

# Chemischer Transport ternärer Indiummolybdate

## Chemical Vapor Transport of Ternary Indium Molybdates

Udo Steiner<sup>b</sup> und Werner Reichelt<sup>a,\*</sup>

Dresden, <sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, <sup>b</sup> Hochschule für Technik und Wirtschaft (FH)

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 2005.

*Professor Rüdiger Kniep zum 60. Geburtstag gewidmet*

**Abstract.** An isothermal section of the phase diagram of the system In/Mo/O at 1273 K was established by isothermal equilibration and XRD analyses of quenched samples. The chemical vapor transport of  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  was investigated in dependence on mean transport temperature (823 K to 1123 K) and amount of transport agent ( $\text{Cl}_2$  or  $\text{Br}_2$ ). The observed transport behaviour is compared with results of thermodynamical calculations and the influence of mean temperature, transport agent and moisture contents is described in

detail. Single crystals of the metal rich compound  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  were grown by chemical vapor transport in a temperature gradient 1273 K to 1173 K using  $\text{H}_2\text{O}$  as transport agent. The gaseous compound  $\text{In}_2\text{MoO}_4(\text{g})$  accounts for the chemical vapor transport of molybdenium compounds in the metal rich part of the ternary phase diagram In/Mo/O.

**Keywords:** Chemical vapor transport; Indium; Molybdenum

### 1 Einleitung

Im System In/Mo/O kennt man eine Reihe ternärer Verbindungen. Neben  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [1], der einzigen Phase auf dem quasibinären Schnitt  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ , sind das metallreiche Molybdate, die  $\frac{1}{2}[\text{Mo}_4\text{O}_6]$ -Oktaederstränge oder Bruchstücke dieser Stränge enthalten:  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  [5],  $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$  [2],  $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$  [3] und  $\text{In}_5\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}$  [4]. Die Koexistenzbeziehungen und Synthesebedingungen dieser Verbindungen waren bislang nur unzureichend bekannt, Arbeiten zum Chemischen Transport existierten in der Literatur bislang nicht. Bei unseren Untersuchungen konnten  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (mit den Transportmitteln Chlor und Brom) und  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  in einkristalliner Form mittels Chemischen Transports dargestellt werden. Wie gezeigt wird, sind thermodynamische Modellrechnungen eine wesentliche Methode zum Verständnis der Transportvorgänge, die im metallreichen Teil des ternären Phasendiagrammes In/Mo/O (unterhalb des quasibinären Schnittes  $\text{MoO}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ ) durch Wasser hervorgerufen werden.

### 2 Synthese und Koexistenzbeziehungen der ternären Phasen

Röntgenographisch (Röntgenpulverdiffraktometrie, Siemens D5000,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) phasenreine Pulverproben von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  sind farblos und wurden durch Tempe-

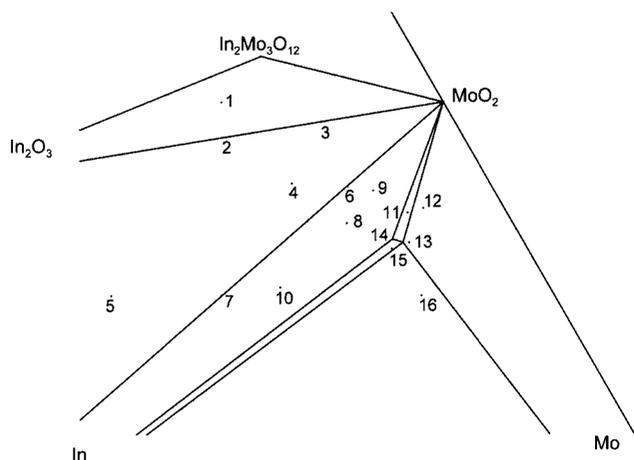
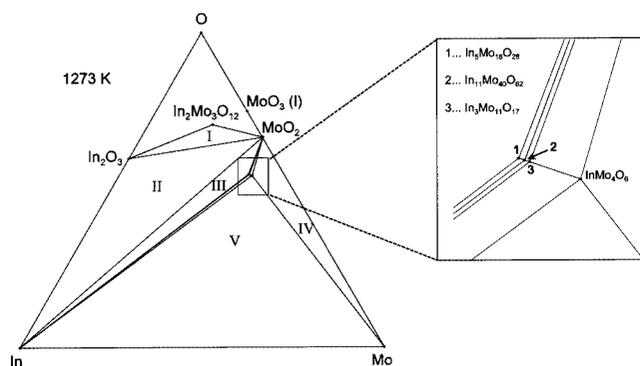
rung von Gemengen aus  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Chempur, 99.99 %) und  $\text{MoO}_3$  (Merck, p. a., zur Reinigung umsublimiert) im Molverhältnis 1:3 (1 Tag bei 873 K, 1 Tag bei 1173 K) dargestellt. Nach Literaturangaben [1] kristallisiert  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  unterhalb von 608 K monoklin, oberhalb dieser Temperatur orthorhombisch, die Umwandlungstemperatur wird in [10] mit 623 K angegeben. Nach den von uns durchgeführten DSC-Messungen (Netzsch STA 449C,  $\text{N}_2$ -Strom) ist die Phasenumwandlung vollständig reversibel, die Umwandlungstemperatur liegt bei 607 K, die Umwandlungsenthalpie beträgt  $1.3 \pm 0.2$  kJ/mol.

