

# Zum Chemischer Transport ternärer Übergangsmetall- und Erdalkaliwolframate $MWO_4$ mit Chlor

## On the Chemical Vapor Transport of Ternary Transition Metal- and Earth Alkaline Tungstates $MWO_4$ with Chlorine

Udo Steiner\*

Dresden, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 2004 bzw. 21. Februar 2005.

**Abstract.** The chemical vapor transport of transition metal tungstates  $MWO_4$  ( $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ) was investigated in dependence on mean transport temperature (923 K to 1223 K) and amount of transport agent  $Cl_2$ . All tungstates migrate in a temperature gradient  $\Delta T = 100$  K from the region of higher temperature to the lower temperature with migration rates of 0.5 to 8 mg/h depending on experimental conditions. The transport behaviour was determined by continuous measurement of mass change during the transport experiments. The results were compared to thermo che-

mical calculations and the influence of moisture content discussed in detail.  $MgWO_4$  migrates under the influence of  $Cl_2$  in a temperature gradient 1273 K to 1173 K (migration rate 0.7 mg/h),  $CaWO_4$  and  $SrWO_4$  in a temperature gradient 1423 K to 1323 K (migration rate  $< 0.1$  mg/h).

**Keywords:** Chemical vapor transport; Tungsten; Transition metals; Thermodynamics

### 1 Einleitung

Die ternären Wolframoxide  $MWO_4$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$ ) existieren jeweils als einzige Verbindung in den quasibinären Systemen  $MO/WO_3$  und kristallisieren im Wolframit-Typ ( $NiWO_4$ -Typ, Raumgruppe  $P2/c$ ). Eine Ausnahme stellt das System  $CuO/WO_3$  dar, neben  $CuWO_4$ , welches in einer triklin verzerrten Variante des Wolframit-Typs vorliegt [9], existiert außerdem eine Verbindung  $Cu_3WO_6$  [8]. Die Erdalkaliwolframate  $MWO_4$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) kristallisieren im tetragonalen Scheelit-Typ ( $CaWO_4$ -Typ, Raumgruppe  $I41/a$ ). Darüber hinaus sind weitere, erdalkalimetallreichere Wolframate  $M_3WO_6$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) und  $M_2WO_5$  ( $M = Sr, Ba$ ) bekannt. Insbesondere  $ZnWO_4$ ,  $CuWO_4$  und  $CdWO_4$  fanden aufgrund einer möglichen Anwendung (z.B. als Szintillations-Detektoren oder Photoanodenmaterial) großes Interesse und wurden deshalb umfassend charakterisiert.

Während der Chemische Transport der verschiedenen binären Wolframoxide mit halogenhaltigen Transportmitteln ausführlich erforscht wurde (Übersicht in [2]), sind für ternäre Übergangsmetallwolframate nur vereinzelte Untersuchungen bekannt: Emmenegger [1] transportierte die Verbindungen  $MWO_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ) mit  $Cl_2$ , Wid-

mer [6]  $ZnWO_4$  ebenfalls mit  $Cl_2$ , Sieber u. a. [5]  $FeWO_4$  mit  $TeCl_4$  sowie Vlasse u. a. [7]  $CrWO_4$  mit  $Cl_2$  und  $TeCl_4$ . Die genannten Arbeiten besaßen qualitativen Charakter, es finden sich keine quantitativen Angaben über Transportraten oder Ergebnisse von Modellrechnungen. Für die Erdalkaliverbindungen  $MWO_4$  sind mit Ausnahme von  $MgWO_4$  [1] keine Untersuchungen zum Chemischen Transport bekannt.

In dieser Arbeit wird das Chemische Transportverhalten der Verbindungen  $MWO_4$  mit dem Transportmittel  $Cl_2$  systematisch untersucht, wobei die experimentellen Ergebnisse mit Resultaten thermodynamischer Modellrechnungen verglichen werden. Die Durchführung der Experimente in einer Anordnung zur kontinuierlichen Bestimmung der Transportraten (Transportwaage [16]) erlaubte dabei die Messung der Transportraten mit hoher Genauigkeit. Erstmals gelang die Abscheidung von Einkristallen der Erdalkaliwolframate  $MWO_4$  ( $M = Ca, Sr$ ) bei Temperaturen oberhalb 1273 K. Nicht untersucht wurde im Rahmen dieser Arbeit der Chemische Transport der Verbindungen  $FeWO_4$  und  $CrWO_4$ . In diesen Systemen existieren jeweils sauerstoffreichere  $M^{III}$ -Verbindungen  $M_2WO_6$  ( $M = Fe, Cr$ ), weshalb sich die Bedingungen des Chemischen Transports von  $MWO_4$  ( $M = Fe, Cr$ ) grundlegend von denen der hier betrachteten ternären Wolframate unterscheiden.

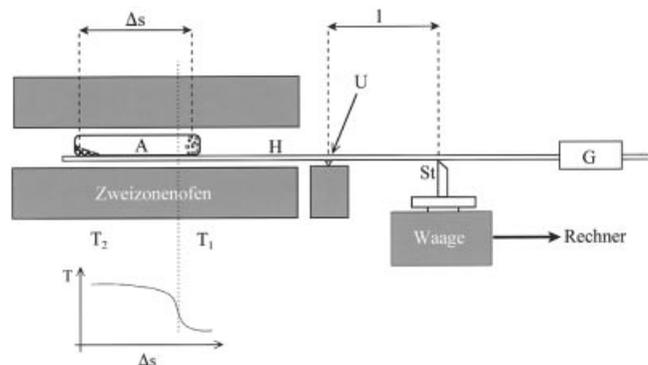
### 2 Experimentelles

Phasenreine Pulverproben der Wolframate  $MWO_4$  wurden aus Gemengen der entsprechenden Oxide  $MO$  und  $WO_3$  (Chempur 99.9%) im Molverhältnis 1:1 durch Temperung an Luft (jeweils 24 h bei 873 K und 1273 K) dargestellt und als Ausgangsmaterial in

\* Dr. Udo Steiner  
Hochschule für Technik und Wirtschaft (FH), SG Chemieingenieurwesen  
PF 120701  
D-01008 Dresden  
FAX: 0351/462 2177  
E-mail: steiner@mw.htw-dresden.de

den Versuchen zum Chemischen Transport verwendet. Die Phasenreinheit der dargestellten Proben wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Siemens D5000,  $CuK\alpha$ -Strahlung) überprüft. Im Falle von  $SrWO_4$  (Alfa Aesar, 99.9 % metals basis) und  $BaWO_4$  (STREM, 99.95 %, optical grade) fanden käufliche Produkte, welche zur Entfernung eventueller flüchtiger Verunreinigungen 24 h bei 1273 K an Luft getempert wurden, als Startmaterial Verwendung. Die Wolframate wurde bis zur Durchführung der Transportexperimente im Exsikkator aufbewahrt, auf ein Ausheizen der Bodenkörper unter Vakuum wurde verzichtet.

Erste orientierende Transportversuche mit den Übergangsmetallwolframat und mit  $MgWO_4$  wurden in den üblichen Zweizonenöfen durchgeführt, für  $M = Ca, Sr, Ba$  fanden bei den Experimenten kommerziell erhältliche Zweizonenöfen (HTM Reetz, Ofentyp Loba 1200) Verwendung, die Transportversuche bei höheren Temperaturen bis zu einer mittleren Temperatur von etwa 1373 K ermöglichen. Die Transportampullen wurden bei 1173 K im Vakuum ausgeheizt, sofort nach dem Abkühlen befüllt und unter laufender Pumpe abgeschmolzen. Die Dosierung des Transportmittels (TM)  $Cl_2$  erfolgte in kleinen separaten Kapillaren. Dazu wurde getrocknetes Chlorgas einkondensiert, unter laufendem Vakuum und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen und die enthaltene Chlormasse 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  $q = 1.2 \text{ cm}^2$ .



