

Chemischer Transport ternärer Oxide im System Ni/Mo/O – Experimente und Modellrechnungen

Chemical Vapour Transport of Ternary Oxides in the System Ni/Mo/O – Experiments and Model Calculations

Udo Steiner^{a,*} und Werner Reichelt^b

Dresden, ^a Hochschule für Technik und Wirtschaft (FH), ^b Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 2005.

Professor Hans Georg von Schnering zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract. The chemical vapour transport behaviour of the phases in the Ni/Mo/O system has been investigated using Cl₂ and Br₂ as transport agents in a temperature gradient 1173 to 1073 K. Single crystals of Ni₂Mo₃O₈, NiO and MoO₂ have been obtained, while the deposited NiMoO₄ crystals are destroyed during cooling down to room temperature due to a phase transition. Pure powders of the ternary compounds have been used as starting materials as well

as mixtures of three coexisting phases. The observed transport behaviour is compared with results of thermo dynamical model calculations. The influences of source composition, transport agent and the moisture contents are described in detail.

Keywords: Chemical Vapor Transport; Nickel; Molybdenum

1 Einleitung

Im System Ni/Mo/O kennt man zwei ternäre Verbindungen. Zum einen auf dem quasibinären Schnitt NiO–MoO₃ die Phase NiMoO₄, welche unterhalb etwa 1000 K als α-NiMoO₄ ($a = 9.597 \text{ \AA}$, $b = 8.767 \text{ \AA}$, $c = 7.667 \text{ \AA}$, $\beta = 114.2^\circ$, $V = 589 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe *C2/m* [1]) oberhalb dieser Temperatur in einer β-Modifikation ($a = 10.13 \text{ \AA}$, $b = 9.28 \text{ \AA}$, $c = 7.02 \text{ \AA}$, $\beta = 107.2^\circ$, $V = 630 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe *C2/m* [2]) vorliegt. Die zweite ternäre Verbindung Ni₂Mo₃O₈ wurde zuerst von *McCarroll* u.a. [4] dargestellt. Über die Existenz und den Stabilitätsbereich dieser Phase sowie die Koexistenzbeziehungen im Teilsystem Ni/MoO₂/O gibt es in der Literatur [5–7] unterschiedliche, teilweise widersprüchliche Angaben. Zur Bestimmung der thermodynamischen Stabilität der Phasen des Systems wurden von *Jacob* u.a. [5] sowie von *Pejryd* [7] Messungen der Elektromotorischen Kraft (EMK) für verschiedene Bodenkörperzusammensetzungen durchgeführt. Eine ausführliche Studie zu den thermodynamischen Daten von NiMoO₄ erschien kürzlich von *Morishita* und *Navrotsky* [3].

Einkristalle von Ni₂Mo₃O₈ wurden von *Strobel* und *Le Page* [8] mittels Chemischen Transport mit TeCl₄ dargestellt. *Emmenegger* [9] berichtete über den Chemischen Transport von NiMoO₄ mit Cl₂. Systematische Experimente und Modellrechnungen zum Chemischen Transport in den verschiedenen Koexistenzgebieten des Systems Ni/Mo/O waren bisher nicht bekannt.

In dieser Arbeit wird der Chemische Transport im System Ni/Mo/O mit den Transportmitteln X₂ bzw. HX (X = Cl, Br) untersucht, wobei neben dem Transportverhalten der einphasigen ternären Verbindungen auch ternäre Ausgangsbodenkörper der unterschiedlichen Koexistenzgebiete des Systems betrachtet werden. Diese Untersuchung fügt sich in eine Reihe ähnlicher Arbeiten [10–14] zum Chemischen Transportverhalten ternärer Oxide in den Systemen M/Mo/O (M = Mn, Co, Cu, Zn, Cd) ein. Nicht Gegenstand dieser Arbeit ist die sauerstoffärmere Region Ni/Mo/MoO₂ [15] und der Chemische Transport der intermetallischen Phasen des binären Systems Ni/Mo.

2 Synthese und Koexistenzbeziehungen der ternären Phasen

2.1 NiMoO₄

Pulverproben von NiMoO₄ wurden aus stöchiometrischen Gemengen von NiO (Chempur, 99.995 %) und MoO₃ (Merck, p. a., zur Reinigung umsublimiert) durch Temperung an Luft (jeweils ein Tag bei 873 K, 973 K und 1273 K)

* Dr. Udo Steiner
Hochschule für Technik und Wirtschaft (FH)
SG Chemieingenieurwesen
PF 120701
D-01008 Dresden
FAX: 0351/4622177
E-mail: steiner@mw.htw-dresden.de

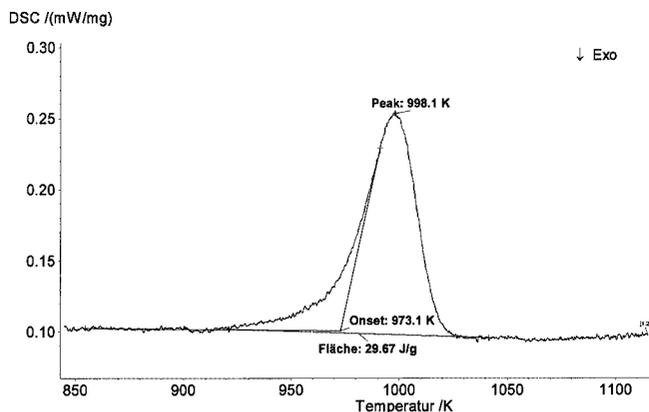


Abb. 1 DSC-Messung der Phasenumwandlung α -NiMoO₄ \rightarrow β -NiMoO₄

dargestellt. Die erhaltenen Produkte sind zumeist röntgenographisch phasenrein, gelegentlich waren Spuren von NiO nachweisbar.

Wie bereits von *Slight* u. a. [2] beobachtet wurde, durchläuft NiMoO₄ (analog zu den isotypen Verbindungen CoMoO₄ und FeMoO₄) bei etwa 1000 K eine polymorphe Phasenumwandlung (α -NiMoO₄ \rightarrow β -NiMoO₄), wobei sich das Volumen der Elementarzelle um etwa 7 % von 589 Å³ auf 630 Å³ vergrößert bzw. beim entgegengesetzten Vorgang verringert. Als Folge kommt es beim Abkühlen zum Zerfall der beim Sintern gebildeten Konglomerate, diese Erscheinung bietet insbesondere im Mikroskop einen interessanten Anblick. Bei Raumtemperatur erhält man ein sehr feines Pulver hellgrüner Farbe.

In [16] wird die Umwandlungsenthalpie mit $\Delta H_u = 1.9 \pm 0.2$ kcal/mol (8.0 ± 0.8 kJ/mol) angegeben, *Morishita* und *Navrotsky* [3] bestimmten $\Delta H_u = 5.52 \pm 0.11$ kJ/mol sowie eine Umwandlungstemperatur $T_u = 1000$ K. Bei den von uns durchgeführten DSC-Messungen (Netzsch STA 449C, Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min, N₂-Strom) ergab sich ein merklich größerer Wert von $\Delta H_u = 6.5 \pm 0.3$ kJ/mol (Mittelwert von 13 Einzelmessungen aus zwei Messreihen), die Umwandlungstemperatur wurde zu 973 K (Onsettemperatur) bestimmt (siehe Abb. 1). Ergebnisse von *Rodriguez* u. a. [28] und eigene Beobachtungen weisen allerdings darauf hin, dass die Phasenumwandlung kinetisch gehemmt ist und bereits bei etwa 823 K beginnt, wie beispielsweise unsere Versuche zur Abscheidung von α -NiMoO₄ zeigten (siehe Kapitel 4.2). *Rodriguez* u. a. [28] ermittelten eine Aktivierungsenergie der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung von etwa 335 kJ/mol. Ursache dieses hohen Wertes ist sicherlich die Änderung der Sauerstoffkoordination der Molybdänatome von oktaedrisch (α -NiMoO₄) zu tetraedrisch (β -NiMoO₄). Die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung ist ebenfalls kinetisch gehemmt und erfordert zur vollständigen Bildung von α -NiMoO₄ Abkühlen bis nahe Raumtemperatur. Senkt man die Temperatur nur auf 473 K ab und heizt nach kurzer Haltezeit erneut auf, wird kein oder nur ein sehr schwaches thermisches Signal der Phasenumwandlung α -NiMoO₄ \rightarrow β -NiMoO₄ beobachtet.

