¹	-254,1	485,6	10,0	52,1	177,8	60,2	700
2/3 AsBr ₃	⇌ 2/3 As + Br _{2(g)}	AsBr _{3(g)} (1 bar)	AsBr _{3(g)}	AsBr _{3(g)}					
		1,4–6200 · T ⁻¹	-99,4	433,1	10,4	57,7	118,9	26,6	700

Tab. VIII.16 Elektrochemische Spannungsreihe kondensierter Bromide berechnet mit den Daten der Verbindungen der Elemente der 4. Periode des PSE [1 – 3] in der Reihenfolge der Standardpotentiale* $E^\circ(\rho(\text{Br}_2)_{\text{Ggw}}, 1000 \text{ K})$ der Verbindungen bei $T = 1000 \text{ K}$.

*) $E^\circ = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{\rho(\text{Br}_2)}{\rho^\circ(\text{Br}_2)} = 1$		$m \text{ MBr}_x \rightleftharpoons M_m \text{Br}_{m \cdot x-2} + \text{Br}_{2(\text{g})} \quad z = 2$						
oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	Partialdruck $\lg(\rho(\text{Br}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(\rho(\text{Br}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(\rho(\text{Br}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(\rho(\text{Br}_2); T)$ [V]		
		T = 700 K		T = 1000 K		T = 1300 K		
2 KBr \rightleftharpoons	2 K + Br _{2(g)}	9,8–42700 · T ⁻¹	-51,23	-3,56	-32,92	-3,27	-23,07	-2,97
CaBr ₂ \rightleftharpoons	Ca + Br _{2(g)}	7,6–37000 · T ⁻¹	-45,22	-3,14	-29,37	-2,91	-20,84	-2,69
² / ₃ ScBr ₃ \rightleftharpoons	² / ₃ Sc + Br _{2(g)}	7,7–26100 · T ⁻¹	-29,64	-2,06	-18,45	-1,83	-12,42	-1,60
MnBr ₂ \rightleftharpoons	Mn + Br _{2(g)}	6,7–21400 · T ⁻¹	-23,94	-1,66	-14,75	-1,46	-9,81	-1,26
TiBr ₂ \rightleftharpoons	Ti + Br _{2(g)}	8,0–22400 · T ⁻¹	-24,04	-1,67	-14,43	-1,43	-9,25	-1,19
VBr ₂ \rightleftharpoons	V + Br _{2(g)}	7,0–20300 · T ⁻¹	-21,95	-1,52	-13,25	-1,31	-8,56	-1,10
2 TiBr ₃ \rightleftharpoons	2 TiBr ₂ + Br _{2(g)}	4,3–16200 · T ⁻¹	-18,78	-1,30	-11,85	-1,18	-8,11	-1,05
ZnBr ₂ \rightleftharpoons	Zn + Br _{2(g)}	ZnBr _{2(l)} 6,7–18100 · T ⁻¹	-19,16	-1,33	-11,38	-1,13	-7,19	-0,93
CrBr ₂ \rightleftharpoons	Cr + Br _{2(g)}	6,4–17000 · T ⁻¹	-18,01	-1,25	-10,69	-1,06	-6,74	-0,87
2 TiBr ₄ \rightleftharpoons	2 TiBr ₃ + Br _{2(g)}	TiBr _{4(g)} (1bar) -7,7–3000 · T ⁻¹	-11,90	-0,83	-10,64	-1,06	-9,96	-1,28
² / ₃ GaBr ₃ \rightleftharpoons	² / ₃ Ga + Br _{2(g)}	GaBr _{3(l)} 7,0–14600 · T ⁻¹	-14,48	-1,01	-9,12	-0,90	-6,23	-0,80
FeBr ₂ \rightleftharpoons	Fe + Br _{2(g)}	GaBr _{3(g)} (1 bar) 3,4–12500 · T ⁻¹	-14,25	-0,99	-8,16	-0,81	-4,88	-0,63

oxidiertere Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K		T = 1000 K		T = 1300 K	
			Partialdruck $\lg(p(\text{Br}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{Br}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{Br}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{Br}_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(\text{Br}_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(\text{Br}_2); T)$ [V]
2 CuBr \rightleftharpoons	2 Cu + Br _{2(g)}	3,6–11100 · T ⁻¹	-12,34	-0,86	-7,55	-0,75	-4,97	-0,64
$\frac{1}{2}$ GeBr ₄ \rightleftharpoons	$\frac{1}{2}$ Ge + Br _{2(g)}	GeBr _{4(l)} 6,3–10900 · T ⁻¹ GeBr _{4(g)} (1 bar) 3,1–9300 · T ⁻¹	-10,12	-0,70	-6,14	-0,61	-4,00	-0,52
CoBr ₂ \rightleftharpoons	Co + Br _{2(g)}	6,6–12500 · T ⁻¹	-11,26	-0,78	-5,91	-0,59	-3,03	-0,39
2 CrBr ₃ \rightleftharpoons	2 CrBr ₂ + Br _{2(g)}	9,7–15000 · T ⁻¹	-11,74	-0,82	-5,32	-0,53	-1,86	-0,24
NiBr ₂ \rightleftharpoons	Ni + Br _{2(g)}	7,5–12400 · T ⁻¹	-10,30	-0,72	-4,97	-0,49	-2,10	-0,27
$\frac{2}{3}$ AsBr ₃ \rightleftharpoons	$\frac{2}{3}$ As + Br _{2(g)}	AsBr _{3(g)} (1 bar) 1,4–6200 · T ⁻¹	-7,48	-0,52	-4,82	-0,48	-3,39	-0,44
2 VBr ₃ \rightleftharpoons	2 VBr ₂ + Br _{2(g)}	10,2–9700 · T ⁻¹	-3,66	-0,25	0,51	0,05	2,76	0,36
2 CuBr ₂ \rightleftharpoons	2 CuBr + Br _{2(g)}	10,6–5900 · T ⁻¹	2,23	0,15	4,74	0,47	6,10	0,79

Tab. VIII.17 Thermodynamische Standarddaten [1] von $\text{Br}_{2(g)}$ zur Berechnung der Funktionen des Brompartialdruckes.