Zur Ermittlung geeigneter experimenteller Bedingungen zur möglichst phasenreinen Darstellung der verschiedenen metallreichen Molybdate wurden von Fais [5] Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen und mit unterschiedlichem Ampullenmaterial durchgeführt. Trotzdem sind die Darstellungsbedingungen, Existenzbereiche und Koexistenzbeziehungen dieser Verbindungen nur unzureichend bekannt, weil die sehr geringen Unterschiede der Zusammensetzungen (siehe Abb. 2) und die sehr ähnlichen Röntgenbeugungsdiagramme der Phasen die Untersuchungen erschweren. Angaben zum Phasendiagramm In/Mo/O waren in der Literatur nicht verfügbar. Deshalb wurden von uns eine Anzahl Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Tabelle 1, Abb. 1) durch Temperung in evakuierten Quarzglasampullen (1 Tag bei 873 K, 5 Tage bei 1273 K) dargestellt und die Phasenzusammensetzung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Als Ausgangsmaterial dienten Gemenge aus  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  und Mo (Heraeus, 99.9+) im entsprechenden Molverhältnis. Im Ergebnis dieser Untersuchungen konnten fünf Koexistenzgebiete eindeutig identifiziert werden (Abb. 2): Im Gebiet I koexistieren  $\text{In}_2\text{MoO}_{12}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , und  $\text{MoO}_2$ , im Dreieck II finden sich  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  und In(l) im Gleichgewicht. Die Zusammensetzung von

\* Doz. Dr. W.Reichelt  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Mommensenstraße 13  
D-01062 Dresden  
FAX: 0351 / 463 37287  
E-mail: werner.reichelt@chemie.tu-dresden.de

**Tabelle 1** Proben zur Ermittlung der Koexistenzbeziehungen im System In/Mo/O bei 1273 K

Nr.	Koexistenzgebiet	In : Mo : O	Ergebnis der Phasenanalyse
1	I	1 : 1 : 4	$\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , $\text{MoO}_2$ , $\text{In}_2\text{O}_3$
2	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{MoO}_2$	1 : 1 : 3.5	$\text{MoO}_2$ , $\text{In}_2\text{O}_3$
3	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{MoO}_2$	1 : 2.5 : 6.5	$\text{MoO}_2$ , $\text{In}_2\text{O}_3$
4	II	1 : 1.7 : 4	$\text{MoO}_2$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ , In
5	II	1 : 0.5 : 1.5	$\text{MoO}_2$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ , In
6	$\text{MoO}_2/\text{In}$	1 : 3 : 6	$\text{MoO}_2$ , In, $(\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4})$
7	$\text{MoO}_2/\text{In}$	1 : 1 : 2	$\text{MoO}_2$ , In, $(\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4})$
8	III	1 : 2.5 : 4.5	$\text{InMo}_4\text{O}_6$ , $\text{MoO}_2$ , In
9	III	1 : 3.5 : 6.5	$\text{InMo}_4\text{O}_6$ , $\text{MoO}_2$ , In
10	III	1 : 1.4333 : 2.5	$\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$ , In, $\text{MoO}_2$
11	IV	1 : 4.7 : 7.6	$\text{InMo}_4\text{O}_6$ , $\text{MoO}_2$
12	IV	1 : 6 : 9.5	$\text{InMo}_4\text{O}_6$ , $\text{MoO}_2$ , Mo
13	IV	1 : 4.25 : 6.3	$\text{InMo}_4\text{O}_6$ , $\text{MoO}_2$ , Mo
14	$\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$	11 : 40 : 62	$\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$
15	$\text{InMo}_4\text{O}_6/\text{In}$	1 : 3.5 : 5.3	$\text{InMo}_4\text{O}_6$
16	V	1 : 4 : 5	$\text{InMo}_4\text{O}_6$ , Mo

**Abb. 1** Zusammensetzungen der Proben zur Ermittlung der Koexistenzbeziehungen im System In/Mo/O**Abb. 2** Koexistenzbeziehungen der Phasen im ternären System In/Mo/O bei 1273 K

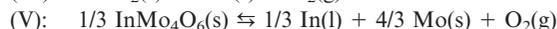
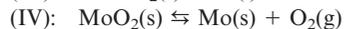
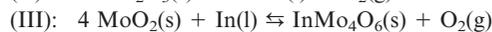
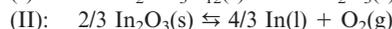
Proben auf dem quasibinären Schnitt  $\text{MoO}_2$ -In (Proben 6 und 7) war nach der Temperung häufig geringfügig in das Gebiet III verschoben. Ursache dafür ist vermutlich der Abtransport von  $\text{In}_2\text{O}_3$  aus dem Probengemenge, hervorgerufen durch Wasserspuren in der Ampulle (vergleiche dazu Abschnitt 4.3). Im Gebiet III beobachtet man die Koexis-

tenz von  $\text{MoO}_2$  und In(l) neben metallreichen Indiummolybdaten wechselnder Zusammensetzung. Wie bereits erwähnt, sind die verschiedenen beschriebenen Verbindungen [2–5] röntgenographisch kaum zu unterscheiden, insbesondere wenn Gemenge mehrerer dieser Phasen vorliegen. Eine Ausnahme stellt  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  dar, das bei Abwesenheit anderer Indiummolybdate eindeutig identifizierbar ist. Die Verbindungen  $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ ,  $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$  und  $\text{In}_5\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}$  wurden deshalb in Tabelle 1 in der allgemeinen Formel  $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$  zusammengefasst. In Übereinstimmung mit Beobachtungen von Fais [5] wird bei Temperaturen  $\leq 1273$  K zumeist  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  gebildet (Proben 8 und 9), nach längerem Tempern (z. T. mit  $\text{I}_2$  als Mineralisator) und Zwischenhomogenisierung aber auch verschiedene Phasen  $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$ .

Neben den sehr ähnlichen Zusammensetzungen der Phasen kommt erschwerend hinzu, dass die Phasengleichgewichte zusätzlich durch Chemische Transporteffekte (Abdestillation von koexistierendem In(l) sowie Transport mit  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , siehe Kapitel 4.3), hervorgerufen durch unvermeidliche geringe Temperaturgradienten im Temperofen, beeinflusst werden. Die in Abb. 2 (vergrößerter Ausschnitt) dargestellten Koexistenzbeziehungen der verschiedenen metallreichen Indiummolybdate sind deshalb nur als Vorschlag möglicher Koexistenzen anzusehen, zumal die in der Literatur [2–5] charakterisierten Phasen vermutlich nur Grenzzustände in einem komplexen System mit Übergängen zwischen diskreten Phasen und Fehlordnungen darstellen. Eindeutig nachweisbar sind dagegen die Koexistenzen in den Gebieten IV und V, hier findet man jeweils  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  und Mo im Gleichgewicht mit  $\text{MoO}_2$  bzw. In(l). Die beste Methode zur Darstellung röntgenographisch phasenreiner Pulverproben von  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  ist, wenn man von Zusammensetzungen auf dem Schnitt  $\text{InMo}_4\text{O}_6$ -In(l), analog Probe 15 (Abb. 1), ausgeht. Der geringe Indium-Überschuss wandert über die Gasphase an die kühlste Stelle der Temperampulle, zurück bleibt nahezu phasenreines  $\text{InMo}_4\text{O}_6$ , gelegentlich wurden röntgendiffraktometrisch Spuren von In oder Mo nahe der Nachweisgrenze gefunden.

