
BestMasters

Mit „BestMasters“ zeichnet Springer die besten Masterarbeiten aus, die an renommierten Hochschulen in Deutschland, Österreich und der Schweiz entstanden sind. Die mit Höchstnote ausgezeichneten Arbeiten wurden durch Gutachter zur Veröffentlichung empfohlen und behandeln aktuelle Themen aus unterschiedlichen Fachgebieten der Naturwissenschaften, Psychologie, Technik und Wirtschaftswissenschaften.

Die Reihe wendet sich an Praktiker und Wissenschaftler gleichermaßen und soll insbesondere auch Nachwuchswissenschaftlern Orientierung geben.

Adrian Wolf

Modellierungen zur Kristallzüchtung von CrSb_2 und UPTe

Ein Beitrag zur rationalen
Synthesepaltung



Springer Spektrum

Adrian Wolf
Senftenberg, Deutschland

BestMasters

ISBN 978-3-658-16628-1

ISBN 978-3-658-16629-8 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-658-16629-8

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2017

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist Teil von Springer Nature

Die eingetragene Gesellschaft ist Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Str. 46, 65189 Wiesbaden, Germany

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Schmidt für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, die ständige Diskussionsbereitschaft und Hilfestellung bei der Bearbeitung sowie die Motivierung während der gesamten Arbeit bedanken.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Acker für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich der gesamten Arbeitsgruppe Anorganische Festkörper und Materialien für die gute Zusammenarbeit sowie meinen Kommilitonen.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis.....	XIII
Abkürzungsverzeichnis	XV
Symbolverzeichnis	XVII
Zusammenfassung.....	1
1 Einleitung	3
2 Konzepte und Methoden.....	7
2.1 Chemische Transportreaktionen	7
2.2 Thermodynamik und Modellierung	8
2.3 Modellierung chemischer Transporte	11
2.4 Abschätzung thermodynamischer Daten und Konsistenzprüfung des Datensatzes.....	16
2.5 Ampullentechnik	19
2.6 Röntgendiffraktometrie	20
2.6.1 Die <i>Bragg</i> 'sche Reflexionsbedingung.....	20
2.6.2 Aufbau und Funktionsweise eines Röntgendiffraktometers	21
3 Das System Cr/Sb.....	25
3.1 Einfache Betrachtungen.....	25
3.2 Erste Abschätzung des Transportverhaltens von CrSb ₂	27
3.2.1 Transport unter Zusatz von CrCl ₃	27
3.2.2 Transport unter Zusatz von I ₂	28
3.3 Erste Schlussfolgerungen	32
3.4 Modellierung des Systems Cr/Sb.....	33
3.5 Das Barogramm als einfaches Hilfsmittel	39
3.6 Verbesserte Transportberechnungen	42
3.7 Experimente zur Kristallisation von CrSb ₂	53
3.7.1 Kristallisation aus der Schmelze.....	53
3.7.2 Chemische Transportreaktion.....	57
3.8 Schlussfolgerungen zur Modellierung und Kristallisation von CrSb ₂	61
4 Das System U/Te/P.....	63
4.1 Abschätzung der thermodynamischen Daten	65
4.2 Modellierung des Systems U/Te.....	66
4.3 Modellierung des Systems U/P.....	70
4.4 Modellierung des Systems U/Te/P	71

4.5	Modellierung des Systems U/Te/P/I.....	73
4.6	Abschätzung des Transportverhaltens von UPTe.....	75
4.7	Erweiterung des Systems um Sauerstoff.....	84
5	Ergebnisse und Ausblick.....	87
6	Literaturverzeichnis.....	89
A	Anhang.....	93
A.1	Tabellen der verwendeten thermodynamische Daten.....	93
A.2	Mit <i>TRAGMIN</i> berechnete ternäre Zustandsdiagramme.....	99
A.2.1	Ternäre Zustandsdiagramme im System Cr/Sb/Cl/O bei 298 K.....	99
A.2.2	Ternäre Zustandsdiagramme im System Cr/Sb/I/O bei 298 K.....	101
A.2.3	Ternäre Zustandsdiagramme im System U/Te/P/I/O bei 298 K.....	103
A.3	Messmethode für Diffraktometer <i>D2 Phaser (Bruker AXS)</i>	108
A.4	Diffraktogramme der Kristallisationsexperimente von CrSb ₂	109