T [K]	$\Delta H_B^p(T)$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	$\Delta S_B^o(T)$ [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
298	30,9	245,4
500	38,3	264,3
600	42,0	271,1
700	45,7	276,9
750	47,6	279,4
800	49,5	281,9
900	53,5	286,3
1000	57,0	290,3

Tab. VIII.18 Thermodynamische Standarddaten und Funktionen* des Iodpartialdruckes, berechnet aus den thermodynamischen Standarddaten der kondensierten Phasen der Elemente der 4. Periode und des Iods [1 - 3]. Sortierung nach der Stellung im Periodensystem (Ordnungszahl).

$$\begin{aligned}
 *) \quad \lg(p(I_2)/\text{bar}) &= A - B \cdot T^{-1} \\
 A &= \frac{\Delta S_{\text{R}}^{\circ}(T)}{2,303 \cdot R} \\
 B &= \frac{\Delta H_{\text{R}}^{\circ}(T)}{2,303 \cdot R} \quad [\text{K}]
 \end{aligned}$$

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{B}}^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{G}}^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T
2 KI ⇌	2 K + I _{2(g)}	9,5–37500 · T ⁻¹	-305,5	153,3	K ₍₀₎ 14,7	K ₍₀₎ 98,0	717,6	181,4	700
CaI ₂ ⇌	Ca + I _{2(g)}	7,5–31000 · T ⁻¹	-504,2	214,1	11,5	65,7	592,9	143,6	700
² / ₃ ScI ₃ ⇌	² / ₃ Sc + I _{2(g)}	7,7–22800 · T ⁻¹	-528,0	274,0	10,8	57,5	436,4	147,7	700
2 TiI ₄ ⇌	2 TiI ₃ + I _{2(g)}	TiI _{4(g)} (1bar) -9,0+1900·T ⁻¹	TiI _{4(g)} -234,5	TiI _{4(g)} 523,7	-290,9	291,1	-35,6	-173,2	700
2 TiI ₃ ⇌	2 TiI ₂ + I _{2(g)}	5,5–10300 · T ⁻¹	-290,9	291,1	-230,9	197,3	197,2	104,4	700
TiI ₂ ⇌	Ti + I _{2(g)}	7,8–16700 · T ⁻¹	-230,9	197,3	11,0	53,8	319,1	148,5	700
2 VI ₃ ⇌	2 VI ₂ + I _{2(g)}	6,4–3900 · T ⁻¹	-224,7	296,0	-225,6	211,5	75,4	123,0	700
VI ₂ ⇌	V + I _{2(g)}	6,9–16400 · T ⁻¹	-225,6	211,5	10,8	51,6	313,6	132,1	700
2 CrI ₃ ⇌	2 CrI ₂ + I _{2(g)}	8,7–7400 · T ⁻¹	-158,5	298,0	-126,7	235,2	140,8	166,4	700
CrI ₂ ⇌	Cr + I _{2(g)}	5,4–11200 · T ⁻¹	-126,7	235,2	10,5	45,8	214,4	102,6	700
MnI ₂ ⇌	Mn + I _{2(g)}	5,7–16900 · T ⁻¹	-233,6	239,9	12,1	57,1	322,9	109,2	700

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta H_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{ox}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(\text{red}, T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta H_G^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_G^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	T	
FeI ₂ ⇌	Fe + I _{2(g)}	5,4–8300 · T ⁻¹	-69,6	240,9	11,9	52,0	158,7	103,1	700	
CoI ₂ ⇌	Co + I _{2(g)}	6,3–7300 · T ⁻¹	-51,7	225,0	11,7	54,3	140,6	121,3	700	
NiI ₂ ⇌	Ni + I _{2(g)}	7,3–7100 · T ⁻¹	-45,7	207,4	12,4	55,6	135,3	140,2	700	
2CuI ⇌	2Cu + I _{2(g)}	4,2–8700 · T ⁻¹	-34,8	160,8	10,3	54,9	167,4	80,2	700	
ZnI ₂ ⇌	Zn + I _{2(g)}	7,0–14100 · T ⁻¹	-174,1	233,0	Zn ⁽⁰⁾ 18,3	Zn ⁽⁰⁾ 75,4	269,6	134,4	700	
² / ₃ Gal ₃ ⇌	² / ₃ Gal + I _{2(g)}	Gal _{3(l)}	Gal _{3(l)}	Gal _{3(l)}	Gal _{3(l)}	Gal _{3(l)}	Gal _{3(l)}	Gal _{3(l)}		
		6,3–10800 · T ⁻¹	-193,3	310,3	11,1	73,4	206,0	121,5	500	
		Gal _{3(g)} (1 bar)	Gal _{3(g)}	Gal _{3(g)}	Gal _{3(g)}	Gal _{3(g)}	Gal _{3(g)}	Gal _{3(g)}	Gal _{3(g)}	
Gel ₄ ⇌	Gel ₂ + I _{2(g)}	2,3–8300 · T ⁻¹	-105,4	454,1	16,4	82,4	158,4	44,2	700	
		Gel _{4(l)}	Gel _{4(l)}	Gel _{4(l)}	Gel _{4(l)}	Gel _{4(l)}	Gel _{4(l)}	Gel _{4(l)}	Gel _{4(l)}	
		4,4–4900 · T ⁻¹	-96,1	384,4	-71,3	176,8	94,5	84,4	500	
Gel ₂ ⇌	Ge + I _{2(g)}	Gel _{4(g)} (1 bar)	Gel _{4(g)}	Gel _{4(g)}	Gel _{4(g)}	Gel _{4(g)}	Gel _{4(g)}	Gel _{4(g)}		
		-1,2–1800 · T ⁻¹	-11,4	519,8	-54,2	205,5	34,4	-22,3	700	
² / ₃ AsI ₃ ⇌	² / ₃ As + I _{2(g)}	7,2–7400 · T ⁻¹	-54,2	205,5	10,0	52,1	141,4	138,6	700	
		AsI _{3(l)}	AsI _{3(l)}	AsI _{3(l)}	AsI _{3(l)}	AsI _{3(l)}	AsI _{3(l)}	AsI _{3(l)}	AsI _{3(l)}	
		4,9–4200 · T ⁻¹	-11,4	328,7	5,1	48,8	80,7	92,8	500	
² / ₃ AsI ₃ ⇌	² / ₃ As + I _{2(g)}	AsI _{3(g)} (1 bar)	AsI _{3(g)}	AsI _{3(g)}	AsI _{3(g)}	AsI _{3(g)}	AsI _{3(g)}	AsI _{3(g)}		
		-0,7+1300 · T ⁻¹	68,9	457,0	10,4	57,7	-24,6	-12,7	700	