**Abb. 1** Anordnung zur kontinuierlichen Bestimmung der Transportraten (Transportwaage) nach *Pliess* u. a. [16]: A Transportampulle,  $\Delta s$  mittlere Transportstrecke, H Hebelarm, G Gegengewicht, l Länge des waagenseitigen Hebelarms, St Auflage, U Metallscheide

Zur genaueren Messung der Transportraten und zur detaillierten Verfolgung des Transportgeschehens wurde eine Anordnung zur kontinuierlichen Bestimmung der Transportraten (Transportwaage) eingesetzt, die in Aufbau und Funktionsweise der von *Pliess* u. a. [16] beschriebenen Apparatur entspricht (Abb. 1). Da gewöhnlich die mittlere Transportstrecke  $\Delta s$  von der Länge des waagenseitigen Hebelarms  $l$  abweicht, muss die an der Waage gemessenen Kraftänderungen  $m_2$  mittels der Gleichung (2.1) [16] korrigiert werden, um die entsprechende über die Strecke  $\Delta s$  transportierte Masse  $m_1$  zu ermitteln.

$$m_1 = m_2 \cdot l / \Delta s \quad (2.1)$$

Wurde der vorgelegte Ausgangsbodenkörper vollständig transportiert und ein stationärer Transportzustand beobachtet, lässt sich

$\Delta s$  nach (2.1) berechnen, wenn man für  $m_1$  die eingewogene Masse des Ausgangsbodenkörpers einsetzt und voraussetzt, dass die Masseänderung aufgrund der Ausbildung der Gleichgewichtsgasphase vernachlässigt werden kann, was bei geringen Transportmittelmengen problemlos möglich ist. Andernfalls muss  $\Delta s$  nach Transportende vermessen bzw. abgeschätzt werden. Die Länge des waagenseitigen Hebelarms  $l$  betrug bei der benutzten Anordnung stets 10.5 cm, die beobachteten Werte für  $\Delta s$  lagen zwischen 11 und 13 cm. Durch differenzieren der Messkurve (Masseänderung pro Zeit) erhält man schließlich die Transportrate in Abhängigkeit von der Zeit. Bei Versuchen ohne stationärem Zustand mit konstanter Transportrate (wie im Beispiel von Abb. 9d) wurde eine mittlere Transportrate bis zum Abtransport von 2/3 des Ausgangsbodenkörpers berechnet.

### 3 Thermodynamische Daten und Modellrechnungen

#### 3.1 Verwendete Thermodynamische Daten

Für alle hier untersuchten ternären Wolframate konnten thermodynamische Daten aus Tabellenwerken [10–12] entnommen werden (Tabelle 1), ebenso wie die der Oxide  $MO$  und von  $WO_3$ . Im System

**Tabelle 1** Thermodynamische Daten der Wolframate  $MWO_4$

Verbindung	$\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mol	$S^\circ_{298}$ J/K mol	$C_p^{a)}$ A	J/K mol B	C	Literatur
$MnWO_4$	-1306.7	140.7	108.86	51.3	0	[10]
$CoWO_4$	-1143.4	126.4	115.56	48.5	0	[10]
$NiWO_4$	-1128.6	118.1	110.70	53.4	-4.4	[10]
$CuWO_4$	-1025.8	129.8	136.34 <sup>b)</sup>	23.6 <sup>b)</sup>	-25.1 <sup>b)</sup>	[12]
$ZnWO_4$	-1236.2	114.4	113.38	40.95	0	[10]
$CdWO_4$	-1176.5	154.9	114.72	33.1	0	[10]
$MgWO_4$	-1518.1	101.1	115.14	42.3	-15.8	[10]
$CaWO_4$	-1625.1	126.4	134.65	20.7	-24.45	[10]
$SrWO_4$	-1622.2	134.0	120.75	25.1	0	[10]
$BaWO_4$	-1703.0	154.8	123.47	34.7	0	[11]

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

b) abgeschätzt mit  $\Delta C_{p,R} = 0$  für die Reaktion  $CuO + WO_3 \rightarrow CuWO_4$

**Tabelle 2** In den Rechnungen verwendete thermodynamische Daten der für den Chemischen Transport wesentlichen Gasteilchen<sup>a)</sup>

Verbindung	T K	$\Delta H^\circ_T$ kJ/mol	$S^\circ_T$ J/K mol	$C_p^{b)}$ A	J/K mol B	C	Lit.
$MnCl_2(g)$	298	-264.3	295.6	61.625	0.477	-4.10	[10]
$CoCl_2(g)$	298	-93.8	298.7	60.767	2.82	-1.72	[10]
$(CoCl_2)_2(g)$	298	-349.9	450.7	131.562	2.78	-4.31	[10]
$CoCl_3(g)$	298	-163.7	334.4	87.67	-2.0	-9.59	[10]
$NiCl_2(g)$	298	-70.27	298.4	68.333	0.97	-6.57	[10]
$ZnCl_2(g)$	298	-267.45	277.3	61.75	0	-4.31	[10]
$(ZnCl_2)_2(g)$	298	-639.3	419.3	180.5	0	0	[13]
$CdCl_2(g)$	298	-205.3	294.9	63.35	0	-4.6	[10]
$(CuCl)_3(g)$	298	-264.2	408.2	131.88	1.9	0	[14]
$(CuCl)_4(g)$	298	-393.6	507.4	178.8	0	0	[14]
$MgCl_2(g)$	298	-392.7	277.2	61.62	0.477	-4.10	[10]
$(MgCl_2)_2(g)$	298	-955.0	419.2	132.39	0.469	-7.82	[10]
$CaCl_2(g)$	298	-470.85	290.45	62.17	0.142	-2.51	[10]
$SrCl_2(g)$	298	-473.5	316.55	58.14	0.059	-2.10	[10]
$BaCl_2(g)$	298	-498.7	325.75	58.138	0.04	-1.78	[11]
$WO_2Cl_2(g)$	298	-671.5	353.9	103.58	2.3	-15.73	[10]
$WOCl_3(g)$	298	-467.25	354.2	108	0	-8.4	[23]
$WOCl_4(g)$	298	-573.4	377.1	128.8	1.85	-22.2	[10]
$H_2WO_4(g)$	298	-905.8	352.0	132.3	11.9	-32.6	[10]

a) Die Daten weiterer W-haltiger Gasteilchen (Wolframchloride und -oxide) wurden sämtlich [10] entnommen.

$$b) C_p = A + 10^{-3}B \cdot T + 10^5 C \cdot T^{-2} + 10^{-6}D \cdot T^2$$

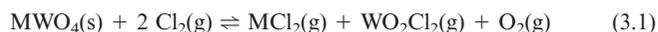
**Tabelle 3** Werte der Enthalpie, der Entropie sowie der freien Enthalpie für die Transportreaktion (3.1) in Abhängigkeit von der Temperatur

Verbindung	T = 1073 K			T = 1273 K			T = 1473 K		
	$\Delta H_{R,T}^0$ kJ/mol	$\Delta S_{R,T}^0$ J/mol·K	$\Delta G_{R,T}^0$ kJ/mol	$\Delta H_{R,T}^0$ kJ/mol	$\Delta S_{R,T}^0$ J/mol·K	$\Delta G_{R,T}^0$ kJ/mol	$\Delta H_{R,T}^0$ kJ/mol	$\Delta S_{R,T}^0$ J/mol·K	$\Delta G_{R,T}^0$ kJ/mol
MnWO <sub>4</sub>	352.5	240.3	94.7	344.0	233.1	47.3	333.9	225.7	1.5
CoWO <sub>4</sub>	357.1	253.2	85.5	348.4	245.8	35.5	338.2	238.3	-12.9
NiWO <sub>4</sub>	370.8	269.9	81.2	362.5	262.9	27.9	352.3	255.5	-24.0
ZnWO <sub>4</sub>	280.6	250.2	12.2	273.6	244.2	-37.3	265.3	238.1	-85.5
CdWO <sub>4</sub>	287.4	233.5	36.8	282.3	229.2	-9.5	276.1	224.7	-54.9
MgWO <sub>4</sub>	439.2	268.6	151.0	431.9	262.3	97.9	423.1	255.9	47.8
CaWO <sub>4</sub>	467.2	254.1	194.6	461.2	248.9	144.3	454.5	244.1	95.0
SrWO <sub>4</sub>	497.1	269.2	208.2	491.6	264.6	154.8	485.4	260.1	102.3
BaWO <sub>4</sub>	509.5	246.9	244.6	501.3	239.9	196.0	491.9	233.0	148.7

WO/Cl(H) sind eine Vielzahl gasförmiger Verbindungen bekannt [10], die sämtlich in die Rechnungen einbezogen wurden, obwohl, wie Untersuchungen der Literatur zum Chemischen Transport der binären Wolframoxide (Übersicht in [2]) bereits zeigten, nur wenige dieser Gasteilchen einen wesentlichen Anteil am Transportvorgang besitzen. Für die Auswahl der Daten der gasförmigen Übergangsmetall- und Magnesiumchloride konnte auf Erfahrungen aus Untersuchungen zum Chemischen Transport der analogen ternären Molybdate [17–22] zurückgegriffen werden. In Tabelle 2 sind die bei den Modellrechnungen verwendeten thermodynamischen Daten der wesentlichen Gasteilchen zusammengestellt.

