

# Präparation

## 2.1 Vorbemerkungen

Die klassischen Methoden der präparativen Festkörperchemie stoßen bei der Synthese von wasserfreien Phosphaten häufig an ihre Grenzen. So ist die direkte Umsetzung von Metalloxiden mit Phosphor(V)-oxid nur in Ausnahmefällen der geeignete Weg zur Darstellung von wasserfreien Phosphaten. Hierfür gibt es mehrere Gründe. Phosphor(V)-oxid bildet bei erhöhten Temperaturen hochviskose Schmelzen, die zwar vielfach eine beachtliche Löslichkeit für Metalloxide zeigen (Jander & Blasius, 1979; Feltz & Unger, 1984), aber nur selten zu homogenen Proben abreagieren. Phosphate mit hohem Gehalt an  $P_4O_{10}$ , namentlich Ultraphosphate, besitzen zudem vergleichsweise niedrige Schmelzpunkte und neigen beim Erstarren zur Ausbildung von Gläsern, deren Rekristallisation nur schwer erreicht werden kann. So neigen bereits Metaphosphate wie  $Zn_2P_4O_{12}$  zur Glasbildung beim Abkühlen der Schmelze (Rühl & Glaum, 1994). Im Unterschied dazu kann die Synthese und Kristallisation wasserfreier Phosphate mit einem mittleren Verhältnis  $1/2 \leq M : P \leq 2$  vielfach über deren Schmelzen erfolgen (Shoemaker, Anderson & Kostiner, 1974). Dennoch gibt es zahlreiche Beispiele für Phosphate, die, ohne zu schmelzen, bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von  $P_4O_{10}$  zersetzt werden. Als Beispiele seien hier nur  $\alpha$ - $CrPO_4$  und  $RhPO_4$  angeführt.

Weitere, generell mit Festkörperreaktionen verbundene Mängel und Nachteile sind auch bei der Synthese von wasserfreien Phosphaten anzutreffen. Dazu gehören der Verbleib von Verunreinigungen der Edukte in den Produkten und niedrige Geschwindigkeiten für die diffusionskontrollierten Reaktionen. Auch sind Kristalle ausreichender Größe und Qualität für weitergehende Untersuchungen der Phosphate auf diesem Weg nur schwer zugänglich. Im vorliegenden Kapitel zur Präparation wasserfreier Phosphate soll erläutert werden, wie sich

die beschriebenen Schwierigkeiten in vielen Fällen umgehen bzw. vermeiden lassen. Heterogene Reaktionen zwischen Phosphatbodenkörpern und gasförmigen Mineralisatoren oder auch Transportmitteln spielen dabei die zentrale Rolle. Zuvor sollen allerdings einige Erfahrungen zusammengefaßt werden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei der "naßchemischen" Synthese von Phosphaten bzw. entsprechenden Vorläuferverbindungen gesammelt wurden. Durch geschickte Wahl der Edukte sowie der Reaktionsbedingungen lassen sich so in vielen Fällen bereits einphasige Reaktionsprodukte ohne die genannten Probleme erhalten.

## 2.2 "Naßchemische" Darstellung von Phosphaten

Unter dem Begriff "naßchemische" Darstellung wird im folgenden die Umsetzung geeigneter Ausgangsverbindungen für die Synthese von Phosphaten in wässriger Umgebung verstanden. Im weiteren Sinne gehört dazu, entsprechend den Syntheseschritten, auch noch das Entwässern der so dargestellten wasserhaltigen Precursoren, sowie deren Trocknung und Rekristallisation bei erhöhten Temperaturen an Luft. Hieraus folgt, daß "naßchemisch" Phosphate zugänglich sind, die unter den genannten Bedingungen durch Feuchtigkeit und/oder Luftsauerstoff nicht oxidiert werden.<sup>1)</sup>

Breite Anwendung zur Synthese von Phosphaten der Übergangsmetalle hat das Eindampfen homogener Lösungen der Komponenten gefunden (vgl. Tabelle 2.1). Bewährt haben sich dabei auf einen bestimmten Gehalt eingestellte, salpetersaure Lösungen der Metalle sowie  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  als Quelle für  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Es erwies sich im allgemeinen als günstig für eine vollständige Umsetzung, nach dem Eindampfen den Rückstand für ein bis zwei Tage bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C zu tempern. Beim nachfolgenden vollständigen Entwässern und Glühen werden schließlich auch die als Zwischenprodukte entstehenden Nitrate und Ammoniumverbindungen zersetzt. Zurück bleiben nur die nichtflüchtigen Phosphate. Deren Rekristallisation erfordert häufig längere thermische Behandlung. Die beschriebene Methode beschränkt sich allerdings auf Phosphate von

---

1) Im folgenden werden solche Phosphate als "volloxydiert" bezeichnet, die weder beim Glühen an Luft, noch unter dem Einfluß von erhöhten Chlordrücken in Quarzglasampullen (in nennenswertem Umfang) oxidiert werden (z. B.:  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NbOPO}_4$ ,  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{FePO}_4$ ).

Metallen in solchen Oxidationsstufen, die unter Atmosphärenbedingungen stabil gegen Oxidation sind. Zu beachten ist auch die reduzierende Wirkung von  $\text{NH}_3$  beim Eindampfen und nachfolgendem thermischen Abbau der Precursoren. So führt die Synthese von  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$  aus Rhodium(III)-nitrat und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  immer zu Produkten, welche durch Rh-Metall verunreinigt sind, während die Verwendung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als " $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Quelle" reines  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$  liefert (Görzel, 1997). Ähnliches gilt auch für die Synthese anderer Edelmetallphosphate wie  $\text{PtP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$  (Görzel, 1997).

Die Hydrolyse von Metallhalogeniden in Phosphorsäure bietet sich insbesondere zur Synthese von Phosphaten mit Elementen der IV. und V. Haupt- und Nebengruppe an, da hier wegen der Schwerlöslichkeit entsprechender Phosphate kein Eindampfen homogener Lösungen möglich ist. Als Beispiel sei nur die Synthese von  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  aus  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  über die Zwischenstufe  $\text{H}_2\text{TiP}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erwähnt (Winkler & Thilo, 1966). Weitere Beispiele für die Fällung schwerlöslicher Vorläuferverbindungen zur Synthese von Phosphaten sind die Darstellung von  $\alpha\text{-CrPO}_4$  durch Reduktion von phosphorsaurer  $\text{CrO}_3$ -Lsg. mit Hydrazin (Brauer, 1981) oder auch von  $\text{NbOPO}_4$  aus schwefelsaurer  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Lsg. (Kaiser, 1979). Die Fällung von  $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$ , (Müller, 1978) mit nachfolgendem Verglühen zu  $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ist aus der gravimetrischen Analyse bereits lange bekannt. Weitere Einzelheiten sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Für Details zu den einzelnen Synthesen wird auf die Originalliteratur verwiesen.

**Tabelle 2.1** Zusammenstellung von "naßchemisch" zugänglichen Phosphaten, deren Synthese im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig erprobt bzw. überprüft wurde.

Phosphat	Bemerkungen
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Fällung von $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Glühen <sup>1)</sup> , Eindampfen einer Lsg. von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ u. Glühen des Rückstandes <sup>2, 23)</sup>
$\text{AlPO}_4$ , $\text{GaPO}_4$ , $\text{InPO}_4$	Eindampfen von Lsgg. der Metall(III)-nitrate mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ u. Glühen des Rückstandes <sup>3)</sup>
$\text{SiP}_2\text{O}_7$	Hydrolyse von $\text{SiCl}_4$ in $\text{H}_3\text{PO}_4$ und Glühen des Niederschlags <sup>5)</sup> ; Synthese aus $\text{SiO}_2$ und $\text{P}_4\text{O}_{10}$ liefert aber bessere Ergebnisse <sup>4)</sup>
$\text{GeP}_2\text{O}_7$	Hydrolyse von $\text{GeCl}_4$ in $\text{H}_3\text{PO}_4$ und Glühen des Niederschlags <sup>5)</sup>
$\text{SnP}_2\text{O}_7$	Hydrolyse von $\text{SnCl}_4$ in $\text{H}_3\text{PO}_4$ und Glühen des Niederschlags <sup>5)</sup>
$\text{TiP}_2\text{O}_7$	Hydrolyse von $\text{TiCl}_4$ in $\text{H}_3\text{PO}_4$ liefert $\text{H}_2\text{TiP}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dieses wird bei $800^\circ\text{C}$ verglüht <sup>4, 6, 7)</sup>

Fortsetzung von Tab. 2.1

ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Hydrolyse von ZrCl <sub>4</sub> in H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> liefert H <sub>2</sub> ZrP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O, dieses wird bei 800°C verglüht <sup>6, 8)</sup>
α-VOPO <sub>4</sub>	Eindampfen einer Lsg. aus (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> und HNO <sub>3</sub> und Tempern 190°C (16 h), 550°C (24 h) <sup>5, 9)</sup>
NbOPO <sub>4</sub>	Fällung aus schwefelsaurer Lsg. von Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> und Glühen des Niederschlags <sup>10)</sup>
α-CrPO <sub>4</sub>	Fällung von CrPO <sub>4</sub> · 3,5 H <sub>2</sub> O durch Reduktion phosphorsaurer CrO <sub>3</sub> -Lsg. und Verglühen des Niederschlags <sup>11, 12, 13)</sup>
β-CrPO <sub>4</sub>	Eindampfen einer Lsg. von Chrom(III)-nitrat und (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> u. Glühen des Rückstandes <sup>14, 15)</sup> ; die β-Form enthält nach unseren Ergebnissen immer geringe Mengen an α-CrPO <sub>4</sub>
(Cr <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> )PO <sub>4</sub> , x ≥ 0,6	Eindampfen einer Lsg. von Chrom(III)-nitrat, Indium(III)-nitrat u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes; Mischkristallreihe mit CrVO <sub>4</sub> -Struktur, für x < 0,6 liegt (Cr <sub>0,4</sub> In <sub>0,6</sub> )PO <sub>4</sub> neben α-CrPO <sub>4</sub> vor <sup>16)</sup>
Cr <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	Eindampfen einer Lsg. von Chrom(III)-nitrat u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes <sup>3)</sup>
Cr(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C-Typ)	Eindampfen einer Lsg. von Chrom(III)-nitrat u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes <sup>3)</sup>
A <sub>3</sub> Cr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (A = Mg, Cu, Zn)	Eindampfen einer Lsg. der Metallnitratre u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes <sup>3, 17)</sup>
A <sub>3</sub> In <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (A = Co, Ni, Zn)	Eindampfen einer Lsg. der Metallnitratre u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes <sup>3)</sup>
Cu <sub>3</sub> In <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	Eindampfen einer Lsg. von Kupfer(II)-nitrat, Indium(III)-nitrat u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes <sup>3)</sup>
Mo <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	Direkte Umsetzung von MoO <sub>3</sub> und (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>19)</sup>
Mo <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>11</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Fällung durch Hydrolyse einer Lösung von MoO <sub>3</sub> in konz. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>13, 18, 19)</sup>
Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> u. Mn <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Mangan(II)-nitrat u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes <sup>2)</sup>
MnPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Eindampfen einer wässrigen Suspension aus Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (5% Überschuß); u. U. ist mehrfaches Aufnehmen des Trockenrückstandes mit Wasser und Eindampfen bis zur vollständigen Umsetzung notwendig <sup>20, 21)</sup>
Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Langsames Eindampfen einer wässrigen Suspension aus Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (5% Überschuß) 190°C (24 h), 460°C (48 h), 640°C (72 h) <sup>21, 22)</sup>
FePO <sub>4</sub>	Eindampfen einer Lsg. von Eisen(III)-nitrat u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes <sup>13)</sup>
Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eindampfen einer Lsg. von Eisen(III)-nitrat u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes <sup>23)</sup>
Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> u. Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Cobalt(II)-nitrat u. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Glühen des Rückstandes <sup>24)</sup>

Fortsetzung von Tab. 2.1

$\text{RhPO}_4$ u. $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Rhodium(III)-nitrat u. $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Glühen des Rückstandes <sup>16, 25)</sup>
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Nickel(II)-nitrat u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Glühen des Rückstandes <sup>26)</sup>
$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$	Eindampfen einer Lsg. von Palladium(II)-nitrat u. $\text{H}_3\text{PO}_4$ , vorsichtiges Tempern des Rückstandes <sup>16)</sup>
$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Kupfer(II)-nitrat u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Glühen des Rückstandes <sup>23, 27 - 35)</sup>
$(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ u. $(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Kupfer(II)-nitrat, Magnesium- bzw. Zink-nitrat u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Glühen des Rückstandes <sup>23)</sup>
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ u. $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Zink(II)-nitrat und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Glühen des Rückstandes <sup>27, 36)</sup>
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$	Eindampfen einer Lsg. von Cadmium(II)-nitrat u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (4% Überschuß) zur Trockenheit, Tempern des Rückstandes im Pt-Tiegel bei 400°C, 4d <sup>27)</sup>
$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Eindampfen einer Lsg. von Quecksilber(II)-nitrat u. $\text{H}_3\text{PO}_4$ (geringer Überschuß) im Quarzglasiegel, Tempern des Rückstandes bei 620°C (3d) <sup>27, 37)</sup>
$\text{UP}_2\text{O}_7$	Erhitzen von $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in stöchiometrischem Verhältnis, anschließend Tempern an Luft bei 970°C <sup>8, 38)</sup>
$\text{UP}_4\text{O}_{12}$	aus Uranyl-nitrat-Lsg. + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Trocknen (110°C) und Glühen (900°C) <sup>4)</sup>

<sup>1</sup> (Müller, 1978), <sup>2</sup> (Gerk, 1996), <sup>3</sup> (Gruß, 1998), <sup>4</sup> (Kostencki, 1997), <sup>5</sup> (Kaiser, 1996), <sup>6</sup> (Winkler & Thilo, 1966), <sup>7</sup> (Reinauer, 1998), <sup>8</sup> (Droß, 1997), <sup>9</sup> (Droß, 1998), <sup>10</sup> (Kaiser, 1990), <sup>11</sup> (Brauer, 1981), <sup>12</sup> (Glaum, Gruehn, Möller, 1986), <sup>13</sup> (Glaum, 1990), <sup>14</sup> (Attfield, Battle & Cheetham, 1985), <sup>15</sup> (Kinomura, Muto & Koizumi, 1982), <sup>16</sup> (Görzel, 1997), <sup>17</sup> (Gruß, 1995), <sup>18</sup> (Schulz, 1955), <sup>19</sup> (Lenz, 1995), <sup>20</sup> (Lightfoot, Cheetham & Sleight, 1987), <sup>21</sup> diese Arbeit, <sup>22</sup> (Bagieu-Beucher, 1978), <sup>23</sup> (Weil, 1996), <sup>24</sup> (Schmidt, 1998), <sup>25</sup> (Rittner & Glaum, 1994), <sup>26</sup> (Blum, 1997), <sup>27</sup> (Weil, 1998), <sup>28</sup> (Özalp, 1993), <sup>29</sup> (Trappe, 1994), <sup>30</sup> (Brunel-Laügt & Guitel, 1977), <sup>31</sup> (Brunel-Laügt, Durif & Guitel, 1978), <sup>32</sup> (Forsyth, Wilkinson, Paster & Effenberger, 1990), <sup>33</sup> (Robertson & Calvo, 1968), <sup>34</sup> (Effenberger, 1990), <sup>35</sup> (Laügt, Guitel, Tordjman & Bassi, 1972), <sup>36</sup> (Rühl & Glaum, 1994), <sup>37</sup> (Weil & Glaum, 1997), <sup>38</sup> (Kirchner et al., 1963)

## 2.3 Reduktion von "volloxydierten" Phosphaten

Sollen Phosphate mit Metallen in vergleichsweise niedrigen Oxidationsstufen ("reduzierte" Phosphate) erhalten werden, so ist bei deren Synthese auf Ausschluß von Sauerstoff und, je nach Reduktionswirkung, auch auf Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten. Als Reduktionsmittel für die einfacher zugänglichen (s. o.) "volloxydierten" Phosphate wurde in der Vergangenheit gelegentlich Wasserstoff oder Kohlenmonoxid angewendet (z. B.: Bamberger et al., 1991). Auch die Reduktion von Phosphaten auf elektrochemischem Wege wurde schon beschrieben (Hartmann & Mässing, 1951; Hartmann & Conrad, 1937). Einen einfacheren und allgemeiner anwendbaren Zugang zu "reduzierten" Phosphaten bietet allerdings die von uns benutzte Reaktion "volloxydierter" Phosphate mit Metall, Phosphid oder Phosphor in geschlossenen Quarzglasampullen. Als Reaktionsvermittler ("Mineralisator") können wenige Milligramm Iod oder Quecksilberhalogenid verwendet werden. Die Verwendung der stärker oxidierenden Halogene Brom und Chlor als Mineralisatoren verbietet sich natürlich bei der Synthese von "reduzierten" Phosphaten. Je nach Reaktivität der eingesetzten Phosphate, der Flüchtigkeit der entstehenden Metallhalogenide und der thermischen Stabilität der angestrebten Produkte können die benötigten Reaktionstemperaturen zwischen 600 und 1200°C liegen. Die obere Grenze der Temperatur ist durch die Belastbarkeit der Quarzglasampullen gegeben. Häufig ist im direkten Anschluß an die Umsetzung der Edukte im Sinne einer Eintopfreaktion auch noch die Kristallisation und Reinigung der Phosphate über chemischen Transport möglich. Einige Beispiele (Tabelle 2.2) sollen zur Veranschaulichung dienen.

**Tabelle 2.2** Reduktion von "volloxydierten" Phosphaten mit Phosphid, Metall oder Phosphor mit anschließendem Chemischer Transport (CT) im Temperaturgefälle, VRk Vorreaktion, TM Transportmittel.

Reaktion	Bemerkungen
$4 \text{TiP}_2\text{O}_{7,s} + 4 \text{TiO}_{2,s} + \text{TiP}_s \rightarrow 9 \text{TiPO}_{4,s}$	VRk bei 900°C, 24 h; CT 1000 $\rightarrow$ 900°C, TM 100 mg Iod <sup>1, 2)</sup>
$4 \text{VOPO}_{4,s} + \text{VP}_s \rightarrow 5 \text{VPO}_{4,s}$	VRk bei 550°C, 24 h dann 900°C, 24 h; CT 1000 $\rightarrow$ 900°C, TM 100 mg Iod mit geringem VP-Überschuß <sup>2)</sup>
$7 \text{CrPO}_{4,s} + \text{CrP}_s \rightarrow 4 \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{7,s}$	VRk bei 900°C, 24 h; CT 1050 $\rightarrow$ 950°C, TM 100 mg Iod <sup>2, 3)</sup>
$7 \text{FePO}_{4,s} + \text{FeP}_s \rightarrow 4 \text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_{7,s}$	VRk bei 900°C, 24 h; CT 1050 $\rightarrow$ 950°C, TM 100 mg Iod mit geringem FeP-Überschuß <sup>2, 3)</sup>

Fortsetzung von Tab. 2.2

$\text{VOPO}_{4,s} + \text{V}_s \rightarrow \text{V}_2\text{OPO}_{4,s}$	VRk bei 550°C, 24 h dann 900°C, 24 h; CT 1000 → 900°C, TM 100 mg Iod mit geringem V-Überschuß <sup>2, 4)</sup>
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_{2,s} + \text{Cu}_s \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{PO}_{4,s}$	Rk bei 500°C, 48 h; 50 mg Iod als Mineralisator <sup>9, 10)</sup>
$2 \text{CrPO}_{4,s} + \text{Cr}_s \rightarrow \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_{2,s}$	CT 1200 → 1100°C, TM 10 mg Iod mit geringem Cr-Überschuß <sup>5, 6)</sup>
$6 \text{CrPO}_{4,s} + \text{Cr}_s \rightarrow \text{Cr}_7(\text{PO}_4)_{6,s}$ oder $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_{3,s} + 45/8 \text{CrPO}_{4,s} + 3/8 \text{CrP}_s \rightarrow \text{Cr}_7(\text{PO}_4)_{6,s}$	VRk bei 950°C, 48 h; CT 1050 → 950°C, TM 100 mg Iod mit geringem Überschuß an Cr od. CrP <sup>7)</sup>
$4/3 \text{Fe}(\text{PO}_3)_{3,s} + 2/3 \text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12,s}$	VRk bei 700°C, 24 h; CT 850 → 750°C, TM 100 mg Iod mit sehr geringem Überschuß an Fe <sup>8)</sup>
$12/5 \text{NbOPO}_{4,s} + 1/4 \text{P}_{4,g} \rightarrow \text{Nb}_2(\text{PO}_4)_{3,s} + 2/5 \text{NbP}_s$	VRk bei 550°C, 48 h; CT 700 → 600°C, TM 200 mg Iod mit geringem Überschuß an Phosphor <sup>11)</sup>
$14 \text{CrPO}_{4,s} + 1/2 \text{P}_{4,g} \rightarrow \text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_{4,s} + 4 \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{7,s}$	VRk bei 950°C, 48 h; CT 1050 → 950°C, TM 100 mg Iod mit geringem Überschuß an Phosphor <sup>12)</sup>

---

<sup>1)</sup> (Glaum & Gruehn, 1990), <sup>2)</sup> (Glaum, 1990), <sup>3)</sup> (Glaum, Walter-Peter, Özalp, Gruehn 1991), <sup>4)</sup> (Glaum & Gruehn, 1989), <sup>5)</sup> (Glaum & Schmidt, 1997), <sup>6)</sup> (Schmidt, 1998), <sup>7)</sup> (Glaum, 1993), <sup>8)</sup> (Weil, 1996), <sup>9)</sup> (Özalp, 1993), <sup>10)</sup> (Etheredge & Hwu, 1995), <sup>11)</sup> (Kaiser, 1990), <sup>12)</sup> (Glaum, 1992)

In der angegebenen Weise können die "reduzierten" Phosphate im allgemeinen sehr sauber erhalten werden. Die wohlkristallisierten Proben sind bei mäßigen Temperaturen ungewöhnlich beständig, d. h. kinetisch stabil gegen Oxidation durch heiße Salpetersäure oder auch Luftsauerstoff. Letzteres ist insbesondere für die weitere Charakterisierung der Proben von großem Vorteil.