Tab. VIII.19 Elektrochemische Spannungsreihe kondensierter Iodide berechnet mit den Daten der Verbindungen der Elemente der 4. Periode des PSE [1 – 3] in der Reihenfolge der Standardpotentiale* $E^\circ(p(l_2)_{\text{Ggw}}; 1000 \text{ K})$ der Verbindungen bei $T = 1000 \text{ K}$.

$$*) \quad E^\circ = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{p(l_2)}{p^\circ(l_2)} = 1$$

$$m M \rightleftharpoons M_m I_{m \cdot z} + I_{2(g)} \quad z = 2$$

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$T = 700 \text{ K}$			$T = 1000 \text{ K}$			$T = 1300 \text{ K}$		
			Partialdruck $\lg(p(l_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(l_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(l_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(l_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(l_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(l_2); T)$ [V]			
$2 \text{ KI} \rightleftharpoons$	$2 \text{ K} + I_{2(g)}$	$9,5-37500 \cdot T^{-1}$	-44,07	-3,06	-28,00	-2,78	-19,36	-2,50			
$\text{CaI}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ca} + I_{2(g)}$	$7,5-31000 \cdot T^{-1}$	-34,10	-2,37	-23,47	-2,33	-16,32	-2,10			
$^{2/3} \text{ ScI}_3 \rightleftharpoons$	$^{2/3} \text{ Sc} + I_{2(g)}$	$7,7-22800 \cdot T^{-1}$	-24,85	-1,73	-15,08	-1,50	-9,82	-1,27			
$\text{MnI}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Mn} + I_{2(g)}$	$5,7-16900 \cdot T^{-1}$	-18,39	-1,28	-11,16	-1,11	-7,27	-0,94			
$\text{VI}_2 \rightleftharpoons$	$\text{V} + I_{2(g)}$	$6,9-16400 \cdot T^{-1}$	-16,50	-1,15	-9,48	-0,94	-5,70	-0,74			
$\text{TiI}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Ti} + I_{2(g)}$	$7,8-16700 \cdot T^{-1}$	-16,05	-1,11	-8,91	-0,88	-5,06	-0,65			
$2 \text{ TiI}_4 \rightleftharpoons$	$2 \text{ TiI}_3 + I_{2(g)}$	$\text{TiI}_{4(g)}(1\text{bar})$ $-9,0+1900 \cdot T^{-1}$	-6,39	-0,44	-7,19	-0,71	-7,62	-0,98			
$\text{ZnI}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Zn} + I_{2(g)}$	$7,0-14100 \cdot T^{-1}$	-13,10	-0,91	-7,06	-0,70	-3,81	-0,49			
$^{2/3} \text{ GaI}_3 \rightleftharpoons$	$^{2/3} \text{ Ga} + I_{2(g)}$	$\text{GaI}_{3(l)}$ $6,3-10800 \cdot T^{-1}$ $\text{GaI}_{3(g)}(1 \text{ bar})$ $2,3-8300 \cdot T^{-1}$	-9,51	-0,66	-5,96	-0,59	-4,06	-0,52			
$\text{CrI}_2 \rightleftharpoons$	$\text{Cr} + I_{2(g)}$	$5,4-11200 \cdot T^{-1}$	-10,64	-0,74	-5,84	-0,58	-3,25	-0,42			
$2 \text{ TiI}_3 \rightleftharpoons$	$2 \text{ TiI}_2 + I_{2(g)}$	$5,5-10300 \cdot T^{-1}$	-9,26	-0,64	-4,85	-0,48	-2,47	-0,32			
$2 \text{ CuI} \rightleftharpoons$	$2 \text{ Cu} + I_{2(g)}$	$4,2-8700 \cdot T^{-1}$	-8,30	-0,58	-4,55	-0,45	-2,54	-0,33			