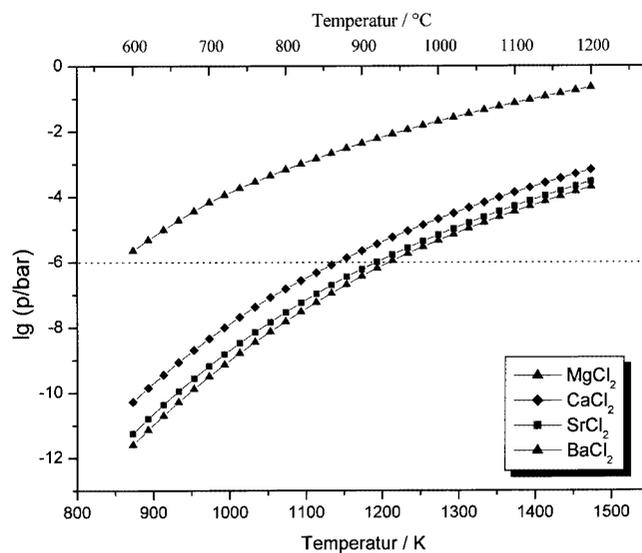
### 3.2 Zur Auswahl der experimentellen Parameter

Aufgrund der Untersuchungen zum Chemischen Transport der Wolframoxide [2], insbesondere von WO<sub>3</sub> und auch in Analogie zu den vergleichbaren Molybdänverbindungen kann angenommen werden, dass der Transport der hier untersuchten Wolframate (außer CuWO<sub>4</sub>) in erster Näherung durch die Transportgleichung (3.1) beschrieben wird. Eine Ausnahme stellt CuWO<sub>4</sub> dar, hier sind Gasteilchen wie (CuCl)<sub>n</sub> (n = 3, 4) [14] wesentlich für den Transportvorgang.



Da die zu erwartenden Transportraten am größten sind, wenn die freien Reaktionsenthalpie der wesentlichen Transportreaktion bei der mittleren Transporttemperatur Werte um Null annimmt, liefern die in Tabelle 3 zusammengestellten Reaktionsdaten für (3.1) erste Hinweise zur Auswahl der Reaktionsbedingungen für einen maximalen Transporteffekt. Die Reaktionsentropie von (3.1) für die verschiedenen Wolframate ist erwartungsgemäß annähernd konstant, somit wird die Gleichgewichtslage von (3.1) im Wesentlichen von der Reaktionsenthalpie bestimmt. Wie ersichtlich, sollten für maximale Transportraten bei M = Zn, Cd eine mittlere Temperatur um 1100 K, für M = Mn, Co, Ni dagegen etwa 1300 K gewählt werden, während für die Erdalkaliwolframate Transportraten deutlich größer als 1 mg/h erst bei Temperaturen über 1400 K zu erwarten sind.

Ein weiteres wesentliches Kriterium zur Auswahl der Versuchsparameter, insbesondere für den Transport der Erdalkaliwolframate, stellt die Flüchtigkeit der Metallhalogenide MCl<sub>2</sub> dar. Wie der Darstellung der Sättigungsdampfdrücke der Erdalkalihalogene



**Abb. 2** Sättigungsdampfdrücke der Erdalkalichloride MCl<sub>2</sub>(g) (M = Mg - Ba) in Abhängigkeit von der Temperatur

MCl<sub>2</sub>(g) (M = Mg, Ca, Sr, Ba) in Abb. 2 zu entnehmen ist, werden für M = Ca, Sr, Ba erst oberhalb einer Temperatur von etwa 1250 K MCl<sub>2</sub>-Partialdrücke von >10<sup>-6</sup> bar erreicht, bei denen die Gasteilchen transportwirksam sind und ein nachweisbarer Transport der Erdalkaliwolframate erwartet werden kann. Um eine Kondensation der MCl<sub>2</sub> möglichst auszuschließen, sollte außerdem beim Transport der Erdalkaliwolframate mit nur geringen Mengen bzw. Massen Transportmitteln gearbeitet werden (<2.5·10<sup>-5</sup> mol Cl bzw. 1 mg Cl<sub>2</sub>).

### 3.3 Modellrechnungen zum Chemischen Transport

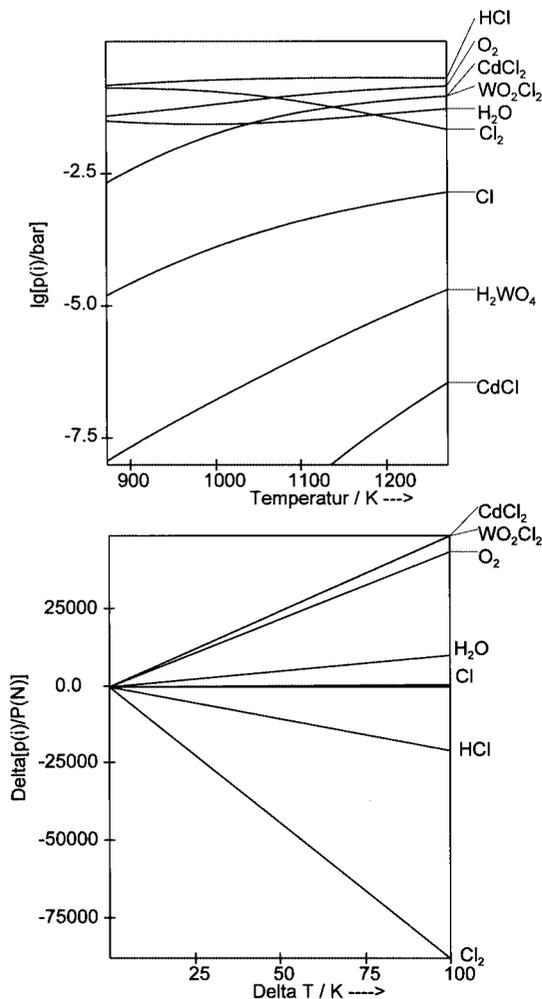
Für die Modellrechnungen zum Chemischen Transport wurden zwei unterschiedliche Computerprogramme herangezogen: Zum einen das Programm TRAGMIN [15], welches den Transportvorgang mit dem Erweiterten Transportmodell nach Krabbes, Oppermann und Wolf [25] beschreibt. Als zweites Programm wurde CVTRANS [24] benutzt, hier erfolgt die Modellierung des Chemischen Transports anhand des Kooperativen Transportmodells nach Gruhne und Schweizer [26]. Alle Berechnungen der Transportraten wurden mit einem Ampullenquerschnitt  $q = 1.2 \text{ cm}^2$ , einer mittlere

ren Transportstrecke  $\Delta l = 12$  cm und einem Ampullenvolumen von  $v = 17$  cm<sup>3</sup> (entsprechend den bei den Transportexperimenten verwendeten Ampullen) sowie mit einem mittleren Diffusionskoeffizienten  $D_0 = 0.025$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> durchgeführt.