## 2.4 Dreistoffsysteme Metall / Phosphor / Sauerstoff

Die im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Umsetzungen werfen natürlich die allgemeine Frage nach den Gleichgewichtsbeziehungen in Systemen Metall / Phosphor / Sauerstoff auf. Welche Phosphate und Phosphide koexistieren miteinander? Können wasserfreie Phosphite oder andere Phosphate von Übergangsmetallen mit Phosphor in einer Oxidationsstufe kleiner +5 synthetisiert werden? Lassen sich außer  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}$  (Hadenfeld & Vollert, 1988) und  $\text{Zr}_3\text{PO}_{1-x}$  ( $x \approx 0,58$ ) (Ahlzen & Rundqvist, 1990) weitere Oxid-Phosphide der Übergangsmetalle darstellen? Das ist nur eine kleine Auswahl an Fragen, die mit der systematischen Untersuchung der Gleichgewichtsbeziehungen in Zusammenhang stehen. Zu Beginn unserer Arbeiten stellten wir fest, daß in der Literatur, abgesehen vom System Fe / P / O (Gleitzer, 1991), kaum Informationen über die entsprechenden Phasendiagramme zu finden sind. Vom präparativen und thermochemischen Interesse abgesehen, überrascht diese Lücke umso mehr, als Phosphate zum Korrosionsschutz (Ullmann, 1958) unterschiedlicher Metalle verwendet werden, das Redoxverhalten der Phosphate, Gleichgewichtsbeziehungen und möglicherweise auftretende Verbindungen aber nicht bekannt sind.

Aus den genannten Gründen haben wir eine systematische Untersuchung verschiedener Dreistoffsysteme Metall / Phosphor / Sauerstoff durchgeführt. Unser Schwerpunkt lag bei den 3d-Metallen. Daneben sind auch die Systeme M / P / O mit M = Nb, Mo, W eingehend bearbeitet worden. Die Ergebnisse der Umsetzung von "volloxidierten" Phosphaten mit den genannten Reduktionsmitteln lassen sich am übersichtlichsten in Gibbs'schen Phasendreiecken mit den Komponenten Metall, Phosphor und Sauerstoff darstellen. Die Darstellung der Gleichgewichtsbeziehungen in den Phasendreiecken veranschaulicht nicht nur die jeweils existierenden Phosphate, sondern liefert auch wichtige Anhaltspunkte zum Verständnis der in chemischen Transportexperimenten auftretenden Gleichgewichtsphasen (vgl. Abschn. 2.5).

Neben der Vorstellung unserer Ergebnisse soll die Gelegenheit auch zur Zusammenstellung aller bislang charakterisierten wasserfreien Phosphate der Übergangsmetalle genutzt werden.

Vor einer Diskussion der für verschiedene Systeme beobachteten Gleichgewichtsbeziehungen sind einige Bemerkungen zur graphischen Darstellung der Dreiecke notwendig.

- Konventionsgemäß steht die elektronegativste Komponente, in diesem Fall Sauerstoff, an der oberen Spitze des Dreiecks, die elektropositivste, das Metall, links unten.
- Experimentell nachgewiesene Gleichgewichtsbodenkörper sind durch schwarze Punkte markiert, entsprechende Gleichgewichtsbeziehungen als durchgezogene Linien.  $P_4O_{10}$ ,  $P_4O_6$  sowie verschiedene Phosphide und Phosphate, die bei den Temperaturen der Gleichgewichtsexperimente nicht als Bodenkörper vorliegen, sind durch offene Kreise markiert. Noch nicht abschließend gesicherte Phasenbeziehungen sind gestrichelt gezeichnet.
- Die zweidimensionale Dreiecksdarstellung repräsentiert einen isothermen Schnitt durch ein trigonales Prisma, dessen Höhe die Temperatur angibt. Der Verlauf der Gleichgewichtslinien ist nicht unabhängig von der Temperatur!
- Streng gilt der Verlauf der Gleichgewichtslinien nur dann, wenn der Dampfdruck aller im System auftretenden Phasen vernachlässigbar klein ist.

Als praktische Grenze kann hier die Verdampfung von weniger als einem Prozent der Einwaage angesehen werden. Der Anteil der Gasphase an der Elementbilanz läge damit im Bereich der Einwaagefehler bei typischen Gleichgewichtsexperimenten (Einwaagen von 100 - 500 mg) und auch im Rahmen der Nachweisgenauigkeit von einzelnen Phasen in mehrphasigen Gemengen mittels Guinier-Aufnahmen. Insbesondere für die Bereiche in den Phasendreiecken mit sehr hohem Gehalt an Phosphor und/oder  $P_4O_{10}$  können die Gleichgewichtslinien nur noch orientierenden Charakter haben. Je nach Reaktivität des betrachteten Metalls kann auch eine Reaktion mit dem  $SiO_2$  der Ampullenwand beobachtet werden, was zu einer vierten Komponente im System führt.

Trotz der genannten Einschränkungen ist die Darstellung von Gleichgewichtsbeziehungen in Gibbs'schen Phasendreiecken die übersichtlichste Form zur zusammenfassenden Veranschaulichung der experimentellen Ergebnisse. In den nachfolgend zusammengestellten Phasendreiecken sind meist nur die durch (eigene) experimentelle Arbeiten gesicherten Phasen und Gleichgewichtsbeziehungen aufgeführt. In den Tabellen in Abschn. 2.4.1 bis 2.4.13 sind dagegen alle literaturbekannten Phosphate kritisch gesichtet.

### 2.4.1 Titan / Phosphor / Sauerstoff

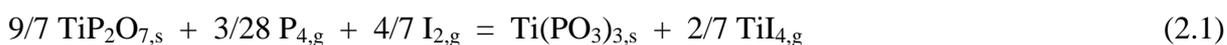
Eine Übersicht der bislang beschriebenen und kristallographisch charakterisierten Titanphosphate gibt Tabelle 2.3. Bekannt sind Phosphate des drei- und vierwertigen Titans, sowie Gemischtvalente. Von Zirkonium und Hafnium sind dagegen nur Phosphate mit  $M^{4+}$  bekannt. Ungewöhnlich ist das Zirkonoxid-phosphid  $Zr_3PO_{1-x}$  (Ahlzen & Rundqvist, 1990) als einer der wenigen Vertreter dieser Substanzklasse.

**Tabelle 2.3** Wasserfreie Phosphate von Titan, Zirkonium und Hafnium.

Titan(III):	$TiPO_4$ (Glaum & Gruehn, 1992); $Ti(PO_3)_3$ (Harrison, Gier & Stucky, 1994)
Titan(III, IV):	$Ti_9O_4(PO_4)_8$ (R3); $Ti_{18}O_{13}(PO_4)_{14}$ (R2); $Ti_9O_8(PO_4)_7$ (R1) <sup>1)</sup> (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998)
Titan(IV):	$Ti_5O_4(PO_4)_4$ (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998); $TiP_2O_7$ (Kostencki, 1997)
Zirkonium(IV) u. Hafnium (IV):	$Zr_3PO_{1-x}$ (Ahlzen & Rundqvist, 1990); $Zr_2O(PO_4)_2$ (Gebert & Tillmanns, 1975); $ZrP_2O_7$ (Khosrovani, Korhuis, Sleight & Vogt, 1996), $Zr(PO_3)_4$ (Gorbunova, Ilyukhin, Kuznetsova, Lavrov & Linde, 1976; Gorbunova, Ilyukhin, Kuznetsova, Lavrov & Linde, 1977)
	$HfP_2O_7$ (Völlenklee, Wittmann & Nowotny, 1963)

<sup>1</sup> Strukturelle Überlegungen und magnetische Messungen an den isotypen Chrom(III)-Titan(IV)-oxidphosphaten legen für R1 die Zusammensetzung  $Ti_{31}O_{24}(PO_4)_{24}$  und für R2 die Zusammensetzung  $Ti_{95}O_{72}(PO_4)_{72}$  nahe (Reinauer, 1998).

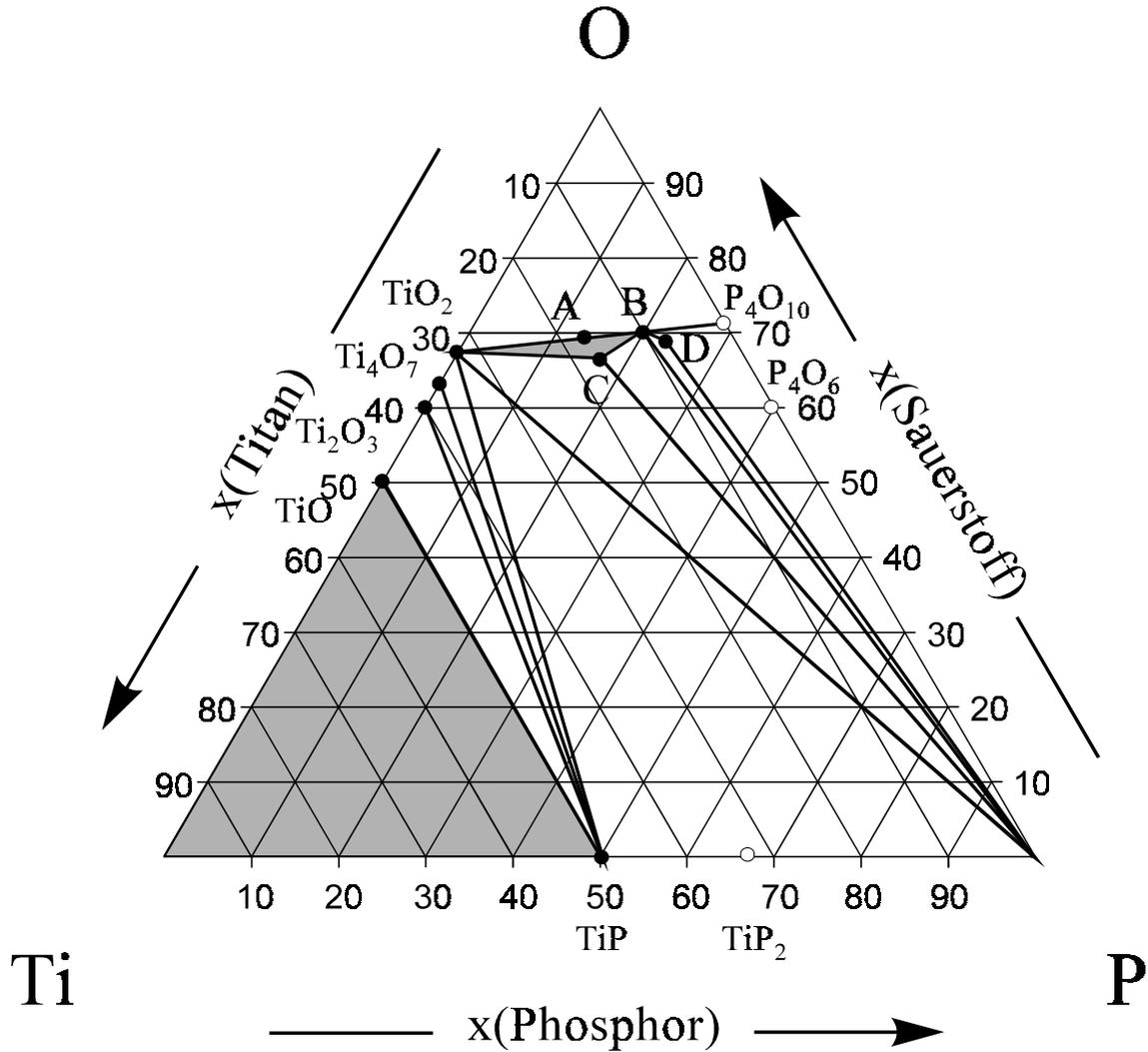
Die Synthese von  $TiPO_4$  gelingt durch Komproportionierung von  $TiP$  mit entsprechenden Gemengen von  $TiO_2$  und  $TiP_2O_7$  (Tab. 2.2). Die direkte Reduktion von  $TiP_2O_7$  mit Phosphor zu  $Ti(PO_3)_3$  ist dagegen prinzipiell nicht möglich. Das Tris(metaphosphat) entsteht nur bei gleichzeitiger Bildung von  $TiI_4$  (Gl. 2.1).



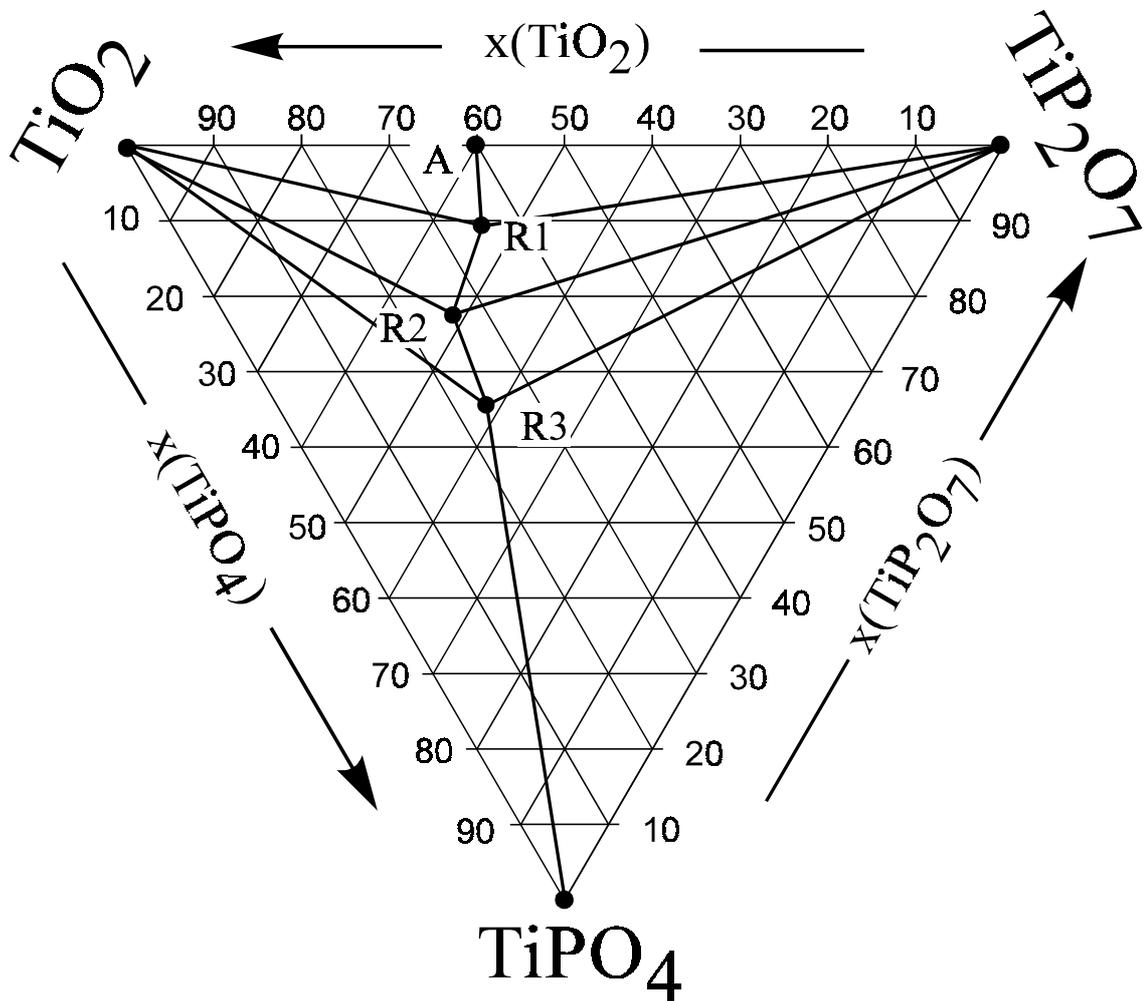
Die gemischtvalenten Titan(III, IV)-phosphate R1, R2 und R3 (zur Stöchiometrie vgl. Tabelle 2.3) entstehen über Komproportionierungsreaktionen von  $TiPO_4$  mit  $TiO_2$  und  $TiP_2O_7$  (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998).

Versuche zur Synthese von bisher unbekanntem wasserfreien Phosphaten des zweiwertigen Titans (z. B.: " $Ti_2P_2O_7$ ") führten in Übereinstimmung mit den in Abb. 2.1 dargestellten

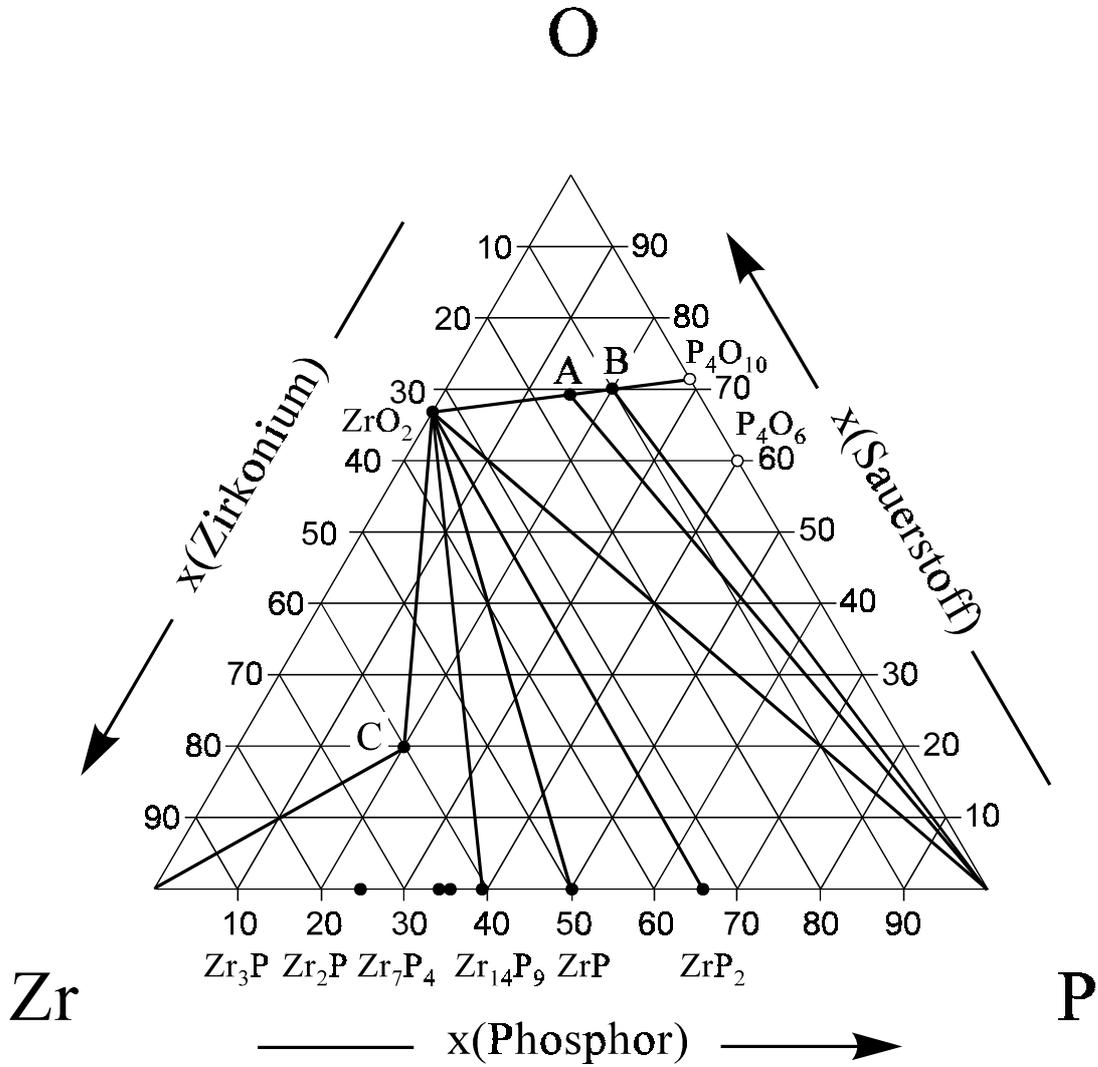
Gleichgewichtsbeziehungen zu  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $\text{TiO}_2$  an der unteren Phasengrenze),  $\text{TiPO}_4$  und Phosphordampf (Gl. 2.2). Offenbar wird  $\text{P}^{5+}$  leichter zu  $\text{P}^0$  reduziert, als  $\text{Ti}^{3+}$  zu  $\text{Ti}^{2+}$ .



**Abb. 2.1** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Titan/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Glaum, 1990). **A**  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ , **B**  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ , **C**  $\text{TiPO}_4$ , **D**  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ . Im grau unterlegten Teilbereich  $\text{Ti}/\text{TiP}/\text{TiO}$  wurden keine Experimente durchgeführt. Die Phasenverhältnisse im ebenfalls grau unterlegten Teilbereich  $\text{TiO}_2/\text{TiPO}_4/\text{TiP}_2\text{O}_7$  sind in der folgenden Abbildung 2.2 vergrößert dargestellt.



**Abb. 2.2** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem  $\text{TiO}_2/\text{TiPO}_4/\text{TiP}_2\text{O}_7$  bei  $900^\circ\text{C}$  (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998). **A**  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ , **R1**  $\text{Ti}_{31}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ , **R2**  $\text{Ti}_{19}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$ , **R3**  $\text{Ti}_9\text{O}_4(\text{PO}_4)_8$ .



**Abb. 2.3** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Zirkonium/Phosphor/Sauerstoff bei 950°C (Bender, 1997). **A**  $Zr_2O(PO_4)_2$ , **B**  $ZrP_2O_7$ , **C**  $Zr_3PO_{1-x}$ . Die Phasenverhältnisse zwischen dem Oxid-Phosphid und den benachbarten Phosphiden konnten, bedingt durch starken Angriff auf die Wand der Quarzglasampullen bei entsprechenden Experimenten, noch nicht geklärt werden.

Ungewöhnlich ist im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen der große Bereich im Phasendreieck Tita/Phosphor/Sauerstoff, in dem  $\text{TiO}_{2-x}$ , TiP und Phosphordampf koexistieren. Hierin drückt sich die, selbst im Vergleich zu Phosphordampf, stark reduzierende Wirkung von Titan in Oxidationsstufen kleiner als +4 aus. Die Koexistenz der Magnéli-Phasen  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  (Gruehn & Seiwert, 1984; Andersson, Collen, Kuylenstierna & Magnéli, 1957; Hyde & Andersson, 1989) mit TiP wurde nicht für jede einzelne Phase experimentell nachgewiesen, kann aber als gesichert gelten (Glaum, 1990).