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Verlauf der normierten Enthalpien für das System U/Te 17

Abb. 2: Verlauf der normierten und Entropien für das System U/Te 18

Abb. 3: Verschraubungssystem bis 5 bar, A) Gewinde-Stutzen des Fittings, B) Dichtkeil, C) Klemmkeil, D) Mutter, E) Rohr [7] 19

Abb. 4: Vakuumpumpe zum Abschmelzen von Ampullen, a) Ampulle, b) Quetschverbindung, c) diverse Absperrventile zum Evakuieren und Spülen mit Stickstoff, d) Drucksensor mit Manometer, e) Kühlfalle, f) Vakuumpumpe 20

Abb. 5: Bragg'sche Reflexionsbedingung, nach [9] Abb. 14 21

Abb. 6: schematischer Aufbau des *D2 Phaser (Bruker AXS)* [11] 22

Abb. 7: *D2 Phaser*, Außenansicht (links) [12], Innenansicht (rechts) [13] 23

Abb. 8: Diffraktogramm von phasenreinem CrSb₂(orthorhombisch, Pnnm) erhalten aus CTR unter Zusatz von CrCl₃ 23

Abb. 9: Diffraktogramm eines Phasengemenges aus Sb (rhomboedrisch, R-3m) und CrSb₂ (orthorhombisch, Pnnm) 24

Abb. 10: Standardbildungsenthalpien von Metalldiantimoniden MSb₂, eingekreist ist CrSb₂ 25

Abb. 11: Standardbildungsentropien von Metalldiantimoniden MSb₂, eingekreist ist CrSb₂ 26

Abb. 12: Standardbildungsenthalpien von gasförmigen Titanhalogeniden, aufgetragen gegen die Anzahl an Halogenatomen im Molekül 28

Abb. 13: Standardbildungsentropien von gasförmigen Titanhalogeniden, aufgetragen gegen die Anzahl an Halogenatomen im Molekül 29

Abb. 14: Standardbildungsenthalpien von gasförmigen Molybdänhalogeniden, aufgetragen gegen die Anzahl an Halogenatomen im Molekül 29

Abb. 15: Standardbildungsentropien von gasförmigen Molybdänhalogeniden, aufgetragen gegen die Anzahl an Halogenatomen im Molekül 30

Abb. 16: a) Schema zum Ablauf der Modellierung des binären Zustandsdiagramms (ein Gleich-gewichtsraum) und b) vollständiger Verlauf der Arbeitsschritte zur rationalen Syntheseplanung der Kristallisation über chemische Transportreaktionen (in zwei Gleichgewichtsräumen) 33