## 4 Beschreibung und Diskussion des Chemischen Transportverhaltens

### 4.1 $CdWO_4$

Als Beispiel für den Chemischen Transport der Übergangsmetallwolframate  $MWO_4$  wird das Transportverhalten von  $CdWO_4$  ausführlich diskutiert. Die Verbindung scheidet sich in Form farbloser bis schwach gelblicher Kristalle von bis zu mehreren mm Länge (siehe Abb. 6) ab. Die beobachteten Transportraten lagen, abhängig von den Versuchsbedingungen, zwischen 1 und 6 mg/h. Wie die Ergebnisse der Experimente und Modellrechnungen zeigen, ist das Transportverhalten (speziell die Transportrate) im starken Maße von verschiedenen Parametern wie Transportmittelmenge,



**Abb. 3** Chemischen Transport von  $CdWO_4$ : Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum und Transportwirksamkeiten der wesentlichen Gasteilchen ( $T_2 = 1073$  K,  $T_1 = 973$  K),  $n(Cl) = 10^{-4}$  mol,  $n(H_2O) = 2.5 \cdot 10^{-5}$  mol

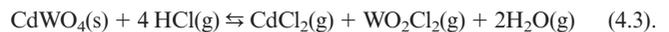
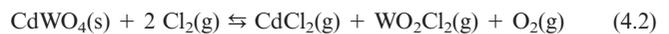
Temperaturgradient und Feuchtigkeitsgehalt der Transportampulle abhängig, aber auch das Vorhandensein einer geringen Menge Fremdphase (z.B.  $CdO$ ) kann das beobachtete Transportergebnis stark beeinflussen.

Zur Ermittlung der für den Gasphasentransport maßgeblichen Verbindungen und zur Veranschaulichung der wesentlichen Transportgleichungen eignet sich eine Betrachtung der Transportwirksamkeiten (Abb. 3):

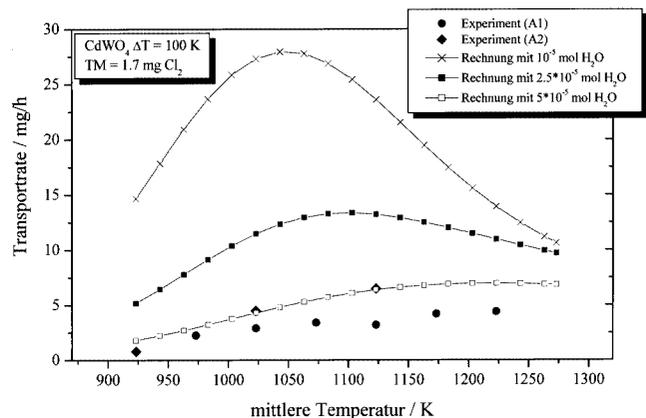
$$w_i = \left[ \frac{p_i}{P_N} \right]_{T_2} - \left[ \frac{p_i}{P_N^*} \right]_{T_1} \quad (4.1)$$

( $p_i$  sind die Partialdrücke der gasförmigen Verbindungen,  $P_N^*$  der Bilanzdruck [28] von Stickstoff, zur besseren Vergleichbarkeit wurde stets auf den Bilanzdruck von  $5 \cdot 10^{-10}$  mol  $N_2$  normiert.)

Wie ersichtlich erfolgt der Wolfram-Transport praktisch ausschließlich über  $WO_2Cl_2(g)$ , der von Cadmium über  $CdCl_2(g)$ . Sauerstoff wandert als  $WO_2Cl_2(g)$  und  $O_2(g)$ . Als Transportmittel ist neben  $Cl_2$  in geringerem Maße auch  $HCl$  (gebildet durch die Reaktion von  $Cl_2$  mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Ampulle) wirksam. Damit lässt sich der Chemische Transport von  $CdWO_4$  mit zwei formalen Transportgleichungen (4.2 und 4.3) beschreiben, das Transportverhalten ist dem von  $CdMoO_4$  [20] sehr ähnlich.

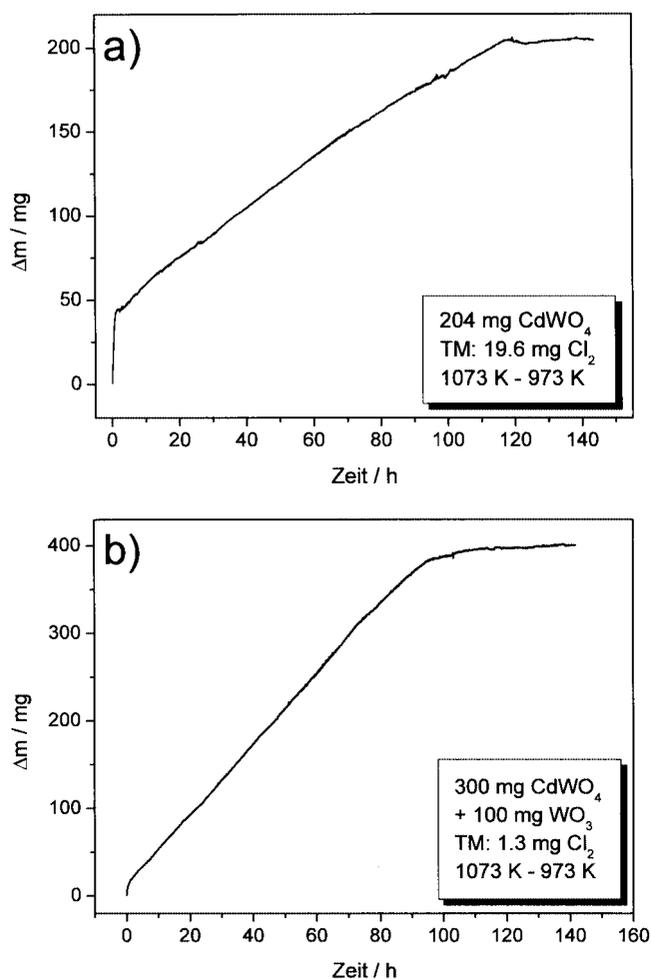


Zuerst soll der Fall eines einphasigen Ausgangsbodenkörpers  $CdWO_4$  mit einer geringen Transportmittelmenge (im untersuchten Beispiel  $5 \cdot 10^{-5}$  mol  $Cl$  bzw. 1.7 mg  $Cl_2$ ) betrachtet werden. Unter diesen Bedingungen wird stets kongruente Auflösung beobachtet (d. h. die Molverhältnisse in Bodenkörper und Gasphase sind identisch), es tritt keine Kondensation von  $CdCl_2$  auf. In Abbildung 4 ist die gemessene Transportrate bei konstanter Transportmittelmenge in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur  $T_m = (T_1 +$



**Abb. 4** Chemischen Transport von  $CdWO_4$ : Experimentelle und berechnete Transportraten in Abhängigkeit von der mittleren Transporttemperatur,  $n(Cl) = 5 \cdot 10^{-5}$  mol

$T_2$ ) / 2 den Ergebnissen von Modellrechnungen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Wassermengen gegenübergestellt. Wie ersichtlich, ist die Transportrate stark davon abhängig, wie viel Restfeuchtigkeit die Transportampulle enthält (nach Abschätzungen aus Untersuchungen vergleichbarer Systeme [20–22] meist zwischen  $1 \cdot 10^{-5}$  und  $5 \cdot 10^{-5}$  mol  $H_2O$ ).  $H_2O(g)$  bildet mit Chlor  $HCl(g)$ , das nach Gleichung (4.3) ebenfalls als Transportmittel reagiert, aber aufgrund der Gleichgewichtslage weniger effektiv ist als  $Cl_2$ . Wie auch bei den anderen untersuchten Übergangsmetallwolframaten (siehe dazu Abschnitt 4.2) ist die gemessene Transportrate deutlich niedriger als die berechnete, wobei die beobachtete Temperaturabhängigkeit eher auf einen relativ hohen Wassergehalt der Ampulle von etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  mol  $H_2O$  hinweist. Die Messwerte für die beiden untersuchten Ampullen (A1, A2) unterscheiden sich deutlich, Ursache dafür könnten unterschiedliche Feuchtigkeitsgehalte der Ampullen aber auch Abweichungen der eingesetzten Transportmittelmengen (z.B. Wägefehler bei der Dosierung des Transportmittels) sein.