2.2 Ni₂Mo₃O₈

Über die Synthese und den Stabilitätsbereich von Ni₂Mo₃O₈ gibt es in der Literatur unterschiedliche, sich teilweise widersprechende Angaben. *McCarroll* u. a. [4] synthetisierten die Verbindung bei 1323 K bis 1423 K aus NiO und MoO₂ bzw. MoO₃ und Mo. Versuche von *Jacob* u. a. [5] sowie von *Pejryd* [7] zur Darstellung der Phase bei Temperaturen zwischen 1373 K und 1500 K waren nicht erfolgreich, auch die im System Ni/Mo/O von diesen Autoren im Temperaturbereich von 900 K bzw. 850 K bis 1500 K durchgeführten EMK-Messungen erbrachten keine Hinweise zur Existenz von Ni₂Mo₃O₈. *Strobel* und *Le Page* [8] gelang die Synthese von Ni₂Mo₃O₈-Kristallen mittels Chemischen Transports mit TeCl₄ bei einer Abscheidungstemperatur von 1090 K, ein deutlicher Hinweis auf die thermodynamische Stabilität der Verbindung bei dieser Temperatur. Nach Ergebnissen von *Morgenstern* u. a. [6] existiert Ni₂Mo₃O₈ bei Temperaturen unterhalb 1400 K.

Wir erhielten röntgenographisch einphasige Pulverproben von Ni₂Mo₃O₈ durch Temperung von Gemengen aus NiMoO₄ und Mo (Molverhältnis 2:1) in evakuierten Quarzglasampullen nach fünf Tagen Reaktionszeit bei 1223 K. Versuche zur Darstellung von Ni₂Mo₃O₈ aus NiO und MoO₂ bzw. MoO₃/Mo waren dagegen nicht erfolgreich. Auch nach mehreren Temperungen (ein Tag 873 K, fünf Tage 1223 K) mit Zwischenhomogenisierung enthielten die Produkte Ni₂Mo₃O₈ allenfalls als Nebenphase neben den Hauptphasen NiO und MoO₂.

Zur Eingrenzung der Zersetzungstemperatur von Ni₂Mo₃O₈ wurden Temperversuche an einphasigen Pulverproben in evakuierten Quarzglasampullen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Nach drei Tagen bei 1373 K wurde keine Veränderung der Probe beobachtet, bei 1385 K waren NiO und MoO₂ als Nebenphasen nachweisbar, bei 1398 K war die Probe nach drei Tagen Temperzeit vollständig in NiO und MoO₂ umgewandelt. Demnach zerfällt Ni₂Mo₃O₈ bei etwa 1385 K in die binären Randphasen NiO und MoO₂. Die Zersetzung ist kinetisch gehemmt und erfolgt langsam. DTA- und DSC-Messungen (Netzsch STA 449C, Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min, N₂-Strom) zeigen kein thermisches Signal der Zersetzung. Schreckt man die Proben nach Ende der Messungen ab und überprüft die Phasenzusammensetzung mit Röntgenbeugung, ist bis 1473 K Ni₂Mo₃O₈ noch als Hauptphase nachweisbar, erst nach Messungen bis zu einer Endtemperatur von 1523 K wurden nur noch die Zersetzungsprodukte NiO und MoO₂ beobachtet.

2.3 Phasendiagramm

Unsere Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse von *Morgenstern* u. a. [6] zum Phasendiagramm des Systems (siehe Abb. 2). Von uns nicht betrachtet wurden die Koexistenzbeziehungen im sauerstoffarmen Gebiet Ni/MoO₂/Mo, die in Abbildung 2 dargestellten Koexistenzbeziehungen sind der Literatur [6, 15] entnommen. Wie bei

der Herstellung von $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ muss auch bei der Synthese von dreiphasigen Gemengen (Ausgangsmaterial für die Transportversuche in den Koexistenzgebieten II bis V) von NiMoO_4 und Mo bzw. Ni ausgegangen werden. Nach fünf-tägiger Temperung bei 1223 K in evakuierten Quarzglasampullen erhält man dreiphasige Gleichgewichtsbodenkörper entsprechend den Koexistenzen im ausgewählten Gebiet des Phasendiagramms. Verwendet man dagegen NiO, Mo und MoO_3 bzw. MoO_2 als Ausgangsstoffe, enthalten die Temperprodukte stets größere Anteile NiO und MoO_2 nebeneinander. $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ist dann nur als Nebenphase vorhanden, gelegentlich überhaupt nicht nachweisbar. Auch mehrere aufeinander folgende Temperungen mit Zwischenhomogenisierungen führen nicht zur Gleichgewichtseinstellung.

3 Thermodynamische Daten

Voraussetzung für zuverlässige Modellrechnungen und damit für die Voraussage Erfolg versprechender Bedingungen für den Chemischen Transport ist die Kenntnis der thermodynamischen Daten der im System vorhandenen kondensierten und gasförmigen Verbindungen und damit auch deren Koexistenzbeziehungen. Unterhalb einer Temperatur von 1385 K wird der Sauerstoffpartialdruck in den Koexistenzgebieten I bis V (vergleiche Abb. 2) durch folgende Reaktionsgleichungen bestimmt:

- (I): $\text{MoO}_3(\text{s,l}) \rightleftharpoons 2 \text{MoO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$
 (II): $2 \text{NiMoO}_4(\text{s}) + \text{MoO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$
 (III): $2 \text{NiMoO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2/3 \text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8(\text{s}) + 2/3 \text{NiO}(\text{s}) + \text{O}_2$
 (IV): $2 \text{NiO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ni}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$
 (V): $1/4 \text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8(\text{s}) \rightleftharpoons 1/2 \text{Ni}(\text{s}) + 3/4 \text{Mo}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$.

Oberhalb des Existenzbereichs von $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($T > 1385 \text{ K}$) gelten die Gleichgewichte (I) und (IV) sowie eine neue Zersetzungsgleichung für NiMoO_4 (IIIA)



Thermodynamische Daten von NiMoO_4 wurden von *Morishita* und *Navrotsky* [3] veröffentlicht. Dagegen waren Daten für $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ bislang nicht verfügbar. Die EMK-Messungen [5, 7] im System Ni/Mo/O können nicht zur Ableitung herangezogen werden, da die untersuchten Stoffgemenge kein $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ enthielten und sich somit offensichtlich nicht im Chemischen Gleichgewicht befanden. *Schnelle* [25] ermittelte aus Wärmekapazitätsmessungen an Einkristallen von $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ $S_{298}^\circ(\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = 231 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ und $C_{p,298}^\circ(\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = 241 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Zum Vergleich wurden Abschätzungen mit den Annahmen $\Delta_R S_{298}^\circ = 0 \text{ J} / \text{mol}\cdot\text{K}$ und $\Delta_R C_{p,T} = 0 \text{ J} / \text{mol}\cdot\text{K}$ (Regel nach *Neumann-Kopp*) für die Reaktion (3.1) durchgeführt.



Es ergeben sich: $S_{298}^\circ(\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = 216 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ und $C_{p,298}^\circ(\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = 256 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ähnlich wie