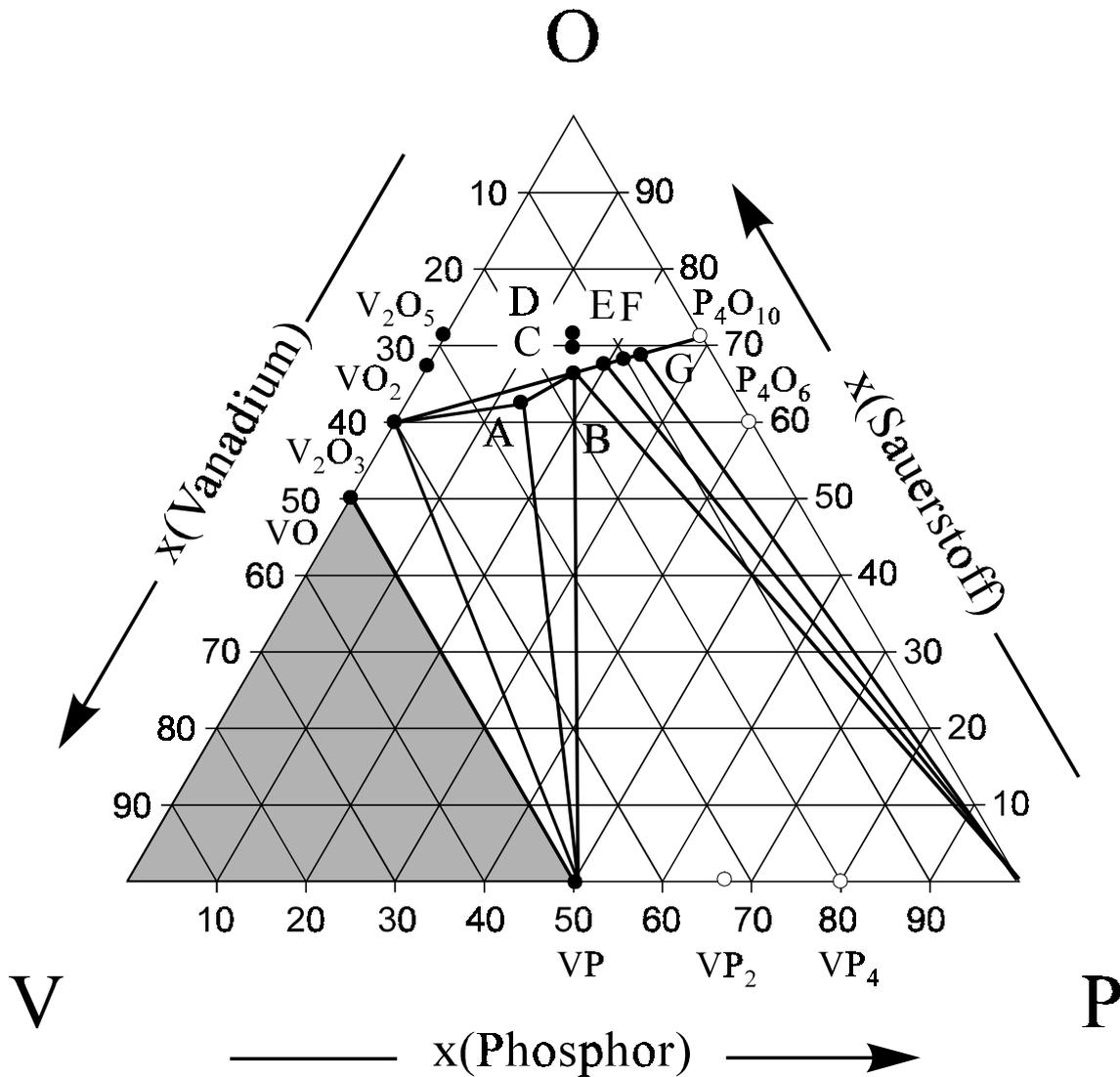
#### 2.4.2 Zirkonium / Phosphor / Sauerstoff

Bei Untersuchungen zu den Phasengleichgewichten im System Zr / P / O (Bender, 1997) wurden die Zirkonium(IV)-phosphate  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  (Gebert & Tillmanns, 1975) und  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  (Khosrovani, Korthuis, Sleight & Vogt, 1996) als Gleichgewichtsbodenkörper gefunden. Es liegen keine Hinweise vor auf Zirkoniumphosphate mit dem Metall in Oxidationsstufen kleiner +4. Allerdings wird neben den Phosphiden  $\text{Zr}_{14}\text{P}_9$ , ZrP und  $\text{ZrP}_2$  das bereits erwähnte Zirkonoxidphosphid  $\text{Zr}_3\text{PO}_{1-x}$  (Ahlzen & Rundqvist, 1990) beobachtet. Die Gleichgewichtsexperimente im zirkoniumreichen Gebiet sind in Quarzglasampullen von starkem Ampullenangriff mit Bildung von  $\text{ZrSi}_2$  begleitet, dieser kann durch Verwendung von Innenampullen aus Korund zwar minimiert, aber nicht vollständig vermieden werden.

Das System Hf / P / O ist noch nicht untersucht worden.

#### 2.4.3 Vanadium / Phosphor / Sauerstoff

Schon früher konnte in orientierenden Experimenten das gemischtvalente Vanadium(II, III)-oxid-phosphat  $\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$  gefunden werden (Glaum & Gruehn, 1989). In der Folgezeit wurden die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Vanadium(III)-phosphaten (vgl. Tabelle 2.4 u. Abbildung 2.4) und den Phosphiden auch systematisch untersucht (Kaiser, 1996). Der Nachweis eines wasserfreien Phosphats mit Vanadium in rein zweiwertiger Form, ist bislang nicht gelungen. Im Unterschied zum Titan steht das Monophosphid VP mit dem Orthophosphat  $\text{VPO}_4$  im thermischen Gleichgewicht. Ein weiter Teil des Phasendreiecks wird durch das Koexistenzgebiet von VP und  $\text{VPO}_4$  mit Phosphordampf abgedeckt. Die Vanadium(III)-phosphate mit höherem Gehalt an  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  stehen ebenfalls mit Phosphordampf im Gleichgewicht. Die Untersuchungen legen nahe, daß das Tetraphosphat  $\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  nur bis ca. 900°C stabil gegen einen Zerfall in seine Nachbarphasen  $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  und  $\text{V}(\text{PO}_3)_3$  ist (Kaiser, 1996).



**Abb. 2.4** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Vanadium/Phosphor/Sauerstoff bei 800°C (Kaiser, 1996). A  $V_2O(PO_4)$ , B  $VPO_4$ , C  $(VO)_2P_2O_7$ ; D  $VOPO_4$ ; E  $V_4(P_2O_7)_3$ ; F  $V_2P_4O_{13}$ ; G  $V(PO_3)_3$ . Die Phasenverhältnisse im grau unterlegten Bereich wurden nicht untersucht.

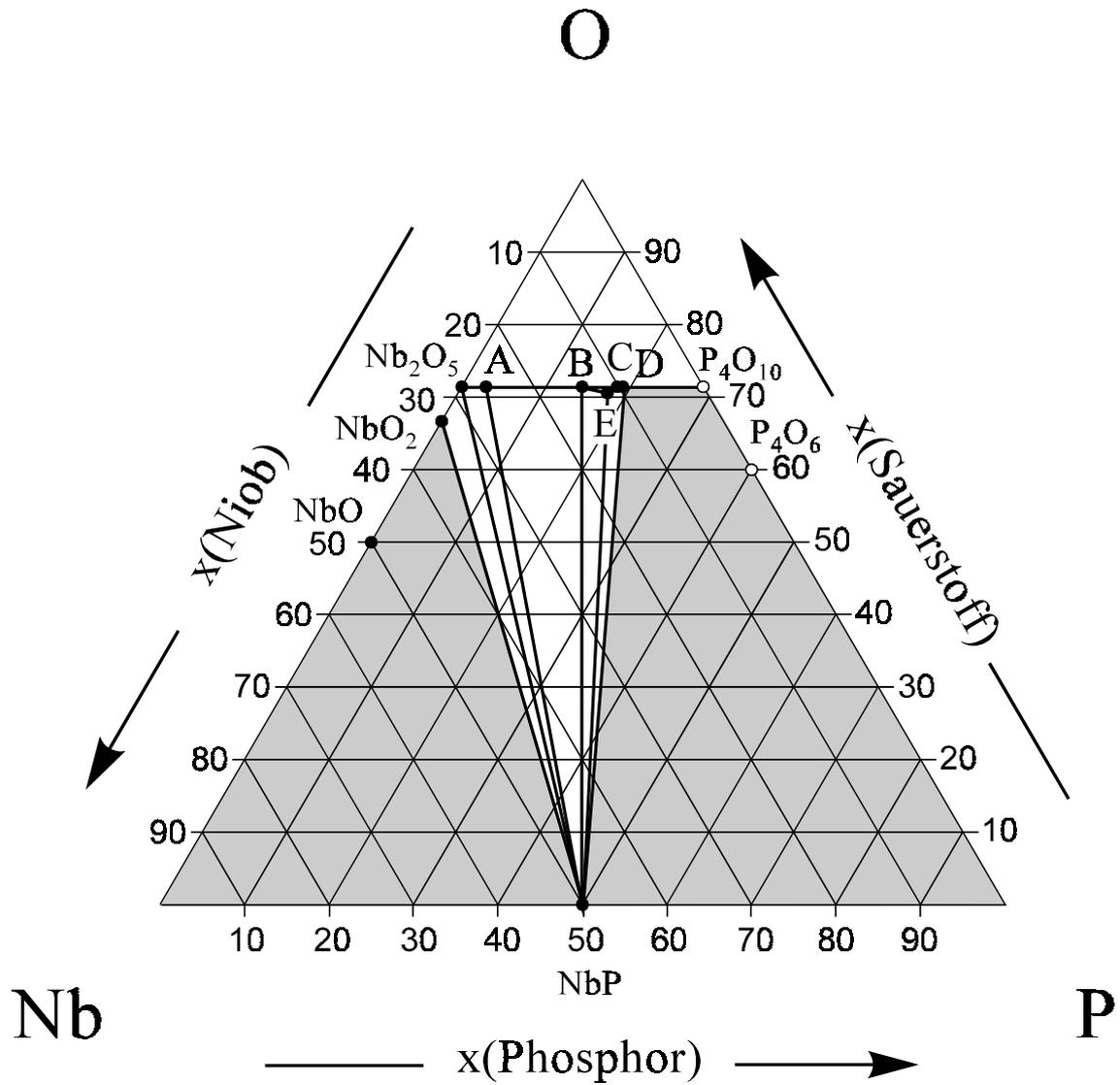
Gemischivalente Vanadium(III, IV)-phosphate, in Analogie zu den entsprechenden Verbindungen des Titans, liegen nicht vor. Allerdings ist ein Vanadium(III)-Vanadyl(IV)-Diphosphat  $V_2(VO)(P_2O_7)_2$  (Johnson, Johnston, King, Halbert, Brody & Goshorn, 1988) bekannt. Die Phosphate des vier- und fünfwertigen Vanadiums, besonders  $(VO)_2P_2O_7$  (Gorbunova & Linde, 1979; Nguyen, Hofmann & Sleight, 1995) besitzen als Oxidationskatalysatoren in der organischen Synthese großes technisches Interesse. Trotz dieser Anwendung sind bisher noch keine systematischen Gleichgewichtsuntersuchungen in diesem Bereich des Phasendreiecks durchgeführt worden.

**Tabelle 2.4** Wasserfreie Vanadiumphosphate.

Vanadium(II,III):	$V_2O(PO_4)$ (Glaum & Gruehn, 1989)
Vanadium(III):	$VPO_4$ (Glaum & Gruehn, 1992); $V_4(P_2O_7)_3$ (Palkina et al., 1985); $V_2P_4O_{13}$ (Kaiser, 1996); $V(PO_3)_3$ (C-Typ) (Middlemiss, Hawthorne & Calvo, 1977)
Vanadium(III, IV):	$V_2(VO)(P_2O_7)_2$ (Johnson et al., 1988)
Vanadium(IV):	$(VO)_2P_2O_7$ (Gorbunova & Linde, 1979; Nguyen, Hoffman & Sleight, 1995); $\alpha$ - u. $\beta$ - $VO(PO_3)_2$ (Murashova & Chudinova, 1994; Krasnikov & Konstant, 1979)
Vanadium(V):	$\alpha$ - u. $\beta$ - $VOPO_4$ (Gopal & Calvo, 1972); $(VO)_2P_4O_{13}$ (Lavrov, Voitenko & Tezikova, 1978)

#### 2.4.4 Niob / Phosphor / Sauerstoff

Vom Niob dominieren wasserfreie Phosphate mit dem Metall in der Oxidationsstufe +5 (vgl. Tabelle 2.5). Im Unterschied zum Tantal existieren aber auch ein gemischvalentes Niob(IV, V)-orthophosphat  $Nb_2(PO_4)_3$ , das bis ca. 850°C stabil gegen eine Disproportionierung in  $Nb^{5+}$  und  $P^0$  ist, sowie ein auf naßchemischem Wege unter milden Bedingungen zugängliches Niob(IV)-diphosphat,  $NbP_2O_7$  (Fukuoka, Imoto, & Saito, 1995). Letzteres ist braun und paramagnetisch im Unterschied zum strukturell damit eng verwandten, aber volloxydierten farblosen, diamagnetischen  $NbP_{1,8}O_7$  (Zah-Lehto, Oyetola, Verbaere, Taulelle & Piffard, 1994). Die Phosphate  $PNb_9O_{25}$  und  $NbOPO_4$  weisen, ähnlich wie  $Nb_2O_5$  selbst (Schäfer, Bergner & Gruehn, 1969), geringe Phasenbreiten bezüglich ihres Sauerstoffgehaltes auf und konnten je nach Darstellungsbedingen in farblosen, blaß-blauen oder sogar schwarzen Kristallen erhalten werden. Letztere gehen bei Oxidation an Luft in die farblose Form über. Eine systematische Untersuchung des ("volloxydierten") quasi-binären Schnitts  $Nb_2O_5$  -  $NbOPO_4$  wurde von Levin und Roth durchgeführt (Levin & Roth, 1970).



**Abb. 2.5** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Niob/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Kaiser, 1996). **A** PNb<sub>9</sub>O<sub>25</sub>, **B** NbOPO<sub>4</sub>, **C** NbP<sub>1,8</sub>O<sub>7</sub>; **D** Nb<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>15</sub>; **E** Nb<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Die Phasenverhältnisse im grau unterlegten Bereich wurden nicht untersucht.

**Tabelle 2.5** Wasserfreie Phosphate von Niob und Tantal.

Niob(IV):	NbP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Fukuoka, Imoto, & Saito, 1995)
Niob(IV, V):	Nb <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1989; Kaiser, 1990)
Niob(V):	"PNb <sub>22</sub> O <sub>58</sub> " (Levin & Roth, 1970; Gruehn; 1972); PNB <sub>9</sub> O <sub>25</sub> (Roth, Wadsley & Andersson, 1965; Benabbas et al., 1991); α- u. β-NbOPO <sub>4</sub> (Longo & Kierkegaard, 1966; Chaboun et al., 1986; Leclaire et al., 1986); NbPO <sub>5,8</sub> (Kaiser et al., 1992); Nb <sub>3</sub> (NbO) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> (Zah-Lehto et al., 1992); NbP <sub>1,8</sub> O <sub>7</sub> (Zah-Lehto et al., 1994); (NbO) <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (Nikolaev et al., 1986)
Tantal(V):	α- u. β-TaOPO <sub>4</sub> (Longo, Pierce & Kafalas, 1971; Chaboun et al., 1986); "TaP <sub>1,8</sub> O <sub>7</sub> " (Oyetola et al., 1991)

### 2.4.5 Chrom / Phosphor / Sauerstoff

Vom Chrom sind wasserfreie Phosphate mit Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> sowie ein gemischtvalentes Orthophosphat und ein gemischtvalentes Diphosphat bekannt (Tabelle 2.6). Durch Reduktion von CrPO<sub>4</sub> mit Chrom, CrP oder Phosphor bei Temperaturen um 1050°C sind die Phosphate mit zweiwertigem Chrom zugänglich (Tabelle 2.2)

Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ist als Hochtemperaturphase nur oberhalb 1050°C stabil gegen den Zerfall in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und CrP, lässt sich allerdings durch Abschrecken auch bei Raumtemperatur erhalten (Glaum & Schmidt, 1997; Schmidt, 1998).

Unklar ist die Beziehung zwischen α- und β-CrPO<sub>4</sub>. Die letztere Form konnte bislang nicht einkristallin erhalten werden, ist aber mittels Pulveruntersuchungen strukturell gut charakterisiert (Attfield, Battle & Cheetham, 1985). Tempern der β-Form bzw. von amorphem CrPO<sub>4</sub> mit Chlor als Mineralisator führt zu α-CrPO<sub>4</sub>. Eine reversible Phasenumwandlung zwischen α- und β-CrPO<sub>4</sub> ist nicht nachweisbar. Möglicherweise wird das in der CrVO<sub>4</sub>-

Struktur kristallisierende  $\beta$ -CrPO<sub>4</sub> durch Baufehler stabilisiert, die auch für eine Verzwillingung des isotypen TiPO<sub>4</sub> verantwortlich sind.<sup>1)</sup> Interessant sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen zur Mischkristallbildung von  $\beta$ -CrPO<sub>4</sub> mit dem ebenfalls in der CrVO<sub>4</sub>-Struktur kristallisierenden InPO<sub>4</sub>. Bis ca. 40% des Indiums lassen sich durch Cr<sup>3+</sup> isotyp substituieren. Höhere Gehalte an Cr<sup>3+</sup> führen zur Bildung von  $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub>, das seinerseits nur eine geringe Löslichkeit für In<sup>3+</sup> aufweist (Görzel, 1997).

Für die Zusammensetzung CrP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> werden sechs verschiedene Modifikationen (A - F) anhand von Untersuchungen pulverförmiger Proben angegeben (Rémy & Boullé, 1972). Davon konnten die Strukturen von Cr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> (B-Typ) Bagieu-Beucher & Guitel, 1977) und Cr(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C-Typ) (Gruß & Glaum, 1996) inzwischen aus Einkristalldaten verfeinert werden.

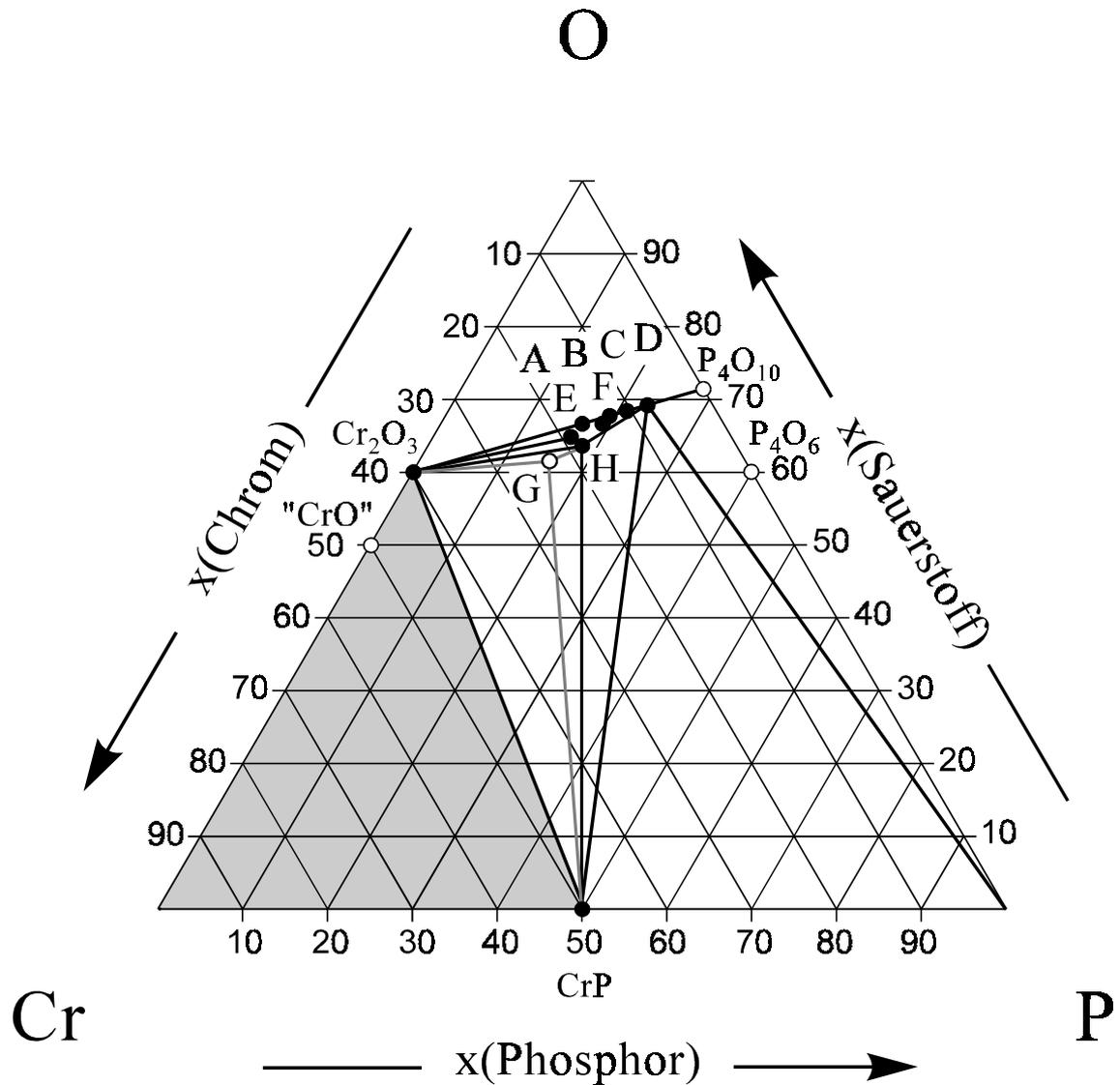
Hinweise auf einfach zusammengesetzte wasserfreie Phosphate mit Chrom in höheren Oxidationsstufen als +3 fehlen bislang.