### 3 Thermodynamische Daten und Modellrechnungen

Nimmt man vereinfachend an, dass die Koexistenzdrücke der verschiedenen Phasen  $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$  sowie von  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  sehr ähnlich sind und formuliert auch im Gebiet III  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  als Gleichgewichtsphase, ergibt sich aus den beobachteten Koexistenzbeziehungen im System In/Mo/O, dass der Sauerstoffpartialdruck in den Gebieten I bis V durch folgende Gleichungen bestimmt wird:



Für die ternären Verbindungen des Systems sind keine thermodynamischen Daten aus der Literatur bekannt, so dass auf Abschätzungen zurückgegriffen werden musste.

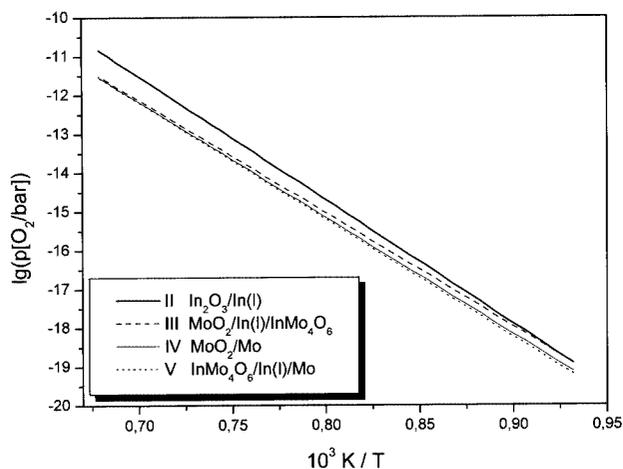


Abb. 3 p-T-Diagramm des Systems In/Mo/O mit den Sauerstoffkoexistenzersetzungsdrucklinien der Koexistenzgebiete II bis V

Daten für  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  wurden mit den Annahmen  $\Delta S_{R,298}^{\circ} = 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  und  $\Delta C_{p,R} = 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  sowie  $\Delta H_{R,298}^{\circ} = -100 \text{ kJ/mol}$  (aus den analogen Reaktionen der Verbindungen  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  mit Daten aus [6, 7]) für die Reaktion (3.1) abgeschätzt.



Die thermodynamischen Daten von  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  sind sehr genau anhand der beobachteten Koexistenzbedingungen (Abb. 2) einzugrenzen: Die Koexistenzdrucklinie von (III) muss sich im schmalen Bereich zwischen den Sauerstoffkoexistenzersetzungsdrücken von  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_2$  einordnen, während, wegen der Koexistenz von  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  mit  $\text{Mo}$  und  $\text{In(l)}$ , im Gebiet V der Sauerstoffpartialdruck bei Werten unterhalb der Zersetzungsdruckkurve von  $\text{MoO}_2$  festgelegt ist (vergleiche das p-T-Diagramm in Abb. 3).

In Tabelle 2 sind die so abgeschätzten thermodynamischen Daten für  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  sowie die Daten

Tabelle 2 In den Rechnungen verwendete thermodynamische Daten der Indiumverbindungen

Phase	T K	$\Delta H_f^{\circ}$ kJ/mol	$S_f^{\circ}$ J/K mol	$C_p^a$			Literatur
				A	B	C	
<b>Kondensierte Phasen</b>							
In(l)	900	20.04	95.38	29.1	0	0	[6]
$\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$	298	-926.54	104.25	122.75	8.1	-22.0	[6]
$\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}(\text{s})$	298	-3266	339	293.3	165	0	Abschätzung
$\text{InMo}_4\text{O}_6(\text{s})$	298	-1773	226	210.8	85.6	0	Abschätzung
<b>Gasförmige Verbindungen</b>							
In(g)	298	264.54	173.89	22.70	2.365	-2.38	[6]
InCl(g)	298	-75.5	248.3	37.27	0.695	-1.17	[6]
InCl <sub>2</sub> (g)	298	-222.2	312.2	57.85	0.29	-3.35	[6]
InCl <sub>3</sub> (g)	298	-376.5	341.6	82.69	0.28	-5.36	[6]
In <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (g)	298	-889.5	529.3	182.3	0.45	-11.85	[6]
InBr(g)	298	-56.9	259.7	37.6	0.42	-0.75	[6]
InBr <sub>2</sub> (g)	298	-155	335	58	0.025	-1	Abschätzung
InBr <sub>3</sub> (g)	298	-258.4	369.8	82.7	0.28	-5.36	[6]
InI(g)	298	8.14	267.5	37.45	-0.08	-0.42	[6]
InI <sub>2</sub> (g)	298	-23.45	352.0	58.2	0.025	-1.0	[6]
InI <sub>3</sub> (g)	298	-119.3	400.3	83.2	0.025	-1.76	[6]
$\text{In}_2\text{MoO}_4(\text{g})$	1000	-744.7	537.1	150.7	3.96	-38.61	[21]

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

aller weiteren, in den Rechnungen berücksichtigten kondensierten und gasförmigen Indiumverbindungen zusammengestellt. Für die Molybdänverbindungen sei auf die Zusammenstellung in [11] verwiesen, die Daten aller weiteren gasförmigen Verbindungen wurden [6] entnommen.