**Abb. 5** Ergebnisse von Transportwaage-Messungen zum Chemischen Transport von  $CdWO_4$ : a) Ausgangsbodenkörper  $CdWO_4$ , Transportmittel 19.6 mg  $Cl_2$ ; b) Ausgangsbodenkörper  $CdWO_4/WO_3$  im Masseverhältnis 3 : 1, Transportmittel 1.3 mg  $Cl_2$

Während der Einfluss des Wassergehalts auf die Transportrate mit steigender Chlormenge deutlich abnimmt, muss bei Chlormengen  $> 4 \cdot 10^{-4}$  mol  $Cl$  (etwa 14 mg  $Cl_2$ ) mit der Kondensation von  $CdCl_2(l)$  gerechnet werden. Abb. 5a zeigt das Ergebnis eines entsprechenden Transportwaagenexperiments mit einer Chloreinwaage von 19.6 mg. Nach einer sehr kurzen Periode starker Masseänderung, die der Ausbildung der Gleichgewichtsgasphase sowie der Sublimation des  $CdCl_2$  in den Abscheidungsraum zugeordnet werden kann, stellt sich ein stationärer Transportzustand mit einer Transportrate von etwa 1.5 mg/h ein.

**Tabelle 4** Abhängigkeit der  $CdWO_4$ -Transportrate von Transportmittelmenge und Feuchtigkeitsgehalt der Ampulle,  $T_2 = 1073$  K,  $T_1 = 973$  K, Transportraten (TR) in mg/h

m ( $Cl_2$ ) mg	n ( $Cl$ ) mol	Modellrechnungen mit Wassergehalt (mol)					Experiment		
		wasserfrei	$10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	TR	Q <sup>a)</sup>
1.7	$5 \cdot 10^{-5}$	54	27	15	9.0	6.0	4.3	2.9	0.67
4.8	$13.5 \cdot 10^{-5}$	50	39	30	23	19	15	1.6	0.11
9.2	$26 \cdot 10^{-5}$	45	40	35	30	27	23	2.1	0.09
14.5	$41 \cdot 10^{-5}$	41	37	34	32	29	27	1.5	0.06
19.6	$55 \cdot 10^{-5}$	37	35	33	31	29	28	1.5	0.05
24.7	$70 \cdot 10^{-5}$	34	33	31	30	28	27	1.2	0.04

<sup>a)</sup> berechnet für  $n(H_2O) = 5 \cdot 10^{-5}$  mol

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Experimente und Modellrechnungen (unter Berücksichtigung unterschiedlicher Feuchtigkeitsgehalte) in Abhängigkeit von der Transportmittelmenge bei einem konstanten Temperaturgefälle 1073 K nach 973 K zusammengestellt. Am Quotienten aus experimenteller und berechneter Transportrate ( $Q = TR_{exp} / TR_{ber}$ ) [27] ist sofort zu erkennen, dass die berechneten Transportraten, insbesondere bei größeren Transportmittelmengen, um mehr als eine Größenordnung unter den Voraussagen der Modellrechnungen liegen, selbst wenn man einen relativ hohen Feuchtigkeitsgehalt ( $5 \cdot 10^{-5}$  mol  $H_2O$ ) annimmt. Auffällig ist auch, dass die berechnete deutliche Zunahme der Transportrate in Abhängigkeit von der Transportmittelmasse im Bereich  $m(Cl_2) < 10$  mg nicht eintritt, man beobachtet sogar eine Abnahme der experimentell ermittelten Werte. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht die Diffusion zwischen Auflösungs- und Abscheidungsraum, sondern heterogene Reaktionen in Auflösungs- oder Abscheidungsraum (beispielsweise die Phasendurchtrittsreaktion fest-gasförmig im Auflösungsraum) geschwindigkeitsbestimmend für den Transportvorgang sind und somit eine quantitative Beschreibung des Transportvorgangs mit dem Diffusionsansatz von Schäfer [27] nicht möglich ist (siehe auch Abschnitt 4.2). Dafür sprechen auch die Beobachtungen bei Transportversuchen mit zweiphasigen Gemengen aus  $CdWO_4$  und  $WO_3$ . Aus solchen Ausgangsbodenkörpern wird in den Modellrechnungen der gemeinsame Transport beider Phase vorausgesagt, wobei  $WO_3$  mit deutlich größerer Transportrate abgeschieden werden soll. Ist  $WO_3$  im Auflösungsraum verbraucht, wird in einem 2. Schritt der Transport von  $CdWO_4$  berechnet, wobei die vorausgesagte Transportrate etwa die Hälfte der gemeinsamen

Transportrate von  $CdWO_4$  und  $WO_3$  im ersten Schritt beträgt. Für die Bedingungen des Experiments in Abb. 5b und bei Annahme von  $n(H_2O) = 2.5 \cdot 10^{-5}$  mol werden im 1. Transportschritt Raten von 13 bzw. 2.1 mg/h für  $WO_3$  bzw.  $CdWO_4$  berechnet, für den  $CdWO_4$ -Transport im 2. Schritt 7.3 mg/h (Berechnung mit CVTRANS [24]). Im Experiment (Abb. 5b) wurde nach Einstellung eines stationären Zustands etwa 3.5 mg/h gemessen. Nach etwa 70 h beginnt sich die Transportrate etwas zu verringern, eine deutliche Trennung in zwei Transportzustände mit unterschiedlichen Transportraten ist aber nicht zu erkennen. Ähnliches Verhalten wird auch beobachtet, wenn man mit einer relativ hohen Chlormasse von 18.9 mg transportiert. Eine mögliche Erklärung wäre, dass speziell die Auflösung des  $WO_3$  kinetisch gehemmt ist.

Setzt man anstelle einphasigen  $CdWO_4$  ein Gemenge von  $CdWO_4$  und  $CdO$  ein, wird in Übereinstimmung mit Modellrechnungen kein Chemischer Transport beobachtet. Bereits bei einem (röntgenographisch nicht nachweisbarem) Anteil von weniger als 1 Masse-%  $CdO$  ist der Partialdruck von  $WO_2Cl_2(g)$  auf  $<10^{-10}$  bar abgesenkt, ein merklicher Transport von Wolfram über die Gasphase ist somit nicht möglich.

#### 4.2 Weitere Übergangsmetallwolframate $MWO_4$ ( $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ )

Die Wolframate konnten als Kristalle von maximal mehreren mm Länge und schwach gelblicher ( $M = Zn$ ), gelb-brauner ( $M = Ni, Mn$ ), rot-brauner ( $M = Cu$ ) bzw. blauer ( $M = Co$ ) Farbe mit dem Transportmittel  $Cl_2$  abgeschieden werden (siehe Abb. 6). Die Ergebnisse der Transportexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Tabelle 5 aufgelistet und den Ergebnissen von Modellrechnungen gegenübergestellt.

Analog zu  $CdWO_4$  erfolgt der Gasphasentransport des Übergangsmetalls als  $MCl_2(g)$  ( $M = Mn, Co, Ni, Zn$ ), der von Wolfram als  $WO_2Cl_2(g)$ . Sauerstoff wandert als  $WO_2Cl_2(g)$  und  $O_2(g)$  und nur bei  $M = Zn, Cu$  teilweise auch als  $H_2O$ . In den meisten Fällen ( $M = Mn, Co, Ni$ ) kann der Transportvorgang durch eine formale Transportgleichung entsprechend (3.1) beschrieben werden,  $HCl$  (gebildet durch Reaktion von  $Cl_2$  mit Spuren von  $H_2O$ ) reagiert nicht als Transportmittel. Die Vorgänge beim Trans-