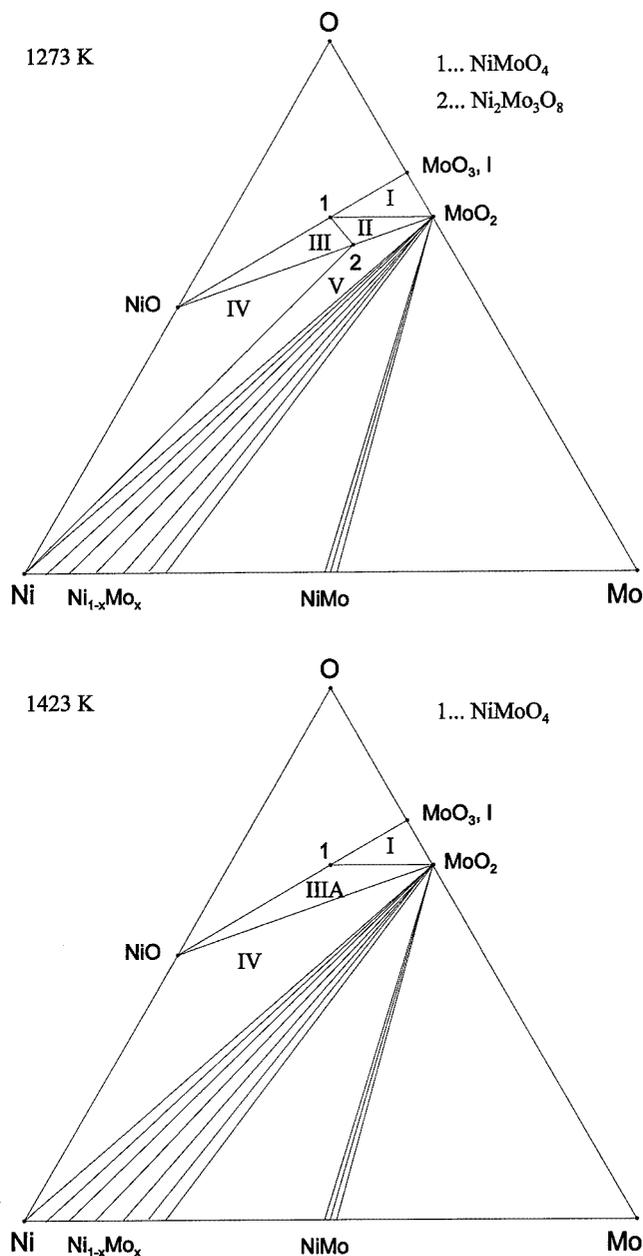


Abb. 2 Phasendiagramm des Systems Ni/Mo/O bei 1273 K sowie 1423 K

bei der isotypen Verbindung $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ [26, 27] liegt die abgeschätzte Wärmekapazität bei 298 K etwas unterhalb des gemessenen Wertes ($\Delta C_p \approx 15 \text{ J} / \text{mol}\cdot\text{K}$). Für den Temperaturbereich 298 K bis 1298 K wurde eine Temperaturfunktion der Wärmekapazität anhand der Reaktion (3.1) mit der Annahme $\Delta_R C_{p,T} = 0 \text{ J} / \text{mol}\cdot\text{K}$ abgeschätzt, wobei die Werte um die Differenz zwischen Abschätzung und Messung bei 298 K ($\Delta C_p = 15 \text{ J} / \text{mol}\cdot\text{K}$) verringert wurden. Die Ableitung der Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_{298}^\circ(\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8)$ erfolgte unter Ausnutzung der Tatsache, dass $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ sich bei 1385 K in NiO und MoO_2 zersetzt. Demzufolge gilt für Reaktion (3.1): $\Delta_R G_{1385}^\circ = 0 \text{ kJ} / \text{mol}$. Daraus kann mit $\Delta_R G_{1385}^\circ = \Delta_R H_{1385}^\circ - T \cdot \Delta_R S_{1385}^\circ$

Tabelle 1 In den Rechnungen verwendete thermodynamische Daten der kondensierten Phasen sowie der gasförmigen Nickelverbindungen

Phase	T	ΔH_f°	S_f°	C_p ^{a)}			Literatur
	K	kJ/mol	J/K mol	A	B	C	
Kondensierte Phasen							
α -NiMoO ₄ (s)	298	-1026	118.0	113.51	49.03	-14.21	[3]
β -NiMoO ₄ (s)	1000	-922	288.1	110.51	52.46	-11.87	[3]
Ni ₂ Mo ₃ O ₈ (s)	298	-2247	231	264.4	77.05	-41.4	
NiO(s)	565	-225.1	72.45	39.92	12.37	21.9	[17]
Ni(s)	700	12.35	55.6	20.59	10.16	16.2	[17]
MoO ₂ (s)	298	-587.9	46.5	61.87	20.85	-10.8	[18]
Gasförmige Verbindungen							
NiCl(g)	298	180.0	251.6	39.33	0.85	-3.77	[17]
NiCl ₂ (g)	298	-70.3	298.4	68.33	0.97	-6.57	[17]
NiBr(g)	298	184.2	262.6	39.5	0.85	-3.18	[17]
NiBr ₂ (g)	298	11.72	321.2	67.6	0	-3.89	[17]
Ni(OH) ₂ (g)	298	-255.4	291.5	87.13	7.66	-26.5	[17]
Ni(g)	298	431.0	182.2	26.77	-2	-2.9	[17]

$$^a) C_p = A + 10^{-3}B \cdot T + 10^5 C \cdot T^{-2}$$

(Gibbs-Helmholtz-Gleichung) unter Verwendung des gemessenen $S_{298}^\circ(\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8)$ und der abgeschätzten Temperaturfunktion der Wärmekapazität ein Wert $\Delta H_{298}^\circ(\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = -2247 \text{ kJ/mol}$ berechnet werden.

Die in den Modellrechnungen verwendeten thermodynamischen Daten der ternären Nickelmolybdänoxide sind zusammen mit denen der weiteren kondensierten Phasen des Systems sowie denen der gasförmigen Nickelverbindungen in Tabelle 1 zusammengestellt. Damit können die Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichte im System Ni/Mo/O in Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Koexistenzbeziehungen beschrieben werden. Man erhält das in Abbildung 3 dargestellte p-T-Diagramm. Die im Vergleich zu den binären Randphasen NiO und MoO₂ geringe thermodynamische Stabilität von Ni₂Mo₃O₈ ist möglicherweise die Ursache für die im System beobachtete langsame Gleichgewichtseinstellung. Die geringen Unterschiede zwischen den Sauerstoffkoexistenzdrücken in den Gebieten II und III bzw. IV und V erklären, warum bei den EMK-Messungen [5, 7] keine Hinweise auf die Existenz von Ni₂Mo₃O₈ gefunden wurden.

Für die Daten der gasförmigen Molybdänverbindungen sei auf die Zusammenstellung in [13] verwiesen, die Daten aller weiteren Gasteilchen wurden sämtlich [17] entnommen.

4 Chemischer Transport

Die Versuche zum Chemischen Transport erfolgten in evakuierten Quarzglasampullen in den üblichen Zweizonenöfen. Einige Transportversuche mit NiMoO₄ (TM = Cl) erfolgten in einer Anordnung zur kontinuierlichen Bestimmung der Transportraten (Transportwaage), analog der von Pliess u. a. [23] beschriebenen Apparatur. Als Ausgangsprodukte wurden röntgenographisch phasenreines NiMoO₄ oder Ni₂Mo₃O₈ bzw. vorgetemperte dreiphasige Gemenge mit Zusammensetzungen entsprechend den Koexistenzge-

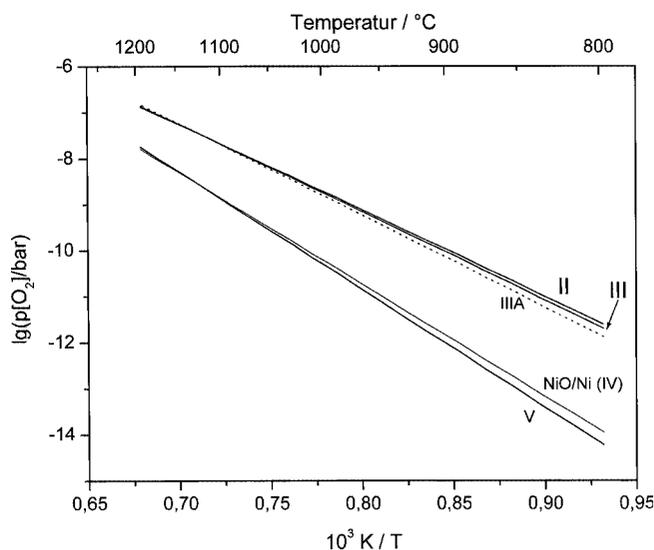


Abb. 3 Ausschnitt des p-T-Diagramm des Systems Ni/Mo/O mit den Sauerstoffkoexistenzesetzungsdrucklinien der Koexistenzgebiete II bis V sowie IIIA, berechnet mit den Daten aus Tabelle 1

bieten II bis V eingesetzt. Die Transportampullen wurden bei 1173 K im Vakuum ausgeheizt, sofort nach dem Abkühlen befüllt und unter laufender Pumpe abgeschmolzen. Die Dosierung der Transportmittel (TM) Cl₂ bzw. Br₂ erfolgte in kleinen separaten Kapillaren. Dazu wurde getrocknetes Chlorgas bzw. Brom einkondensiert, unter Vakuum und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen und die enthaltene Masse durch Differenzwägung bestimmt. Die Kapillaren wurden vor Transportbeginn in die Transportampullen eingebracht und nach dem Evakuieren und Abschmelzen aufgebrochen. Die Länge der verwendeten Transportampullen betrug etwa 14 cm, der Ampullenquerschnitt $q = 1.2 \text{ cm}^2$. Nach einer Transportzeit von 72 bis 168 h (in Abhängigkeit von der Transportrate) wurden die Ampullen in Wasser abgeschreckt und die Transportrate durch Wägung der Abscheidungsprodukte bestimmt. Die Ermittlung der Phasenzusammensetzung des Transportrückstands erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie, die des Transportprodukts mittels Pulverdiffraktometrie und EDX (Gerätesystem CamScan CS 44).