**Tabelle 2.6** Wasserfreie Chromphosphate.

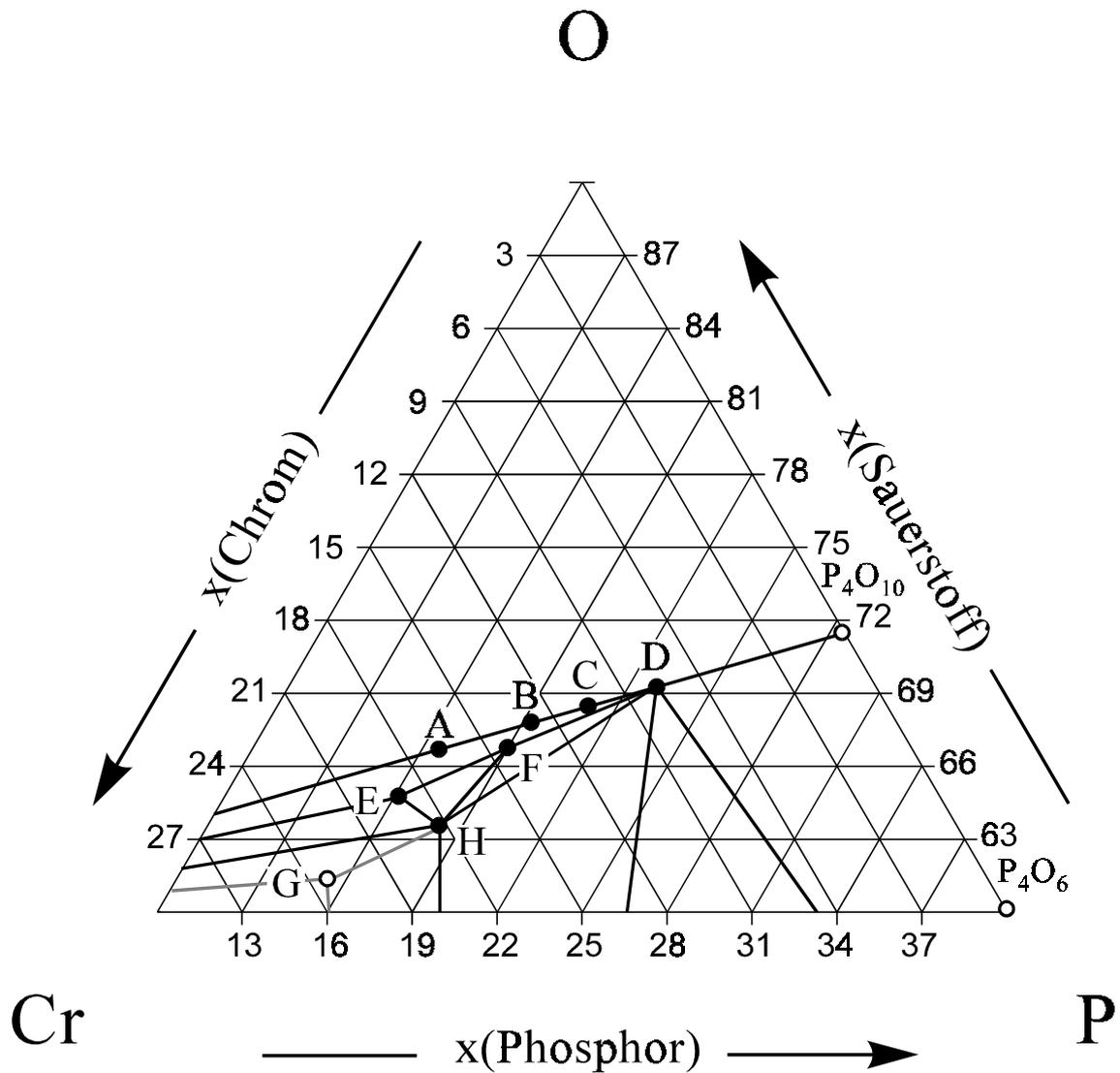
Chrom(II):	Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Glaum & Schmidt, 1997; vgl. Abschn. 3.2.1); Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Glaum, 1990; Gerk, 1996; vgl. Abschn. 3.2.2)
Chrom(II, III):	Cr <sub>7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (Glaum, 1993); Cr <sub>6</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> (Glaum, 1992)
Chrom(III):	$\alpha$ - u. $\beta$ -CrPO <sub>4</sub> (Glaum, Gruehn & Möller, 1986; Atfield, Sleight & Cheetham, 1986; Atfield, Battle & Cheetham, 1985), Cr <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (Schlesinger, Ziemer, Hanke & Ladwig, 1983); Cr <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (Li, Chen, Su & Wang, 1989); Cr(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Gruß & Glaum, 1996); Cr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (Bagieu-Beucher & Guitel, 1977)

Die Phasenverhältnisse im reduzierten Bereich des Systems Cr / P / O sind in den Abb. 2.6 und 2.7 dargestellt. Die Neigung von Cr<sup>2+</sup> zur Disproportionierung in Cr<sup>0</sup> und Cr<sup>3+</sup> äußert sich in einer geringeren Anzahl von Cr<sup>2+</sup> enthaltenden Phosphaten als beim Eisen (vgl. Tab. 2.10). In den analog zum Cu<sup>2+</sup> denkbaren Phosphaten "Cr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>" und "CrP<sub>4</sub>O<sub>11</sub>" wird P<sup>5+</sup> offenbar nicht genügend stabilisiert, um gegen eine interne Reduktion durch Cr<sup>2+</sup> unter Bildung von Cr<sup>3+</sup> (als Cr(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) und P<sup>0</sup> als (P<sub>4,g</sub>) geschützt zu sein.

1) Der CrVO<sub>4</sub>-Strukturtyp leitet sich von der Rutilstruktur ab. Jede zweite Oktaederkette ist darin gegen einen Stapel von Tetraedern ersetzt (vgl. Abschn. 5.2).



**Abb. 2.6** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Chrom/Phosphor/Sauerstoff bei 1000°C. **A**  $\text{CrPO}_4$ , **B**  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , **C**  $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ; **D**  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ; **E**  $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ ; **F**  $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ; **G**  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ; **H**  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Experimente im grau unterlegten Bereich führten zu starkem Angriff auf die Wand der Quarzglasampullen unter Bildung von Chromsiliciden und wurden deshalb nicht weiter ausgewertet.  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  ist nur oberhalb 1150°C stabil gegen den Zerfall in die Nachbarphasen.



**Abb. 2.7** Vergrößerte Darstellung der Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Chrom/Phosphor/Sauerstoff bei 1000°C. **A** CrPO<sub>4</sub>, **B** Cr<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, **C** Cr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>; **D** Cr(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **E** Cr<sub>7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>; **F** Cr<sub>6</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>; **G** Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; **H** Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ist nur oberhalb 1150°C stabil gegen den Zerfall in die Nachbarphasen.

### 2.4.6 Molybdän / Phosphor / Sauerstoff

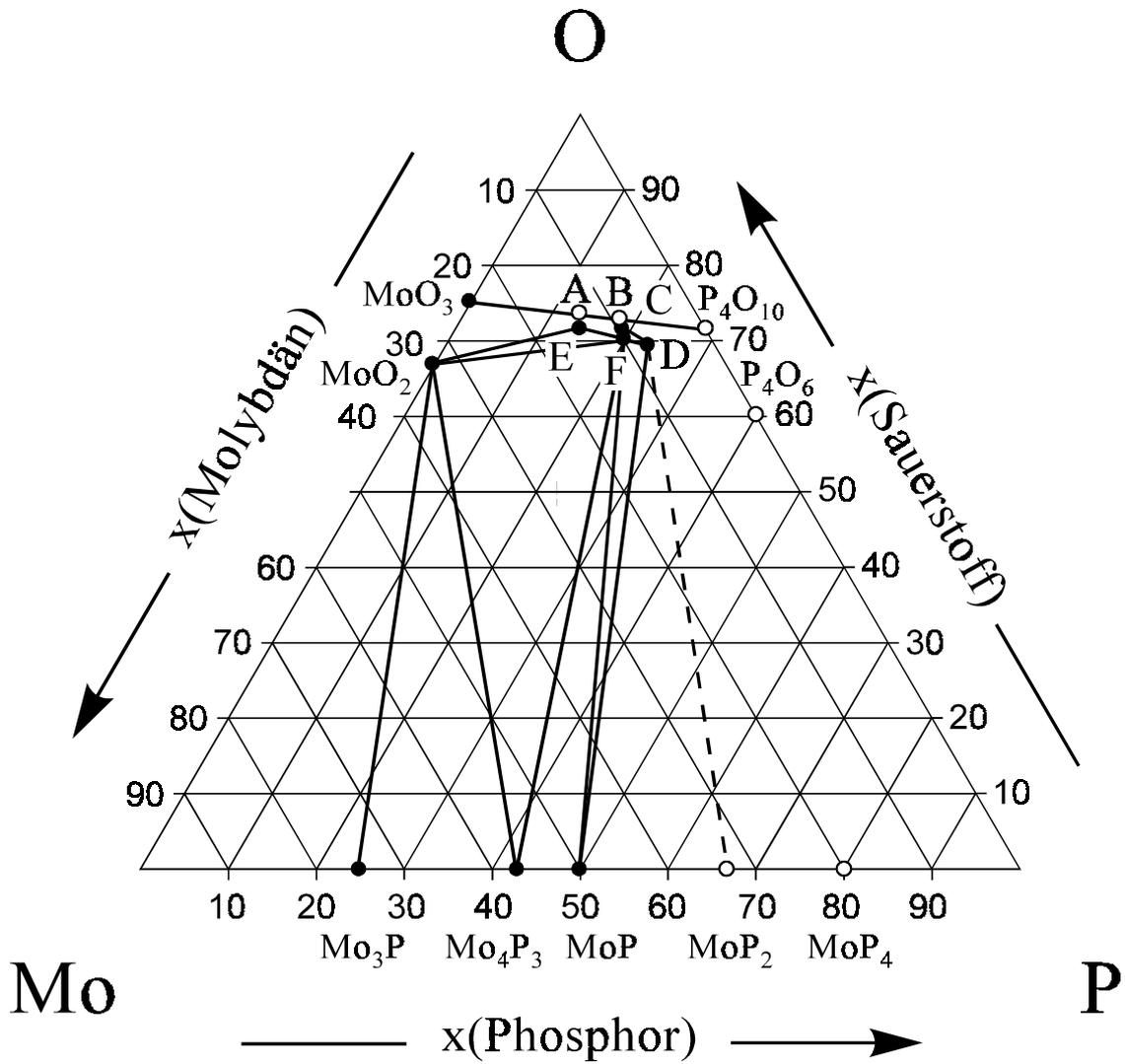
Vom Molybdän sind wasserfreie Phosphate mit dem Metall in den Oxidationsstufen +3, +4, +5 und +6 bekannt. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung von reduzierten Molybdänphosphaten (Oxidationsstufe von Mo kleiner +6) gibt Lenz (Lenz, 1995). So können  $\text{MoOPO}_4$ ,  $\text{MoP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  durch Reduktion von  $\text{MoO}_3$  mit Phosphor erhalten werden (Gl. 2.3 - 2.5).



Bedingt durch die Stöchiometrie der Reaktionen entstehen  $\text{MoO}_2$  bzw.  $\text{MoP}$  immer neben den Phosphaten. Molybdänyl(V)-diphosphat und Molybdänyl(V)-tetraphosphat werden bei der Reduktion von  $(\text{MoO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  mit Phosphor gebildet. Die Gleichgewichtsbeziehungen bei  $1000^\circ\text{C}$  sind in Abb. 2.8 dargestellt. Ähnlich wie beim Vanadium besitzen auch Phosphate mit Molybdän in höheren Oxidationsstufen ( $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ) katalytische Eigenschaften. Allerdings waren auch hier die Gleichgewichtsbeziehungen im oberen Bereich des Phasendreiecks noch nicht Gegenstand von systematischen Untersuchungen.

**Tabelle 2.7** Wasserfreie Molybdänphosphate.

Molybdän(III):	$\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ (Watson, Borel, Chardon & Leclaire, 1994; Lenz, 1995)
Molybdän(IV):	$\text{MoP}_2\text{O}_7$ (Lenz, 1995; Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1988)
Molybdän(V):	$\text{MoOPO}_4$ (Kierkegaard & Longo, 1970); $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Lenz, 1995); $(\text{MoO})_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ (Minacheva et al., 1979; Costentin et al., 1992)
Molybdän(VI):	$(\text{MoO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Kierkegaard, 1962a); $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$ (Kierkegaard, 1962b)



**Abb. 2.8** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Molybdän/Phosphor/Sauerstoff bei 1000°C (Lenz, 1995). **A** (MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), **B** (MoO<sub>2</sub>)(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **C** (MoO)<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>; **D** Mo(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **E** MoOPO<sub>4</sub>; **F** MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Mo<sub>4</sub>P<sub>3</sub> ist nur oberhalb 910°C stabil gegen den Zerfall in die Nachbarphasen.

### 2.4.7 Wolfram / Phosphor / Sauerstoff

Wasserfreie Phosphate sind mit Wolfram in den Oxidationsstufen +4, +5 und +6 bekannt (vgl. Tabelle 2.8). Anders als beim Molybdän existiert eine Serie von sog. Monophosphat-Wolframbronzen mit dem Metall in den Oxidationsstufen +5 und +6, deren Strukturen sich von der  $\text{ReO}_3$ -Struktur durch Einschub von Ebenen mit  $\text{PO}_4$ -Tetraedern ableiten. Die Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem W / P / O wurden durch Untersuchungen von Mathis geklärt (Mathis & Glaum, 1994). Verschiedene Übersichten der im binären System Wolfram / Sauerstoff auftretenden Phasen finden sich in der Literatur (Schorstein, 1991).

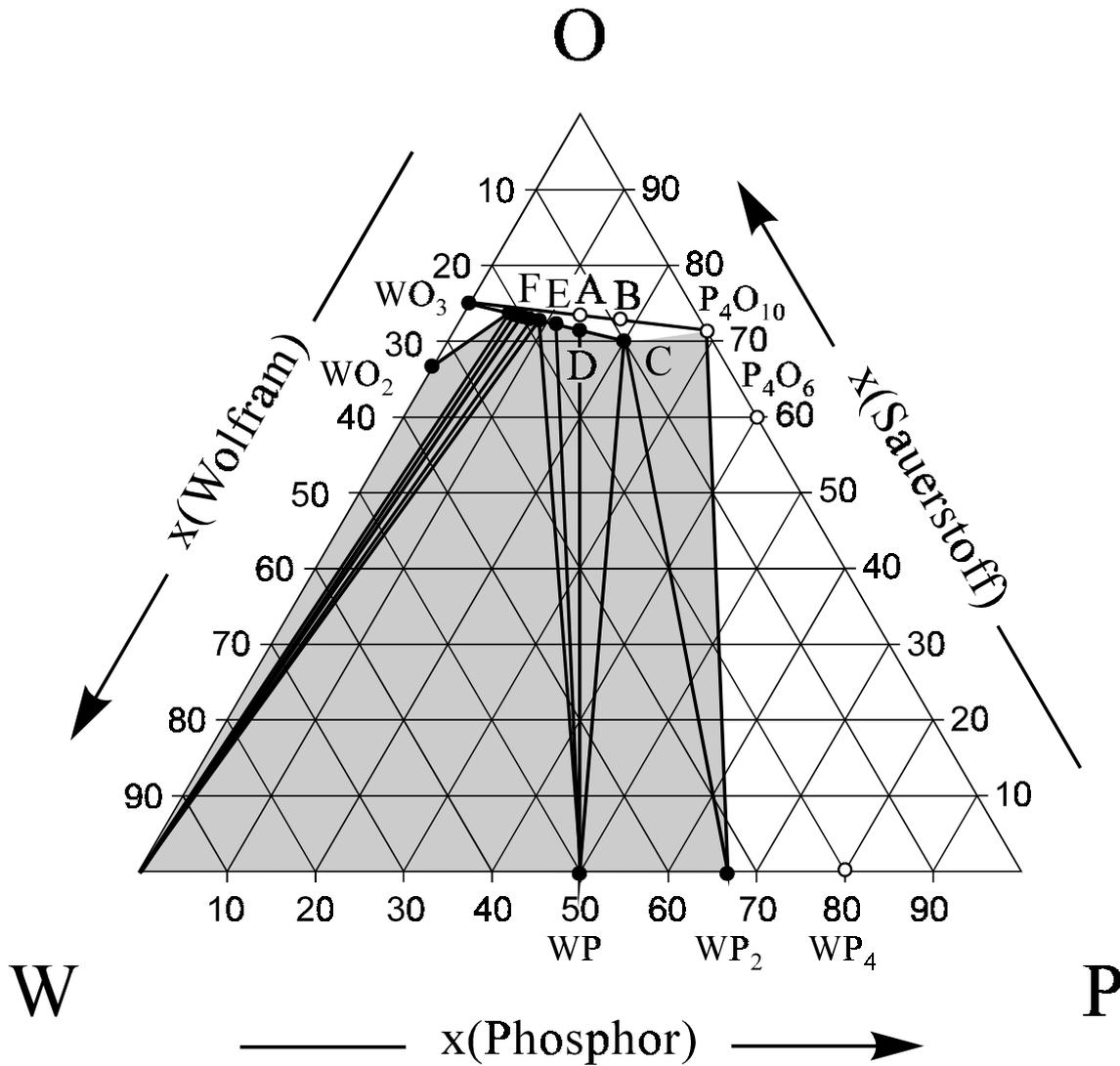
**Tabelle 2.8** Wasserfreie Phosphate von Wolfram und Uran.

Wolfram(IV):	$\text{WP}_2\text{O}_7$ (Mathis, Glaum & Gruehn, 1991)
Wolfram(V):	$\text{WOPO}_4$ (Wang, Wang & Lii, 1989)
Wolfram(V, VI):	$(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ mit $m = 4$ (Giroult et al., 1981), 5 (Benmoussa et al., 1982), 6 u. 8 (Labbé, Goreaud & Raveau, 1986), 7 (Roussel et al., 1996); $(\text{WO}_2)_{12}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (Domengés et al., 1982)
Wolfram(VI):	$\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (Kierkegaard & Asbrink, 1964); $\text{WO}(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Kierkegaard, 1958)
Uran:	$\text{U}^{4+}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Albering & Jeitschko, 1995); $\text{U}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$ (Peyronnel, 1936); $\text{U}^{4+}\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Linde, Gorbunova & Lavrov, 1983); $\text{U}^{4+}(\text{PO}_3)_4$ (Linde, Gorbunova, Ilyukhin & Lavrov, 1979); $\text{U}^{4+}(\text{U}^{6+}\text{O}_2)(\text{PO}_4)_2$ (Benard et al., 1994)

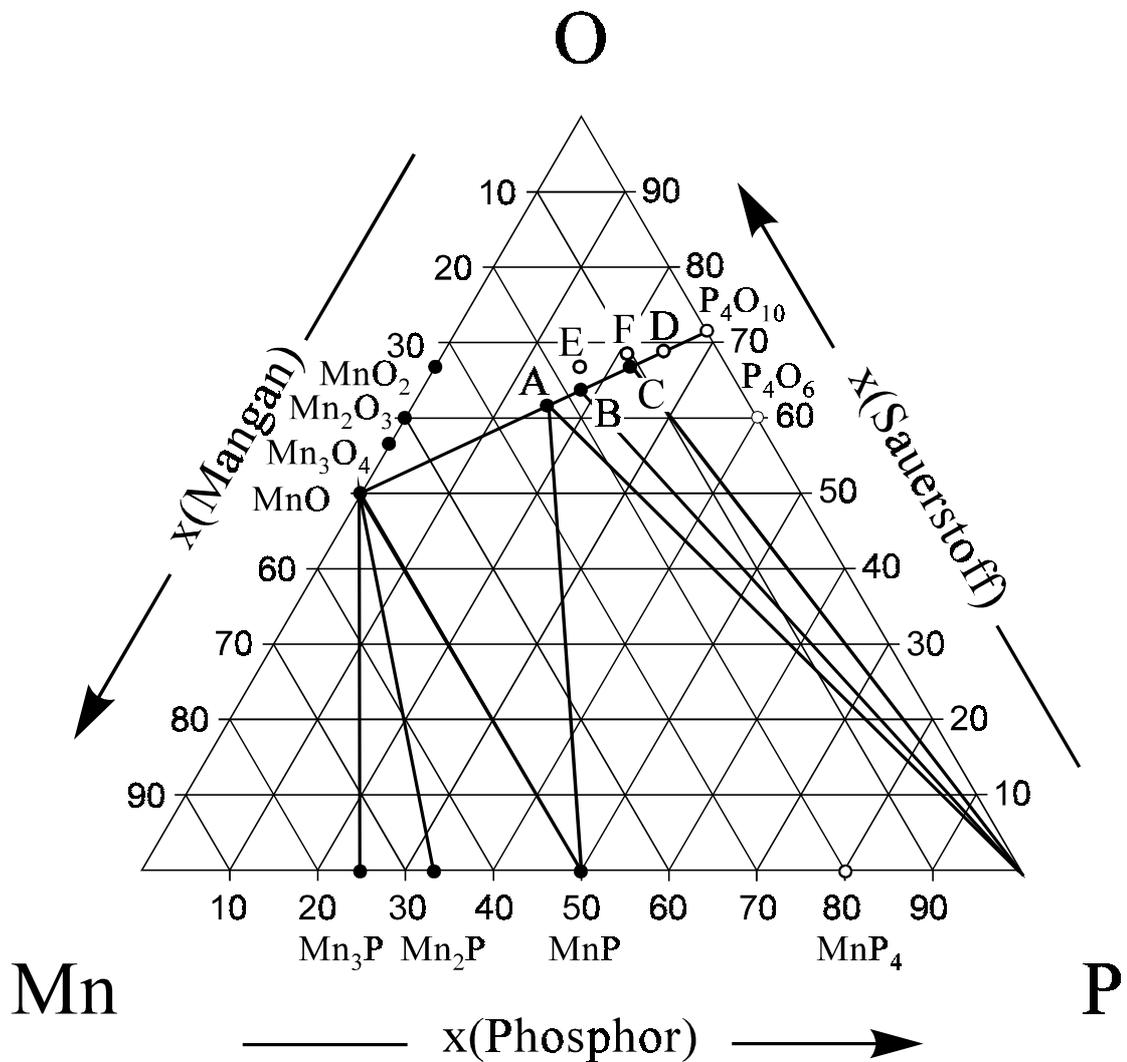
### 2.4.8 Mangan / Phosphor / Sauerstoff

Wasserfreie Phosphate sind von  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{3+}$  bekannt und strukturell charakterisiert (vgl. Tabelle 2.9). Die thermische Stabilität der Mangan(III)-phosphate ist vergleichsweise gering. So zersetzt sich  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$  bei Temperaturen oberhalb  $650^\circ\text{C}$  in Mangan(II)-tetrametaphosphat und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Obwohl ein Hydrat  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Lightfoot, Cheetham & Sleight, 1987) dargestellt werden konnte, ist unklar, wie dessen Entwässerung ohne Sauerstoffabspaltung erfolgen kann. Hinweise auf pulverförmiges, mikrokristallines  $\text{MnPO}_4$  mit verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -analogen Strukturen (Shafer, Shafer & Roy, 1957) erscheinen zweifelhaft. Ob die unter geologischen Bedingungen offenbar topotaktisch ablaufende

Umsetzung von  $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$  zum Mineral Heterosit,  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$  (Bjoerling & Westgren, 1938) mit der reinen Manganverbindung unter Laborbedingungen nachvollziehbar ist, konnte bislang nicht geklärt werden.



