

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Chemische Transportreaktionen – eine Einführung</b> .....	1
1.1	Historische Entwicklung und Prinzipien .....	1
1.2	Experimentelle Durchführung .....	3
1.3	Thermodynamische Betrachtungen .....	4
1.4	Quellen- und Senkenbodenkörper .....	10
1.5	Transportmittel .....	11
1.6	Methoden der Gasphasenabscheidung im Überblick .....	15
	Literaturangaben .....	18
<b>2</b>	<b>Chemischer Transport – Modelle</b> .....	19
2.1	Thermodynamische Grundlagen zum Verständnis Chemischer Transportreaktionen .....	21
2.2	Phasenverhältnisse im einfachen Fall .....	22
2.3	Komplexe, kongruente Transporte .....	33
2.4	Inkongruente Auflösung und quasistationäres Transportverhalten .....	38
2.4.1	Phasenverhältnisse bei inkongruenter Auflösung des Bodenkörpers .....	38
2.4.2	Das erweiterte Transportmodell .....	41
2.5	Nichtstationäres Transportverhalten .....	61
2.5.1	Chemische Gründe für das Auftreten mehrphasiger Bodenkörper in Transportexperimenten .....	61
2.5.2	Zeitlicher Verlauf des Chemischen Transports mehrphasiger Bodenkörper .....	70
2.5.3	Kooperatives Transportmodell .....	77
2.6	Diffusion, stöchiometrischer Fluss und Transportrate .....	80
2.6.1	Stationäre Diffusion .....	80
2.6.2	Eindimensionale stationäre Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt .....	80
2.6.3	Verwendung von $\lambda$ zur Berechnung der Transportrate in komplexen, geschlossenen Transportsystemen. ....	83
2.6.4	Löslichkeit und Wanderungsgeschwindigkeit in offenen, strömenden Systemen .....	85
2.6.5	Exemplarische Berechnung der Transportrate für das System Nickel/Kohlenstoffmonoxid .....	86
2.7	Diffusionskoeffizienten .....	90
2.7.1	$D^0$ in binären Systemen .....	90
2.7.2	$D^0$ in komplexen Systemen .....	93
2.8	Gasbewegung in Ampullen .....	95
2.8.1	Allgemeine Bemerkungen .....	95

2.8.2	Experimente zur Gasbewegung, Diffusion und Konvektion in geschlossenen Ampullen .....	98
2.8.3	Experimente zur thermischen Konvektion .....	102
2.9	Kinetische Aspekte bei Chemischen Transportreaktionen .....	107
2.9.1	Reaktionsverhalten auf atomarer Ebene .....	107
2.9.2	Kinetische Einflüsse auf Transportexperimente .....	108
2.9.3	Einige Beobachtungen zu katalytischen Effekten .....	110
2.9.4	Indirekter Transport .....	111
	Literaturangaben .....	111
<b>3</b>	<b>Chemischer Transport von Elementen .....</b>	<b>117</b>
3.1	Transport mit Halogenen .....	118
3.2	Synproportionierungsgleichgewichte .....	122
3.3	Umkehr der Transportrichtung .....	124
3.4	Transport über Gaskomplexe .....	127
3.5	Transport unter Zusatz von Halogenwasserstoffen und Wasser .....	128
3.6	Sauerstoff als Transportmittel .....	129
3.7	Technische Anwendungen .....	130
	Literaturangaben .....	138
<b>4</b>	<b>Chemischer Transport von Metallhalogeniden .....</b>	<b>143</b>
4.1	Bildung höherer Halogenide .....	144
4.2	Synproportionierungsgleichgewichte .....	145
4.3	Bildung von Gaskomplexen .....	146
4.4	Umhalogenierungsreaktionen .....	149
4.5	Bildung von Interhalogenverbindungen .....	149
	Literaturangaben .....	155
<b>5</b>	<b>Chemischer Transport von binären und polynären Oxiden .....</b>	<b>159</b>
5.1	Transportmittel .....	164
5.2	Bodenkörper .....	172
5.2.1	Gruppe 1 .....	172
5.2.2	Gruppe 2 .....	173
5.2.3	Gruppe 3, Lanthanoide und Actinoide .....	175
5.2.4	Gruppe 4 .....	191
5.2.5	Gruppe 5 .....	198
5.2.6	Gruppe 6 .....	209
5.2.7	Gruppe 7 .....	214
5.2.8	Gruppe 8 .....	220
5.2.9	Gruppe 9 .....	224
5.2.10	Gruppe 10 .....	226
5.2.11	Gruppe 11 .....	231
5.2.12	Gruppe 12 .....	234
5.2.13	Gruppe 13 .....	236
5.2.14	Gruppe 14 .....	241
5.2.15	Gruppe 15 .....	249
5.2.16	Gruppe 16 .....	252
5.2.17	Transport von Oxiden im Überblick .....	254
	Literaturangaben .....	285