Für die Modellrechnungen zum Chemischen Transport im System Ni/Mo/O wurden zwei unterschiedliche Computerprogramme herangezogen: Zum einen das Programm TRAGMIN [19], welches den Transportvorgang mit dem Erweiterten Transportmodell nach Krabbes, Oppermann und Wolf [20] beschreibt. Eine ausführliche Darstellung der Vorgehensweise findet sich (am Beispiel des Systems Cd/Mo/O) in [13]. Als zweites Programm wurde CVTRANS [21] benutzt, hier erfolgt die Modellierung des Chemischen Transports anhand des Kooperativen Transportmodells nach Gruehn und Schweizer [22]. Alle Berechnungen der Transportraten wurden mit einem Ampullenquerschnitt $q = 1.2 \text{ cm}^2$, einer Ampullenlänge $\Delta l = 12 \text{ cm}$ und einem Ampullenvolumen von $v = 17 \text{ cm}^3$ (entsprechend den bei den Transportexperimenten verwendeten Ampullen) sowie

mit einem mittleren Diffusionskoeffizienten $D_0 = 0.025 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt.

4.1 NiMoO₄

Ausgehend von einphasigen Bodenkörpern gelingt die Abscheidung von β -NiMoO₄ mit dem Transportmittel (TM) Cl₂ im Temperaturgefälle 1173 K nach 1073 K mit hohen Transportraten von 8 bis 15 mg/h. Mit TM = Br₂ sind die beobachteten Transportraten nahezu eine Größenordnung geringer (zwischen 1 und 2 mg/h). NiMoO₄ fällt bei $T_1 = 1073 \text{ K}$ in Form brauner Kristalle von bis zu mehreren mm Länge an. Beim Abschrecken der Transportampulle zerfallen die abgeschiedenen Kristalle aufgrund der Phasenumwandlung, die mit einer Verringerung des Elementarzellvolumens um 7 % verbunden ist (siehe Abschnitt 2.1), sofort in kleine, unregelmäßige Bruchstücke hellgrüner Farbe. Lässt man die Ampulle langsam abkühlen erfolgt der Zerfall schlagartig kurze Zeit nach Unterschreiten der Umwandlungstemperatur, wobei sich die Bruchstücke über die ganze Ampulle verteilen. Dieser Vorgang bietet einen spektakulären Anblick und liefert einen anschaulichen Eindruck von den bei der Phasenumwandlung im Kristall auftretenden Kräften.

Bei Messungen mit der Transportwaage kann das Transportverhalten in Abhängigkeit von der Zeit detailliert verfolgt und mit den Ergebnissen von Modellrechnungen verglichen werden. Transportraten, die ansonsten, aufgrund des Verhaltens der Abscheidungsprodukte beim Abkühlen, durch Auswiegen nur sehr ungenau bestimmbar sind, werden so exakt messbar. Abb. 4a zeigt ein Beispiel einer solchen Messung. Wie ersichtlich, beobachtet man nach einer kurzen Phase der Gleichgewichtseinstellung einen stationären Transport von NiMoO₄ mit konstanter Transportrate, was sich durch die lineare Zunahme der gemessenen Masse ausdrückt. Ein scharfer Abknick zeigt das Ende des Transports bei völligem Verbrauch des Ausgangsbodenkörpers an. Gelegentlich (wie im gezeigten Beispiel, Abb. 4a) wird vor dem Abknick ein zweiter, sehr kurzer stationärer Zustand („B“ in Abb. 4a) mit deutlich geringerer Transportrate registriert, der einem geringen Anteil NiO im Ausgangsbodenkörper zugeordnet werden kann. Dies lässt sich beweisen, wenn man ein Experiment mit einem Gemenge

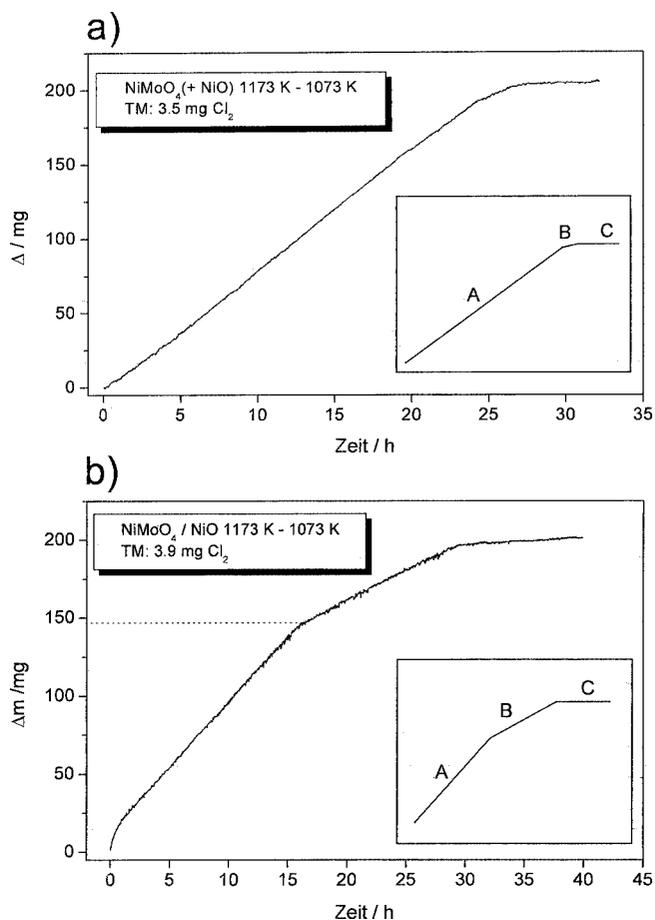


Abb. 4 Ergebnis von Transportwaage-Messungen: a) NiMoO₄ mit einer geringen Beimengung von NiO; b) NiMoO₄ und NiO im Molverhältnis 1:1

aus NiMoO₄ und NiO im Molverhältnis 1:1 durchführt (Abb. 4b, Versuch Nr. 5 in Tabelle 2). Bei Vorlage von 200 mg des Gemenges sollte der Transport von NiMoO₄ („A“ in Abb. 4b) nach einer Masseänderung von 149 mg beendet sein, was auch im Experiment beobachtet wird. Zur Modellierung solcher Vorgänge eignet sich insbesondere das Programm CVTRANS [21], das mehrere aufeinander folgende stationäre Transportzustände berechnen kann.

Tabelle 2 Ergebnisse der Transportwaageversuche zum Chemischen Transport von NiMoO₄, TM = Cl₂; T₂ = 1173 K, T₁ = 1073 K; Transportraten in mg/h, Modellrechnungen mit CVTrans [21]

Nr.	m (Cl ₂) mg	n(Cl) mol	Modellrechnungen mit Feuchtigkeitsgehalt (mol H ₂ O)			Experiment TR	Q ^{a)}	
			wasserfrei	10 ⁻⁵	2.5·10 ⁻⁵			5·10 ⁻⁵
1	2.2	6·10 ⁻⁵	16	10.4	6.5	3.6	9.7	1.5
2	3.5	10 ⁻⁴	17	12.6	8.9	5.6	8.1	0.9
3	5.7	1.6·10 ⁻⁴	18	14.5	11.0	8.0	14	1.3
4	9.3	2.6·10 ⁻⁴	18	16	13.5	10.5	14	1.0
5 ^{b)}	3.9	1.1·10 ⁻⁴	17 ^{c)/9.7^{d)}}	13 ^{c)/7.2^{d)}}	9.4 ^{c)/4.8^{d)}}	6.1 ^{c)/2.7^{d)}}	8.2 ^{c)/3.8^{d)}}	0.9 ^{c)/0.8^{d)}}

^{a)} $Q = TR_{\text{exp}} / TR_{\text{ber}}$, berechnet für $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

^{b)} Ausgangsbodenkörper NiMoO₄/NiO im Molverhältnis 1:1

^{c)} 1. stationärer Zustand (NiMoO₄)

^{d)} 2. stationärer Zustand (NiO)

Die Transportraten bei Transportversuchen mit unterschiedlichen Transportmittelmengen im Temperaturgefälle 1173 K nach 1073 K sind in Tabelle 2 den Resultaten von Modellrechnungen gegenübergestellt. Da sich das Vorhandensein geringer Mengen Wasser in der Transportampulle praktisch nicht vermeiden lässt, wurden Rechnungen mit unterschiedlichen Wassermengen durchgeführt. Wie ersichtlich, verringert sich die Transportrate von NiMoO_4 mit zunehmendem Wassergehalt, wobei dieser Einfluss mit steigender Transportmittelmenge abnimmt. *Schmidt* und *Gruehn* [24] gehen von einer Restfeuchte in Quarzglasampullen von etwa 10^{-5} mol aus. Nach unseren Erfahrungen bei Untersuchungen zum Transport von Übergangsmetallolydaten (z. B. [13, 14]) liegt die Menge pro Ampulle meist etwas höher, zwischen 1 und $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol H_2O . Auch beim Transport von NiMoO_4 mit Cl_2 ergibt sich die beste Über-

einstimmung mit $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \cdot 10^{-5}$ mol, wie der Quotient $Q = \text{TR}(\text{exp.}) / \text{TR}(\text{ber.})$ zeigt (Tabelle 2).