oxidierte Form	reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	T = 700 K			T = 1000 K			T = 1300 K		
			Partialdruck $\lg(p(I_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(I_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(I_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(I_2); T)$ [V]	Partialdruck $\lg(p(I_2)/\text{bar})$	Potential $E^\circ(p(I_2); T)$ [V]			
Ge ₄ ⇌	GeI ₂ + I _{2(g)}	Gel _{4(l)} 4,4–4900 · T ⁻¹ Gel _{4(g)} (1 bar) –1,2–1800 · T ⁻¹	–3,76	–0,26	–2,99	–0,30	–2,57	–0,33			
			–6,46	–0,45	–2,90	–0,29	–0,99	–0,13			
CoI ₂ ⇌	Co + I _{2(g)}	6,3–7300 · T ⁻¹	–4,16	–0,29	–1,01	–0,10	0,69	0,09			
GeI ₂ ⇌	Ge + I _{2(g)}	7,2–7400 · T ⁻¹	–3,31	–0,23	–0,15	–0,01	1,56	0,20			
NiI ₂ ⇌	Ni + I _{2(g)}	7,3–7100 · T ⁻¹	–2,77	–0,19	0,26	0,03	1,89	0,24			
² / ₃ AsI ₃ ⇌	² / ₃ As + I _{2(g)}	AsI _{3(l)} 4,9–4200 · T ⁻¹ AsI _{3(g)} (1 bar) –0,7+1300 · T ⁻¹	0,21	0,01	0,55	0,05	0,74	0,10			
			–1,81	–0,13	1,34	0,13	3,03	0,39			
2 CrI ₃ ⇌	2 CrI ₂ + I _{2(g)}	8,7–7400 · T ⁻¹	0,80	0,06	2,49	0,25	3,39	0,44			
2 VI ₃ ⇌	2 VI ₂ + I _{2(g)}	6,4–3900 · T ⁻¹									

Tab. VIII.20 Thermodynamische Standarddaten [1] von $I_{2(g)}$ zur Berechnung der Funktionen des Iodpartialdruckes.

T [K]	$\Delta H_B^{\circ}(T)$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_B^{\circ}(T)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
298	62,2	260,2
500	69,7	279,4
600	73,5	286,2
700	77,2	292,0
750	79,1	294,6
800	81,0	297,1
900	84,8	301,5
1000	88,6	305,5

Tab. VIII.21 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für Ti_2PTe_2 bei 293(2) K.

Summenformel:	Ti_2PTe_2
Kristallsystem; Raumgruppe:	rhomboedrisch, $R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Gitterparameter:	$a = 363,87(2)$; $c = 2848,6(2)$ pm; $V = 326,63(3) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 3$
Berechnete Dichte:	$\rho = 5,789$ g·cm ⁻³
Kristallabmessungen:	0,2 x 0,2 x 0,1 mm ³
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073$ pm
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 54,91^\circ$; $-4 \leq h \leq 4$; $-4 \leq k \leq 4$; $-5 \leq l \leq 36$
Messmodus:	$0^\circ \leq \phi \leq 200^\circ$; $\Delta\phi = 1,0^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor [P7]; numerische Absorptionskorrektur mit optimierter Kristallbeschreibung [P8]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 16,8$ mm ⁻¹
Reflexanzahl:	1037 gemessen; 130 unabhängig
Mittelung:	Laue-Klasse mmm ; $R(\text{int}) = 0,046$; $R(\sigma) = 0,031$
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte [P10]; anisotrope Temperatur- faktoren für die Schweratome
Extinktionsparameter:	0,021(2)
Parameteranzahl:	10
Restelektronendichte:	+2,10 bis -1,63 e/10 ⁶ pm ³
Gütwerte der Verfeinerung:	$R1(F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,025$ $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,055$

Tab. VIII.22 Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} [pm^2] der anisotropen Temperaturfaktoren von Ti_2PTe_2 .

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}
P	3a	0	0	0	51(8)	40(10)	70(20)	21(5)
Ti	6c	$1/3$	$2/3$	0,04642(6)	69(5)	71(7)	65(9)	36(3)
Te	6c	$2/3$	$1/3$	0,11002(2)	76(4)	80(5)	69(5)	40(3)

Tab. VIII.23 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_6$ bei 297(2) K, vgl. [146].

Summenformel:	$\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{O}_{27}\text{Br}_6$
Kristallsystem; Raumgruppe:	orthorhombisch; $B 2/b 2/a 2/b$ (Nr. 68)
Gitterparameter:	$a = 1588,4(5)$, $c = 1830,5(5)$ pm, $V = 4418(2) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 5,333$
Berechnete Dichte:	$\rho = 6,32$ g cm ⁻¹
Kristallabmessungen:	$0,09 \times 0,10 \times 0,13$ mm ³
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073$ pm
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$, $-15 \leq h, k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$
Messmodus:	$0^\circ \leq \phi \leq 200^\circ$; $\Delta\phi = 0,8^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor [P7]; numerische Absorptionskorrektur mit optimierter Kristallbeschreibung [P8]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 57,0$ mm ⁻¹
Transmissionsfaktoren:	0,010 bis 0,062
Reflexanzahl:	7938 gemessen; 1059 unabhängig
Mittelung:	Laue-Klasse mmm ; $R(\text{int}) = 0,066$; $R(\sigma) = 0,045$
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte [P10]; anisotrope Temperatur- faktoren für die Schweratome; pseudo-meroedrischer Achsenzwilling nach [110]; Volumenverhältnis 1 : 0,31
Extinktionsparameter:	$2,72(5) \cdot 10^{-5}$
Parameteranzahl:	121
Restelektronendichte:	+0,65 bis -0,68 e/10 ⁶ pm ³
Gütwerte der Verfeinerung:	$R1(6F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,019$ $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,018$

Tab. VIII.24 Wyckoff-Lagen, Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von $\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_6$ bei 297(1) K. Die U_{eq} -Werte (in pm^2) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Die Atompositionen Bi(4) und Bi(5) sind nur zu 89,1(5) %, bzw. 97,3(3) % besetzt; das Besetzungsverhältnis Se(3a) : Se(3b) beträgt 0,872 : 0,128(6). Die Ziffern in runden Klammern geben hier wie in den nachfolgenden Tabellen die Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle an, vgl. [146].