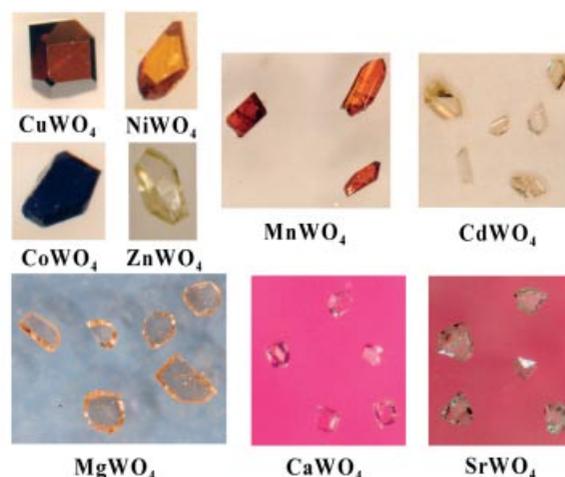


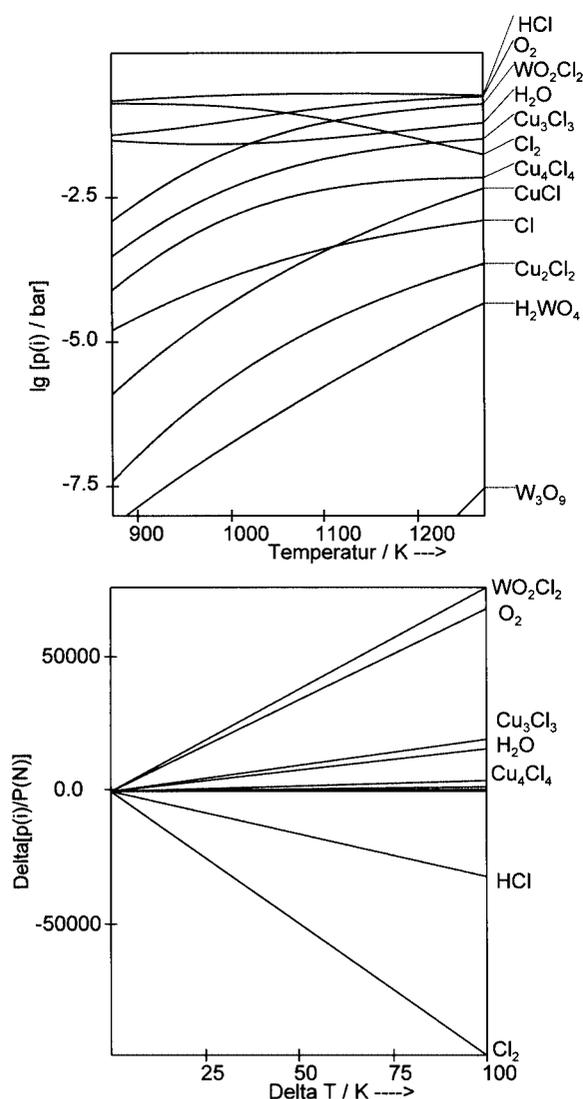
Abb. 6 Typische durch Chemischen Transport mit  $Cl_2$  gewonnene Kristalle von  $MWO_4$

port von  $ZnWO_4$  ähneln denen bei  $CdWO_4$ , hier müssen zwei formale Transportgleichungen analog (4.2) und (4.3) berücksichtigt werden, da auch  $HCl$ , wenn auch in geringerem Maße als  $Cl_2$ , als Transportmittel wirkt. Bei allen untersuchten Verbindungen spielen andere wolframhaltige Gasteilchen wie  $WOCl_3(g)$ ,  $WOCl_4(g)$  und  $H_2WO_4(g)$  beim Transportvorgang praktisch keine Rolle. Weitere gasförmige Metallhalogenide wie  $(MCl_2)_2(g)$  oder auch  $CoCl_3(g)$  sind von untergeordneter Bedeutung und können in erster Näherung vernachlässigt werden. Eine Ausnahme stellt der Transport von  $CuWO_4$  dar, Kupfer wandert als  $(CuCl)_3$  und zu einem geringeren Teil auch als  $(CuCl)_4$ . Neben  $Cl_2$  ist auch hier  $HCl$  als Transportmittel wirksam (siehe Abb. 7).

In Abb. 8 sind für die hier untersuchten Übergangsmetallwolframate sowie für  $MgWO_4$  die in den Modellrechnungen erhaltenen Transportraten in Abhängigkeit von der mittleren Transporttemperatur dargestellt. Die bereits anhand der Gleichgewichtslage von (3.1) abgeschätzten Temperaturen, bei denen mit maximalen Transportraten zu rechnen ist (vergleiche Kapitel 3.2), werden dabei bestätigt. Bei den untersuchten Versuchsbedingungen (relative geringe Transportmittelmenge, kongruente Auflösung, keine Kondensation von Metallhalogeniden) liefern beide verwendete Modellierungsprogramme (TRAGMIN bzw. CVTRANS) praktisch identische Ergebnisse.

Tabelle 5 Experimente und Modellrechnungen zum Chemischen Transport der Übergangswolframate  $MWO_4$ , Modellrechnungen unter Berücksichtigung von  $2.5 \cdot 10^{-5}$  mol  $H_2O$ ; Transportraten (TR) in mg/h

$MWO_4$	Farbe	m ( $Cl_2$ ) mg	n (Cl) mol	$T_2 = 1173$ K, $T_1 = 1073$ K			$T_2 = 1073$ K, $T_1 = 973$ K			$T_2 = 973$ K, $T_1 = 873$ K		
				TR <sub>exp</sub>	TR <sub>ber</sub>	Q	TR <sub>exp</sub>	TR <sub>ber</sub>	Q	TR <sub>exp</sub>	TR <sub>ber</sub>	Q
$ZnWO_4$	farblos	3.7	$10 \cdot 10^{-5}$	5.0	20.2	0.25	1.8	16.1	0.11	0.6	6.3	0.10
$CdWO_4$	farblos	1.7	$5 \cdot 10^{-5}$	3.2	13.2	0.24	2.9	11.5	0.25	0.8	5.2	0.15
$CuWO_4$	rot-braun	3.6	$10 \cdot 10^{-5}$	3.5	31.2	0.11	3.0	27.6	0.11	1.3	9.3	0.14
$NiWO_4$	gelb-braun	6.0	$17 \cdot 10^{-5}$	8.0	19.2	0.42	–	6.0	–	–	0.9	–
		4.2	$12 \cdot 10^{-5}$	–	15.9	–	0.4	4.8	0.08	–	0.7	–
$CoWO_4$	blau	4.4	$12 \cdot 10^{-5}$	2.1	13.1	0.16	0.4	4.0	0.10	–	0.7	–
$MnWO_4$	gelb-braun	3.5	$10 \cdot 10^{-5}$	4.1	7.4	0.55	0.75	2.0	0.38	–	0.3	–

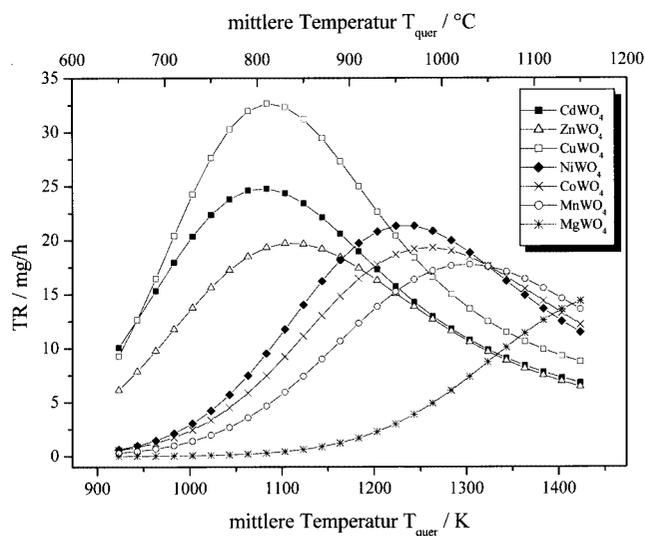


**Abb. 7** Chemischen Transport von  $\text{CuWO}_4$ : Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum und Transportwirksamkeiten der wesentlichen Gasteilchen ( $T_2 = 1073 \text{ K}$ ,  $T_1 = 973 \text{ K}$ ),  $n(\text{Cl}) = 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Vergleicht man die Transportraten in Tabelle 5 fällt auf, dass für alle untersuchten Wolframate die experimentell ermittelten Transportraten zwar zueinander konsistent, aber im Vergleich zu den berechneten Werten systematisch zu niedrig sind ( $Q < 1$ ). Hierfür sind mehrere Ursachen denkbar:

(i) Die Transportrate ist deutlich vom nicht exakt bekannten Feuchtigkeitsgehalt der Ampulle abhängig. Alle Berechnungen der Tabelle 5 erfolgten mit einem geschätzten  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt von  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ , ist der tatsächliche Gehalt größer, ergeben sich niedrigere Transportraten, wie am Beispiel  $\text{CdWO}_4$  in Abbildung 4 und Tabelle 4 gezeigt wird.