Abb. 17: systematischer Verlauf der Modellierung des Systems Cr/Sb (Teil 1) 35

Abb. 18: systematischer Verlauf der Modellierung des Systems Cr/Sb (Teil 2) 36

Abb. 19: Zustandsdiagramm des Systems Cr/Sb aus experimentellen Daten [19]	38
Abb. 20: nach Optimierung der thermodynamischen Standarddaten in der Modellierung mit dem Programm <i>ChemSage</i> erhaltenes Zustandsdiagramm des Systems Cr/Sb	38
Abb. 21: Zustandsdiagramm des Systems Cr/Sb mit den Zersetzungsgleichgewichten von CrSb ₂ , CrSb und der Sublimation von Sb; die Flächen über den jeweiligen Gleichgewichtskurven markieren die Existenzbereiche der jeweiligen festen Phasen.....	40
Abb. 22: Zustandsdiagramm für den Transport von CrSb ₂ unter Zusatz von CrCl ₃	41
Abb. 23: Zustandsdiagramm für den Transport von CrSb ₂ unter Zusatz von I ₂	41
Abb. 24: ternäres Zustandsdiagramm des Systems Cr/Sb/Cl bei 298 K.....	42
Abb. 25: ternäres Zustandsdiagramm des Systems Cr/Sb/I bei 298 K.....	43
Abb. 26: Gasphasenzusammensetzung des Subsystems a) CrSb-CrCl ₂ -CrSb ₂ ..	44
Abb. 27: Gasphasenzusammensetzung des Subsystems b) CrSb ₂ -CrCl ₂ -Sb	44
Abb. 28: Gasphasenzusammensetzung des Subsystems c) CrSb-CrI ₂ -CrSb ₂	45
Abb. 29: Gasphasenzusammensetzung des Subsystems d) CrSb ₂ -CrI ₂ -Sb	45
Abb. 30: quaternäres Zustandsdiagramm des Systems Cr/Sb/Cl/O bei 298 K....	47
Abb. 31: quaternäres Zustandsdiagramm des Systems Cr/Sb/I/O bei 298 K	47
Abb. 32: Gasphasenzusammensetzung des erweiterten Subsystems a) CrSb-CrCl ₂ -CrSb ₂ -Cr ₂ O ₃	48
Abb. 33: Gasphasenzusammensetzung des erweiterten Subsystems b) CrSb ₂ -CrCl ₂ -Sb-Cr ₂ O ₃	49
Abb. 34: Gasphasenzusammensetzung des erweiterten Subsystems c) CrSb-CrI ₂ -CrSb ₂ -Cr ₂ O ₃	49
Abb. 35: Gasphasenzusammensetzung des erweiterten Subsystems d) CrSb ₂ -CrI ₂ -Sb-Cr ₂ O ₃	50
Abb. 36: Transportraten von CrSb ₂ , Cr ₂ O ₃ und Sb bei Zusatz von Iod im erweiterten System	51
Abb. 37: Transportraten von CrSb ₂ , Cr ₂ O ₃ bei Zusatz von Iod im erweiterten System	51
Abb. 38: Transportwirksamkeiten der einzelnen Gasspezies im System CrSb-CrI ₂ -CrSb-Cr ₂ O ₃	52
Abb. 39: Temperaturprogramm Versuch 1	54
Abb. 40: Versuch 1, Senke, links: CrI ₂ , rechts: Antimonkügelchen.....	54
Abb. 41: Versuch 1, Quelle, links: Cr ₂ O ₃ , rechts: mit Cr ₂ O ₃ umhülltes Antimon.....	54
Abb. 42: Versuch 2, Senke, links: mit CrI ₂ umhüllter Bodenkörper, rechts: Bodenkörper nach Entfernung von CrI ₂ (Antimon).....	55
Abb. 43: Versuch 2, Quellenbodenkörper	55

Abb. 44: Temperaturprogramm Versuch 3.....	56
Abb. 45: Versuch 3, Quelle, links: polykristalline Antimonkugeln, rechts: Kristallite von CrSb ₂	57
Abb. 46: Versuch 4, Senke, CrSb ₂ -Kristalle.....	58
Abb. 47: Versuch 4, Ampullenmitte, CrSb-Kristalle.....	58
Abb. 48: Versuch 4, Quelle, links: Quellenbodenkörper, rechts: grünes CrCl ₂ ..	59
Abb. 49: Versuch 5, Senke, oben: geschlossene Ampulle mit nahezu farblosen CrCl ₂ -Kristallen und Antimontropfen, unten: CrCl ₂ nach Öffnen der Ampulle	60
Abb. 50: Diffraktogramm der aus Versuch 5 erhaltenen grünen Nadeln (vermutlich CrCl ₂ , orthorhombisch, Pnm).....	61
Abb. 51: verbessertes Temperaturprogramm zur Kristallisation von CrSb ₂ aus der Schmelze	62
Abb. 52: Abschätzung der Standardbildungsenthalpie von UPTe (eingekreist).65	
Abb. 53: Abschätzung der Standardbildungsentropie von UPTe (eingekreist) ..66	
Abb. 54: Skizze der G-Funktionen der Uranphasen entsprechend der Literatur 67	
Abb. 55: Skizze der angepassten G-Funktionen der Uranphasen.....	67
Abb. 56: Anpassung der G- und C _p -Funktionen von U(A)	68
Abb. 57: Zustandsdiagramm des Systems U/Te aus experimentellen Daten [19]	69
Abb. 58: nach Optimierung der thermodynamischen Standarddaten in der Modellierung mit dem Programm <i>ChemSage</i> erhaltenes Zustandsdiagramm des Systems U/Te.....	69
Abb. 59: nach Optimierung der thermodynamischen Standarddaten in der Modellierung mit dem Programm <i>ChemSage</i> erhaltenes Zustandsdiagramm des Systems U/P	71
Abb. 60: ternäres Zustandsdiagramm U/Te/P bei 298 K.....	72
Abb. 61: Problematik der Transportierbarkeit einzelner Komponenten in Abhängigkeit der Wahl der Phasengebiete um UPTe.....	73
Abb. 62: quaternäres Zustandsdiagramm U/Te/P/I mit Darstellung der Phasenverhältnisse von UPTe bei 298 K.....	74
Abb. 63: Phasengebiet für den Transport von UPTe innerhalb des Systems U/Te/P/I.....	75
Abb. 64: Gasphasenzusammensetzung im Subsystem UPTe-UI ₄ -TeI ₄ -P.....	76
Abb. 65: Gasphasenlöslichkeiten für verschiedene Temperaturbereiche a bis e 77	
Abb. 66: Transportwirksamkeiten der Gasphasenspezies für verschiedene Temperaturbereiche a bis e.....	78
Abb. 67: Transportraten für verschiedene Temperaturbereiche a bis e	78
Abb. 68: Gasphasenlöslichkeiten für verschiedene Iodmengen	80
Abb. 69: Transportwirksamkeiten von I für verschiedene Iodmengen.....	81
Abb. 70: Transportwirksamkeiten von I ₂ für verschiedene Iodmengen	81