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Bi(1)	4b	$1/2$	$1/4$	$1/4$	216(4)
Bi(2)	8g	0	0,0093(1)	$1/4$	569(7)
Bi(3)	8e	0,2417(1)	$1/4$	$1/4$	496(6)
Bi(4)	8c	$1/4$	0	$1/4$	573(8)
Bi(5)	16i	0,11852(6)	0,36693(5)	0,07850(3)	341(3)
Se(1)	16i	0,3769(1)	0,10039(9)	0,12648(9)	172(4)
Se(2)	16i	0,3504(1)	0,3726(1)	0,12909(9)	164(5)
Se(3a)	16i	0,1094(2)	0,1398(1)	0,14014(8)	177(8)
Se(3b)	16i	0,0459(8)	0,2014(7)	0,2042(6)	177(8)
Br(1)	8d	0	0	0	410(10)
Br(2)	8f	0	$1/4$	-0,0065(1)	317(9)
Br(3)	8h	$1/4$	-0,0105(2)	0	310(10)
Br(4)	8h	$1/4$	0,2511(2)	0	310(10)
O(1)	16i	0,3786(9)	0,0421(6)	0,3205(6)	240(30)
O(2)	16i	0,3753(9)	0,2895(6)	0,1818(6)	220(30)
O(3)	16i	0,2447(7)	0,1283(9)	0,3463(5)	150(30)
O(4)	16i	0,4598(7)	0,1259(9)	0,1810(6)	280(30)
O(5)	16i	0,1252(9)	0,2526(7)	0,3465(6)	250(30)
O(6)	16i	0,0023(7)	0,3732(8)	0,3496(6)	240(30)
O(7)	16i	0,124(1)	0,0043(8)	0,3456(5)	300(30)
O(8)	16i	0,1349(7)	0,1161(7)	0,2279(3)	310(20)
O(9)	16i	0,2925(7)	0,1276(9)	0,1773(6)	330(30)

Tab. VIII.25 Koeffizienten U_{ij} (in pm^2) des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Schweratome in $\text{Bi}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Br}_6$ bei 297(1) K, vgl. [146].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi(1)	250(10)	150(10)	248(8)	0	0	0
Bi(2)	990(20)	370(10)	350(10)	0	180(10)	0
Bi(3)	410(10)	800(10)	280(10)	0	0	20(10)
Bi(4)	770(20)	600(20)	340(10)	-406(7)	-200(10)	180(10)
Bi(5)	411(5)	402(5)	211(4)	-91(4)	2(5)	32(5)
Se(1)	175(8)	132(9)	211(9)	30(10)	-20(10)	-16(8)
Se(2)	160(10)	134(8)	200(10)	-26(9)	12(8)	0(10)
Se(3a)	200(10)	130(10)	210(10)	-50(9)	30(10)	-10(10)
Se(3b)	200(10)	130(10)	210(10)	-50(9)	30(10)	-10(10)
Br(1)	490(40)	370(30)	360(30)	-80(20)	100(20)	-80(20)
Br(2)	410(40)	270(30)	270(20)	-80(20)	0	0
Br(3)	390(30)	220(20)	330(20)	0	-10(20)	0
Br(4)	410(30)	220(30)	290(30)	0	20(20)	0

Tab. VIII.26 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für CsSm₂₁(SeO₃)₂₄Br₁₆ bei 297(2) K, vgl. [146].

Summenformel:	CsSm ₂₁ Se ₂₄ O ₇₂ Br ₁₆
Kristallsystem; Raumgruppe:	orthorhombisch; <i>B</i> 2/ <i>b</i> 2/ <i>a</i> 2/ <i>b</i> (Nr. 68)
Gitterparameter:	<i>a</i> = 1579,7(2), <i>c</i> = 1796,3(2) pm, <i>V</i> = 4483(1) · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle:	<i>Z</i> = 2
Berechnete Dichte:	$\rho = 5,64 \text{ g cm}^{-1}$
Kristallabmessungen:	0,05 × 0,09 × 0,12 mm ³
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$, $-15 \leq h, k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$
Messmodus:	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\Delta\omega = 1^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor [P7]; numerische Absorptionskorrektur mit optimierter Kristallbeschreibung [P8]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 30,9 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren:	0,068 bis 0,2139
Reflexanzahl:	15201 gemessen; 1460 unabhängig
Mittelung:	Laue-Klasse <i>mmm</i> ; <i>R</i> (int) = 0,069; <i>R</i> (σ) = 0,048
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: <i>F</i> _o ² -Werte [28]; anisotrope Temperatur- faktoren für die Schweratome; pseudo-meroedrischer Achsenzwilling nach [110]; Volumenverhältnis 1 : 0,81
Extinktionsparameter:	$3,26(9) \cdot 10^{-5}$
Parameteranzahl:	115
Restelektronendichte:	+0,58 bis -0,58 e/10 ⁶ pm ³
Gütwerte der Verfeinerung:	<i>R</i> 1(<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)) = 0,018 <i>wR</i> 2(alle <i>F</i> _o ²) = 0,031

Tab. VIII.27 Wyckoff-Lagen, Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von $\text{CsSm}_{21}(\text{SeO}_3)_{24}\text{Br}_{16}$ bei 297(1) K. Die U_{eq} -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Die Atomposition $M(5)$ ist im Verhältnis 7:1 mit Sm und Cs besetzt, vgl. [146].