Die Modellrechnungen zum Chemischen Transport im System In/Mo/O wurden mit dem Programm TRAGMIN [8] durchgeführt, welches den Transportvorgang mit dem Erweiterten Transportmodell nach *Krabbes*, *Oppermann* und *Wolf* [9] beschreibt. Eine ausführliche Darstellung der Vorgehensweise findet sich (am Beispiel des Systems Cd/Mo/O) in [11]. Zum Vergleich wurden zusätzlich einige Rechnungen mit dem Programm CVTrans [12], das auf dem Kooperativen Transportmodell nach *Gruehn* und *Schweizer* [13] beruht, durchgeführt. Die bei der Berechnung der Transportraten verwendeten Parameter waren: Ampullenquerschnitt  $q = 1.2 \text{ cm}^2$ , Ampullenlänge  $\lambda l = 12 \text{ cm}$  und Ampullenvolumen  $v = 17 \text{ cm}^3$  (entsprechend den bei den Transportexperimenten verwendeten Ampullen) sowie ein mittlerer Diffusionskoeffizient  $D_0 = 0.025 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 4 Chemischer Transport

### 4.1 $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Farblose Kristalle von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  mit bis zu mehreren mm Länge konnten mit den Transportmitteln  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  im Temperaturgefälle  $\Delta T = 100 \text{ K}$  bei mittleren Transporttemperaturen zwischen 823 und 1123 K abgeschieden werden (Abb. 4).

Zuerst soll das Transportmittel  $\text{Cl}_2$  ausführlicher betrachtet werden. Zur genaueren Messung der Transportraten und zur detaillierten Verfolgung des Transportgeschehens erfolgten diese Transportversuche in einer Anordnung zur kontinuierlichen Bestimmung der Transportraten (Transportwaage nach *Pliess* u. a. [14]), wobei die mittlere Temperatur und die Chlormenge variiert wurden (Ergebnisse in Tabelle 3). Die Abb. 5 zeigt eine typische Messkurve: Nach einer kurzen Periode der Gleichgewichtseinstellung wird ein stationärer Transportzustand mit linearer Zu-

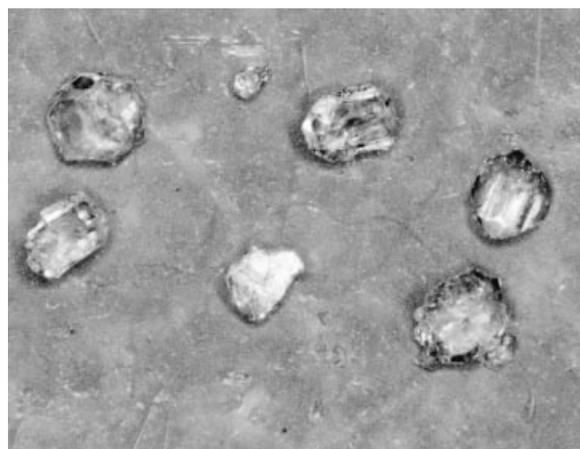
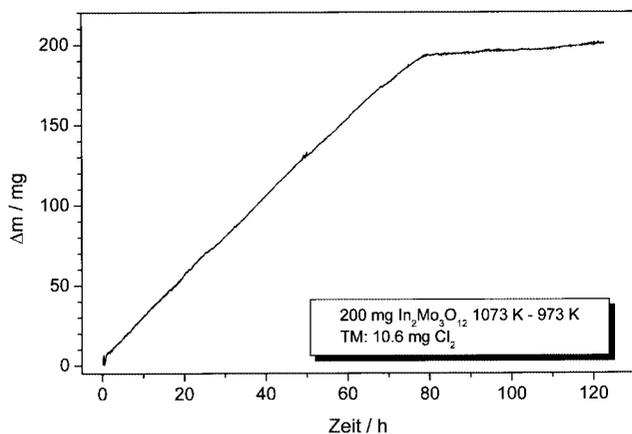


Abb. 4 Typische Kristalle von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , Transportmittel  $\text{Cl}_2$

**Tabelle 3** Ergebnisse der Transportwaageversuche zum Chemischer Transport von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{TM} = \text{Cl}_2$ ; Transportraten (TR) in mg/h

m ( $\text{Cl}_2$ ) mg	n(Cl) mol	$T_2$ K	$T_1$ K	Modellrechnungen mit Feuchtigkeitsgehalt (mol $\text{H}_2\text{O}$ )				Experiment TR	Q <sup>a)</sup>
				wasserfrei	$10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$		
2.5	$7 \cdot 10^{-5}$	973	873	27	18	12	7.4	3.2	0.27
		1073	973	13	10	7.6	5.3	1.9	0.25
		1173	1073	5.7	5.1	4.6	3.7	2.4	0.52
10.6	$3 \cdot 10^{-4}$	973	873	29	26	23	19	0.9	0.04
		1073	973	17	16	14	12	2.4	0.17
		1173	1073	8.1	7.5	7.1	6.5	5.5	0.77

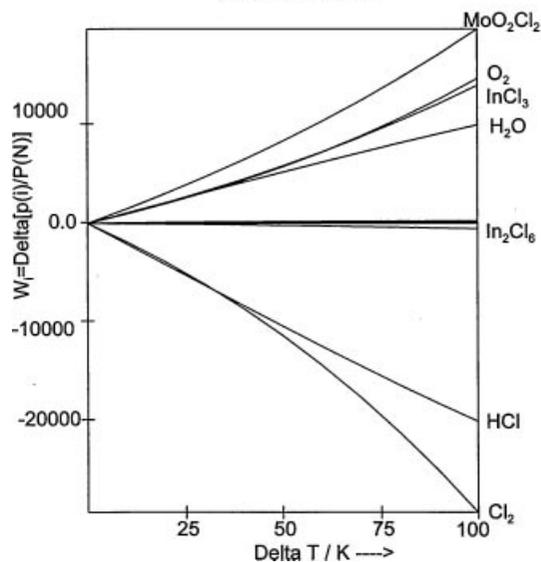
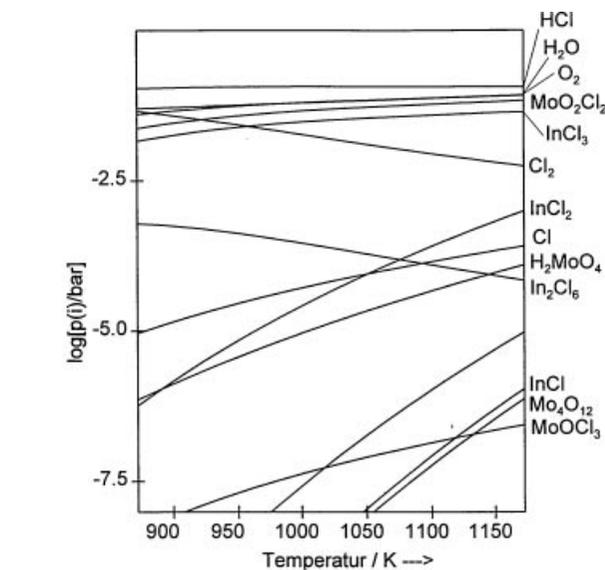
a)  $Q = \text{TR}_{\text{exp}} / \text{TR}_{\text{ber}}$ , berechnet für  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \cdot 10^{-5}$  mol