<b>6</b>	<b>Chemischer Transport von Oxidverbindungen mit komplexen Anionen</b>	301
6.1	Transport von Sulfaten	302
6.2	Transport von Phosphaten, Arsenaten, Antimonaten und Vanadaten	306
6.2.1	Chlor als Transportmittel für wasserfreie Phosphate	307
6.2.2	Halogene mit reduzierenden Zusätzen als Transportmittel für Phosphate	309
6.2.3	Chemischer Transport polynärer Phosphate	314
6.2.4	Abscheidung thermodynamisch metastabiler Phosphate aus der Gasphase	315
6.2.5	Bildung von Silicophosphaten beim Chemischen Transport von Phosphaten	317
6.2.6	Chemischer Transport von Arsenaten(V), Antimonaten(V) und Vanadaten(V)	318
6.3	Transport von Carbonaten, Silicaten und Boraten	320
	Literaturangaben	330
<b>7</b>	<b>Chemischer Transport von Sulfiden, Seleniden und Telluriden</b>	335
7.1	Transport von Sulfiden	336
7.2	Transport von Seleniden	375
7.3	Transport von Telluriden	400
	Literaturangaben	413
<b>8</b>	<b>Chemischer Transport von Chalkogenidhalogeniden</b>	417
8.1	Transport von Oxidhalogeniden	424
8.2	Transport von Sulfid-, Selenid- und Telluridhalogeniden	435
8.3	Transport von Verbindungen mit Chalkogenpolykationen und Chalkogenat(IV)-halogeniden	447
	Literaturangaben	460
<b>9</b>	<b>Chemischer Transport von Pnictiden</b>	467
9.1	Transport von Phosphiden	468
9.2	Transport von Arseniden	480
	Literaturangaben	498
<b>10</b>	<b>Chemischer Transport von intermetallischen Phasen</b>	503
10.1	Ausgewählte Beispiele	508
	Literaturangaben	528
<b>11</b>	<b>Gasteilchen und ihre Stabilität</b>	533
11.1	Halogenverbindungen	533
11.2	Elemente im gasförmigen Zustand	539
11.3	Wasserstoffverbindungen	541
11.4	Sauerstoffverbindungen	542
11.5	Weitere Stoffgruppen	543
	Literaturangaben	544
<b>12</b>	<b>Thermodynamische Daten</b>	545
12.1	Bestimmung und Tabellierung thermodynamischer Daten	545

2.8.2	Experimente zur Gasbewegung, Diffusion und Konvektion in geschlossenen Ampullen .....	98
2.8.3	Experimente zur thermischen Konvektion .....	102
2.9	Kinetische Aspekte bei Chemischen Transportreaktionen .....	107
2.9.1	Reaktionsverhalten auf atomarer Ebene .....	107
2.9.2	Kinetische Einflüsse auf Transportexperimente .....	108
2.9.3	Einige Beobachtungen zu katalytischen Effekten .....	110
2.9.4	Indirekter Transport .....	111
	Literaturangaben .....	111
<b>3</b>	<b>Chemischer Transport von Elementen .....</b>	<b>117</b>
3.1	Transport mit Halogenen .....	118
3.2	Synproportionierungsgleichgewichte .....	122
3.3	Umkehr der Transportrichtung .....	124
3.4	Transport über Gaskomplexe .....	127
3.5	Transport unter Zusatz von Halogenwasserstoffen und Wasser .....	128
3.6	Sauerstoff als Transportmittel .....	129
3.7	Technische Anwendungen .....	130
	Literaturangaben .....	138
<b>4</b>	<b>Chemischer Transport von Metallhalogeniden .....</b>	<b>143</b>
4.1	Bildung höherer Halogenide .....	144
4.2	Synproportionierungsgleichgewichte .....	145
4.3	Bildung von Gaskomplexen .....	146
4.4	Umhalogenierungsreaktionen .....	149
4.5	Bildung von Interhalogenverbindungen .....	149
	Literaturangaben .....	155
<b>5</b>	<b>Chemischer Transport von binären und polynären Oxiden .....</b>	<b>159</b>
5.1	Transportmittel .....	164
5.2	Bodenkörper .....	172
5.2.1	Gruppe 1 .....	172
5.2.2	Gruppe 2 .....	173
5.2.3	Gruppe 3, Lanthanoide und Actinoide .....	175
5.2.4	Gruppe 4 .....	191
5.2.5	Gruppe 5 .....	198
5.2.6	Gruppe 6 .....	209
5.2.7	Gruppe 7 .....	214
5.2.8	Gruppe 8 .....	220
5.2.9	Gruppe 9 .....	224
5.2.10	Gruppe 10 .....	226
5.2.11	Gruppe 11 .....	231
5.2.12	Gruppe 12 .....	234
5.2.13	Gruppe 13 .....	236
5.2.14	Gruppe 14 .....	241
5.2.15	Gruppe 15 .....	249
5.2.16	Gruppe 16 .....	252
5.2.17	Transport von Oxiden im Überblick .....	254
	Literaturangaben .....	285