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Sm(1)	4b	$1/2$	$1/4$	$1/4$	154(3)
Sm(2)	8g	0	0,0099(2)	$1/4$	155(8)
Sm(3)	8e	0,2408(2)	$1/4$	$1/4$	170(8)
Sm(4)	8c	$1/4$	0	$1/4$	177(2)
$M(5)$	16i	0,12010(4)	0,36901(4)	0,08262(3)	171(2)
Se(1)	16i	0,37808(9)	0,10184(7)	0,12713(6)	121(4)
Se(2)	16i	0,35255(9)	0,3725(1)	0,12953(7)	187(5)
Se(3)	16i	0,11057(9)	0,13918(9)	0,14162(5)	156(3)
Br(1)	8d	0	0	0	480(20)
Br(2)	8f	0	$1/4$	-0,00217(8)	319(5)
Br(3)	8h	$1/4$	-0,0094(2)	0	381(5)
Br(4)	8h	$1/4$	0,2560(2)	0	300(10)
O(1)	16i	0,3784(6)	0,0423(5)	0,3175(4)	160(20)
O(2)	16i	0,3756(6)	0,2885(4)	0,1827(4)	170(20)
O(3)	16i	0,2467(5)	0,1255(7)	0,3443(4)	160(20)
O(4)	16i	0,4624(4)	0,1265(6)	0,1802(4)	170(20)
O(5)	16i	0,1306(8)	0,2548(4)	0,3390(6)	120(40)
O(6)	16i	0,0044(4)	0,3758(8)	0,3522(6)	160(40)
O(7)	16i	0,1244(6)	0,0043(5)	0,3460(4)	160(20)
O(8)	16i	0,1384(5)	0,1110(4)	0,2307(3)	180(10)
O(9)	16i	0,2931(5)	0,1298(5)	0,1796(4)	130(20)

Tab. VIII.28 Koeffizienten U_{ij} (in pm^2) des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Schweratome in $\text{CsSm}_{21}(\text{SeO}_3)_{24}\text{Br}_{16}$ bei 297(1) K, vgl. [146].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm(1)	220(20)	10(20)	236(6)	0	0	0
Sm(2)	150(20)	90(20)	220(20)	0	6(5)	0
Sm(3)	180(20)	120(20)	200(20)	0	0	-10(5)
Sm(4)	180(20)	60(20)	286(5)	3(2)	0(5)	11(5)
M(5)	127(3)	116(3)	269(3)	1(2)	2(5)	-19(4)
Se(1)	107(8)	80(8)	178(7)	28(8)	1(8)	-1(5)
Se(2)	180(10)	156(9)	221(7)	9(9)	13(6)	1(8)
Se(3)	158(7)	113(7)	196(6)	-13(4)	5(8)	-18(7)
Br(1)	650(40)	450(40)	330(40)	-260(10)	200(10)	-180(30)
Br(2)	360(40)	340(50)	250(10)	-9(9)	0	0
Br(3)	580(30)	290(20)	280(10)	0	-90(10)	0
Br(4)	440(30)	170(20)	290(30)	0	80(30)	0

Tab. VIII.29 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ce}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_6$ bei 293(2) K.

Summenformel:	$\text{Ce}_8\text{Se}_9\text{O}_{27}\text{Cl}_6$
Kristallsystem; Raumgruppe:	orthorhombisch; $B 2/b 2/a 2/b$ (Nr. 68)
Gitterparameter:	$a = 1595,0(5)$, $c = 1770,2(1)$ pm, $V = 4503(2) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 5,333$
Berechnete Dichte:	$\rho = 4,32$ g cm ⁻¹
Kristallabmessungen:	$0,1 \times 0,1 \times 0,01$ mm ³
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073$ pm
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 58,6^\circ$, $-21 \leq h, k \leq 21$, $-24 \leq l \leq 24$
Messmodus:	$0^\circ \leq \omega_1 \leq 180^\circ$; $0^\circ \leq \omega_2 \leq 120^\circ$; $\Delta\omega = 1^\circ$; $\phi_1 = 30^\circ$; $\phi_2 = 55^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor [P7]; numerische Absorptionskorrektur mit optimierter Kristallbeschreibung [P8]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 20,8$ mm ⁻¹
Transmissionsfaktoren:	0,82 bis 0,19
Reflexanzahl:	72930 gemessen; 6722 unabhängig
Mittelung:	Laue-Klasse mmm ; $R(\text{int}) = 0,083$; $R(\sigma) = 0,047$
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte [P10]; anisotrope Temperatur- faktoren; pseudo-meroedrischer Achsenzwilling nach [110]; Volumenverhältnis 1 : 0,26
Extinktionsparameter:	$4,5(2) \cdot 10^{-5}$
Parameteranzahl:	160
Restelektronendichte:	+1,61 bis -1,61 e/10 ⁶ pm ³
Gütwerte der Verfeinerung:	$R1(2413 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,032$ $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,049$

Tab. VIII.30 Wyckoff-Lagen, Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von $\text{Ce}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_6$ bei 293(2) K. Die U_{eq} -Werte (in pm^2) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Die Besetzung der Atomposition Ce(5) wurde auf einen Wert von 11/12 fixiert.