Abb. 71: Transportwirksamkeiten von PI_3 und UI_4 für verschiedene Iodmengen	82
Abb. 72: Transportwirksamkeiten von Te_2I_2 für verschiedene Iodmengen	82
Abb. 73: Transportraten von $UPTe$ für verschiedene Iodmengen	83
Abb. 74: Werte der elektrochemischen Spannungsreihe der Oxide [6] für die Reaktion von Uran mit Quarzglas	84
Abb. 75: Versuch 1, oxidierter Quellenbodenkörper.....	109
Abb. 76: Versuch 1, Senkenbodenkörper	109
Abb. 77: Versuch 2, Quellenbodenkörper	110
Abb. 78: Versuch 2, Senkenbodenkörper, CrI_2 entfernt	110
Abb. 79: Versuch 3, silberweiße Kugeln nach Entfernen der oberflächlich anhaftenden, grauen Kristalle	111
Abb. 80: Versuch 3, graue Oberflächenkristalle.....	111
Abb. 81: Versuch 4, Senkenbodenkörper	112
Abb. 82: Versuch 4, kleine Kristalle aus der Ampullenmitte	112
Abb. 83: Versuch 4, phasenreine $CrSb_2$ -Kristalle aus der Senke	113
Abb. 84: Versuch 4, Senkenbodenkörper	113

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Standardbildungsenthalpien und -entropien der Metalldiantimonide MSb_2	26
Tab. 2:	Standardbildungsenthalpien und -entropien der Nitride und Antimonide	27
Tab. 3:	Standardbildungsenthalpien und -entropien für die Berechnung des Transport von $CrSb_2$ mit $CrCl_3$	27
Tab. 4:	Reaktionsdaten für die Berechnung des Transport von $CrSb_2$ mit $CrCl_3$	27
Tab. 5:	Standardbildungsenthalpien und -entropien bei 1000 K für die Berechnung des Transport von $CrSb_2$ mit I_2	30
Tab. 6:	Ausgangsdaten für die Modellierung des Systems Cr/Sb mit <i>ChemSage</i> (Koeffizienten a, b, c der C_p -Funktion gemäß Gleichung (20))	34
Tab. 7:	in <i>TRAGMIN</i> eingesetzte Stoffmengen der Elemente für die Transportrechnung von UPTe bei konstanten Temperaturbedingungen	79
Tab. 8:	thermodynamische Daten der unären Spezies (Koeffiziente a, b und c der C_p -Funktion gemäß Gleichung (20))	93
Tab. 9:	thermodynamische Daten der binären und ternären Chrom-Spezies (Koeffiziente a, b und c der C_p -Funktion gemäß Gleichung (20))	94
Tab. 10:	thermodynamische Daten der binären und ternären Antimon-Spezies (Koeffiziente a, b und c der C_p -Funktion gemäß Gleichung (20))	95
Tab. 11:	thermodynamische Daten der binären Halogen-Spezies (Koeffiziente a, b und c der C_p -Funktion gemäß Gleichung (20))	96
Tab. 12:	thermodynamische Daten der binären Uran-Spezies (Koeffiziente a, b und c der C_p -Funktion gemäß Gleichung (20))	96
Tab. 13:	thermodynamische Daten der binären und ternären Tellur-Spezies (Koeffiziente a, b und c der C_p -Funktion gemäß Gleichung (20))	97
Tab. 14:	thermodynamische Daten der binären Phosphor-Spezies (Koeffiziente a, b und c der C_p -Funktion gemäß Gleichung (20))	97
Tab. 15:	thermodynamische Daten der ternären Uran-Spezies (Koeffiziente a, b und c der C_p -Funktion gemäß Gleichung (20))	98