**Abb. 5** Ergebnis einer Transportwaage-Messung zum Chemischen Transport von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 

nahme von  $\Delta m$  (konstanter Transportrate) erreicht. Gegen Versuche verringert sich die Transportrate meist etwas bevor ein Abknick der Kurve signalisiert, dass der bei  $T_2$  vorgelegte Bodenkörper aufgebraucht ist und vollständig bei  $T_1$  abgeschieden wurde.

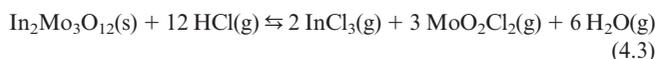
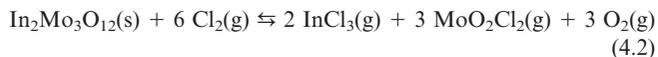
Zur Ermittlung der für den Gasphasentransport maßgeblichen Verbindungen und zur Veranschaulichung der wesentlichen Transportgleichungen eignet sich die Darstellung der Transportwirksamkeiten (Gleichung 4.1) in Abb. 6: Wie ersichtlich, erfolgt der Gasphasentransport von Indium als  $\text{InCl}_3(\text{g})$ , der von Molybdän als  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ , Sauerstoff wandert als  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  und  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ . Weitere Indium- bzw. Molybdän-haltige Gasteilchen spielen für den Transportvorgang nur eine sehr untergeordnete Rolle. Als Transportmittel wirken  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HCl}$ , letzteres gebildet durch Reaktion mit Feuchtigkeits Spuren in der Ampulle. Somit wird der Chemische Transport von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  mit  $\text{Cl}_2$  durch die Reaktionen (4.2) und (4.3) in guter Näherung beschrieben. Bei größeren Transportmittelmengen (z.B.  $3 \cdot 10^{-4}$  mol Cl wie in Tabelle 3) wird der Einfluss der Wasserspuren zurückgedrängt und der Transport erfolgt hauptsächlich über (4.2).

$$w_i = \left[ \frac{p_i}{p_N^*} \right]_{T_2} - \left[ \frac{p_i}{p_N^*} \right]_{T_1} \quad (4.1)$$

**Abb. 6** Chemischer Transport von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ; Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum und Transportwirksamkeit, Transportmittel  $7 \cdot 10^{-5}$  mol Cl,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \cdot 10^{-5}$  mol,  $T_2 = 1073$  K,  $T_1 = 973$  K

( $p_i$  sind die Partialdrücke der gasförmigen Verbindungen,  $p_N^*$  der Bilanzdruck [15] von Stickstoff, zur besseren

Vergleichbarkeit wurde stets auf den Bilanzdruck von  $5 \cdot 10^{-10}$  mol  $N_2$  normiert.)



Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, sind die experimentell bestimmten Transportraten deutlich geringer als die mittels Modellrechnungen vorausgesagten Werte. Auffällig ist auch, dass die beobachteten Raten mit steigender mittlerer Transporttemperatur zunehmen und sich nicht verringern, wie vorausgesagt. Eine Ursache für diese Abweichungen könnten ungenaue (da abgeschätzte) thermodynamische Daten für  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  sein, allerdings ergibt sich auch bei Rechnungen mit in sinnvollen Grenzen variierten Daten für  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  keine deutlich bessere Übereinstimmung. Eine weitere mögliche Erklärung der Erscheinung ist, dass insbesondere bei niedrigeren Transporttemperaturen nicht der Gasphasentransport durch Diffusion, sondern heterogene Reaktionen in Auflösungs- oder Abscheidungsraum geschwindigkeitsbestimmend für den Transportvorgang sind. Eine quantitative Beschreibung des Transportvorgangs mit dem Diffusionsansatz nach Schäfer [16], wie in den verwendeten Modellierungsprogrammen, wäre dann nicht möglich. Ähnliche Erscheinungen traten auch beim Transport verschiedener Übergangsmetallwolframate  $\text{MWO}_4$  auf [17], beim Transport einiger anderer ternärer Molybdate (z.B.  $\text{CoMoO}_4$  [18],  $\text{NiMoO}_4$ ) ergab sich dagegen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experimenten und Modellrechnungen. Zu dieser Problematik sind Untersuchungen an weiteren vergleichbaren Verbindungen wünschenswert.

Die Experimente (durchgeführt in üblichen Zweizonenöfen, keine Transportwaagemessungen) und Modellrechnungen mit dem Transportmittel  $\text{Br}_2$  sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Übereinstimmend wird eine Zunahme der Transportraten mit steigender mittlerer Transporttemperatur festgestellt, während die experimentell bestimmten Raten wiederum im Vergleich zu den Modellrechnungen niedriger sind. Wesentlich für den Gasphasentransport von Indium ist hier neben  $\text{InBr}_3(\text{g})$  auch  $\text{InBr}_2(\text{g})$ , für Molybdän

**Tabelle 4** Chemischer Transport von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{TM} = \text{Br}_2$ ,  $n(\text{Br}) = 5 \cdot 10^{-5}$

$T_2$ K	$T_1$ K	Modellrechnungen mit Feuchtigkeitsgehalt (mol $\text{H}_2\text{O}$ )				Experiment TR
		wasserfrei	$10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	
873	773	0.4	0.2	0.1	0.05	<0.1
973	873	1.9	1.1	0.7	0.4	0.15
1073	973	6.7	4.3	2.9	1.8	0.6
1173	1073	17	12	7.9	5.1	2.5

wiederum nur  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{g})$ . Als Transportmittel ist nur  $\text{Br}_2$  wirksam,  $\text{HBr}$  dagegen nicht.