**Abb. 2.9** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Wolfram/Phosphor/Sauerstoff bei  $900^\circ\text{C}$  (Mathis, 1994). A  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ , B  $\text{WO}(\text{P}_2\text{O}_7)$ , C  $\text{WP}_2\text{O}_7$ ; D  $\text{WOPO}_4$ ; E bis F: Monophosphat-Wolframbronzen  $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$  mit  $m = 4 - 8$ . Gleichgewichtsuntersuchungen wurden nur im grau unterlegten Bereich des Phasendreiecks durchgeführt.



**Abb. 2.10** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Mangan/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Gerk, 1996). **A**  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ; **B**  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; **C**  $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ; **D**  $\text{MnP}_4\text{O}_{11}$ ; **E**  $\text{MnPO}_4$ ; **F**  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ . Gleichgewichtsexperimente oberhalb des quasi-binären Schnitts  $\text{MnO} / \text{P}_4\text{O}_{10}$  wurden nicht durchgeführt.

Untersucht wurden die Phasenbeziehungen im System Mn / P / O unterhalb des quasi-binären Schnittes MnO / P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (Gerk, 1996). Die Gleichgewichtsverhältnisse sind vergleichsweise übersichtlich (Abb. 2.10). Bei 900°C treten die Phosphate Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Mn<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, sowie die Phosphide Mn<sub>3</sub>P, Mn<sub>2</sub>P und MnP als Gleichgewichtsbodenkörper auf. MnP<sub>4</sub>O<sub>11</sub> und MnP<sub>4</sub> sind nur bei niedrigeren Temperaturen (500 - 600°C) stabil und deshalb nur durch offene Kreise gekennzeichnet. MnO koexistiert mit den Phosphiden Mn<sub>3</sub>P bis MnP und mit Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Die Phosphate stehen mit Phosphordampf im Gleichgewicht. Ein interessantes Detail stellt die Koexistenz von MnP, Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Phosphordampf dar. Im Unterschied zu den Nachbar-elementen Chrom und Eisen koexistiert beim Mangan das Monophosphid nicht mit dem Diphosphat.

Versuche zur Synthese eines zum ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> isotypen Diphosphats MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> waren nicht erfolgreich (Banks & Sacks, 1982). In der gleichen Veröffentlichung wird auch über das einzige, bislang bekannte Rheniumphosphat ReP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> berichtet.

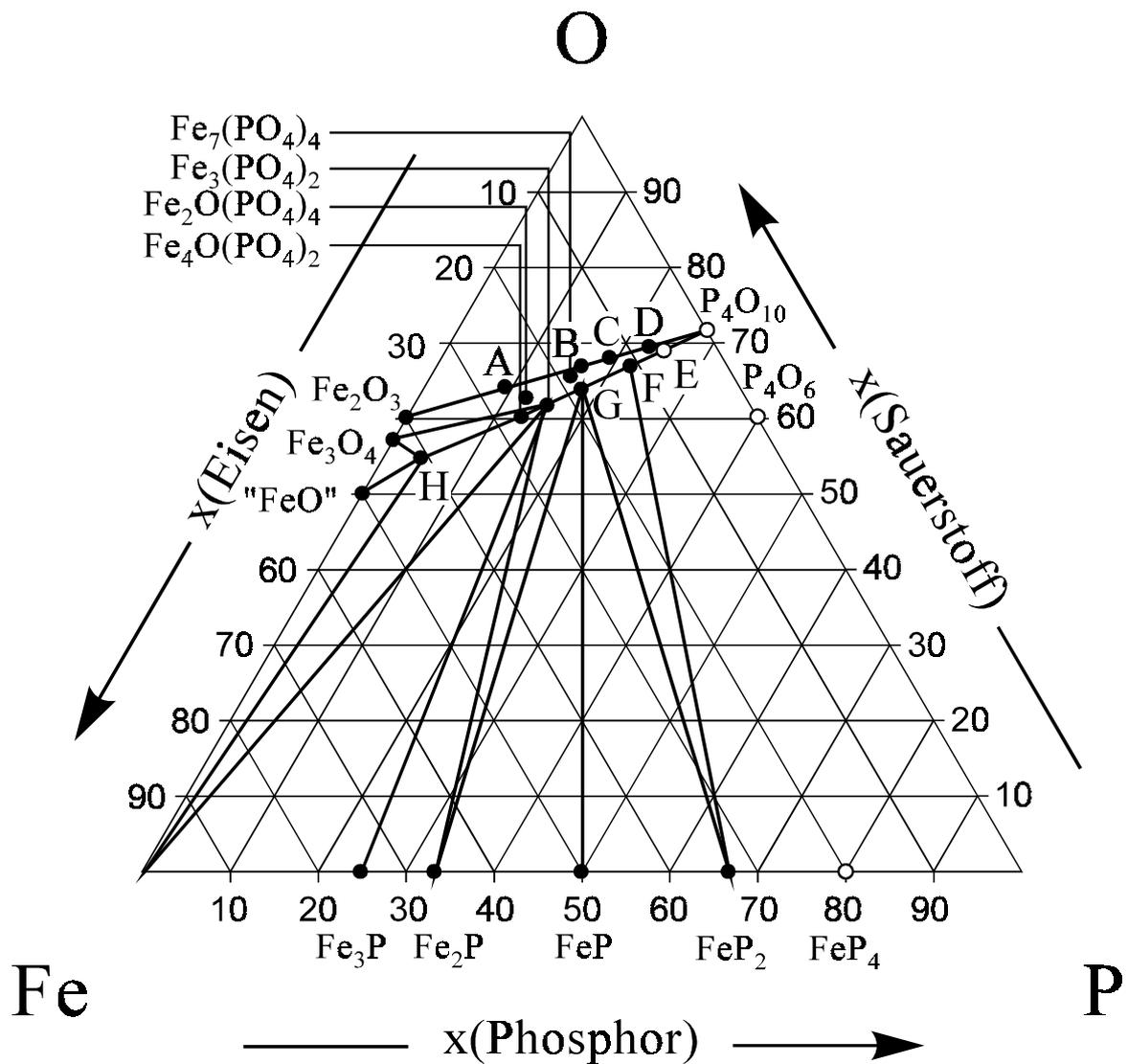
**Tabelle 2.9** Wasserfreie Phosphate von Mangan und Rhenium.

Mangan(II):	Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Gerk, 1996; Stephens & Calvo, 1969); Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Stefanidis & Nord, 1984); Mn <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (Beucher & Grenier, 1968; Bagieu-Beucher, Gondrand & Rerroux, 1976) <sup>a)</sup> ; MnP <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (Minacheva et al., 1975; Murashova & Chudinova, 1994; Olbertz et al., 1994; Olbertz et al., 1995) <sup>b)</sup>
Mangan(III):	MnPO <sub>4</sub> (Bjoerling & Westgren, 1938); Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bagieu-Beucher, 1978)
Rhenium:	ReP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [X]

- a) Vom Mn<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> sind zwei Modifikationen bekannt, die aus Pulverdaten als isotyp zu den Modifikationen von Zn<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> charakterisiert wurden.
- b) Vom Mangan(II)-ultraphosphat sind drei Modifikationen bekannt und anhand von Einkristalldaten verfeinert.

#### 2.4.9 Eisen / Phosphor / Sauerstoff

Für dieses Dreistoffsystem lagen als einzigem in der Literatur bereits Angaben zu den Phasenbeziehungen vor (Gleitner, 1991). Eine Zusammenstellung der bislang bekannten Eisenphosphate gibt Tabelle 2.10. Die Gleichgewichtsverhältnisse sind vollständig geklärt für den Bereich zwischen dem quasi-binären Schnitt "FeO" / Fe<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> und den Eisenphosphiden. Weiterhin gut untersucht sind eine Reihe von Oxid-Phosphaten mit zwei- und dreiwertigem Eisen (Tabelle 2.10, Abb. 2.11).



**Abb. 2.11** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Eisen/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Gleitner, 1991). **A**  $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ ; **B**  $\text{FePO}_4$ ; **C**  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ; **D**  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ ; **E**  $\text{FeP}_4\text{O}_{11}$ ; **F**  $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ; **G**  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; **H**  $\text{Fe}_9\text{O}_8(\text{PO}_4)$ .

Noch nicht geklärt sind die Phasenverhältnisse im Bereich zwischen Ortho, Di- und Tris(meta)-Phosphat des dreiwertigen Eisens einerseits und  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{FeP}_4\text{O}_{11}$  andererseits.

Vom Ruthenium sind inzwischen zwei Phosphate mit den Formeln  $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$  und  $\text{Ru}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$  strukturell charakterisiert worden (Fukuoka, Imoto & Saito, 1995). Gleichgewichtsuntersuchungen im System Ru / P / O wurden noch nicht durchgeführt.

**Tabelle 2.10** Wasserfreie Phosphate von Eisen und Ruthenium.

Eisen(II):	$\text{Fe}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Bouchdoug et al., 1982); $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (Warner et al., 1992); $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Stefanidis & Nord, 1982 u. 1986; Hoggins, Swinnea & Steinfink, 1983); $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Genkina, Maksimov & Mel'nikov, 1985; Nord, Ericsson & Werner, 1990); $\text{FeP}_4\text{O}_{11}$ (Weil, 1998)
Eisen(II, III):	$\text{Fe}_9\text{O}_8(\text{PO}_4)$ (Venturini et al., 1984); $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ (Modaressi et al., 1981; ElKaïm et al., 1996); $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (Gorbunov et al., 1980); $\text{Fe}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (Malaman et al., 1992); $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Modaressi et al., 1991)
Eisen(III):	$\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (Ijjali et al., 1983); $\text{FePO}_4$ (Ng & Calvo, 1975; Long, Cheetham & Battle, 1983; Kinomura et al., 1976); $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (D'Yvoire, 1962; Rémy & Boullé, 1964) <sup>a)</sup> ; $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) (D'Yvoire, 1962b; Durif, 1995; Malaman, 1997) <sup>b)</sup>
Ruthenium:	$\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ u. $\text{Ru}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (Fukuoka, Imoto & Saito, 1995)

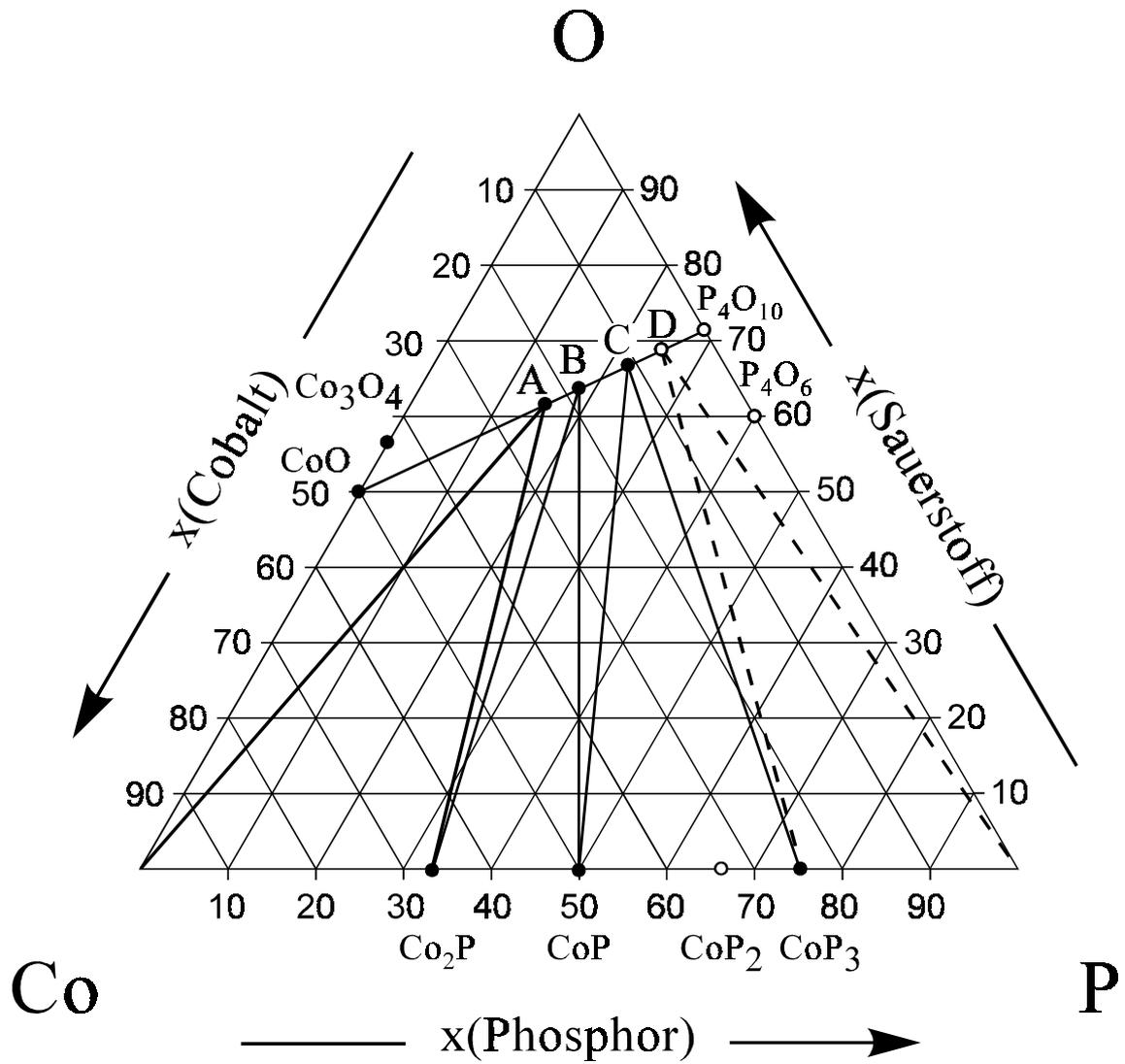
a) Die Charakterisierung von  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  erfolgte bislang nur anhand von Pulverdaten, die für eine Isotypie zu  $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  (Palkina et al., 1995) sprechen.

b) Mindestens 4 weitere Modifikationen von Eisen(III)-metaphosphat der Bruttozusammensetzung  $\text{FeP}_3\text{O}_9$  sind bekannt (D'Yvoire, 1962b).

#### 2.4.10 Cobalt / Phosphor / Sauerstoff

Vom Cobalt sind die wasserfreien Phosphate  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$  bekannt und röntgenkristallographisch zweifelsfrei charakterisiert (Tab. 2.11).

Die Phasenverhältnisse zwischen den Cobaltphosphiden und dem quasi-binären Schnitt  $\text{CoO} / \text{P}_4\text{O}_{10}$  wurden von Schmidt untersucht (Schmidt, 1999). Der Verlauf der Gleichgewichtslinien (Abb. 2.12) ähnelt dem im System Mn / P / O. Die Beziehungen zwischen Phosphaten und Phosphiden erlaubten unter Berücksichtigung der thermodynamischen Daten der Phosphide (Myers, 1974) auch die Eingrenzung der thermodynamischen Daten der Phosphate.



**Abb. 2.12** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Cobalt/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Schmidt, 1999). **A**  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ; **B**  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; **C**  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ; **D**  $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$ .

**Tabelle 2.11** Wasserfreie Phosphate von Cobalt, Rhodium und Iridium.

Cobalt(II):	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (Anderson, Kostiner, Miller & Rea, 1975; Nord & Stefanidis, 1983; Berthet, Joubert & Bertaut, 1972); $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Krishnamachari & Calvo, 1972; Forsyth et al., 1989; El Belghitti & Boukhari, 1994; Kobashi et al., 1997); $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Nord, 1982); $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$ (Olbertz et al., 1993; Schmidt, 1998)
Rhodium:	$\text{RhPO}_4$ u. $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (Rittner & Glaum, 1994; Görzel, 1997]
Iridium:	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) u. $\text{Ir}_{12}\text{Si}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_{18}$ (Anissimova & Glaum, 1998);

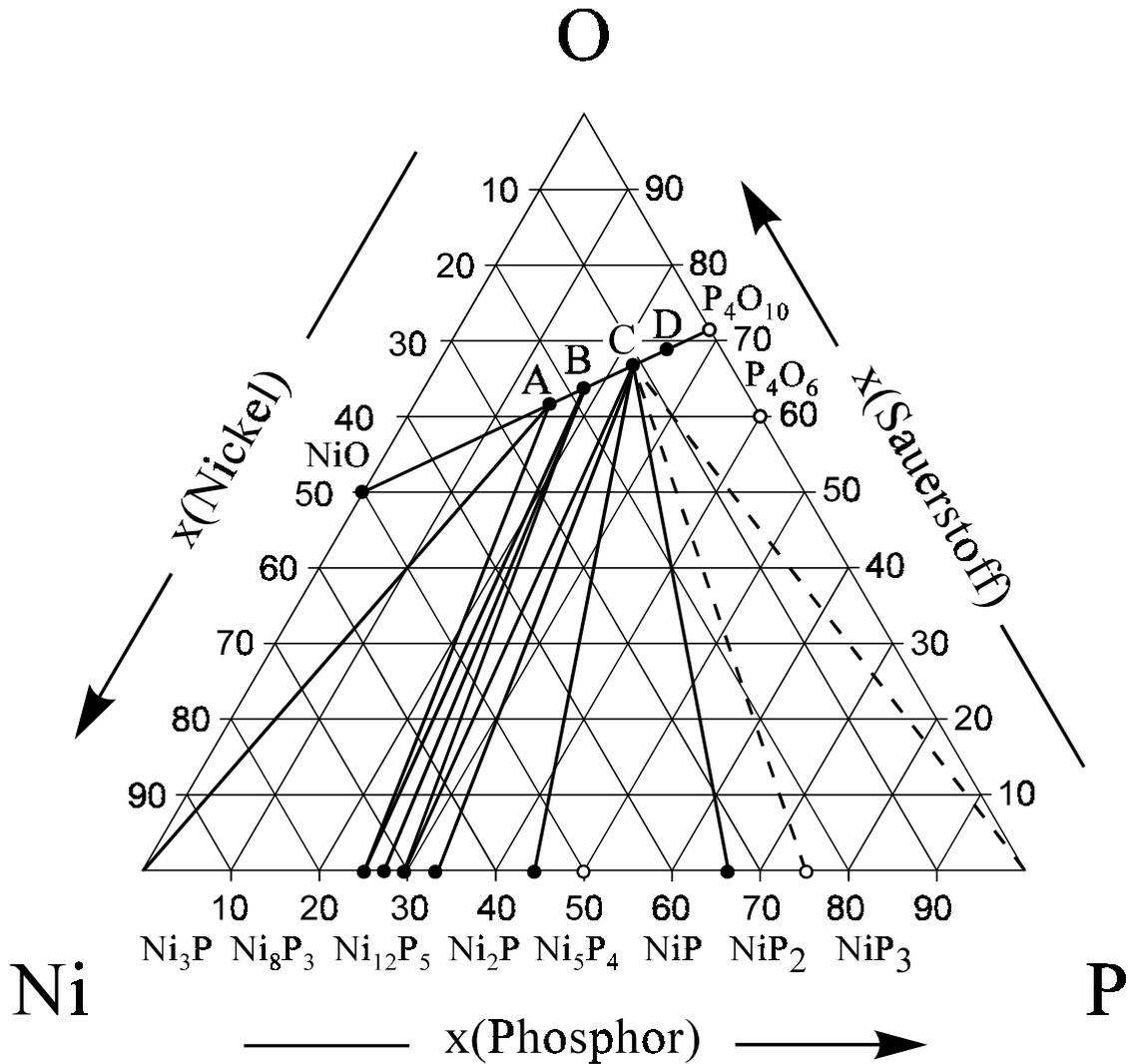
### 2.4.11 Nickel / Phosphor / Sauerstoff

Vom Nickel sind, wie vom Cobalt und Mangan, das Orthophosphat, drei verschiedene Modifikationen ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\sigma$ -) des Diphosphats, das Tetrametaphosphat sowie zwei Modifikationen des Ultraphosphats bekannt (Tabelle 2.12). Bedingt durch die vergleichsweise große Anzahl von Nickelphosphiden ergeben sich komplizierte Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem Ni / P / O. Die Aufklärung der Gleichgewichtsbeziehungen (Abb. 2.13) war, bedingt durch die zum Teil sehr schmalen und eng beieinanderliegenden Dreiecke, sehr aufwendig (Blum, 1997).

Von den schwereren Homologen des Nickels, Palladium und Platin sind die wasserfreien Phosphate  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Görzel, 1997; Glaum & Görzel, 1997),  $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$  (Palkina et al., 1978) und  $\text{PtP}_2\text{O}_7$  (Wellmann & Liebau, 1981) bekannt. Systematische Untersuchungen der Phasenverhältnisse in den Systemen Pd / P / O und Pt / P / O liegen noch nicht vor.

**Tabelle 2.12** Wasserfreie Phosphate von Nickel, Palladium und Platin.

Nickel(II):	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (Calvo & Faggiani, 1975); $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Lukaszewicz, 1967; Pietraszko & Lukaszewicz, 1968; Masse, Guitel & Durif, 1979); $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Nord, 1983); $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ (Olbertz et al., 1995; Blum, 1997)
Palladium:	$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Görzel, 1997; Glaum & Görzel, 1997); $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$ (Palkina et al., 1978)
Platin:	$\text{PtP}_2\text{O}_7$ (Wellmann & Liebau, 1981)



**Abb. 2.13** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Nickel/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Blum, 1997). **A**  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; **B**  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; **C**  $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ; **D**  $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ . NiP ist nur in einem engen Temperaturintervall zwischen 800 und 850°C thermodynamisch stabil.