Abkürzungsverzeichnis

<i>A, B, C</i>	...Atome beliebiger Elemente
BTU	...Brandenburgische Technische Universität
CALPHAD	...Berechnung von Phasendiagrammen (engl. calculation of phase diagrams)
CTR	...chemische Transportreaktion
CVD	...chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition)
<i>IDMX</i>	...Bezeichnung des Modells der idealen Mischung in <i>ChemSage</i> (engl. ideal mixture)
<i>L</i>	...Lösungsmittel
<i>M</i>	...Metallatom
PSE	...Periodensystem der Elemente
<i>RKMP</i>	... <i>Redlich-Kister-Muggianu</i> -Polynom
thermodyn.	...thermodynamisch
TU	...Technische Universität
<i>X</i>	...Halogenatom

Symbolverzeichnis

a	...Aktivität
a_j	...Aktivität der Spezies j
a^v, b^v	...Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit von L^v (<i>RKMP</i> -Modell)
a, b, c	...Koeffizienten der temperaturabhängigen C_p -Funktion in $J/(\text{mol}\cdot\text{K})$
$\overline{AB}, \overline{CB}$...Strecke zwischen den Punkten A und B bzw. C und B
b_i, b_l	...Bilanzstoffmenge der Komponente i bzw. des Lösungsmittels l
C_p	...molare Wärmekapazität bei konstantem Druck in $J/(\text{mol}\cdot\text{K})$
d	...Netzebenenabstand im Kristall
\overline{D}_0	...mittlerer Diffusionskoeffizient bei 273 K und 1 atm, $\overline{D}_0 = 0,025 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
E	...elektrochemisches Potential in V
F	... <i>Faraday</i> -Konstante, $F = 96485,3399 \text{ C/mol}$
G^c	...molare freie Enthalpie der kondensierten Phasen in kJ/mol
G^g	...molare freie Enthalpie der gasförmigen Spezies in kJ/mol
G^{sys}	...molare freie Enthalpie des Systems in kJ/mol
ΔG_{ex}	...molare freie Exzessenthalpie in kJ/mol
ΔG_{mix}	...molare freie Mischungsenthalpie in kJ/mol
$\Delta_B G^\circ_T$...molare freie Standardbildungsenthalpie in kJ/mol
$\Delta_R H$...molare Reaktionsenthalpie in kJ/mol
$\Delta_R H^\circ_T$...molare Standardreaktionsenthalpie bei der Temperatur T in kJ/mol
$\Delta_B H^\circ_T$...molare Standardbildungsenthalpie bei der Temperatur T in kJ/mol
J	...Fluss einer Komponente durch die Gasphase
J_{ges}	...Gesamtfluss durch die Gasphase
K	...Gleichgewichtskonstante
K_p	...Gleichgewichtskonstante, berechnet aus den Partialdrücken
L^v	...Koeffizienten des <i>RKM</i> -Polynoms
m	...Anzahl der Gasspezies im System
m_i	...Anzahl der die Komponente i enthaltenden Gasspezies im System
\dot{m}	...Transportrate in mg/h
n	...Stoffmenge in mol
n	...beliebige ganze Zahl
\dot{n}	...Transportrate in mol/h
n_j^g	...Stoffmenge der Gasphasenspezies j in mol
n_k^c	...Stoffmenge der kondensierten Spezies k in mol
p	...Druck in bar