#### 4.2 Koexistenzgebiet I ( $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{MoO}_2$ )

Ausgehend von Bodenkörpern entsprechend dem Koexistenzgebiet I wird im Temperaturgefälle 1173 K nach 1073 K mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  die Abscheidung von  $\text{MoO}_2$  und  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  beobachtet während  $\text{In}_2\text{O}_3$  im Auflösungsraum zurückbleibt (Tabelle 5). In Modellrechnungen wird dagegen der Chemische Transport von  $\text{MoO}_2$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  vorausgesagt. Ursache der Abweichung sind vermutlich die ungenau bekannten thermodynamischen Daten von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Mit dem Transportmittel  $\text{Br}_2$  ergibt sich dagegen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellrechnungen. Zuerst transportiert  $\text{MoO}_2$ . Das zusätzliche Vorliegen von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  im Abscheidungsraum nach Beendigung des Experiments erklärt sich daraus, dass nach vollständigem Abtransport von  $\text{MoO}_2$  aus dem Auflösungsraum der Transport von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  einsetzt.

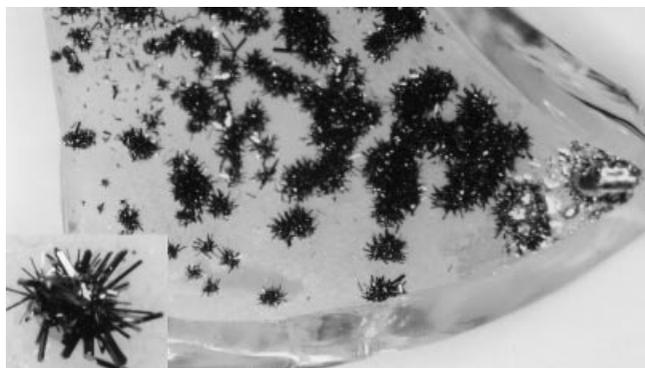
#### 4.3 Koexistenzgebiete II bis V – Transport von $\text{InMo}_4\text{O}_6$

Die Bedingungen beim Chemischen Transport ausgehend von sauerstoffärmeren Bodenkörpern der Koexistenzgebiete II bis V unterscheiden sich wesentlich von denen oberhalb des quasibinären Schnittes  $\text{MoO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ . Bereits erste Modellrechnungen zum Chemischen Transport mit  $\text{X}_2$  bzw.  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zeigten, dass die Partialdrücke der bekannten und üblicherweise transportwirksamen Gasteilchen wie  $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{g})$  und  $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{g})$  bei Temperaturen

**Tabelle 5** Ergebnisse der Transportexperimente und Modellrechnungen im Koexistenzgebiet I ( $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{MoO}_2$ ); Berechnung mit  $10^{-5}$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  (a),  $2.5 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  (b),  $5 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  (c)

Transportmittel (mol)	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	Experiment <sup>a)</sup>
$10^{-4}$ Cl	$\text{In}_2\text{O}_3$	a) $\text{MoO}_2(6.6)$ , $\text{In}_2\text{O}_3(0.5)$ b) <b><math>\text{MoO}_2(5.0)</math>, <math>\text{In}_2\text{O}_3(0.8)</math></b> c) $\text{MoO}_2(3.5)$ , $\text{In}_2\text{O}_3(0.9)$	$\text{MoO}_2/\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (4.6)
$5 \cdot 10^{-5}$ Br	$\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	a) $\text{MoO}_2(1.6)$ b) <b><math>\text{MoO}_2(1.2)</math></b> c) $\text{MoO}_2(0.9)$	$\text{MoO}_2/\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (1.3)

<sup>a)</sup> summarische Transportrate für alle abgeschiedenen Phasen

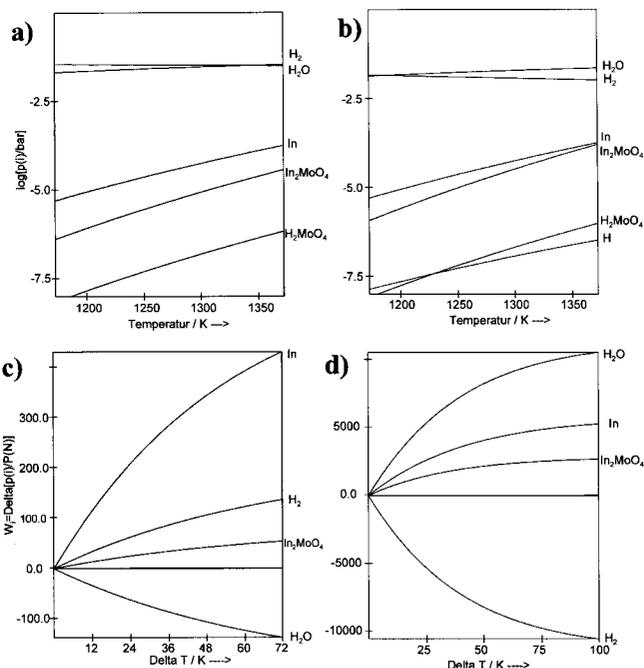
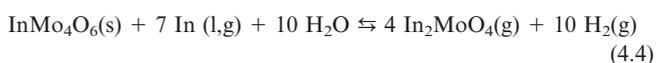


**Abb. 7** Bruchstück der Ampulle nach dem Transport im Koexistenzgebiet V mit abgeschiedenen Kristallen von  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  und erstarrter Schmelze von Indium