Besonders bei der Modellierung des Transportversuchs Nr. 5 (Tabelle 2) zeigt sich die Abhängigkeit der Qualität der Voraussagen von der Verfügbarkeit zuverlässiger thermodynamischer Daten der beteiligten Stoffe. Während sich auch mit älteren Daten geringerer Genauigkeit für NiMoO_4 ($C_p(T)$ geschätzt) beim Transport einphasiger NiMoO_4 -Ausgangsbodenkörper eine zufrieden stellende Übereinstimmung ($Q = 0.3 - 0.8$) ergab, wurde für Gemenge von NiMoO_4 und NiO der Transport beider Phasen mit einer gemeinsamen Transportrate < 0.2 mg/h vorausgesagt. Verwendet man die Daten für NiMoO_4 aus [3], wird der experimentelle Befund nahezu exakt beschrieben (vergleiche Tabelle 2).

Abb. 5 zeigt die Gasphasenzusammensetzung über dem Ausgangsbodenkörper bei T_2 sowie die Transportwirksam-

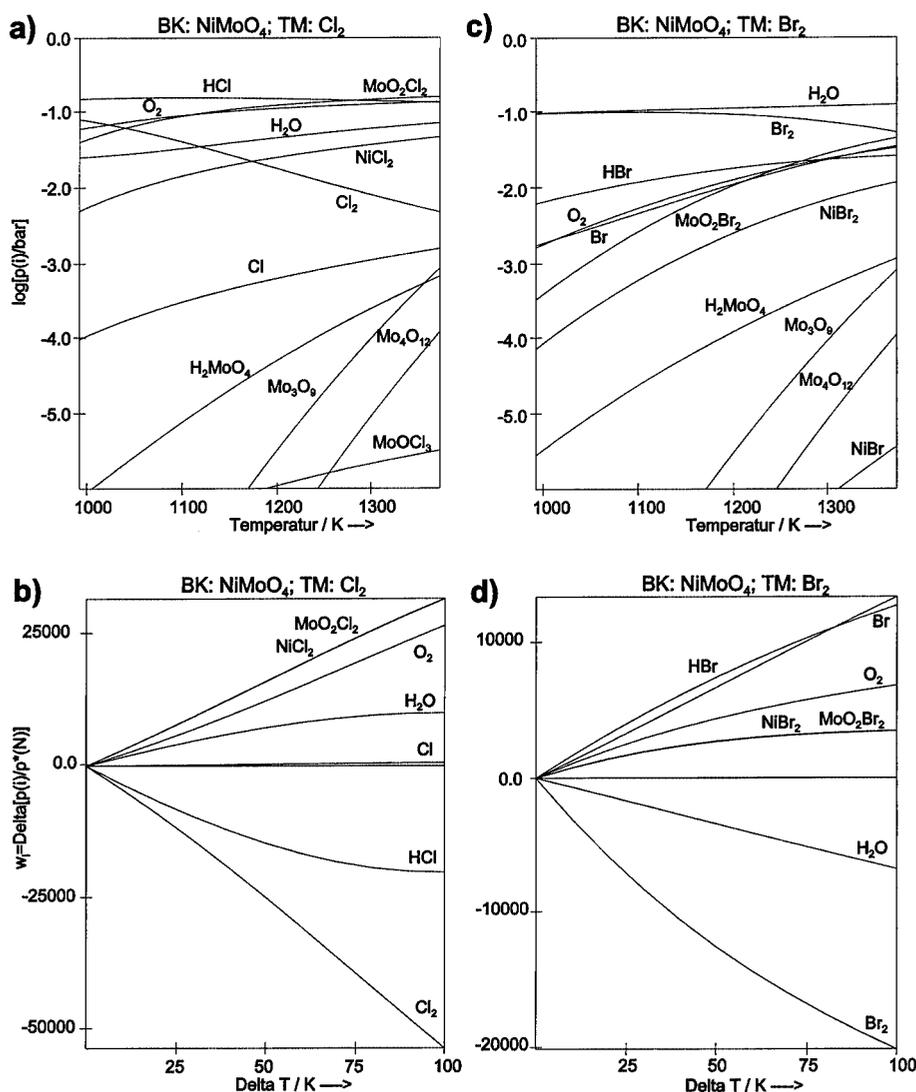


Abb. 5 Chemischer Transport von NiMoO_4 : Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum T_2 (a, c) und Transportwirksamkeiten (b, d), $T_2 = 1173$ K, $T_1 = 1073$ K; Transportmittel 10^{-4} mol Cl_2 (a, b) bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ mol Br_2 (c, d); jeweils $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol H_2O

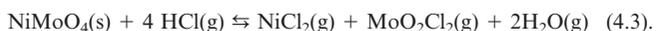
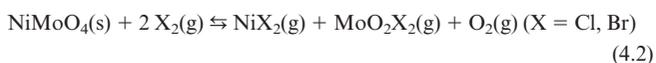
keiten w_i (Gleichung 4.1) der für den Transportvorgang wesentlichen Gasteilchen.

$$w_i = \frac{p_i}{p_N} \Big|_{T_2} - \frac{p_i}{p_N} \Big|_{T_1} \quad (4.1)$$

(p_i sind die Partialdrücke der gasförmigen Verbindungen, p_N^* der Bilanzdruck [19] von Stickstoff, zur besseren Vergleichbarkeit wurde stets auf den Bilanzdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mol N_2 normiert.)

Mit einer Kondensation von $NiX_2(s)$ ($X = Cl, Br$) muss bei den verwendeten relativ geringen Transportmittelmengen nicht gerechnet werden. Die Auflösung bei T_2 über einphasigem $NiMoO_4$ erfolgt inkongruent, die Gasphasenlöslichkeit des Molybdäns ist größer als die des Nickels. Als Folge wird im Gleichgewichtsbodenkörper NiO gebildet. Aus diesem zweiphasigen Bodenkörper wird zuerst einphasig $NiMoO_4$ abtransportiert, anschließend NiO . Das Selbe beobachtet man, wenn bereits von einem zweiphasigen Bodenkörper ($NiMoO_4, NiO$) ausgegangen wird (vergleiche Abb. 4b). Im Gegensatz dazu, wird aus Gemengen von $NiMoO_4$ und MoO_3 einphasig MoO_3 abtransportiert. Ist dieses aufgebracht, kommt der Transport zum Erliegen. Eine Abscheidung von $NiMoO_4$ ist wegen der zu geringen Gasphasenlöslichkeit des Nickel unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Im Falle $TM = Cl_2$ ist neben Cl_2 in geringerem Maße auch das durch Reaktion mit Wasserspuren gebildete HCl als Transportmittel wirksam (siehe Abb. 5b). In sehr guter Näherung lässt sich der Transportvorgang mit zwei formalen Gleichungen (4.2 und 4.3) beschreiben. Bei $TM = Br_2$ reicht dagegen eine formale Gleichung (4.2) aus, da HBr nicht als Transportmittel fungiert (Abb. 5d). Das Transportverhalten von $NiMoO_4$ ist dem von $CoMoO_4$ [14] sehr ähnlich.