Atom	Wyck.	x	y	Z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Ce(1)	4b	$1/2$	$1/4$	$1/4$	205(2)
Ce(2)	8g	0	0,01193(4)	$1/4$	209(2)
Ce(3)	8e	0,23815(5)	$1/4$	$1/4$	209(2)
Ce(4)	8c	$1/4$	0	$1/4$	204(2)
Ce(5)	16i	0,11927(3)	0,36926(3)	0,07229(2)	178,4(8)
Se(1)	16i	0,37795(6)	0,10066(4)	0,12325(5)	191(2)
Se(2)	16i	0,35035(5)	0,37213(5)	0,12705(5)	220(2)
Se(3)	16i	0,11037(6)	0,13973(5)	0,13677(4)	205(2)
Cl(1)	8d	0	0	0	540(20)
Cl(2)	8f	0	$1/4$	-0,0033(2)	404(9)
Cl(3)	8h	$1/4$	-0,0176(2)	0	370(10)
Cl(4)	8h	$1/4$	0,2627(2)	0	370(20)
O(1)	16i	0,3784(5)	0,0437(3)	0,3200(4)	270(20)
O(2)	16i	0,3752(5)	0,2880(3)	0,1801(3)	240(20)
O(3)	16i	0,2475(4)	0,1254(5)	0,3456(3)	220(20)
O(4)	16i	0,4615(4)	0,1253(4)	0,1772(4)	260(20)
O(5)	16i	0,1272(5)	0,2567(3)	0,3510(4)	250(20)
O(6)	16i	0,0058(4)	0,3761(4)	0,3512(4)	270(20)
O(7)	16i	0,1244(5)	0,0031(3)	0,3488(3)	240(20)
O(8)	16i	0,1383(3)	0,1121(3)	0,2276(2)	220(10)
O(9)	16i	0,2934(4)	0,1286(4)	0,1764(3)	250(20)

Tab. VIII.31 Koeffizienten U_{ij} (in pm^2) des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Atome in $\text{Ce}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_6$ bei 293(2) K

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce(1)	188(5)	170(4)	258(4)	0	0	0
Ce(2)	194(4)	188(3)	245(5)	0	6(4)	0
Ce(3)	202(3)	190(3)	235(4)	0	0	-10(3)
Ce(4)	183(4)	176(3)	252(4)	1(2)	-1(4)	5(3)
Ce(5)	178(2)	151(2)	206(2)	-2(2)	5(2)	1(2)
Se(1)	189(3)	172(3)	211(4)	8(3)	0(4)	7(3)
Se(2)	212(4)	197(3)	250(4)	-2(3)	7(3)	6(4)
Se(3)	200(5)	199(4)	214(3)	-15(2)	-5(4)	3(3)
Cl(1)	650(40)	640(30)	330(30)	-230(20)	200(20)	-190(20)
Cl(2)	460(30)	480(30)	270(20)	0(20)	0	0
Cl(3)	530(30)	250(20)	330(20)	0	-90(20)	0
Cl(4)	530(30)	250(20)	340(30)	0	140(20)	0
O(1)	240(30)	290(30)	290(30)	20(30)	-10(30)	-10(20)
O(2)	230(30)	240(20)	260(30)	-30(30)	20(30)	0(20)
O(3)	130(20)	240(20)	280(30)	-40(20)	0(30)	-10(30)
O(4)	230(30)	220(20)	330(40)	10(30)	30(30)	-30(30)
O(5)	250(30)	250(30)	250(30)	20(30)	-10(30)	-20(20)
O(6)	260(30)	260(20)	290(40)	30(30)	40(30)	20(30)
O(7)	210(20)	200(20)	300(30)	-20(20)	20(40)	-20(20)
O(8)	210(30)	240(30)	200(20)	-10(20)	-30(20)	-40(20)
O(9)	230(30)	270(30)	250(30)	10(30)	30(20)	0(30)

Tab. VIII.32 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für DySeO₃Cl bei 293(1) K.

Summenformel:	DySeO ₃ Cl
Kristallsystem; Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pnma</i> , (Nr. 62)
Gitterparameter:	$a = 722.1(1)$; $b = 694.1(1)$; $c = 879.2(2)$; $V = 440,6(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 4$
Berechnete Dichte:	$\rho = 4,90 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallabmessungen:	$0,06 \times 0,10 \times 0,11 \text{ mm}^3$
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ $-8 \leq h \leq 8$; $-7 \leq k \leq 7$; $-10 \leq l \leq 10$
Messmodus:	$0^\circ \leq \phi \leq 270^\circ$; $\Delta\phi = 2^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor [P7]; numerische Absorptionskorrektur mit optimierter Kristallbeschreibung [P8]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 25,7 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren:	0,102 bis 0,280
Reflexanzahl:	2552 gemessen; 367 unabhängig
Mittelung:	$R_{\text{int}} = 0.0347$; $R_\sigma = 0.0186$
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte [P10]; anisotrope Temperatur- faktoren für die Schweratome
Extinktionsparameter:	$3,8(2) \cdot 10^{-2}$
Parameteranzahl:	35
Restelektronendichte:	+1.10 bis -2.52 e/10 ⁶ pm ³
Gütwerte der Verfeinerung:	$R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.0209$; $wR_2 (\text{alle } F_o) = 0.0502$

Tab. VIII.33 Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} [pm^2] der anisotropen Temperaturfaktoren von DySeO_3Cl .