$<1273\text{ K}$  deutlich geringer als  $10^{-6}\text{ bar}$  sind und demzufolge nicht transportwirksam sein können. Indium dagegen besitzt eine höhere Flüchtigkeit und liegt hauptsächlich als  $\text{InX(g)}$  und  $\text{In(g)}$  vor. Trotzdem wurde bei Transportexperimenten im Temperaturgefälle  $1273\text{ K}$  nach  $1173\text{ K}$  mit wenig  $\text{I}_2$  ( $<1\text{ mg}$ ) als Transportmittel in den Koexistenzgebieten IV und V, neben  $\text{In(l)}$  und teilweise auch  $\text{MoO}_2$ , die Abscheidung von stäbchenförmigen Kristallen dunkler Farbe (siehe Abb. 7) mit einer Transportrate von  $<0.1\text{ mg/h}$  beobachtet. Mit  $\text{Br}_2$  oder  $\text{Cl}_2$  traten dagegen neben  $\text{In(l)}$  nur gelegentlich Kristalle mit analogem Habitus in geringsten Mengen im Abscheidungsraum auf [20]. Die stäbchenförmigen Kristalle konnten röntgenographisch eindeutig als  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  charakterisiert werden (Abb. 9). Auffällig war, dass bereits bei Zugabe von mehr als  $1\text{ mg I}_2$  kein messbarer Transport von  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  beobachtet wurde.

Verantwortlich für die Transporteffekte ist die von *Kaposi* u.a. [21] charakterisierte gasförmige Verbindung  $\text{In}_2\text{MoO}_4\text{(g)}$ , wie aus der Gasphasenzusammensetzung und Transportwirksamkeit in Abb. 8 ersichtlich wird. Als Transportmittel wirkt  $\text{H}_2\text{O(g)}$ , welches in Spuren dem Ausgangsmaterial anhaftet bzw. bei der Transporttemperatur aus dem Quarzglas der Ampulle freigesetzt wird. Transportversuche ohne Zugabe eines halogenhaltigen Transportmittels bestätigten, dass Halogenverbindungen (z.B.  $\text{I}_2$  oder  $\text{HI}$ ) als Transportmittel keine Bedeutung besitzen.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der durchgeführten Transportexperimente den Resultaten von Modellrechnungen gegenübergestellt. Geeignet zur einkristallinen Darstellung von  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  sind Bodenkörper aus den Koexistenzgebieten IV und V. Stets beobachtet man neben  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  die Abscheidung von größeren Mengen  $\text{In(l)}$ , aufgrund der stark inkongruenten Auflösung und wegen der Zusammensetzung der transportwirksamen Gasphasenspezies  $\text{In}_2\text{MoO}_4\text{(g)}$  auch bei Ausgangsbodenkörpern aus dem Koexistenzgebiet IV. Der Transportvorgang wird durch die formale Transportgleichung (4.4) und das Gleichgewicht (4.5) beschrieben (vergleiche Abb. 8c):

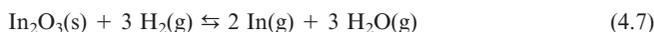
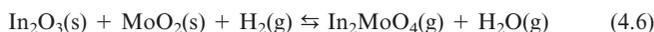


**Abb. 8** a), c) Koexistenzgebiet V: Abscheidung von  $\text{In/InMo}_4\text{O}_6$ , Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum (a) und Transportwirksamkeit (c), Transportmittel  $5 \cdot 10^{-6}\text{ mol H}_2\text{O}$ ,  $T_2 = 1273\text{ K}$ ,  $T_1 = 1173\text{ K}$   
b), d) Koexistenzgebiet II: Abscheidung von  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MoO}_2$ , Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum (b) und Transportwirksamkeit (d), Transportmittel  $5 \cdot 10^{-6}\text{ mol H}_2\text{O}$ ,  $T_2 = 1273\text{ K}$ ,  $T_1 = 1173\text{ K}$



Bei  $\Delta T = 100\text{ K}$  wird die Abscheidung von  $\text{MoO}_2$  neben Indium berechnet. Dieses wird auch experimentell bestätigt, häufig finden sich im Abscheidungsraum neben  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  auch Kristalle von  $\text{MoO}_2$ . Die Transportraten sind gering (für  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  stets deutlich  $<0.1\text{ mg/h}$ ) und erfordern zur Abscheidung einiger mg Transportzeiten von mehr als zwei Wochen.

Ausgehend von Bodenkörpern mit Zusammensetzungen entsprechend den Koexistenzgebieten II bzw. III wird die Abscheidung von  $\text{In(l)}$  neben  $\text{MoO}_2$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$ , niemals aber der Phasen  $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$  oder  $\text{InMo}_4\text{O}_6$  beobachtet. Die Transportraten im Gebiet II sind übereinstimmend mit den Ergebnissen der Modellrechnungen deutlich größer als in den anderen Gebieten (Tabelle 6). Der gemeinsame Transport von  $\text{MoO}_2$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  wird durch die Gleichungen (4.6) und (4.7) beschrieben (vergleiche Abb. 8d).  $\text{H}_2\text{(g)}$  entsteht bei der Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}$  durch Indium (welches zu  $\text{In}_2\text{O}_3$  oxidiert wird) und ist als Transportmittel anzusehen.



Eine Zugabe von Transportmittel ist nicht notwendig. Die gewöhnlich in den evakuierten Quarzglasampullen vorhan-

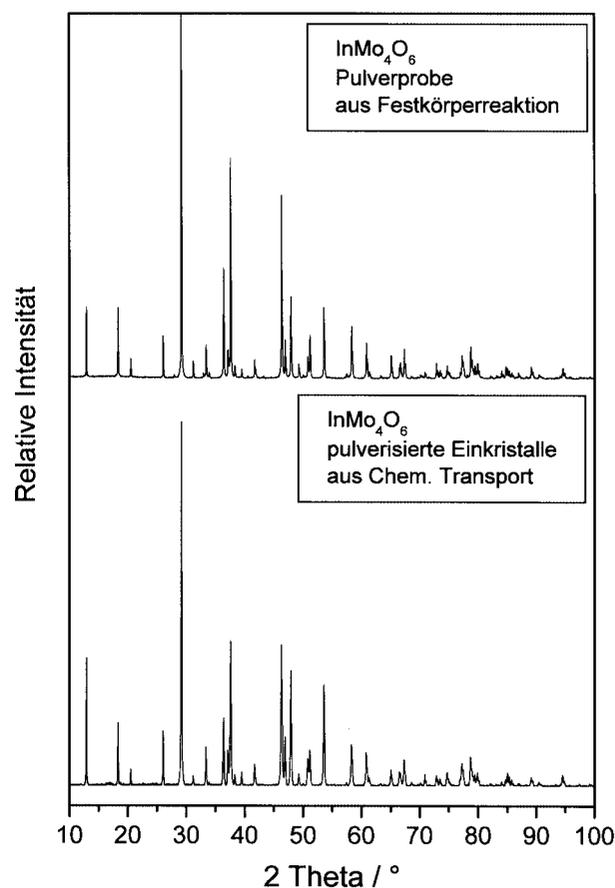
**Tabelle 6** Modellrechnungen und Experimente zum Chemischen Transport mit H<sub>2</sub>O in den Koexistenzgebieten II bis V, Auflösungstemperatur  $T_2 = 1273$  K,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-6}$  mol