Mit dem Ziel der Darstellung von α - $NiMoO_4$ -Einkristallen wurden Transportversuche ($TM = Cl_2$) bei Abscheidungstemperaturen $T_1 < 1000$ K durchgeführt, wobei $\Delta T = 100$ K konstant gehalten wurde. Temperaturdifferenzen $\Delta T > 100$ K erwiesen sich als ungeeignet, da dann wegen der inkongruenten Auflösung meist nur MoO_3 abgeschieden wurde. Wie Abb. 6 entnommen werden kann, sinkt die Transportrate mit abnehmender Temperatur deutlich ab. Dies wird im Experiment bestätigt. Bei $T_1 = 850$ K (mittlere Transporttemperatur $\bar{T} = 900$ K) werden noch Transportraten von 1 bis 2 mg/h vorausgesagt und beobachtet. Allerdings kristallisiert bei Abscheidungstemperaturen $T_1 \geq 823$ K die Hochtemperaturmodifikation β - $NiMoO_4$, wie aus dem Zerfall der dargestellten Kristalle beim Abkühlen deutlich wird. Erst bei $T_1 = 773$ K werden wenige kleine, hellgrüne Kristalle der Tieftemperaturmodifikation gebildet

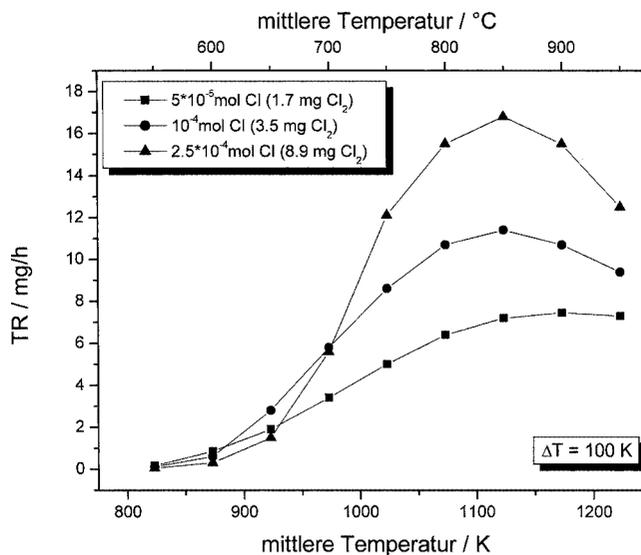


Abb. 6 Transportraten von $NiMoO_4$ ($TM: Cl_2$) in Abhängigkeit von der mittleren Transporttemperatur und der Transportmittelmenge, $n(H_2O) = 2.5 \cdot 10^{-5}$ mol, Berechnung mit CVTrans [21]

(geschätzte $TR < 0.01$ mg/h). Offensichtlich ist β - $NiMoO_4$ bei Temperaturen ≥ 823 K thermodynamisch stabil, die Phasenumwandlung α - $NiMoO_4 \rightarrow \beta$ - $NiMoO_4$ aber kinetisch gehemmt, weshalb bei DSC-Messungen deutlich höhere Umwandlungstemperaturen bestimmt werden. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Rodriguez u. a. überein, die bei 823 K eine sehr langsame $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung beobachteten, nach 200 Minuten waren nur 27 % der α -Phase umgewandelt [28].

4.2 Koexistenzgebiete II bis V – Chemischer Transport von $Ni_2Mo_3O_8$

Da der Sauerstoffkoexistenzdruck über einem $Ni_2Mo_3O_8$ -Bodenkörper (wie auch über Bodenkörpern der Koexistenzgebiete II bis V) deutlich unterhalb von 10^{-6} bar liegt, kann hier der Sauerstofftransport über die Gasphase nur durch $MoO_2Cl_2(g)$ und $H_2O(g)$, nicht aber durch $O_2(g)$ erfolgen. Das bedeutet, ein Transport von $Ni_2Mo_3O_8$ ist, ähnlich wie bei den isotypen Verbindungen $M_2Mo_3O_8$ [10, 12, 14], nur bei Anwesenheit von Feuchtigkeit möglich. Das tatsächliche Transportmittel ist HX ($X = Cl$ bzw. Br). In einem (praktisch kaum realisierbarem) Experiment mit völligem Feuchtigkeitsausschluss wäre keine Abscheidung von $Ni_2Mo_3O_8$ möglich. Aufgrund der inkongruenten Auflösung über dem $Ni_2Mo_3O_8$ -Bodenkörper, kommt es zur Verschiebung der Bodenkörperzusammensetzung in ein benachbartes Ni-reicheres Dreiphasengebiet (III oder IV in Abhängigkeit von der Transportmittelmenge und dem Feuchtigkeitsgehalt der Ampulle). Als Folge wird stets $Ni_2Mo_3O_8$ -Abscheidung neben koexistierenden Phasen wie NiO oder $NiMoO_4$, niemals der einphasige Transport von $Ni_2Mo_3O_8$ beobachtet. Auch das Vorhandensein geringer, röntgenographisch nicht nachweisbarer Verunreinigungen

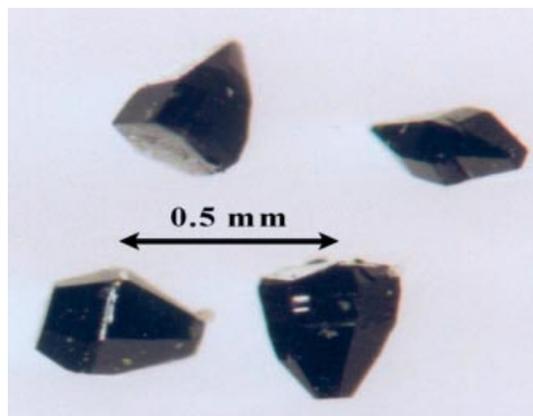


Abb. 7 Typische Kristalle von $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, abgeschieden aus dem Koexistenzgebiet V, Transportmittel Br_2

(z.B. MoO_2 oder Ni) im vorgelegten $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Bodenkörper kann das Transportverhalten deutlich beeinflussen, abhängig davon in welchem Koexistenzgebiet sich die tatsächliche Zusammensetzung befindet. Abbildung 7 zeigt typische durch Chemischen Transport gewonnene Einkristalle von $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Ergebnisse der Transportexperimente bei Vorlage dreiphasiger Ausgangsbodenkörper entsprechend den Koexistenzgebieten II bis V den Resultaten von Modellrechnungen gegenübergestellt. Zwischen den betrachteten Transportmitteln Chlor und Brom wurden keine wesentlichen Unterschiede im Transportverhalten beobachtet.

Aus Bodenkörpern der Koexistenzgebiete II und III wird im Temperaturgefälle 1173 K nach 1073 K jeweils NiMoO_4 mit Raten von 3 bis 5 mg/h abtransportiert. Ist die Phase im Auflösungsraum aufgebraucht, werden in einem zweiten Transportschritt $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ und NiO abgeschieden, letzteres nur bei Vorlage von Bodenkörpern des Koexistenzgebietes III. Bei den Rechnungen mit TRAGMIN [19] wird dage-

gen nur der erste Transportschritt modelliert. Deshalb beobachtet man nach Beendigung des Experiments auch Einkristalle von $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ und NiO in deutlich größeren Mengen als nach den in den Tabellen 3 bzw. 4 angegebenen berechneten Transportraten der simultan im ersten Transportschritt abgeschiedenen Phasen zu erwarten wäre. Modellrechnungen mit CVTRANS [21], das die Berechnung mehrerer aufeinanderfolgender Transportzustände ermöglicht, waren für dreiphasige Ausgangskörper im System Ni/Mo/O nicht möglich, da häufig die Gleichgewichtsrechnung im Auflösungsraum bzw. die Berechnung des Chemischen Transport nicht erfolgreich war. Ursache sind vermutlich die geringen Aktivitätsunterschiede der verschiedenen binären und ternären Phasen. Hier stößt das benutzte Modell und Berechnungsverfahren anscheinend an seine Grenzen.

Da die abgeschiedenen Kristalle von $\beta\text{-NiMoO}_4$ beim Abschrecken zerstört werden, ist eine Trennung der Abscheidungsprodukte von dem im Auflösungsraum bei T_2 verbliebenen Bodenkörper und die genaue Bestimmung von Transportraten schwierig. Bei der Angabe der Raten für die verschiedenen Phasen (Tabellen 3 und 4) ist man deshalb häufig auf Schätzungen angewiesen, zumal eine Trennung und Unterscheidung von NiMoO_4 und NiO kaum möglich ist. Die Kristalle von $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ bleiben aber erhalten und sind anhand der schwarzen Farbe und dem typischen Habitus leicht abzutrennen.