### 2.4.12 Kupfer / Phosphor / Sauerstoff

Der edlere Charakter von Kupfer, verglichen mit anderen Übergangsmetallen, äußert sich im Verlauf der Gleichgewichtslinien im Dreistoffsystem Cu / P / O. So stehen bis auf das Orthophosphat  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  alle Phosphate, sowie  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit elementarem Kupfer im thermischen Gleichgewicht (Abb. 2.14). Dieses Verhalten dürfte auch exemplarisch für Systeme mit noch edleren Metallen wie Silber, Gold, Quecksilber oder den Platinmetallen sein. Neben vier Phosphaten und zwei Oxidphosphaten des zweiwertigen Kupfers, ist auch ein gemischtvalentes Kupfer(I, II)-orthophosphat bekannt (Tabelle 2.13).

**Tabelle 2.13** Wasserfreie Phosphate von Kupfer und Silber.

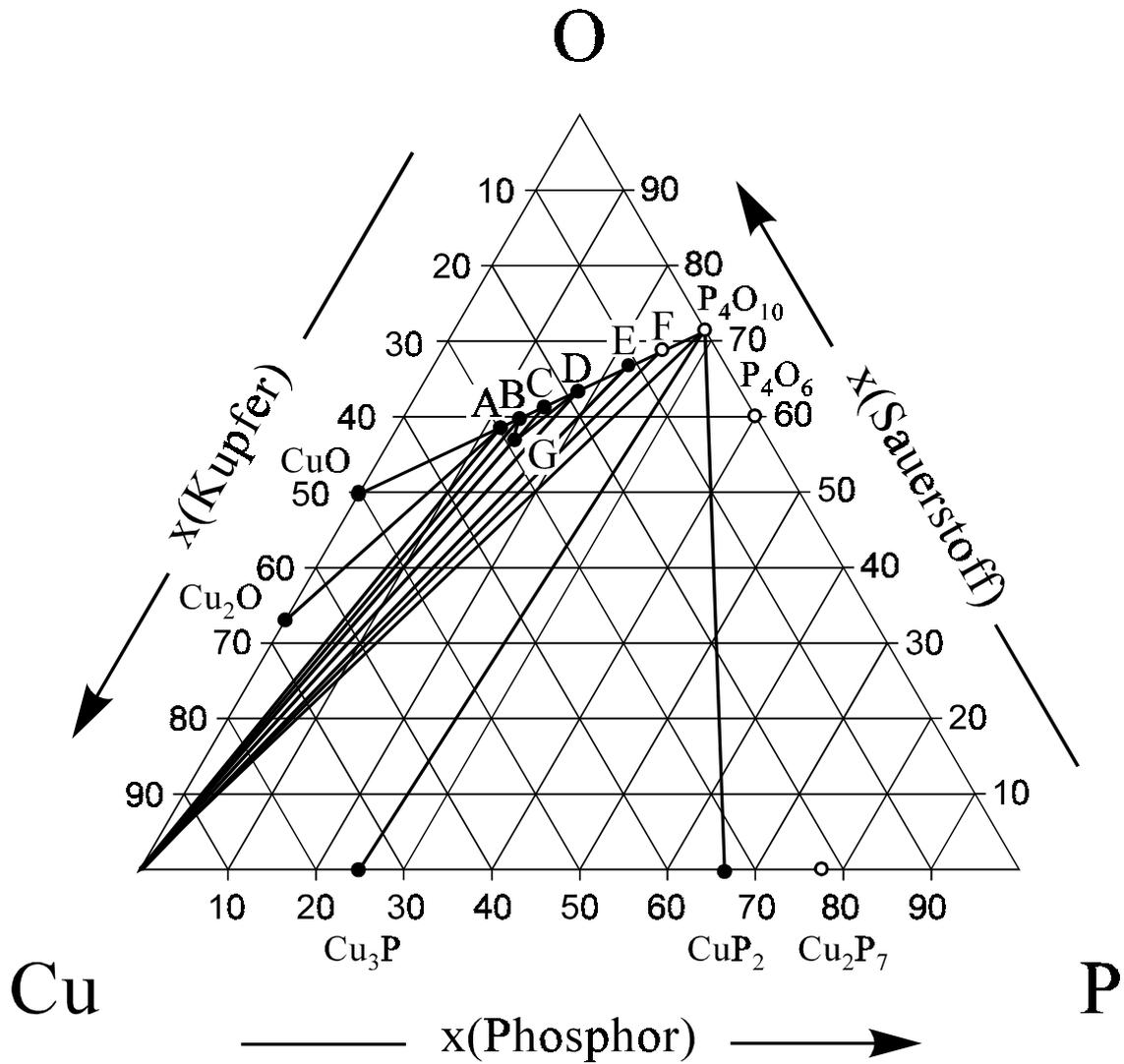
Kupfer(I, II):	$\text{Cu}_2\text{PO}_4$ (Etheredge & Hwu, 1995)
Kupfer(II):	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (Brunel-Laügt & Guitel, 1977); $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Brunel-Laügt, Durif & Guitel, 1978); $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (Shoemaker, Anderson & Kostiner, 1977; Forsyth et al., 1990); $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Robertson & Calvo, 1967; Effenberger, 1990); $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Laügt et al., 1972); $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ (Glaum, Weil, & Özalp, 1996; Olbertz et al., 1996)
Silber:	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (Ng, Calvo & Faggiani, 1978; Newsam, Cheetham & Tofield, 1980); $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Yamada & Koizumi, 1983); $\text{AgPO}_3$ (Jost, 1961)

### 2.4.13 Zink / Phosphor / Sauerstoff

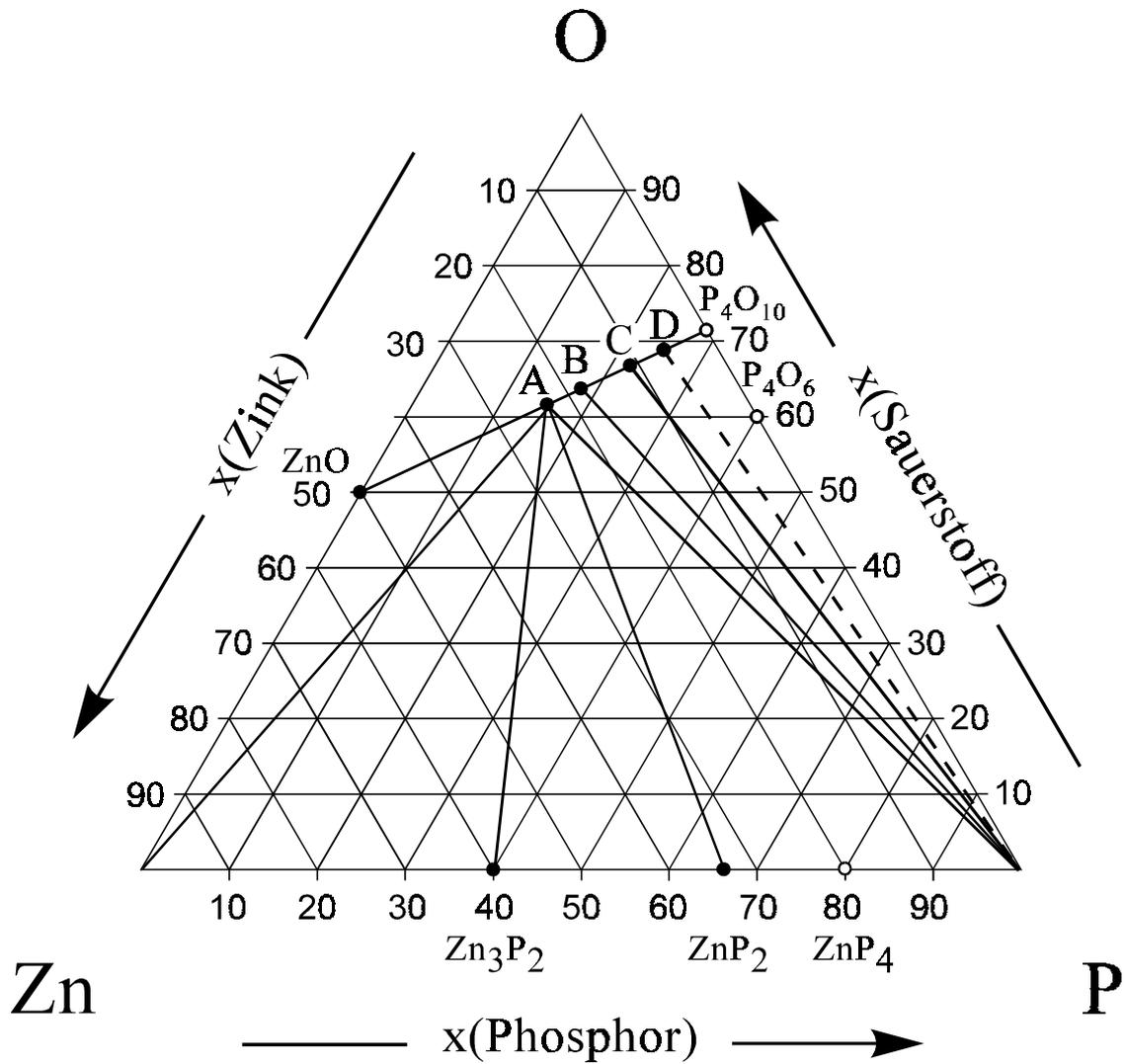
Orientierende Untersuchungen zu den Gleichgewichtsbeziehungen im System Zn / P / O wurden bereits durchgeführt (Rühl & Glaum, 1994; Blum, 1999). Deren Ergebnisse sind in Abb. 2.15 zusammengefaßt.

**Tabelle 2.14** Wasserfreie Phosphate von Zink, Cadmium und Quecksilber.

Zink(II):	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (Calvo, 1965a; Stephens & Calvo, 1967; Calvo, 1963); $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Robertson & Calvo, 1970, Calvo, 1965b); $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (Averbuch-Pouchot, Durif & Bagieu-Beucher, 1983); $\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$ (Baez-Doelle et al., 1993; Weil, 1998)
Cadmium(II):	$\beta'$ - $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (Bigi et al., 1986); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Calvo & Au, 1969); $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ (Bagieu-Beucher, Guitel, Tordjman & Durif, 1974; Bagieu-Beucher, Brunel-Laügt & Guitel, 1979); $\text{Cd}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ (Antsyskhina et al., 1979); $\text{CdP}_4\text{O}_{11}$ (Weil, 1998)
Quecksilber(I) u. (II):	$(\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ (Weil, 1998; Weil & Glaum, 1997); $(\text{Hg}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Weil, 1998; Weil & Glaum, 1997); $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ (Aurivillius & Nilsson, 1975); $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Weil & Glaum, 1997; Weil, 1998); $\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$ (Weil, 1998)



**Abb. 2.14** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Kupfer/Phosphor/Sauerstoff bei  $900^\circ\text{C}$  (Özalp, 1993). **A**  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ; **B**  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ; **C**  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ; **D**  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; **E**  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ; **F**  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ .



**Abb. 2.15** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Zink/Phosphor/Sauerstoff bei 650°C (Rühl & Glaum, 1994; Blum, 1999). **A**  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ; **B**  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; **C**  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ; **D**  $\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$ .

#### 2.4.14 Zusammenfassende Betrachtungen

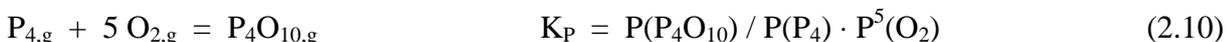
Der Verlauf der Gleichgewichtslinien in den beschriebenen Dreistoffsystemen Metall/Phosphor/Sauerstoff reflektiert die unterschiedliche Affinität der jeweiligen Metalle zu Sauerstoff. Entlang der "binären Kante" Metall / Sauerstoff ist  $P(O_2)$  durch die jeweiligen  $O_2$ -Koexistenzdrucke festgelegt. Für die betrachteten Systeme reicht  $P(O_2)$  von ca.  $10^{-5}$  atm (über  $Cu_2O / CuO$  bei  $700^\circ C$ ) bis ca.  $10^{-25}$  atm ( $Ta / Ta_2O_5$  bei  $1000^\circ C$ )

Grob lassen sich drei Fälle unterscheiden. Das vergleichsweise edle Kupfer steht im Gleichgewicht mit seinen Phosphaten. Chemisch bedeutet dies, daß die Kupferoxide sowie die Kupferphosphate bei Zusatz von Phosphor zu Kupfermetall und einem  $P_4O_{10}$ -reicheren Phosphat, im Grenzfall  $P_4O_{10}$  reagieren. Ähnliches ist auch für andere Edelmetalle zu erwarten. Im Unterschied dazu stehen  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  und  $Ta_2O_5$  im thermischen Gleichgewicht mit Phosphordampf. Eine Reduktion dieser Oxide durch Phosphordampf ist nicht möglich. Zwischen diesen beiden Extremen lassen sich die weiteren untersuchten Systeme einordnen. Hier verlaufen die Gleichgewichtslinien in einem großen Bereich der jeweiligen Dreistoffsysteme zwischen den Phosphiden und den am weitesten reduzierten Phosphaten (vgl. z. B.  $Cr/P/O$ ,  $Mo/P/O$ ,  $W/P/O$  od.  $Fe/P/O$ ).

Die Fülle der experimentellen Ergebnisse und die chemische Individualität jedes einzelnen Dreistoffsystems verbieten eine zu sehr ins Detail gehende Diskussion und Verallgemeinerung der Beobachtungen. Einige interessante Aspekte der Gleichgewichts-untersuchungen sollen aber näher betrachtet werden.

Wie die Experimente zeigen (vgl. Abb. 2.1 - Abb. 2.14), kann bereits die **Reduktion von Metalloxiden mit geringen Mengen Phosphordampf** in sehr unterschiedlicher Weise verlaufen. Im einfachsten Fall entzieht Phosphor dem Oxid Sauerstoff unter Bildung des Metalls oder eines niederen Oxids und  $P_4O_{10}$ . Letzteres reagiert mit überschüssigem und/oder gerade durch die Reduktion entstandenem Metalloxid zu einem Phosphat. Es ergibt sich so eine Koexistenz von zwei Phasen auf dem binären Schnitt Metall / Sauerstoff mit einem Phosphat. Beispiele für dieses Verhalten sind die Reaktionen der Eisenoxide,  $NiO$ ,  $Cu_2O$  und  $CuO$  sowie von  $ZnO$  mit Phosphor. Auch die Umsetzung der Wolframoxide sowie der höheren Molybdänoxide außer  $MoO_2$  verläuft nach diesem Schema. Im Unterschied dazu wird den Titanoxiden unterhalb von  $TiO_2$  bei der Umsetzung mit Phosphordampf Metall entzogen unter Bildung von  $TiP$ . Der Sauerstoff verbleibt am Metall und es entstehen höhere

Metalloxide. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Nioboxide unterhalb von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sowie Vanadiummonoxid VO. Hingegen reagiert  $\text{V}_2\text{O}_3$  mit Phosphordampf unter Bildung eines Phosphats und eines Phosphids ( $\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$  und VP). Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird auch für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\rightarrow$  NbP,  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\rightarrow$  CrP,  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  oder  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ),  $\text{MoO}_2$  ( $\rightarrow$   $\text{Mo}_4\text{P}_3$ ,  $\text{MoP}_2\text{O}_7$ ),  $\text{MnO}$  ( $\rightarrow$  MnP,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) und  $\text{CoO}$  ( $\rightarrow$  CoP,  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ) beobachtet. Die drei unterschiedlichen Reaktionsschemata sind mit einer Oxidation (1), Reduktion (2) bzw. Disproportionierung (3) des Phosphors verbunden. Für den letzteren Fall, der Disproportionierung, ergeben sich ausgehend von einem Metalloxid und Phosphordampf je nach Verhältnis der Reaktionspartner unterschiedliche Gleichgewichtsdreiecke. Bei den hier betrachteten Bereichen der Dreistoffsysteme sind prinzipiell zwei Arten von Koexistenzgebieten zu unterscheiden. Entweder koexistieren zwei Phosphide mit einem Phosphat, oder zwei Phosphate mit einem Phosphid. Für eine gegebene Einwaage werden immer die Gleichgewichtsbodenkörper auftreten, die den niedrigsten  $\text{P}_2(\text{P}_4)$ -Koexistenzdruck erlauben. Dieser ist im einfacheren Fall durch den Gleichgewichtsdruck über benachbarten Phosphiden festgelegt (Gl. 2.6 u. 2.7). Der Phosphordampfdruck kann aber auch durch Kombination von mehreren Gleichgewichten bestimmt sein, wie anhand des Beispiels  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{CoP}$  (Gl. 2.8 - 2.10) gezeigt wird. Prinzipiell gilt natürlich entsprechend der Gibbs'schen Phasenregel, daß innerhalb eines Gleichgewichtsdreiecks eines Dreistoffsystems alle Partialdrücke invariant gegen eine Veränderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers sind.



$$\text{P}(\text{O}_2) = (\text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) / \text{P}(\text{P}_4) \cdot K_P)^{1/5}$$

Je nach Stabilität der beteiligten Phasen ergibt sich ein Verbrauch des eingesetzten Phosphors entweder durch Reduktion der Metalloxidkomponente unter Bildung von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , das zu einem  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -reicheren Phosphat weiterreagiert, oder durch Bildung eines phosphorreichereren Phosphids.

Qualitativ kann die **Reaktivität von Phosphaten gegenüber Phosphordampf** direkt an das Reaktionsverhalten der Oxide angeschlossen werden. Dabei ist zu beachten, daß die Aktivität eines Metalloxids bei der Phosphatbildung natürlich erniedrigt wird. Diese Stabilisierung der Metalloxidkomponente in einem Phosphat kann auch als Neutralisationswärme der Säure-Base-Reaktion zwischen  $\text{MO}_x$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  aufgefaßt werden. Mit dieser Betrachtungsweise, die auf Überlegungen von Kubaschewski zurückgeht (Kubaschewski, Evans & Alcock, 1967), ist eine Abschätzung der Bildungsenthalpie von Phosphaten mit akzeptabler Genauigkeit möglich (vgl. Glaum, 1990; Blum, 1997; Schmidt, 1999).

Bedingt durch die Stabilisierung der Metalloxidkomponente wird der einfachste Fall, die bloße Reduktion von Phosphor durch diese Komponente des Phosphat, wie sie in den Gl. 2.11 -2.13 formuliert ist, nicht beobachtet. Der Entzug von Metall aus einem Phosphat durch Phosphor ohne weitere Begleitreaktionen ist also auf diese Weise nicht möglich. Dieses Verhalten erscheint plausibel, vergegenwärtigt man sich die unterschiedlichen Aktivitäten von Metallen in Oxiden und Phosphiden.



Sehr häufig sind dagegen Disproportionierungsreaktionen, bei denen aus einem Phosphat und Phosphordampf ein Phosphid und ein  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -reicheres Phosphat entstehen. Formal kann man bei dieser Umsetzung drei Teilreaktionen unterscheiden.

- 1) Reduktion der Metalloxidkomponente durch Phosphordampf unter Bildung von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und Metall
- 2) Umsetzung des Metalls mit Phosphor zu Phosphid
- 3) Reaktion von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit überschüssigem Phosphat

Es fällt auf, daß mit zunehmendem Gehalt der Phosphate an  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  eine Umsetzung mit Phosphordampf immer seltener eintritt. Die Aktivität des Metalloxids wird schließlich soweit erniedrigt, daß eine Redoxreaktion mit Phosphordampf nicht mehr möglich ist, Phosphat und P-Dampf stehen miteinander im thermischen Gleichgewicht. Je nach thermischer Stabilität von neu entstehendem Phosphid und Phosphat und damit der Lage der Gleichgewichte der Teilreaktionen 2 und 3, wird die erste Reaktion mehr oder weniger quantitativ oder u. U. auch

gar nicht ablaufen.

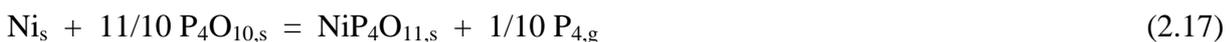
Naturgemäß steigt der Gleichgewichtsdruck  $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$  mit steigendem  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Gehalt der Bodenkörper an. Der  $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$ -Koexistenzdruck über zwei Phosphaten bzw. die Aktivität  $a(\text{P}_4\text{O}_{10})$  in einem Phosphat ist gegeben durch das Verhältnis der  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Partialdrucke über dem Phosphat und reinem  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  unter den gleichen Bedingungen.

Beispiel:  $\text{CrPO}_4$



$a(\text{P}_4\text{O}_{10})$  hängt von der Basizität des Metalloxids ab und, wie bereits erwähnt, vom Gehalt des Phosphats an  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

Die **Reaktion von Phosphor(V)-oxid mit geringen Mengen Übergangsmetall** ließ sich im Rahmen der Gleichgewichtsexperimente (vgl. Abb. 2.1 - 2.15) weniger gut charakterisieren. Das hat verschiedene Gründe. So entstehen bei diesen Reaktionen häufig gasförmige Produkte ( $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{P}_4\text{O}_6$  ...) deren Menge und Verhältnis zueinander in den üblichen Ampullenexperimenten nicht erfaßbar ist. Auch kann  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  unter den Bedingungen der Experimente mit dem  $\text{SiO}_2$  aus der Ampullenwand reagieren. In diesen Fällen entstehen  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  (Kostencki, 1997; Hesse, 1979),  $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  (Mayer, 1974) und/oder kompliziert zusammengesetzte Silico-phosphate bzw. Phosphat-Silicate der Übergangsmetalle (Glaum & Gruehn, 1990; Lenz, 1995; Reinauer, 1998). Die Experimente zeigen aber zumindest, daß  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bis auf Kupfer durch alle anderen untersuchten Übergangsmetalle reduziert wird. Dabei entstehen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -reiche Phosphate ( $\text{MP}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{MP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ) und Phosphordampf. Für die Darstellung von  $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$  stellt die Reaktion gemäß (2.17) den bislang günstigsten Syntheseweg dar (Blum, 1997).



Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang auch die unterschiedlichen Reaktionsprodukte bei der kinetisch kontrollierten Reaktion von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit geringen Mengen an Ta, TaP oder  $\text{TaP}_2$  (Bender, 1997). Je nach eingesetztem Reduktionsmittel entstehen, trotz sehr ähnlicher Stöchiometrie der Einwaage in der Nähe von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , die Produkte  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TaOPO}_4$  oder ein  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -reiches Tantal(V)-phosphat. Letzterem wurde von Bender die Formel  $(\text{TaO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  zugeordnet.

## 2.5 Chemischer Transport wasserfreier Phosphate

Die zu Beginn dieses Kapitels genannten Probleme bei der Synthese, Kristallisation und Reinigung von wasserfreien Phosphaten waren Anlaß, die Anwendbarkeit der Methode des chemischen Transports (Schäfer, 1963) für diese Zwecke systematisch zu untersuchen. Abgesehen von einer Untersuchung zum chemischen Transport von  $\text{LaPO}_4$  mit Brom enthaltenden Transportmitteln (Schäfer & Orlovskii, 1972), lag zu Beginn der vorliegenden Arbeiten nur ein weiterer Hinweis zur Kristallisation von wasserfreien Phosphaten unter Beteiligung der Gasphase (Liebau, Bissert & Köppen, 1968) vor. Inzwischen konnte gezeigt werden, daß chemische Transportexperimente vielfach tatsächlich sehr gute Ergebnisse bei der Kristallisation und Reinigung von wasserfreien Phosphaten liefern. Selbst für Phosphate, die nicht in reversiblen Transportreaktionen über die Gasphase wandern, ist bei bedachter Wahl der Reaktionsbedingungen zumindest ein Mineralisationseffekt bzw. die Rekristallisation der vorgelegten amorphen oder mikrokristallinen Bodenkörper möglich. Im nachfolgenden Abschnitt wird zuerst eine Zusammenstellung der experimentellen Bedingungen gegeben, unter denen bislang wasserfreie Phosphate erfolgreich unter Beteiligung der Gasphase kristallisiert wurden. Daran anschließend werden die experimentellen Beobachtungen im Rahmen thermochemischer Betrachtungen systematisiert und interpretiert. Den Abschluß dieses Kapitels soll eine Reihe von Regeln bilden, die bei der Auswahl der experimentellen Bedingungen für Transportexperimente an wasserfreien Phosphaten als Orientierung gelten können. Diese Regeln sind mit kleinen Einschränkungen auch auf das Transportverhalten von anderen komplizierter zusammengesetzten Bodenkörpern wie z. B. Sulfaten, Silicaten und Boraten übertragbar.

### 2.5.1 Experimentelle Ergebnisse

Die hier beschriebenen Transportexperimente (Tabelle 2.15) wurden sämtlich in abgeschmolzenen Quarzglasampullen durchgeführt. Dabei lagen die Ampullendimensionen üblicherweise bei  $l \approx 12$  cm und  $d \approx 1,6$  cm. Im Verlauf der Untersuchungen wurden unterschiedliche Transportmittel erprobt. Neben den reinen Halogenen (Chlor, Brom, Iod) kamen verschiedene Halogenverbindungen ( $\text{NH}_4\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sowie Gemische P/Cl und P/I zur Anwendung. Beim Transport verschiedener Diphosphate  $\text{MP}_2\text{O}_7$  erwiesen sich in einigen Fällen auch  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$  und  $\text{NbCl}_5$  als geeignete

Transportmittel (Kostencki, 1997). Transporteffekte wurden für wasserfreie Phosphate bei mittleren Temperaturen  $\bar{T}$  zwischen 450 °C ( $\text{CdP}_4\text{O}_{11}$  (Weil, 1998)) und 1150 °C ( $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  (Schmidt, 1998)) beobachtet. Als Temperaturgradient wurde im allgemeinen  $\Delta T = 100^\circ$  gewählt. Details zu den jeweiligen Experimenten sind den zitierten Arbeiten zu entnehmen.

**Tabelle 2.15** Zusammenfassung der bisher erzielten experimentellen Ergebnisse zur Kristallisation von wasserfreien Phosphaten unter Beteiligung der Gasphase. Sofern ein reversibler chemischer Transport beobachtet wurde, wandern die Phosphate aufgrund endothermer Reaktionen ( $T_2 \rightarrow T_1$ ;  $T_2 > T_1$ ,  $\bar{T} = (T_1+T_2)/2$ ). TM: Transportmittel. Die Kennzeichnungen in der Spalte Kommentar (Kom.) bedeuten: "+++" reversibler Transport ohne Ampullenangriff, Transportrate über 10 mg/h, gut ausgebildete Kristalle; "-" Transportrate unter 1 mg/d, Ampullenangriff, schlechte Reproduzierbarkeit; "+" und "++" stellen Abstufungen dar.

Phosphat	Bemerkungen	Kom.	Lit.
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	TM: P/I-Gemische, $850^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 1000^\circ\text{C}$	+	1)
$\text{SiP}_2\text{O}_7$	kub. Modifikation: TM: P/I-Gemische, $1050 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	-	2)
$\text{GeP}_2\text{O}_7$	trik. Modifikation: TM: $\text{Cl}_2$ (0,1 atm bei RT), $700^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 1000^\circ\text{C}$ ; kub. Modifikation: TM: $\text{Cl}_2$ (0,1 atm bei RT), $1140 \rightarrow 1050^\circ\text{C}$	+	2, 3, 4)
$\text{SnP}_2\text{O}_7$	TM: $\text{Cl}_2$ (0,1 atm bei RT), $980 \rightarrow 840^\circ\text{C}$	+++	3)
$\text{LnPO}_4$ (Ln = La - Nd, Sm - Lu)	a) TM: $\text{PCl}_5$ (ca. 2 - 80 mg/Amp.), $1100 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$ u. $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ ; b) TM: $\text{HBr}$ (aus $\text{NH}_4\text{Br} + \text{Br}_2$ ), $1123 \rightarrow 923^\circ\text{C}$ ; c) TM: $\text{PBr}_3/\text{Br}_2$ (jeweils ca. 0.25 atm bei $1023^\circ\text{C}$ ) $1123 \rightarrow 923^\circ\text{C}$	++	5, 6, 7)
$\text{TiPO}_4$	TM: $\text{I}_2$ , $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ (Zusatz weniger mg Ti verhindert zusätzliche Bildung von $\text{TiP}_2\text{O}_7$ )	+++	8)
$\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$	TM: P/I-Gemische; $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	++	8, 9)
$\text{Ti}_9\text{O}_4(\text{PO}_4)_8$ (R3) <sup>41)</sup>	TM: $\text{I}_2$ (bei Gegenwart von $\text{TiPO}_4$ im ABK), $1100 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$	++	9, 10)
$\text{Ti}_{95}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$ (R2) <sup>41)</sup>	TM: $\text{I}_2/\text{TiI}_4$ -Gemische, $1100 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+	9, 10)
$\text{Ti}_{31}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (R1) <sup>41)</sup>	TM: 0,135 mmol $\text{PtCl}_2/\text{Amp.}$ , $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+	9, 10)
$\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	TM: $\text{Cl}_2$ (1 atm bei RT, Zusatz von ca. 30 mg $\text{TiPO}_4/\text{Amp.}$ ), $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	++	9, 10)
$\text{TiP}_2\text{O}_7$	a) TM: P/I-Gemische, $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ ( $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ als weiterer BK, wenn P-Einwaage zu hoch); b) TM: $\text{I}_2$ (bei Zusatz weniger mg $\text{TiP}$ ), $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+++	2, 8, 9)
$\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$	TM: $\text{I}_2$ , $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+++	11)
$\text{VPO}_4$	TM: P/I-Gemische od. $\text{I}_2$ + wenige mg VP; $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+++	12)
$\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	TM: P/I-Gemisch (aus einem ABK $\text{VPO}_4 / \text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ); $900 \rightarrow 800^\circ\text{C}$	+	3)
$\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$	aus $\text{NbOPO}_4 + \text{P}$ (2 : 1); TM: $\text{I}_2$ , $800 \rightarrow 700^\circ\text{C}$ (Quelle: NbP, Senke: $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ u. $\text{NbOPO}_4$ )	+++	13)
$\text{PNb}_9\text{O}_{25}$	aus einem ABK $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ , $\text{NbOPO}_4$ u. NbP; TM: $\text{I}_2$ , $900 \rightarrow 800^\circ\text{C}$	+++	13)

Fortsetzung von Tab. 2.15

NbOPO <sub>4</sub> u. NbPO <sub>5,8</sub>	a) TM: NH <sub>4</sub> Cl (in Gegenwart von NbP im ABK), 1000 → 900°C; b) TM: I <sub>2</sub> (in Gegenwart von NbP im ABK), 1000 → 900°C; mehrtägige Vorreaktion bei 700°C fördert die Bildung von NbPO <sub>5,8</sub>	+++	13, 14)
Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	TM: I <sub>2</sub> (in Gegenwart von CrP im ABK), 1200 → 1150°C	++	15, 16)
Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TM: I <sub>2</sub> oder I <sub>2</sub> + wenige mg CrP, 1050 → 950°C	+++	17, 18)
Cr <sub>3</sub> Cr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	TM: I <sub>2</sub> , 1050 → 950°C	+	19)
A <sub>3</sub> Cr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (A = Mg, Cu, Zn)	Mg: 1 atm Cl <sub>2</sub> bei RT (TM), 1000 → 900°C; Zn: 1 atm Cl <sub>2</sub> bei RT (TM), 1100 → 1000°C; Cu: 0,1 atm Cl <sub>2</sub> bei RT (TM), 1000 → 900°C	+	20, 21)
A <sub>3</sub> In <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (A = Co, Ni)	Co: 0,1 atm Cl <sub>2</sub> bei RT (TM), 1000 → 900°C; Ni: 0,1 atm Cl <sub>2</sub> bei RT (TM), 1000 → 900°C	++	21)
Cr <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	TM: P/I-Gemische (Ausgangsbodenkörper CrPO <sub>4</sub> !), 1050 → 950°C, irreversibler Transport	-	22)
α-CrPO <sub>4</sub>	TM: Cl <sub>2</sub> (0,1 atm bei RT), 1100 → 1000°C	+	17, 23)
Cr(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C-Typ)	TM: P/I-Gemische (Ausgangsbodenkörper CrPO <sub>4</sub> !), 1050 → 950°C, irreversibler Transport	+	24)
Mo(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C-Typ)	a: TM: NH <sub>4</sub> I, 1000 → 900°C (Synthese aus MoO <sub>3</sub> u. P, 3:5, Vorreaktion in separater Amp.; MoP u. Mo <sub>4</sub> P <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>25</sub> als weitere Produkte); b: TM: I <sub>2</sub> , 900 → 800°C (Einsatz von Mo(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	+	25, 26)
MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TM: HgBr <sub>2</sub> (in Gegenwart von MoP), 750°C ≤ $\bar{T}$ ≤ 1050°C, vermutlich Simultantransport von MoP und MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	++	25)
MoOPO <sub>4</sub>	TM: I <sub>2</sub> , 800 → 700°C (Synthese aus Mo <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>11</sub> u. MoP)	++	25)
(MoO) <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub>	TM: I <sub>2</sub> , 800 → 700°C (Synthese aus Mo <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>11</sub> u. P, 5:2, ohne Vorreaktion, MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und/oder MoOPO <sub>5</sub> als weitere Produkte)	+	25)
Mo <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	TM: HgBr <sub>2</sub> , 900 → 800°C	+++	25)
WP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TM: I <sub>2</sub> , 1000 → 900°C (Synthese aus WO <sub>3</sub> u. P, 1:2, WP als weiteres Produkt)	+++	26, 27)
WOPO <sub>4</sub>	TM: I <sub>2</sub> , 1000 → 900°C (Synthese aus WO <sub>3</sub> u. P, 1:1, WP als weiteres Produkt)	+++	26, 27)
Monophosphat- wolframbronzen (WO <sub>3</sub> ) <sub>2m</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	m = 4: I <sub>2</sub> (TM), 900 → 800°C m = 6: NH <sub>4</sub> Cl (TM; ca. 20 mg / Amp.), 900 → 800°C	++	28)
Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg P, 850 → 800°C	++	1)
Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TM: P/I-Gemische, 750°C ≤ $\bar{T}$ ≤ 1050°C	+++	1)
Mn <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg P; 800 → 700°C	+++	1)
Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TM: I <sub>2</sub> (bei Gegenwart von FeP im ABK), 900 → 800°C	++	17, 18)
Fe <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Synthese "in situ" aus Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> und Fe; TM: I <sub>2</sub> + wenige mg Fe-Überschuß, 850 → 750°C	+++	29)

Fortsetzung von Tab. 2.15

Fe <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> )	TM: FeCl <sub>2</sub> , 900 → 800°C	++	30)
FePO <sub>4</sub>	TM: Cl <sub>2</sub> , 1100 → 1000°C	+	17)
Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	a) TM: Cl <sub>2</sub> (1 atm bei RT), 1100 → 1000°C; b) TM: P/I-Gemische, 1000 → 900°C	+++	18, 31)
Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	TM: P/I-Gemische, 850 → 750°C	+++	31)
RhPO <sub>4</sub>	TM: Cl <sub>2</sub> (1 atm bei RT), 1050 → 950°C	+	32, 33)
Rh(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	TM: Cl <sub>2</sub> (1 atm bei RT), 900 → 800°C	+	32, 33)
Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	TM: Cl <sub>2</sub> (0.1 atm bei RT), 1050 → 950°C	-	34)
σ-Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub> , 950 → 850°C	+++	17, 34)
Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg P, 850 → 750°C	+++	34)
Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TM: Cl <sub>2</sub> (wenig, sonst Bildung von PdCl <sub>2</sub> ), 950 → 850°C	+	33)
Pd(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TM: Cl <sub>2</sub> (wenig, sonst Bildung von PdCl <sub>2</sub> ), 850 → 850°C	-	33)
Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg P oder CuP <sub>2</sub> , 1000 → 900°C	++	17, 35)
Cu <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg P oder CuP <sub>2</sub> , 850 → 750°C	+++	35, 36)
CuP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg P oder CuP <sub>2</sub> , 600 → 500°C	+++	35, 36)
Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	a: TM: H <sub>2</sub> (0,2 atm bei RT), 920 → 820°C; b: TM: NH <sub>4</sub> Cl (ca. 10 mg / Amp.), 920 → 820°C	++	37)
ZnP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg P, 600 → 500°C	+++	38)
Cd(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg P, 650 → 550°C	++	38)
CdP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	TM: I <sub>2</sub> + wenige mg P, 510 → 480°C	+++	38)
Hg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TM: PCl <sub>5</sub> (ca. 20 mg / Amp.), 550 → 500°C	+	38, 39)
U <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	aus UP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + UP <sub>2</sub> ; TM: Iod; 800 → 900°C (!)		40)
UP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	a) TM: P/I-Gemische, 1100 → 1000°C; b) TM: NbCl <sub>5</sub> , 1020 → 920°C (auch weitere Metallchloride wie VCl <sub>4</sub> und ZrCl <sub>4</sub> können benutzt werden)	++	2)

<sup>1</sup> (Gerk, 1996), <sup>2</sup> (Kostencki, 1997), <sup>3</sup> (Kaiser, 1996), <sup>4</sup> (Kaiser & Glaum, 1994), <sup>5</sup> (Schäfer & Orlovskii, 1972), <sup>6</sup> (Repko et al., 1971), <sup>7</sup> (Tananaev et al., 1968), <sup>8</sup> (Glaum & Gruehn, 1990), <sup>9</sup> (Reinauer, 1998), <sup>10</sup> (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994), <sup>11</sup> (Glaum & Gruehn, 1989), <sup>12</sup> (Glaum & Gruehn, 1992), <sup>13</sup> (Kaiser, 1990), <sup>14</sup> (Kaiser, Schmidt, Glaum & Gruehn, 1992), <sup>15</sup> (Glaum & Schmidt, 1997), <sup>16</sup> (Schmidt, 1998a), <sup>17</sup> (Glaum, 1990), <sup>18</sup> (Glaum, Walter-Peter, Özalp & Gruehn, 1991), <sup>19</sup> (Glaum, 1993), <sup>20</sup> (Gruß & Glaum, 1997), <sup>21</sup> (Gruß, 1998), <sup>22</sup> (Glaum, 1992), <sup>23</sup> (Glaum, Gruehn & Möller, 1986), <sup>24</sup> (Gruß & Glaum, 1996), <sup>25</sup> (Lenz, 1995), <sup>26</sup> (Watson, Borel, Chardon & Leclaire, 1994), <sup>26</sup> (Mathis, Glaum & Gruehn, 1991), <sup>27</sup> (Mathis, 1990), <sup>28</sup> Mathis & Glaum, 1994), <sup>29</sup> (Weil, 1996), <sup>30</sup> (Modaressi et al., 1981), <sup>31</sup> (Schmidt, 1998b), <sup>32</sup> (Rittner & Glaum, 1994), <sup>33</sup> (Görzel, 1997), <sup>34</sup> (Blum, 1997), <sup>35</sup> (Özalp, 1993), <sup>36</sup> (Glaum, Weil & Özalp, 1996), <sup>37</sup> (Glaum & Rühl, 1994), <sup>38</sup> (Weil, 1998), <sup>39</sup> (Weil & Glaum, 1997), <sup>40</sup> (Albering & Jeitschko, 1995), <sup>41</sup> zur Zusammensetzung der gemischtvalenten Titan(III, IV)-phosphate vgl. Abschn. 3.6.3

Die Zusammenstellung in Tabelle 2.15 zeigt, daß Chlor oder Mischungen aus Phosphor und Iod als Transportmittel für wasserfreie Phosphate die besten Ergebnisse liefern. In einigen Fällen wurden auch mit Übergangsmetallhalogeniden gute Ergebnisse erzielt. Naturgemäß kommt für oxidierbare (sog. "reduzierte") Phosphate wie  $\text{TiPO}_4$ ,  $\text{VPO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  Chlor als Transportmittel nicht in Frage aufgrund quantitativer Oxidation der Bodenkörper unter Aufzehrung des Transportmittels. Selbst bei Verwendung geringer, zur vollständigen Oxidation des Bodenkörpers nicht ausreichender Chlormengen wird in diesen Fällen starker Angriff auf die Quarzglasampullen beobachtet.

Nachfolgend sollen anhand von Beispielen die beim chemischen Transport von wasserfreien Phosphaten bestimmenden heterogenen und homogenen Gleichgewichte für die beiden Transportmittel vorgestellt und diskutiert werden.

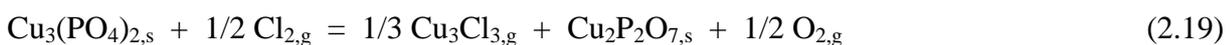
### 2.5.2 Transportreaktionen mit dem Transportmittel Chlor

Die bereits vom chemischen Transport binärer Oxide bekannten thermochemischen Betrachtungen lassen sich mit Erweiterungen auch auf das Transportverhalten von wasserfreien Phosphaten übertragen. Diese können als ternäre Oxide beschrieben werden, deren eine binäre Komponente ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) unter den Bedingungen des chemischen Transports gasförmig ist. Im einfachsten Fall wird es also genügen, die Reaktionsbedingungen des Transportexperiments so zu wählen, daß eine ausreichende Verflüchtigung der Metalloxid-Komponente erreicht wird, wobei allerdings zu beachten ist, daß diese im Phosphat um den Betrag der Reaktionsenthalpie für die Bildung des Phosphats aus Metalloxid und Phosphor(V)-oxid stabilisiert und damit weniger leicht zu verflüchtigen vorliegt. Chlor ist für viele binäre Metalloxide als Transportmittel gut geeignet. Verschiedene Zusammenstellungen entsprechender Beobachtungen sind bereits veröffentlicht worden (Schäfer, 1962; Emmenegger, 1968; Wilke & Bohm, 1988). Es lag daher die Vermutung nahe, Chlor auch für Phosphate der entsprechenden Metalle als Transportmittel anwenden zu können. Nimmt man an, daß unter den Bedingungen der Transportexperimente Phosphor und Sauerstoff eines Phosphats als  $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$  und die Metallkomponente des Phosphats über ein Halogenid verflüchtigt wird, dann ergibt sich die allgemeine Transportreaktion Gl. 2.18 für Orthophosphate. Ähnliche Gleichungen lassen sich auch für Diphosphate und höher kondensierte Phosphate formulieren.



Die Reaktionsenthalpie für (2.18) ergibt sich aus der Enthalpie der entsprechenden Transportreaktion des binären Metalloxids plus der Sublimationswärme von  $P_4O_{10}$  plus der "Neutralisationswärme" der Reaktion zwischen Metalloxid und  $P_4O_{10,s}$ . Diese einfache Betrachtung zeigt, daß mit Chlor als Transportmittel nur solche Phosphate eine ausreichende Löslichkeit in der Gasphase zeigen werden, deren Metalloxidkomponente sehr gut in der Gasphase löslich (sehr gut transportierbar) ist. Diese Überlegung findet in den Experimenten (Tabelle 2.15) ihre Bestätigung.  $RhPO_4$ ,  $GeP_2O_7$ ,  $Co_2P_2O_7$  oder  $SnP_2O_7$  wandern mit Transportraten  $m > 5$  mg/h vergleichsweise schnell im Temperaturgefälle. Die Transportraten für  $FePO_4$  und  $\alpha$ - $CrPO_4$  hingegen liegen nur noch im Bereich mg/d.  $SiP_2O_7$ ,  $TiP_2O_7$ ,  $Mn_2P_2O_7$  oder  $NbPO_5$  lassen sich mit Chlor nicht transportieren und spiegeln die niedrigere Löslichkeit der jeweiligen Metalloxide in der Gasphase sowie die damit verbundenen niedrigeren Transportraten wieder. Die Unterschiede in den "Neutralisationswärmern" für die jeweiligen Phosphate können bei dieser allgemeinen Betrachtung unberücksichtigt bleiben.

Gl. 2.18 zeigt auch, daß ein Transport nur möglich sein wird, wenn der Gleichgewichtsdruck  $P(P_4O_{10})$  nicht durch die Bildung sehr stabiler  $P_4O_{10}$ -reicherer Phosphate niedriggehalten wird. Entsprechend den Überlegungen von Schäfer sollte  $P(P_4O_{10}) > 10^{-5}$  atm sein, um einen Transport bewirken zu können (Schäfer, 1962). Als Beispiel für die Unterdrückung eines Transporteffektes durch die Bildung eines höheren Phosphats kann die Reaktion von Kupfer(II)-orthophosphat mit Chlor zu Kupfer(II)-diphosphat und  $CuCl$  dienen (Gl. 2.19) (Özalp, 1993).