Koexistenzgebiet	$\Delta T$ (K)	Modellrechnungen		Experiment $\delta T = 100$ K	
		Abgeschiedene Phasen bei $T_1$ (TR in mg/h)		Abgeschiedene Phasen bei $T_1 = 1173$ K (TR in mg/h)	Verbliebener Bodenkörper bei $T_2 = 1273$ K nach Experimentende
II (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In/MoO <sub>2</sub> )	50	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.3)	MoO <sub>2</sub> (0.075)	In/MoO <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\approx 0.3$ )	MoO <sub>2</sub>
	80	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.4)	MoO <sub>2</sub> (0.09)		
	100	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.4)	MoO <sub>2</sub> (0.09)		
III (In/MoO <sub>2</sub> /In <sub>n+1</sub> Mo <sub>4n+2</sub> O <sub>6n+4</sub> )	50	In(0.15)	MoO <sub>2</sub> (0.025)	In/MoO <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (<0.1)	MoO <sub>2</sub> , In <sub>n+1</sub> Mo <sub>4n+2</sub> O <sub>6n+4</sub>
	80	In(0.2)	MoO <sub>2</sub> (0.03)		
	100	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.3)	MoO <sub>2</sub> (0.04)		
IV (MoO <sub>2</sub> /Mo/InMo <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	50	In(0.07)	InMo <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (0.005)	In/MoO <sub>2</sub> /InMo <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (<0.05)	InMo <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , MoO <sub>2</sub> , Mo
	80	In(0.1)	MoO <sub>2</sub> (0.01)		
	100	In(0.1)	MoO <sub>2</sub> (0.01)		
V (InMo <sub>4</sub> O <sub>6</sub> /In/Mo)	50	In(0.1)	InMo <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (0.02)	In/InMo <sub>4</sub> O <sub>6</sub> /MoO <sub>2</sub> (<0.1)	InMo <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , Mo
	80	In(0.2)	InMo <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (0.02)		
	100	In(0.2)	MoO <sub>2</sub> (0.02)		

denen Feuchtigkeitsspuren (erfahrungsgemäß zwischen  $10^{-5}$  und  $5 \cdot 10^{-5}$  mol H<sub>2</sub>O) sind ausreichend für einen nachweisbaren Transporteffekt. Wie Modellrechnungen zeigen, wird bei noch etwas geringeren Wassermengen (z.B.  $n(\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-6}$  mol, Tabelle 6) sogar eine etwas höhere Transportrate vorausgesagt. Wegen des relativ hohen H<sub>2</sub>-Partialdruckes muss im Verlaufe des Transportexperiments aufgrund von Diffusion durch die Ampullenwandung mit deutlichen H<sub>2</sub>-Verlusten gerechnet werden. Dieser Effekt würde demnach den Transportvorgang im Verlaufe des Experiments beschleunigen. Pulverisierte Proben der abgeschiedenen stäbchenförmigen Kristalle zeigten stets nur das Röntgenbeugungsdiagramm von InMo<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Hinweise auf das Vorliegen von Einkristallen der weiteren metallreichen Molybdate wurden nicht gefunden. Das Beugungsdiagramm von InMo<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (Abb. 9) konnte orthorhombisch indiziert werden ( $a = 9.6661(3)$ ,  $b = 9.6629(3)$ ,  $c = 2.8632(1)$  Å), was auf eine mögliche Isotypie zur orthorhombischen Modifikation von KMo<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (Raumgruppe *Pbam*) [19] hinweist.

## Literatur

- [1] A. W. Slight, L. H. Brixner, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7, 172.
- [2] Hj. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3428.
- [3] R. Dronskowski, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1397.
- [4] E. Fais, H. Borrmann, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1178.
- [5] E. Fais, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- [6] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd. Ed., Berlin u. a. **1991**.
- [7] V. P. Gluschko, *Termitscheskije Konstanti Weshtschetw*, Moskau **1974**.
- [8] G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnel, *Programmpaket TRAGMIN*, IFW Dresden, TU Dresden, Institut für Anorganische Chemie, **1995**.
- [9] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *J. Cryst. Growth* **1983**, 64, 353.
- [10] P. V. Klevtsov, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* **1969**, 92, 352.
- [11] U. Steiner, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2525.
- [12] R. Glaum, O. Trappe, *Computerprogramm CVTRANS zur Modellierung chemischer Transportexperimente*, Universität Gießen, **1999**.
- [13] R. Gruehn, H. J. Schweizer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 82.

**Abb. 9** Röntgenbeugungsdiagramme einer Pulverprobe sowie von pulverisierten Einkristallen von InMo<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

- [14] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 62.
- [15] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 242.
- [16] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Weinheim, **1962**.
- [17] U. Steiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, im Druck.
- [18] U. Steiner, S. Daminova, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2541.
- [19] R. Hoffmann, R. Hoppe, K. Bauer, K.-J. Range, *J. Less-Comm. Met.* **1990**, 161, 279.
- [20] U. Steiner, W. Reichelt, 8<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Oslo, **2001**, Poster-Nr. P155.
- [21] O. Kaposi, L. Lelik, G. A. Semenov, E. N. Nikolaev, *Acta Chim. Hung.* **1985**, 120, 79.