Aus Bodenkörpern der Koexistenzgebiete IV und V wird, in Übereinstimmung mit den Voraussagen der Modellrechnungen, jeweils die Abscheidung NiO und $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ beobachtet während Nickel im Bodenkörper zurückbleibt. Dabei wird ausgehend vom Gebiet V beim Transportvorgang im Temperaturgefälle die Koexistenzlinie überschritten und die im Ausgangsbodenkörper nicht koexistierende Phase NiO abgeschieden. Bei Transportversuchen mit Bodenkörpern aus Gebiet IV führt die starke Nickelanreicherung im Abscheidungsraum (und demzufolge starke Nickelabreicherung

Tabelle 3 Ergebnisse der Transportexperimente und Modellrechnungen (TRAGMIN), Transportmittel $5 \cdot 10^{-5}$ mol Cl, Berechnung mit 10^{-5} mol H_2O (a), $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol H_2O (b), $5 \cdot 10^{-5}$ mol H_2O (c)

Ausgangsbodenkörper bei $T_2 = 1173$ K Ni : Mo : O	bei $T_2 = 1173$ K verbliebener Bodenkörper am Ende des Experiments	bei $T_1 = 1073$ K abgeschiedene Phasen (Transportrate in mg/h) Berechnung mit TRAGMIN ^{a)} Experiment	
$\text{NiMoO}_4/\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{MoO}_2$ DR(II) 1 : 2 : 5.5	MoO_2 , $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, (NiMoO_4)	NiMoO_4 (4.2) NiMoO₄ (4.6), MoO₂ (0.02) <i>NiMoO₄ (2.6), MoO₂ (0.04)</i>	NiMoO_4 (≈ 5), $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (≈ 1)
$\text{NiMoO}_4/\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{NiO}$ DR(III) 3 : 2 : 8	NiO, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, (NiMoO_4)	NiMoO_4 (3.1), NiO(0.7) NiMoO₄ (5.5), Ni₂Mo₃O₈ (0.02) <i>NiMoO₄ (3.2), MoO₂ (0.03)</i>	NiMoO_4 , NiO (zusammen ≈ 5) $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (≈ 1)
$\text{NiO}/\text{Ni}/\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ DR(IV) 1 : 0.3 : 1.3	Ni, MoO_2 , $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	NiO (1.8) NiO (3.7), Ni₂Mo₃O₈ (0.16) <i>NiO (1.6), Ni₂Mo₃O₈ (0.4)</i>	NiO, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (zusammen 2), räumlich getrennt wenig MoO_2
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{MoO}_2/\text{Ni}$ DR(V) 1 : 1.3 : 2.8	MoO_2 , Ni	NiO (1.4), $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (0.03) NiO (2.8), Ni₂Mo₃O₈ (0.2) <i>NiO (0.6), Ni₂Mo₃O₈ (0.4)</i>	NiO, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (zusammen 2), räumlich getrennt MoO_2

^{a)} im 1. stationären Transportzustand simultan abgeschiedene Phasen

Tabelle 4 Ergebnisse der Transportexperimente und Modellrechnungen (TRAGMIN), Transportmittel $5 \cdot 10^{-5}$ mol Br, Berechnung mit 10^{-5} mol H_2O (a), $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol H_2O (b), $5 \cdot 10^{-5}$ mol H_2O (c)

Ausgangsbodenkörper bei $T_2 = 1173$ K Ni : Mo : O	bei $T_2 = 1173$ K verbliebener Bodenkörper am Ende des Experiments	bei $T_1 = 1073$ K abgeschiedene Phasen (Transportrate in mg/h) Berechnung mit TRAGMIN ^{a)}	Experiment
NiMoO ₄ /Ni ₂ Mo ₃ O ₈ /MoO ₂ DR(II) 1 : 2 : 5.5	MoO ₂ , Ni ₂ Mo ₃ O ₈ , (NiMoO ₄)	NiMoO ₄ (3.1) NiMoO₄ (3.5) <i>NiMoO₄ (2.9), Ni₂Mo₃O₈ (0.04)</i>	NiMoO ₄ (≈ 4), Ni ₂ Mo ₃ O ₈ (≈ 1)
NiMoO ₄ /Ni ₂ Mo ₃ O ₈ /NiO DR(III) 3 : 2 : 8	Ni ₂ Mo ₃ O ₈ , NiO, (NiMoO ₄)	NiMoO ₄ (3.3) NiMoO₄ (3.8) <i>NiMoO₄ (3.3), Ni₂Mo₃O₈ (0.05)</i>	NiMoO ₄ , NiO (zusammen ≈ 4), Ni ₂ Mo ₃ O ₈ (≈ 0.5)
NiO/Ni/Ni ₂ Mo ₃ O ₈ DR(IV) 1 : 0.3 : 1.3	Ni, Ni ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂	NiO (2.7), Ni ₂ Mo ₃ O ₈ (0.09) NiO (1.5), Ni₂Mo₃O₈ (0.15) <i>NiO (2.5), Ni₂Mo₃O₈ (0.4)</i>	NiO (3), Ni ₂ Mo ₃ O ₈ (1), räumlich getrennt wenig MoO ₂
Ni ₂ Mo ₃ O ₈ /MoO ₂ /Ni DR(V) 1 : 1.3 : 2.8	MoO ₂ , Ni	NiO (2.0), Ni ₂ Mo ₃ O ₈ (0.14) NiO (2.3), Ni₂Mo₃O₈ (0.3) <i>NiO (1.7), Ni₂Mo₃O₈ (0.5)</i>	NiO, Ni ₂ Mo ₃ O ₈ (zusammen 1.5)

^{a)} im 1. stationären Transportzustand simultan abgeschiedene Phasen

zung im Auflösungsraum) zum Auftreten von MoO₂ im Rückstand bei T_2 . Im Experiment findet man häufig zusätzlich zu NiO und Ni₂Mo₃O₈ die Abscheidung von MoO₂, räumlich getrennt, näher zur Mitte der Transportampulle. Die Kristalle der verschiedenen Phasen können leicht anhand des typischen Habitus und der Farbe identifiziert werden. Die beschriebenen Beobachtungen wie auch die Ähnlichkeit des Transportverhaltens in den Koexistenzgebieten II und III bzw. IV und V sind Folge der relativ geringen thermodynamischen Stabilität des Ni₂Mo₃O₈ und der sehr ähnlichen Sauerstoffpartialdrücke in den Koexistenzgebieten II und III bzw. IV und V (vergleiche Abb. 3).

NiO fällt im Abscheidungsraum als würfelförmige Kristalle (Abb. 8) mit Farben zwischen gelbgrün und dunkelbraun bis nahezu schwarz an (abhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers). Propach u. a. [29] haben gezeigt, dass die Farbe von Ni_{1-y}O deutlich von der geringen Nichtstöchiometrie ($y < 0.001$) beeinflusst wird. Stöchiometrisches NiO nahe der unteren Phasengrenze ($y \approx 0$) ist grün, mit zunehmendem y verändert sich die Farbe über gelb nach braun und schwarz. Als Ursache der Farbunterschiede wird in [29] ein zunehmender, geringer Anteil von Ni³⁺ diskutiert, neuere Untersuchungen (z. B. [30]) weisen allerdings das Vorliegen von zweifach positiv geladenen Kationenleerstellen und von Elektronenlöcher als Ursache der Nichtstöchiometrie aus. Die von uns aus dem Koexistenzgebiet III neben NiMoO₄ (also mit $y > 0$) abgeschiedenen NiO-Kristalle zeigen erwartungsgemäß hellgrüne bis gelbgrüne, z. T. auch braune Farben (siehe Abb. 8 oben). Die aus dem Koexistenzgebiet IV (NiO im Ausgangsbodenkörper in Koexistenz mit Ni, $y \approx 0$) neben Ni₂Mo₃O₈ abgeschiedenen Kristalle sind nicht grün, wie nach [29] zu erwarten, sondern dunkelbraun bis schwarz (siehe Abb. 8 unten). Eine mögliche Erklärung ist der Einbau geringer Mengen von Mo⁴⁺ in das NiO-Gitter.