Das Auftreten von gasförmigen Phosphoroxidchloriden wie  $POCl_3$  und  $PO_2Cl$  (Binnewies, 1982) bei den Temperaturen der Transportexperimente ist thermochemisch ungünstig, wie die Betrachtung von Gl. 2.20 u. 2.21 zeigt. Der Austausch von Phosphor-Sauerstoff-Bindungen gegen Phosphor-Chlor-Bindungen ist stark endotherm. Einen gewissen Ausgleich schafft bei hohen Temperaturen nur der Entropiegewinn. Mit abgeschätzten thermodynamischen Daten für ein Trimeres von  $PO_2Cl$  (" $P_3O_6Cl_3$ ") ergibt sich für dieses Teilchen ein maßgeblicher Anteil am Transport von wasserfreien Phosphaten mit Chlor (Glaum, 1990). Ein experimenteller Nachweis dieses Teilchens unter den Bedingungen der Transportexperimente ist aber noch nicht gelungen. Den weiteren Betrachtungen zum Transport von wasserfreien Phosphaten mit Chlor wird deshalb nur  $P_4O_{10}$  als Phosphor enthaltendes Gasteilchen zugrundegelegt.



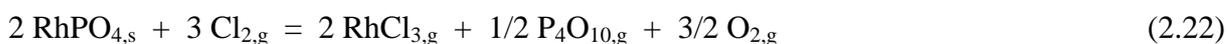
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}H(1273 \text{ K}) &= 159,2 \text{ kcal/FU}; & \Delta_{\text{R}}S(1273 \text{ K}) &= 44,3 \text{ cal/FU}\cdot\text{K}; \\ \Delta_{\text{R}}G(1273 \text{ K}) &= 102,8 \text{ kcal/FU}; & K_{\text{P}}(1273 \text{ K}) &= 2,0 \cdot 10^{-18} \text{ atm}; \\ (\text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) : \text{P}(\text{POCl}_3) &\approx 278 \text{ bei } 1273 \text{ K und } \text{P}(\text{Cl}_2) \approx \text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) \approx 1 \text{ atm}) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}H(1273 \text{ K}) &= 408 \text{ kcal/FU}; & \Delta_{\text{R}}S(1273 \text{ K}) &= 99,8 \text{ cal/FU}\cdot\text{K}; \\ \Delta_{\text{R}}G(1273 \text{ K}) &= 281 \text{ kcal/FU}; & K_{\text{P}}(1273 \text{ K}) &= 5,0 \cdot 10^{-49} \text{ atm}; \\ (\text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) : \text{P}(\text{PO}_2\text{Cl}) &\approx 2,56 \cdot 10^{11} \text{ bei } 1273 \text{ K und } \text{P}(\text{Cl}_2) \approx \text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) \approx 1 \text{ atm}) \end{aligned}$$

Die im System Rh / P / O / Cl beim chemischen Transport von  $\text{RhPO}_4$  und  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$  mit Chlor auftretenden Gleichgewichte werden exemplarisch für den chemischen Transport von wasserfreien Phosphaten mit diesem Transportmittel behandelt. Zum einen ist hier, wie die Untersuchungen zum chemischen Transport von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  mit Chlor zeigen (Görzel & Glaum, 1996), außer Rhodium(III)-chlorid kein weiteres Metall enthaltendes Gasteilchen zu berücksichtigen. Zum anderen veranschaulichen die in diesem System maßgeblichen heterogenen Gleichgewichte die auch in anderen Systemen möglichen Reaktionen. Den thermodynamischen Betrachtungen liegen abgeschätzte Entropien und  $C_{\text{P}}$ -Funktionen von  $\text{RhPO}_{4,\text{s}}$  und  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_{3,\text{s}}$  (Görzel, 1997) sowie die anhand der Transportexperimente eingegrenzten Bildungsenthalpien  $\Delta_{\text{B}}H^\circ_{298}(\text{RhPO}_{4,\text{s}}) = -245 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta_{\text{B}}H^\circ_{298}(\text{Rh}(\text{PO}_3)_{3,\text{s}}) = -609 \text{ kcal/mol}$  zugrunde. Neben den beiden transportbestimmenden Gleichgewichten (2.22 u. 2.23) werden noch verschiedene Nebenreaktionen (2.24 - 2.26) beobachtet. Festes Rhodium(III)-chlorid entsteht neben den Phosphaten gemäß (2.24). Hierin drückt sich die im Unterschied zu den meisten anderen Metallen vergleichsweise hohe Stabilität des Chlorids gegenüber den Oxoverbindungen aus. Bei  $T < 900 \text{ }^\circ\text{C}$  reicht der Partialdruck von  $\text{P}_4\text{O}_{10,\text{g}}$  sogar aus zur Bildung des Metaphosphats  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_{3,\text{s}}$  neben dem Orthophosphat.

Geringe Mengen an Feuchtigkeit, die entweder von der Wand der Quarzglasampullen (Schmidt & Gruehn, 1982) oder vom Phosphatbodenkörper desorbiert werden, wirken sich nachteilig auf die Wanderungsgeschwindigkeiten der Phosphate aus. Einerseits verschiebt der, in einem homogenen Gasphasengleichgewicht aus  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehende Sauerstoff die Transportreaktionen (2.22) und (2.23) auf die Seite der Bodenkörper, andererseits führt die Bildung von  $\text{HCl}$  zu einer ungünstigen Erhöhung des Gesamtdrucks.

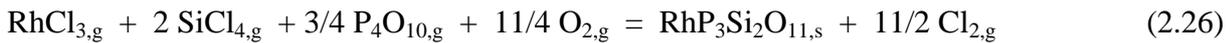
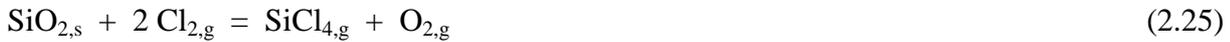
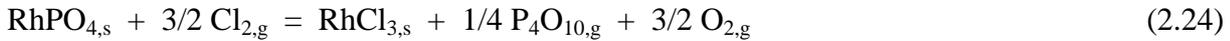


$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}G(1273 \text{ K}) &= 79,3 \text{ kcal/FU}; & K_{\text{P}}(1273 \text{ K}) &= 2,4 \cdot 10^{-14} \text{ atm}; \\ \text{P}(\text{RhCl}_3, 1273 \text{ K}, 1 \text{ atm } \text{Cl}_2) &= 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \end{aligned}$$



$$\Delta_{\text{R}}G(1273 \text{ K}) = 44,6 \text{ kcal/FU}; K_{\text{P}}(1273 \text{ K}) = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$$

$$P(\text{RhCl}_3, 1273 \text{ K}, 1 \text{ atm Cl}_2) = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$



Die Reaktion von Chlor mit der Wand der Quarzglasampullen (2.26) sollte bis ca. 1200 °C zu keiner nennenswerten Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> in der Gasphase führen. Trotzdem wird in Experimenten auch schon bei Temperaturen unter 1000°C ein Angriff auf die Wandungen beobachtet. Hierfür können verschiedene Effekte verantwortlich sein.

Phosphate mit vergleichsweise hoher P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>-Aktivität (hoher Gehalt an P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>; hoher Zersetzungsdampfdruck) spalten P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ab, dieses wird von der Ampullenwand unter Bildung von SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> abgefangen. Siliciumdiphosphat tritt in diesem Falle häufig als feiner, weißer Beschlag auf der Ampullenwand auf. Umgekehrt kann eine hohe P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>-Aktivität im Bodenkörper auch zur Bindung von SiCl<sub>4</sub> aus der Gasphase führen. Die niedrigen SiCl<sub>4</sub>-Drucke reichen dann aus zum isothermen Transport von SiO<sub>2</sub> von der Ampullenwand zum Phosphat, unter Bildung von Silicophosphaten wie z. B. M<sub>2</sub>Si(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, M<sup>2+</sup>: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, (Glaum & Anette Schmidt, 1996; Trojan et al., 1987). Insbesondere bei Phosphaten der frühen Übergangsmetalle (Ti, V, Cr, Mo) spricht bei Transportexperimenten mit Chlor auch einiges für einen katalytischen Effekt der gasförmigen Metallchloride beim Angriff auf die Ampullenwand.

Die Vermutung lag nahe, die Löslichkeit der Phosphatbodenkörper im Transportmittel Chlor durch Zusätze von sauerstoffbindenden Reagenzien (PCl<sub>3</sub>, Phosphor, CO, Schwefel, NbCl<sub>5</sub>, VCl<sub>4</sub>) zu steigern. Durch die Verringerung von P(O<sub>2</sub>) sollte eine Verschiebung der transportbestimmenden Gleichgewichte auf die Seite der Gasteilchen bewirkt werden. Experimente zum Transport von Phosphaten des Titans, Vanadiums, Chroms, Molybdäns und Eisens mit dem Transportmittel Chlor unter Zusatz von Phosphor, PCl<sub>3</sub> oder PCl<sub>5</sub> führten allerdings nicht zu den gewünschten Ergebnissen (Glaum, 1990). Zwar wurde eine Wanderung von Phosphaten über die Gasphase beobachtet, gleichzeitig wurde aber auch die Wand der Quarzglasampullen sehr stark angegriffen. Die Strukturen der dabei entstehenden

Silicophosphate der Formeltypen  $M_4P_6Si_2O_{25}$  ( $M = Ti, V, Cr, Mo$ ),  $MP_3SiO_{11}$  ( $Ti, Cr, Mo$ ) und  $MP_3Si_2O_{13}$  ( $Ti, Cr, Rh$ ) werden in Abschn. 3.7 näher beschrieben. Insgesamt sind die Experimente unter diesen Bedingungen sehr schlecht reproduzierbar und nicht für systematische Untersuchungen geeignet. Offensichtlich ist die halogenierende Wirkung der Gasgemische aus Chlor und Phosphor so hoch, daß außer den Phosphatbodenkörpern auch  $SiO_2$  sehr gut in der Gasphase gelöst wird. Die Suche nach "selektiv" halogenierenden Transportmitteln für Phosphate führte schließlich zu Kombinationen von Iod mit geringen Zusätzen von Metall, Phosphor oder Phosphid.

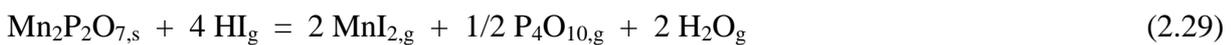
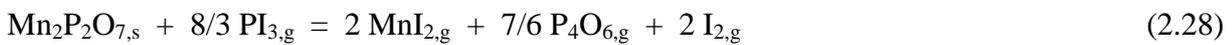
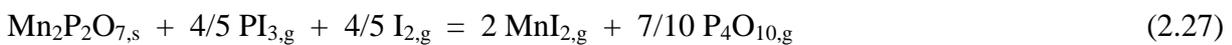
### 2.5.3 Chemischer Transport von Phosphaten unter Zusatz von Iod

Wie im vorstehenden Abschnitt dargelegt, ist der Transport wasserfreier Phosphate mit Chlor in den meisten Fällen thermodynamisch sehr ungünstig. Entsprechend ist ein Transport mit dem noch schwächer halogenierenden Iod ohne weitere Zusätze wegen zu geringer Bildung flüchtiger Verbindungen nicht zu erwarten. Einzige bislang bekannte Ausnahmen sind  $TiPO_4$ ,  $Ti_9O_4(PO_4)_8$  (R3) sowie  $Cr_2P_2O_7$ , auf deren Transportverhalten noch näher eingegangen wird. Es zeigte sich dagegen in vielen Experimenten (Tabelle 2.15), daß Iod in Kombination mit reduzierenden Zusätzen (wenige mg Metall, Phosphor oder Phosphid) den Transport vieler Phosphate erheblich begünstigt, durch eine Verschiebung transportbestimmender Gleichgewichte zugunsten der Gasphase. Der große präparative Nutzen dieser Transportmittelkombination drängt die Frage nach den bestimmenden heterogenen und homogenen Gleichgewichten unter diesen experimentellen Bedingungen auf. Insbesondere ist unklar, welche Phosphor enthaltenen Gasteilchen am Transport mitwirken.

Neben  $P_4O_{10,g}$  und  $P_4O_{6,g}$  sind noch  $PO_g$ ,  $PO_{2,g}$  und  $P_4O_{n,g}$  ( $7 \leq x \leq 9$ ) als weitere gasförmige Phosphoroxide bekannt. Während das thermische Verhalten von  $P_4O_{10}$  gut untersucht ist und verlässliche thermodynamische Daten vorliegen (Stull & Prophet, 1971; Glushko et al., 1989), sind die anderen Phosphoroxide wesentlich weniger gut charakterisiert. Angaben für die Bildungsenthalpie von  $P_4O_{6,g}$  reichen von -380 bis -512 kcal/mol (Barin & Knacke, 1973; Glushko et al., 1989). Auch die spärlichen Informationen in der Literatur bezüglich  $PO_g$  und  $PO_{2,g}$  (Glushko et al., 1989) erscheinen zumindest fragwürdig. Für die bislang unbekannt gasförmigen Phosphoroxidiodide kann keine nennenswerte Stabilität erwartet werden (Dittmer & Niemann, 1982). Unter den Bedingungen der Transportexperimente kommen

deshalb nur noch die ebenfalls thermodynamisch untersuchten  $\text{PI}_3$  und  $\text{P}_2\text{I}_4$  (Finch, Gardner & Wood, 1965; Finch, Gardner & SenGupta, 1969; Finch, Gardner & Hameed, 1970; Hillel, Letoffe & Bouix, 1976) als flüchtige Phosphorverbindungen in Betracht.

Mit  $\text{PI}_{3,\text{g}}$  als Transportmittel und der Annahme der Wanderung des Phosphatanteils des Bodenkörpers über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  oder  $\text{P}_4\text{O}_6$  sind die Gleichgewichte (2.27) und (2.28) für die Wanderung von  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  exemplarisch formuliert. Entsprechende Gleichgewichte mit den weiteren niederen Phosphoroxiden sind ebenfalls denkbar. Schließlich erscheint auch noch der Transport mit dem Transportmittel HI, das aus Phosphordampf, Iod und Feuchtigkeitsspuren entstehen könnte, möglich (Gl. 2.29).



Eine direkte Untersuchung der Gasphase gestaltet sich problematisch. Die vergleichsweise hohen Drucke unter den Bedingungen der Transportexperimente schließen massenspektrometrische Untersuchungen aus. Die direkte IR-spektroskopische Untersuchung der kompliziert zusammengesetzten Gasphase bei hohen Temperaturen erscheint ebenfalls wenig aussichtsreich. Auch die bei Phosphiden mit Erfolg angestellten thermodynamischen Rechnungen zur Modellierung von chemischen Transportexperimenten (Glaum & Gruehn, 1989a; Glaum & Gruehn, 1989b; Anette Schmidt & Glaum, 1995) liefern keine endgültigen Beweise (Gerk, 1996). Im folgenden werden deshalb einige Beobachtungen vorgestellt, die Hinweise auf die wichtigsten Phosphor enthaltenden Gasteilchen geben.

Offenbar ist ein Transport von wasserfreien Phosphaten mit Iod nur möglich, wenn der Sauerstoffpartialdruck "niedrig" ist. Experimentell kann das durch Zugabe von geringen Mengen ( $< 10 \text{ mg/Amp.}$ ) an Phosphid, Metall oder Phosphor erreicht werden. In wenigen Fällen ( $\text{TiPO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) reicht die reduzierende Wirkung des Phosphats selbst aus, um mit Iod einen Transporteffekt zu bewirken. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß die verwandten Phosphate  $\text{VPO}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  nicht mit Iod allein, sondern nur bei Zusatz der jeweiligen Monophosphide transportierbar sind (Glaum, 1990). Die Gleichgewichtsdreiecke in Abschn. 2.4 zeigen, mit welchen zusätzlichen Bodenkörpern beim Transport der Phosphate unter Zusatz von Phosphor, Phosphid oder Metall zu rechnen ist. Ob die

Sauerstoffpartialdrucke so niedrig sein müssen, daß in der Gasphase nur noch reduzierte Phosphoroxide anstatt von  $P_4O_{10}$  vorliegen, kann nicht quantitativ belegt werden.

Zumindest in einigen Fällen ist der Transport eines Phosphats nur unter Bedingungen möglich, die keinen nennenswerten  $P_4O_{10}$ -Druck zulassen. So wandert  $Mn_3(PO_4)_2$  mit dem Transportmittelgemisch P/I in einem Temperaturgradienten  $850 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$  (Gerk, 1996). Das nächsthöhere Phosphat,  $Mn_2P_2O_7$ , dessen Zersetzung zum Orthophosphat den  $P_4O_{10}$ -Koexistenzdruck bestimmt, ist noch bis zum Schmelzpunkt von ca.  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  beständig (Konstant & Dimante, 1977). Es erscheint in anbetracht dieser Fakten sehr unwahrscheinlich, daß  $P_4O_{10,g}$  als wesentliches Gasteilchen ( $P(P_4O_{10}) \geq 10^{-5} \text{ atm}$ ) bei den Bedingungen des Transports von  $Mn_3(PO_4)_2$  auftreten kann.

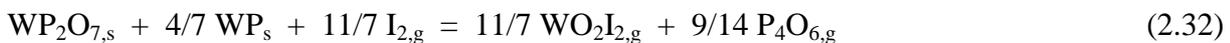
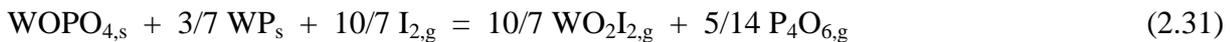
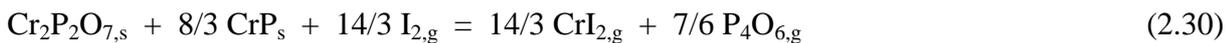
Bei Versuchen zur Synthese von " $Ti_2P_2O_7$ " entstanden  $TiO_2$  und  $TiPO_4$  (Glaum & Gruehn, 1990). Beide Bodenkörper wandern bei Anwesenheit von Phosphor und Iod in der Gasphase in einem Temperaturgradienten  $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , während allein mit Iod keine Transportreaktion für  $TiO_2$  beobachtet wird. Auch hier erscheint eine Wanderung von Sauerstoff aus dem Bodenkörper über  $P_4O_{10,g}$  sehr unwahrscheinlich, da selbst vorsichtige Abschätzungen der thermischen Stabilität des  $TiO_2$ -reichsten Titan(IV)-phosphats,  $Ti_5O_4(PO_4)_4$ , keinen Partialdruck  $P(P_4O_{10}) > 10^{-10} \text{ atm}$  erwarten lassen. Zusätzlich zu den beiden genannten Beispielen kann für eine ganze Reihe von weiteren Phosphaten aus Tabelle 2.15 anhand von Modellrechnungen gezeigt werden, daß mit  $P_4O_{10,g}$  als bestimmendem Phosphor und Sauerstoff übertragenden Gasteilchen keine heterogenen Gleichgewichte formuliert werden können, welche die beobachteten Transporteffekte erklären. Den Modellrechnungen liegen zwar im allgemeinen abgeschätzte thermodynamische Daten für die jeweiligen Phosphate zugrunde, deren Zuverlässigkeit sollte jedoch für die qualitativen Betrachtungen ausreichen.<sup>1)</sup>

Wenn der beobachtete Transport von wasserfreien Phosphaten mit P/I-Gemischen nicht über  $P_4O_{10,g}$  verläuft, stellt sich natürlich die Frage, welchem niederen Phosphoroxid die dominierende Rolle zukommt. Auch hier war eine zweifelsfreie experimentelle Klärung bislang nicht möglich. Beobachtungen beim Transport von  $Cr_2P_2O_7$  mit Iod ( $1050 \rightarrow 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in Gegenwart eines Überschusses von CrP sind in diesem Zusammenhang genauso

---

1) Zur Abschätzung der thermodynamischen Daten von wasserfreien Phosphaten vergleiche (Glaum, 1990; Blum, 1997; Hoppe, 1958).

bemerkenswert, wie der Transport von  $\text{WOPO}_4$  und  $\text{WP}_2\text{O}_7$  neben WP (Mathis & Glaum, 1994). In allen drei Fällen wird experimentell ein Simultantransport von Phosphid und Phosphat aufgrund endothermer Reaktionen gefunden. Dabei zeigt sich, daß Phosphid und Phosphat nur dann in einem einzigen stationären Zustand von der Quelle zur Senke wandern, wenn die beiden kondensierten Phasen in einem ganz bestimmten molaren Verhältnis vorgelegt werden. Ist mehr Phosphid im Ausgangsbodenkörper enthalten, so wandert der Überschuß erst in einem zweiten stationären Zustand zur Senke. Dieses Verhalten deutet auf eine gekoppelte Transportreaktion für die beiden Phasen. Es überrascht, daß in den drei Fällen das Verhältnis von Phosphid zu Phosphat in sehr guter Übereinstimmung mit den Verhältnissen steht, die bei Annahme von  $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$  als transportbestimmendem Teilchen in den heterogenen Gleichgewichten 2.30 -2.32 ermittelt werden. Die Formulierung von  $\text{WO}_2\text{I}_{2,g}$  und  $\text{CrI}_{2,g}$  als wesentliche, das Metall übertragende Gasteilchen steht in Einklang mit vielen anderen Untersuchungen (Schorstein, 1991; Lenz, 1995; Glaum & Gruehn, 1989b).



Für eine maßgebliche Beteiligung von "reduzierten" Phosphoroxiden, namentlich  $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$ , am Transport von wasserfreien Phosphaten mit P/I-Gemischen sprechen auch Modellrechnungen zum chemischen Transport von  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  unter diesen Bedingungen (Gerk, 1996). Bei Berücksichtigung von  $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$  mit  $\Delta_B H_{298}(\text{P}_4\text{O}_{6,g}) = -440 \text{ kcal/mol}$ , einem Wert der als Anpassungsparameter verwendet wurde, ist sogar eine quantitative Beschreibung der Experimente in den Modellrechnungen möglich. Sowohl die Abhängigkeit der Transportraten von  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  von der mittleren Temperatur wie auch deren Abhängigkeit von der Transportmittelmenge werden in diesen Rechnungen gut wiedergegeben. Als endgültiger Beweis sind diese thermochemischen Betrachtungen jedoch ebenfalls nicht ausreichend.