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Dy	4c	0,10753(4)	$1/4$	0,03983(4)	61(3)
Se	4c	0,71033(9)	$1/4$	0,8669(9)	72(3)
Cl	4c	0,4448(3)	$1/4$	0,1824(2)	199(5)
O(1)	4c	0,7531(8)	$1/4$	0,6807(6)	140(20)
O(2)	8d	0,8568(5)	0,0744(6)	0,9313(5)	127(9)

Tab. VIII.34 Koeffizienten U_{ij} (in pm^2) des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Atome in DySeO_3Cl bei 293(1) K.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Dy	76(3)	59(4)	47(3)	0	-7(2)	0
Se	59(4)	85(5)	73(4)	0	-21(3)	0
Cl	118(9)	360(20)	120(20)	0	-52(8)	0
O(1)	200(30)	170(40)	60(30)	0	-60(20)	0
O(2)	140(20)	70(30)	170(20)	0(20)	-100(20)	30(20)

Danksagung

Ich habe einen langen, gewundenen Pfad beschritten auf dessen Verlauf mich Viele begleitet haben, denen mein herzlicher Dank gebührt:

Am Beginn des Weges stand nicht viel mehr als eine kleine Chance - und das Vertrauen in das Unbekannte. Ich danke Prof. Dr. M. Ruck für den optimistischen Start und die stetige Möglichkeit, meinen Weg selbständig und kreativ fortsetzen zu können. Es war ein Glücksfall, im Umfeld dieser Arbeitsgruppe tätig zu sein.

Teile der vorliegenden Arbeit waren Gegenstand einer Semesterarbeit von I. Israel und K. Geißler, der Diplomarbeiten von A. Okrut und F. Philipp sowie der Promotionsvorhaben von K. Richter und F. Philipp. Für ihre herausragenden Anstrengungen danke ich in besonderem Maße.

Die vielfältigen präparativen Arbeiten fanden hilfreiche Unterstützung durch Frau J. Krug und Frau G. Kadner. Ohne sie würden wir nur halb so viel wissen, was *nicht* geht. Für die gewissenhafte Anfertigung der thermischen Analysen danke ich herzlich Frau H. Dallmann, für die Röntgenmessungen an Pulverproben Frau H. Kempe und Frau A. Bensch.

Für die vielfältige Beteiligung am Fortgang der Arbeit möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie der TU Dresden danken, insbesondere: PD Dr. T. Doert und B. Wahl für die Hilfe bei den Messungen und Strukturlösungen an Einkristallen sowie die kristallchemischen Diskussionen; Dr. H. Dao Quoc und Dr. St. Feja für die Mitarbeit bei der systematischen thermochemischen Erschließung der Seltenerdsysteme. P. Ahlers, T. Bibrach, Dr. S. Hampel und Dr. F. Steden – in lebhafter Erinnerung; E. Rettich – für was es ist!

Den Kollegen und Freunden der Universität Moskau, vor allen Prof. Dr. B.A. Popovkin, Dr. V.A. Dolgikh und Dr. P.S. Berdonosov danke ich für die herzliche Aufnahme und die angeregte Zusammenarbeit in Moskau und Dresden.

Mein Dank gebührt darüber hinaus Frau E. Kern (Institut für Physikalische Chemie der TU Dresden) für die zahlreichen EDX- und REM-Untersuchungen. Ich danke Dr. E. Milke und Prof. Dr. M. Binnewies für die massenspektrometrischen Messungen an der Leibniz-Universität Hannover. Für die Aufnahmen zur Hochtemperaturrentgenbeugung an der LMU München ist PD Dr. H. Huppertz und Prof. Dr. W. Schnick zu danken. Dr. K. Klementiev, Dr. D. Zajac (HasyLab) und Dr. M. Schmidt (MPI CPfS Dresden) möchte ich für die Hilfe bei den XANES-Messungen in Hamburg danken, ebenso wie Dr. M. Tovar für die Unterstützung bei der Neutronenbeugung am HMI Berlin. Frau K. Müller, Dr. S. Hoffmann und Prof. Dr. R. Niewa am MPI CPfS Dresden, sowie PD Dr. W. Herrmann am Fraunhofer IKTS Dresden danke ich für die Beiträge zur Charakterisierung unserer Proben durch thermische Analysen. Dr. W. Schnelle (MPI CPfS Dresden) gilt mein Dank für Messungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften, Dr. U. Burkhardt (MPI CPfS Dresden) für die metallographischen und EDX-Untersuchungen.

Für lebhaftige Diskussionen sowie eine wunderprächtige Zusammenarbeit danke ich herzlichst Dr. P. Höhn, Dr. M. Schmidt, PD Dr. U. Schwarz, PD Dr. G. Kreiner, Prof. Dr. Y. Grin sowie Prof. Dr. R. Kniep am MPI CPfS Dresden.

Ich danke der großzügigen Förderung eines großen Teils der hier vorgestellten Arbeit durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft (RU 776/2 und SCHM1616/2) sowie der Russian Foundation for Base Research. Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie ELKEM Research A/S Kristiansand/N danke ich für das mir durch ihre Stipendien vermittelte Vertrauen in einen wissenschaftlichen Werdegang. Der Unterstützung der Arbeiten durch Einzelprojekte für XANES-Messungen ist dem DESY-HASYLAB (I-05-045) in Hamburg sowie für Neutronenbeugungsmessungen dem HMI in Berlin (021484) zu danken.

Meine besondere Dankbarkeit gilt Prof. Dr. Dr. h.c. H. Oppermann für die fortwährende konsequente Unterstützung meiner Arbeit, für die freigiebige Weitergabe seiner umfangreichen Erfahrungen und für die vielen offenherzigen Gespräche.

Über das, was auf dem langen Weg verloren ging, möchte ich nicht schweigen. Es ist ein großer Verlust für den Verantwortung zu tragen meine Aufgabe sein wird.

Erklärung

Ich erkläre, dass die Habilitationsschrift von mir selbst und ohne andere als die in dieser Arbeit angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde. Die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen wurden als solche gekennzeichnet.