(ii) Alle Berechnungen erfolgten mit einem mittleren Diffusionskoeffizienten  $D_0 = 0.025 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , der sich bei den Untersuchungen zum Chemischen Transport der analogen Molybdänverbindungen [17–22] bewährt hat, aber, da



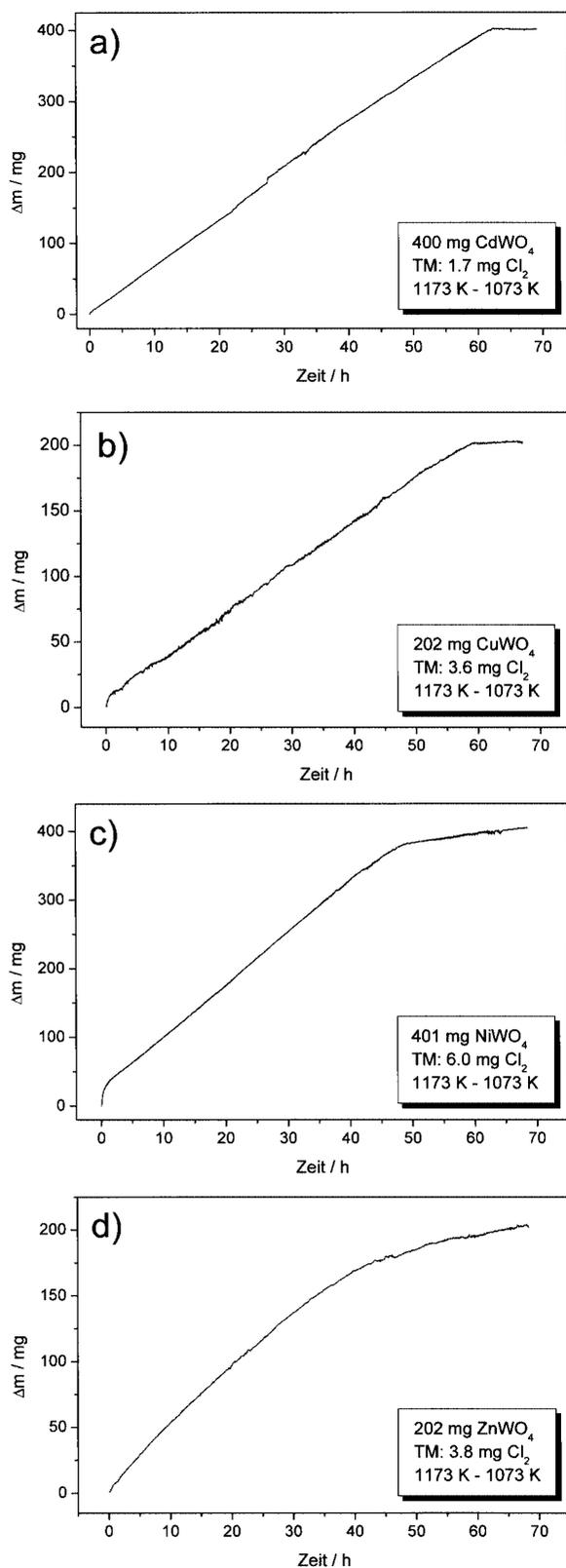
**Abb. 8** Berechnete Transportraten für verschiedene Wolframate  $\text{MWO}_4$  in Abhängigkeit von der mittleren Transporttemperatur,  $n(\text{Cl}) = 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  deutlich schwerer als  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  ist, für die Wolframate möglicherweise zu hohe berechnete Transportraten liefert.

(iii) Wie bereits am Beispiel des Transports von  $\text{CdWO}_4$  (Kapitel 4.1) diskutiert, ist der Transportvorgang durch den Diffusionsansatz nach Schäfer nicht quantitativ beschreibbar, wenn heterogene Reaktionen in Auflösungs- oder Abscheidungsraum geschwindigkeitsbestimmend für den Transportvorgang sind.

Die Auswirkungen von (i) und (ii) erscheinen allerdings zu gering, um eine systematische Abweichung von bis zu einer Größenordnung zu begründen. Insbesondere die Versuche zum Transport von  $\text{CdWO}_4$  sowie an zweiphasigen Ausgangsbodenkörpern  $\text{CdWO}_4/\text{WO}_3$  (Kapitel 4.1) weisen auf (iii) als Hauptursache der beobachteten Erscheinung hin. Auf eine zunehmende kinetische Hemmung bei niedrigen Temperaturen deutet auch hin, dass die  $Q$ -Werte sich mit abnehmender Temperatur tendenziell verringern (Tabelle 5). Lenz und Gruehn [29, 30] beschreiben ähnliche Beobachtungen beim Chemischen Transport von  $\text{WO}_2$  bzw. von  $\text{W}$  mit  $\text{HgBr}_2$ . Zur Klärung dieser Problematik sind weitere systematische Versuchsreihen an ausgewählten Wolframate in Abhängigkeit von Versuchsparametern wie mittlere Transporttemperatur oder Transportmittelmenge notwendig.

In Abb. 9 sind einige ausgewählte Ergebnisse (Masse-Zeit-Diagramme) der Transportwaage-Messungen an verschiedenen Wolframate dargestellt. Die Abb. 9a und b zeigen am Beispiel des Transports von  $\text{CdWO}_4$  und  $\text{CuWO}_4$  den typischen Verlauf der Messkurven. Bei allen durchgeführten Versuchen begann der Transport sofort, also ohne zeitliche Verzögerung, wie sie teilweise beim Transport von  $\text{WO}_2$  beobachtet wurde [29]. Nach einer kurzen Periode (gewöhnlich  $< 1 \text{ h}$ ) stärkerer Masseänderung, bedingt durch die Gleichgewichtseinstellung und Ausbildung der Gas-



**Abb. 9** Ausgewählte Ergebnisse von Transportwaage-Messungen zum Chemischen Transport von  $MWO_4$

phase, erreicht das System einen stationären Zustand mit konstanter Transportrate, was sich durch die lineare Zu-

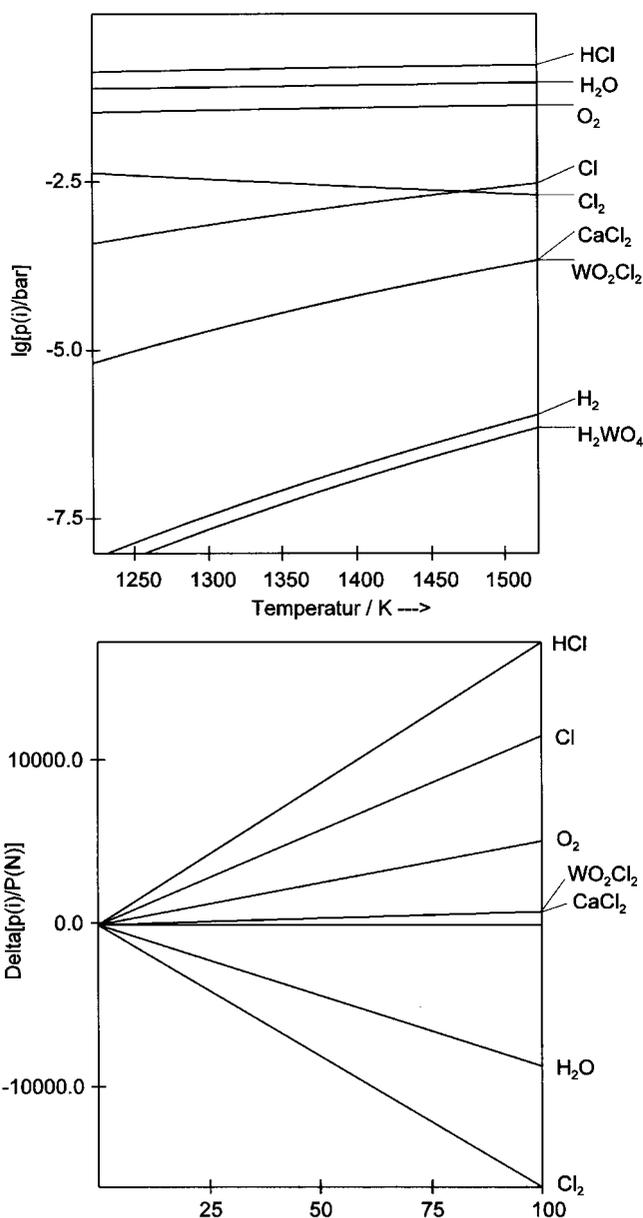
nahme der gemessenen Masse ausdrückt. Ist der größte Teil des Bodenkörpers im Auflösungsraum aufgebraucht, beobachtet man gewöhnlich eine merkliche Abnahme der Transportrate (Abweichung vom linearen Verlauf der Masseänderung) bevor ein scharfer Abknick das Ende des Transports bei völligem Verbrauch des Ausgangsbodenkörpers anzeigt. Gelegentlich (wie z.B. bei  $NiWO_4$  in Abb. 9c) tritt eine weitere geringe Masseänderung nach dem Abknick auf, die auf Transportvorgänge innerhalb des Abscheidungsraums zurückzuführen ist.