<b>6</b>	<b>Chemischer Transport von Oxidverbindungen mit komplexen Anionen</b>	301
6.1	Transport von Sulfaten	302
6.2	Transport von Phosphaten, Arsenaten, Antimonaten und Vanadaten	306
6.2.1	Chlor als Transportmittel für wasserfreie Phosphate	307
6.2.2	Halogene mit reduzierenden Zusätzen als Transportmittel für Phosphate	309
6.2.3	Chemischer Transport polynärer Phosphate	314
6.2.4	Abscheidung thermodynamisch metastabiler Phosphate aus der Gasphase	315
6.2.5	Bildung von Silicophosphaten beim Chemischen Transport von Phosphaten	317
6.2.6	Chemischer Transport von Arsenaten(V), Antimonaten(V) und Vanadaten(V)	318
6.3	Transport von Carbonaten, Silicaten und Boraten	320
	Literaturangaben	330
<b>7</b>	<b>Chemischer Transport von Sulfiden, Seleniden und Telluriden</b>	335
7.1	Transport von Sulfiden	336
7.2	Transport von Seleniden	375
7.3	Transport von Telluriden	400
	Literaturangaben	413
<b>8</b>	<b>Chemischer Transport von Chalkogenidhalogeniden</b>	417
8.1	Transport von Oxidhalogeniden	424
8.2	Transport von Sulfid-, Selenid- und Telluridhalogeniden	435
8.3	Transport von Verbindungen mit Chalkogenpolykationen und Chalkogenat(IV)-halogeniden	447
	Literaturangaben	460
<b>9</b>	<b>Chemischer Transport von Pnictiden</b>	467
9.1	Transport von Phosphiden	468
9.2	Transport von Arseniden	480
	Literaturangaben	498
<b>10</b>	<b>Chemischer Transport von intermetallischen Phasen</b>	503
10.1	Ausgewählte Beispiele	508
	Literaturangaben	528
<b>11</b>	<b>Gasteilchen und ihre Stabilität</b>	533
11.1	Halogenverbindungen	533
11.2	Elemente im gasförmigen Zustand	539
11.3	Wasserstoffverbindungen	541
11.4	Sauerstoffverbindungen	542
11.5	Weitere Stoffgruppen	543
	Literaturangaben	544
<b>12</b>	<b>Thermodynamische Daten</b>	545
12.1	Bestimmung und Tabellierung thermodynamischer Daten	545

XIV	Inhalt	
12.2	Abschätzung thermodynamischer Daten .....	546
12.2.1	Thermodynamische Daten von Feststoffen .....	546
12.2.2	Thermodynamische Daten von Gasen .....	551
12.3	Quantenchemische Berechnung thermodynamischer Daten .....	555
	Literaturangaben .....	556
<b>13</b>	<b>Modellierung Chemischer Transportexperimente: Die Computerprogramme TRAGMIN und CVTRANS</b> .....	559
13.1	Zielsetzungen bei der Modellierung Chemischer Transportexperimente ..	559
13.2	Gleichgewichtsberechnungen nach der $G_{\min}$ -Methode .....	560
13.3	Das Programm TRAGMIN .....	565
13.4	Das Programm CVTRANS .....	568
	Literaturangaben .....	574
<b>14</b>	<b>Arbeitstechniken</b> .....	577
14.1	Transportampullen und Transportöfen .....	577
14.2	Vorbereitung von Transportampullen .....	580
14.3	Das Transportexperiment .....	585
14.4	Transportwaage .....	587
14.5	Hochtemperaturtransport, Transport unter Plasmabedingungen .....	588
	Literaturangaben .....	589
<b>15</b>	<b>Ausgewählte Praktikumsexperimente zum Chemischen Transport</b> .....	591
15.1	Transport von $\text{WO}_2$ mit $\text{HgX}_2$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) .....	591
15.2	Transport von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischkristallen .....	603
15.3	Transport von Rhenium(VI)-oxid .....	605
15.4	Transport von Nickel .....	608
15.5	Transport von Monophosphiden $MP$ ( $M = \text{Ti bis Co}$ ) .....	609
15.6	Numerische Berechnung eines Koexistenzzersetzungsdrucks .....	614
	Literaturangaben .....	616
<b>16</b>	<b>Anhang</b> .....	619
16.1	Wichtige thermodynamische Beziehungen .....	619
16.2	Häufig verwendete Einheiten, Konstanten und Umrechnungen .....	620
16.3	Abkürzungsverzeichnis .....	623
	Index .....	627
	Tafelteil	