p°	...Standarddruck $p^\circ = 1 \text{ bar}$
p_j	...Partialdruck der Spezies j in bar
p^*_i	...Bilanzpartialdruck der Komponente i in bar
p^*_l	...Bilanzpartialdruck des Lösungsmittels in bar
Δp	...Druckdifferenz in bar
$\sum p$...Gesamtdruck in bar
q	...Querschnittsfläche der Transportstrecke in cm^2
r	...Anzahl der kondensierten Phasen im System
R	...universelle Gaskonstante $R = 8,314472 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
s	...Länge der Transportstrecke in cm
$\Delta_R S$...molare Reaktionsentropie in $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
$\Delta_R S^\circ_T$...molare Standardreaktionsentropie bei der Temperatur T in $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
$\Delta_B S^\circ_T$...molare Standardbildungsentropie bei der Temperatur T in $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
t	...Dauer des Transportexperiments in h
T	...Temperatur in K
\bar{T}	...mittlere Temperatur in K
T_{opt}	...optimale Transporttemperatur in K
ΔT	...Temperaturdifferenz in K
u	...Länge des <i>RKM</i> -Polynoms
V	...Volumen in cm^3
w_j	...Transportwirksamkeit der Spezies j
x	...Stoffmengenanteil
x, z	...Anzahl einer im Molekül enthaltenen Atomsorte
z^c_{ik}	...Anzahl der in der kondensierten Spezies k enthaltenen Atome der Komponente i
z^g_{ij}	...Anzahl der in der Gasphasenspezies j enthaltenen Atome der Komponente i
z^g_{lj}	...Anzahl der in der Lösungsmittelspezies l enthaltenen Atome der Komponente i
ε	...Stationaritätsbeziehung
Θ	...Winkel des einfallenden bzw. gebeugten Röntgenstrahls in $^\circ$
λ	...Wellenlänge der Röntgenstrahlung in nm
λ_i	...Gasphasenlöslichkeit der Komponente i
$\Delta\lambda$...Differenz der Gasphasenlöslichkeiten
μ	...chemisches Potential
μ°	...chemisches Standardpotential
μ°_k	...chemisches Standardpotential der kondensierten Spezies k
μ^c_k	...chemisches Potential der kondensierten Spezies k
μ^g_j	...chemisches Potential der Gasphasenspezies j
ν	...Stöchiometrikoeffizient
ϑ	...Temperatur in $^\circ\text{C}$

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat sich mit dem Thema der thermodynamischen Modellierung von chemischen Transportreaktionen zur Kristallisation anorganischer Verbindungen befasst. Die ausführliche Beschreibung der möglichen Reaktionsmechanismen bei Gasphasenabscheidungen sollte Beitrag zur rationalen Syntheseplanung in den untersuchten Systemen Cr/Sb und U/Te/P leisten. Innerhalb dieser Stoffsysteme sollte insbesondere das Transportverhalten der Verbindungen CrSb₂ bzw. UPTe abgeschätzt werden. Zu dessen Beschreibung wurden die Systeme Cr/Sb/Cl/O, Cr/Sb/I/O sowie U/Te/P/I und U/Te/P/I/O mit Hilfe der Programme *ChemSage* und *TRAGMIN* modelliert und schrittweise optimiert. Dabei gelang es, den Transportmechanismus des Uranphosphidtellurids mit Iod in Übereinstimmung mit bekannten Experimenten aufzuklären. Dagegen wurden Vorhersagen für einen möglichen Transport von CrSb₂ im Experiment nicht bestätigt: Ein Transport von Chromdiantimonid unter Zusatz von Chromtrichlorid konnte entgegen experimenteller Befunde in den Rechnungen nicht abgebildet werden. Bei Iod-Zusatz kann ein Transport berechnet werden, die Experimente dazu schlugen jedoch fehl. Im Ergebnis der aufwändigen Modellierungen zeigt sich, dass die Güte der Modellierungen wesentlich von der Kenntnis aller am Stofftransport beteiligten Phasen und der Konsistenz der verwendeten thermo-dynamischen Daten abhängig ist. Im Fazit dieser Arbeit sind vor allem die thermodynamischen Daten der Chromhalogenide und möglicher Chromoxidhalogenide erneut zu prüfen und zu optimieren, um zukünftige Experimente besser planen zu können. Im Weiteren wurden Versuche zur Kristallisation von Chromdiantimonid aus der Schmelze durchgeführt. Dabei konnte bislang lediglich polykristallines CrSb₂ erhalten werden. Die gewonnenen Erkenntnisse können auf nachfolgende Arbeiten angewandt werden. Entsprechende Empfehlungen werden gegeben.