Einige Transportversuche zeigten abweichendes Verhalten, wie am Beispiel  $ZnWO_4$  in Abb. 9d demonstriert. In diesen Fällen wird kein stationärer Zustand erreicht, die Transportrate verändert sich kontinuierlich im Verlauf des Experiments, gewöhnlich wird eine Abnahme der Rate mit zunehmender Versuchsdauer beobachtet. Als Ursache für dieses Verhalten kommen, neben einer Veränderung der mittleren Transportstrecke im Verlaufe des Experiments, vor allem kinetische Effekte (langsame Einstellung des Gleichgewichts in Auflösungs- oder Abscheidungsraum) in Frage. Dafür spricht auch, dass die Erscheinung vermehrt bei niedrigen Abscheidungstemperaturen beobachtet wurde. Eine Abhängigkeit von betrachtetem Übergangsmetall, verwendeter Transportmittelmenge oder davon, ob Pulver oder kristallines Material im Auflösungsraum vorgelegt wurde, war dagegen nicht zu erkennen.

### 4.3 Erdalkaliwolframate $MWO_4$ ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ )

Die Ergebnisse zum Transport der Erdalkaliwolframate sind in Tabelle 6 zusammengestellt.  $MgWO_4$  scheidet sich im Temperaturgefälle 1273 K nach 1173 K in Form plättchenförmiger Kristalle von bis zu mehreren mm Länge, die eine schwach gelbliche Farbe zeigen (Abb. 6), ab. Für die anderen Erdalkaliverbindungen waren erwartungsgemäß höhere Transporttemperaturen notwendig (vergleiche Kapitel 3.2). Farblose Kristalle (Größe  $< 0.5$  mm) von  $CaWO_4$  und  $SrWO_4$  wurden im Temperaturgefälle 1423 K nach 1323 K mit Transportraten von maximal 0.1 mg/h abgeschieden. Ob  $BaWO_4$  unter diesen Bedingungen transportierbar ist, kann aufgrund der in diesem Fall starken Reaktion mit der Quarzampulle, die eine Identifizierung möglicherweise abgeschiedener kleiner und farbloser Kristalle stark erschwert, nicht entschieden werden. Für  $M = Ca, Sr$  wurde dagegen praktisch keine bzw. nur eine geringe Reaktion mit der Ampullenwand beobachtet, beim Transport von  $CaWO_4$  ist die Quarzampulle trotz der hohen Transporttemperatur bei Experimentende sogar häufig noch durchsichtig.

Der Transport von  $MWO_4$  verläuft analog zu dem von  $MgMoO_4$  [21] über  $MgCl_2(g)$  und  $WO_2Cl_2(g)$ , wobei nur  $Cl_2(g)$  als Transportmittel wirksam ist, das mit  $H_2O$  gebildete  $HCl(g)$  dagegen nicht. Ebenso kann auch der Transport der Calcium- und Strontiumverbindung mit einer formalen Transportgleichung analog (3.1) beschrieben werden, wie der Darstellung der Gasphasenzusammensetzung und der Transportwirksamkeiten in Abb. 10 für das Beispiel



**Abb. 10** Chemischer Transport von  $\text{CaWO}_4$ : Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum und Transportwirksamkeiten der wesentlichen Gasteilchen ( $T_2 = 1423 \text{ K}$ ,  $T_1 = 1323 \text{ K}$ ),  $n(\text{Cl}) = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$\text{CaWO}_4$  zeigt. Die berechneten Transportraten (Tabelle 6) zeigen gute Übereinstimmung zu den experimentellen Werten, wenn man von einem mittleren Wassergehalt der Ampulle von etwa  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_2\text{O}$  ausgeht. Eine deutliche Abweichung, wie bei den Untersuchungen zum Transport der Übergangsmetallwolframate (Kapitel 4.1 und 4.2), beobachtet man bei den höheren Transporttemperaturen im Falle der Erdalkaliverbindungen nicht.

Der Autor dankt Herrn Doz. Dr. Werner Reichelt für die vielfältige Unterstützung der hier vorgestellten Untersuchungen sowie für die zahlreichen hilfreichen Hinweise und Diskussionen.

**Tabelle 6** Chemischer Transport der Erdalkaliwolframate  $\text{MWO}_4$ ,  $n(\text{Cl}) = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

MWO <sub>4</sub>	T <sub>2</sub> K	T <sub>1</sub> K	Modellrechnungen (TR in mg/h)			Experiment TR in mg/h
			mit mol H <sub>2</sub> O 2.5·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	
MgWO <sub>4</sub>	1273	1173	2.0	0.2	0.05	0.7 <sup>a)</sup>
CaWO <sub>4</sub>	1423	1323	0.65	0.1	0.03	<0.1
SrWO <sub>4</sub>	1423	1323	0.3	0.2	0.09	<0.1
BaWO <sub>4</sub>	1423	1323	0.3	0.02	0.005	b)

<sup>a)</sup> Transportwaageexperiment

<sup>b)</sup> kein Transport beobachtet

## Literatur

- [1] F. Emmenegger, *J. Crystal Growth* **1968**, 3–4, 135.
- [2] M. Lenz, R. Gruehn, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2967.
- [3] N. G. Schmal, H. Dillenburg, *J. Phys. Chem.* **1972**, 77, 113.
- [4] K. T. Jacob, *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 2167.
- [5] K. Sieber, K. Kourtakis, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Mat. Res. Bull.* **1982**, 17, 721.
- [6] R. Widner, *J. Crystal Growth* **1971**, 8, 216.
- [7] M. Vlasse, J.-P. Dourmec, P. Peshev, J.-P. Chaminade, M. Pouchard, *Rev. Chem. Miner.*, **1976**, 13, 451.
- [8] T. N. Kolzowa, G. D. Nipan, *Neorgan. Mat.* **1999**, 35, 471.
- [9] L.-Kihlborg, E. Gebert, *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 1020.
- [10] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd. Ed., Berlin, **1991**.
- [11] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Wiley-VCH, Weinheim, **1989**.
- [12] V. P. Gluschko, *Termiteskije Konstanti Weschtschetw*, Moskau, **1974**.
- [13] S. Locmelis, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1578.
- [14] G. Krabbes, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 435, 33.
- [15] G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnel, *Programmpaket TRAGMIN*, IFW Dresden, TU Dresden, Institut für Anorganische Chemie, **1995**.
- [16] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 62.
- [17] W. Reichelt, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1463.
- [18] U. Steiner, W. Reichelt, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1428.
- [19] T. Söhnel, W. Reichelt, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1190.
- [20] U. Steiner, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2525.
- [21] U. Steiner, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1632.
- [22] U. Steiner, S. Daminova, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2541.
- [23] H. Schornstein, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 51.
- [24] R. Glaum, O. Trappe, *Computerprogramm CVTRANS zur Modellierung chemischer Transportexperimente*, Universität Gießen, **1999**.
- [25] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *J. Crystal. Growth* **1983**, 64, 353.
- [26] R. Gruehn, H. J. Schweizer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 82.
- [27] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, VCH, Weinheim, **1962**.
- [28] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 242.
- [29] M. Lenz, R. Gruehn, *J. Crystal Growth* **1994**, 137, 499.
- [30] M. Lenz, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 867.