An zwei Beispielen soll der Transportvorgang noch etwas näher betrachtet werden, Abb. 9 zeigt die zugehörigen Gas-

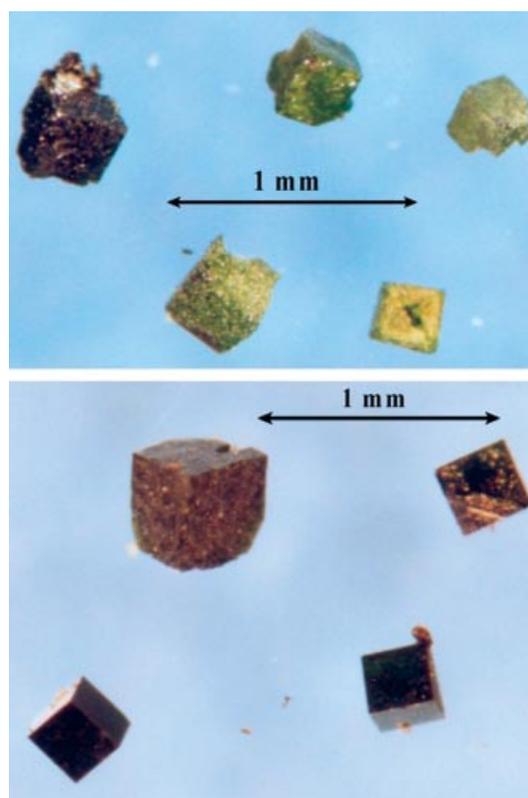


Abb. 8 Typische Kristalle von NiO, abgeschieden aus den Koexistenzgebieten III (oben) bzw. IV (unten), Transportmittel Cl₂

phasenzusammensetzungen im Auflösungsraum und die Transportwirksamkeiten der wesentlichen Gasteilchen. Ausgehend von Bodenkörpern entsprechend Koexistenzgebiet V beobachtet man den simultanen Chemischen Transport von NiO und Ni₂Mo₃O₈. Das tatsächliche Transport-

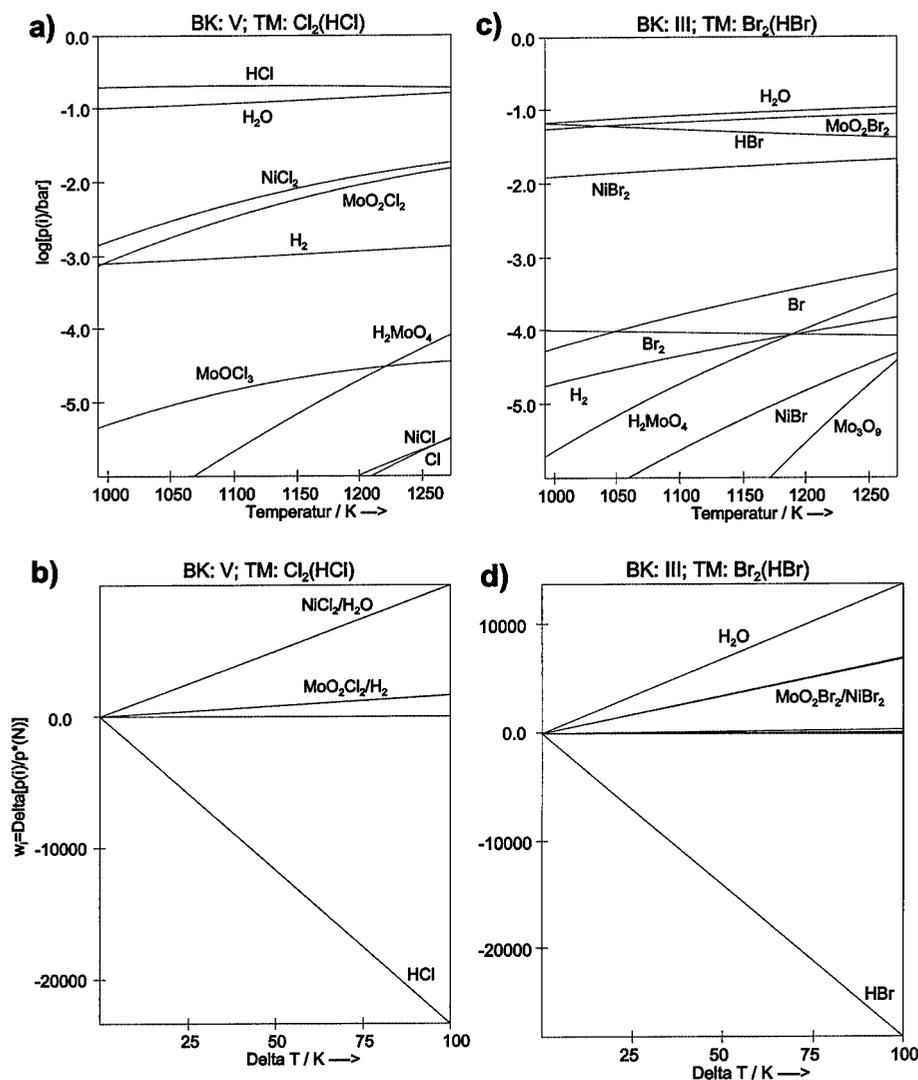
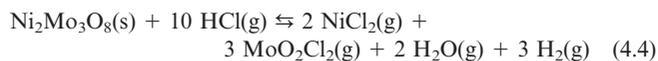
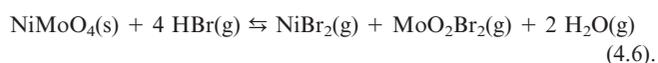


Abb. 9 Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum T_2 (a, c) und Transportwirksamkeiten (b, d), $T_2 = 1173$ K, $T_1 = 1073$ K; (a, b): Ausgangsbodenkörper $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{MoO}_2/\text{Ni}$ (V), TM: $5 \cdot 10^{-5}$ mol Cl, $5 \cdot 10^{-5}$ mol H_2O (c, d): Ausgangsbodenkörper $\text{NiMoO}_4/\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{NiO}$ (III), TM: $5 \cdot 10^{-5}$ mol Br, $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol H_2O

mittel ist HCl, der Vorgang kann mit zwei formalen Transportgleichungen beschrieben werden (vergleiche Abb. 9b):



Aus dreiphasigen Bodenkörpern $\text{NiMoO}_4/\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{NiO}$ (Gebiet III) wird mit Brom einphasig NiMoO_4 abtransportiert. Auch hier wirkt ausschließlich HBr als Transportmittel, da aufgrund des niedrigen Sauerstoffkoexistenzdruckes neben $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{g})$ nur $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ für den Sauerstofftransport zur Verfügung steht. Der Vorgang wird durch die formale Transportgleichung (4.6) beschrieben:



Literatur

- [1] H. Ehrenberg, I. Svoboda, G. Wltschek, M. Wiesmann, F. Trouw, H. Weitzel, H. Fuess, *J. Magnetism Mag. Mat.* **1995**, 150, 371.
- [2] A. W. Sleight, B. L. Chamberland, J. F. Weiher, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1093.
- [3] M. Morishita, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 1927.
- [4] W. H. McCarroll, L. Katz, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 410.
- [5] K. T. Jacob, G. M. Kale, G. N. K. Iyengar, *J. Mater. Sci.* **1987**, 22, 4274.
- [6] T. Morgenstern, J. L. Lienhardt, W. Reichelt, U. König, H. Oppermann, *Mat. Sci. Forum* **1993**, 133–136, 627.
- [7] L. Pejryd, *High Temp. High Press.* **1984**, 16, 403.
- [8] P. Strobel, Y. Le Page, *J. Crystal Growth* **1983**, 61, 329.
- [9] F. Emmenegger, *J. Crystal Growth* **1968**, 3–4, 135.
- [10] W. Reichelt, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1463.

- [11] U. Steiner, W. Reichelt, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1428.
- [12] T. Söhnle, W. Reichelt, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1190.
- [13] U. Steiner, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2525.
- [14] U. Steiner, S. Daminova, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2541.
- [15] L. Pejryd, *Scand. J. Metall.* **1985**, 14, 268.
- [16] V. P. Glushko, *Termitscheskije Konstanti Weshtschetw*, Moskau **1974**.
- [17] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd. Ed., Berlin u. a. **1991**.
- [18] M. Binnewies, E. Mielke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Second, Revised and Extended Edition, Weinheim, 2002.
- [19] G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnle, *Programmpaket TRAGMIN*, IFW Dresden, TU Dresden, Institut für Anorganische Chemie, 1995.
- [20] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *J. Cryst. Growth* **1983**, 64, 353.
- [21] R. Glaum, O. Trappe, *Computerprogramm CVTRANS zur Modellierung chemischer Transportexperimente*, Universität Gießen, 1999.
- [22] R. Gruehn, H. J. Schweizer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 82.
- [23] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 62.
- [24] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1982**, 57, 585.
- [25] W. Schnelle, persönliche Mitteilung.
- [26] V. G. Bessergenev, Y. A. Kovalenskaya, I. E. Paukov, M. A. Starikov, H. Oppermann, W. Reichelt, *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, 24, 85.
- [27] St. Fechter, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 54.
- [28] J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, J. L. Brito, *J. Phys. Chem.* **1998**, B 102, 1347.
- [29] V. Propach, D. Reinen, H. Drenkhahn, Hk. Mueller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 619.
- [30] Z. Grzesik, S. Mrowec, *Polish J. Chem.* **2005**, 79, 907.