

NEUE WEGE ZU METALLSILICIDEN

Von dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Chem. Mike Schütte
geboren am 25. Dezember 1972 in Peine
Juni 2004

Referent: Prof. Dr. Michael Binnewies

Korreferat: Prof. Dr. Werner Umland

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 2004

Inhaltsübersicht

In dieser Arbeit werden Reaktionen diskutiert, die zur Bildung binärer intermetallischer Phasen führen. Die Umsetzungen erfolgten in einem Hochtemperaturofen im Bereich von 1000 - 1600 °C. Bei diesen Temperaturen wurden Metall mit einer gasförmigen Halbmetallkomponente - in den meisten Fällen SiCl_4 - umgesetzt. Die Reaktionen konnten in geschlossenen Ampullen, sowie im kontinuierlichen Durchfluss erfolgen. Dabei lag den Versuchen vorab eine ausführliche thermodynamische Betrachtung zu Grunde. Die entstandenen Produkte wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Kristallstruktur untersucht.

Auf diese Weise wurden mit zahlreichen Metallen bei z. T. unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verschieden Metallsilicide erhalten. Die Reaktion von Eisen mit Siliciumtetrachlorid führte zu FeSi bzw. Fe_3Si , die beide in phasenreiner Form dargestellt werden konnten. Fe_3Si konnte in einkristalliner Form dargestellt werden, was eine Kristallstrukturanalyse erlaubte. Die Verbindung kristallisiert im D0_3 -Typ.

Darüber hinaus wurden die Systeme Titan/Silicium, Niob/Silicium, Tantal/Silicium, und Molybdän/Silicium untersucht. Im System Titan/Silicium konnten die intermetallischen Verbindungen TiSi sowie TiSi_2 dargestellt werden. Die Umsetzung von Niob mit Siliciumtetrachlorid führte zu Nb_5Si_3 . Darstellbar war auch die metastabile Phase Nb_3Si . Im System Tantal/Silicium wurden die intermetallischen Verbindungen Ta_5Si_3 sowie Ta_2Si erhalten. Molybdän reagierte unter den beschriebenen Bedingungen nicht mit SiCl_4 . Daher wurden im Anschluss Versuche mit Trichlorsilan durchgeführt. Auf diese Weise konnte MoSi_2 dargestellt werden.

Der überwiegende Teil der beschriebenen Reaktionen lief unter einer sehr ungewöhnlichen Formerhaltung ab. Die Metalle wurden i.d.R. spiralförmig, d.h. als Draht eingesetzt. Die in Metallsilicid umgewandelten Drähte blieben in ihrer äußeren Form stets unverändert.

Schlagworte:

-formerhaltende Festkörpersynthese; -intermetallische Silicide; -Fest/Gas-Reaktionen

Abstract

In this thesis reactions will be discussed, that lead to the formation of binary intermetallic compounds. These conversions take place in a high-temperature furnace in a range of 1000 up to 1600 °C. At these temperatures a metal was converted with a gaseous compound - usually SiCl_4 . The reactions were carried out in closed tubes and in addition in a continuous flow. The experiments took place on the basis of a detailed thermodynamic consideration. The arising products were investigated concerning their composition and crystal structure.

In this way various metal silicides were obtained on reaction of numerous metals at different conditions. The reaction of iron with silicon tetrachloride leads to FeSi resp. Fe_3Si ; both could be prepared in a pure mode. Fe_3Si was made monocrystalline, so that a crystal-structure analysis was possible. The compound crystallizes in D03-type.

Furthermore the systems titanium/silicon, niobium/silicon, tantalum/silicon, and molybdenum/silicon were investigated. In the system titanium/silicon the intermetallic compounds TiSi and TiSi_2 could be prepared. The conversion of niobium with silicon tetrachloride leads to Nb_5Si_3 . Even the metastable phase Nb_3Si is obtainable. In the system tantalum/silicon the intermetallic compounds Ta_5Si_3 and Ta_2Si were made. Molybdenum does not react with SiCl_4 under these conditions. Therefore ongoing experiments with trichloresilan have been carried out. Thus MoSi_2 could be prepared.

The prevailing part of the described reactions proceeds under a very unusual persistence of the outer shape. The metals were inserted as a wire with the form of a spiral. These wires were converted into metal silicides and remained unchanged referring their morphology.

Key words:

-shape controlling solid synthesis; -intermetallic silicides; -solid/gaseous-reactions

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Mai 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Binnewies danke ich für meine Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Überlassung der sehr interessanten Aufgabenstellung und die stets gewährte Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Umland gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Meine Dankbarkeit gilt darüber hinaus allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders verpflichtet bin ich denen, die mich dabei in ganz spezieller Form unterstützt haben.

0	Begriffe und Definitionen	10
	Legierungen, intermetallische Verbindungen	10
	Sonstiges	11
1	Einleitung	12
	Literatur zu Kapitel 1	14
2	Intermetallische Verbindungen	15
	Literatur zu Kapitel 2	20
3	Experimentelles	21
	3.1 Aufbau	21
	3.2 Allgemeine Versuchsdurchführung	23
4	Analytische Methoden	25
	4.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	25
	4.2 Rasterelektronenmikroskopie / EDX-Spektroskopie	26
	4.3 Röntgenfluoreszenzspektroskopie	28
	Literatur zu Kapitel 4	29
5	Thermodynamische Beschreibungen	30
	Literatur zu Kapitel 5	37
6	Experimente mit Eisen	38
	6.1 Experimente im Durchfluss	40
	6.2 Experimente mit Eisen bei erhöhtem SiCl_4 -Druck	48

6.2.1 Bildungsweise von Fe_3Si	50
6.2.2 Kristallstruktur von Fe_3Si	53
Literatur zu Kapitel 6.....	58
7 Experimente mit Titan.....	59
7.1 Umsetzungen von Titan mit SiCl_4 im Durchfluss	59
7.2 Umsetzungen von Silicium mit TiCl_4 im Durchfluss	65
7.2 Experimente mit Titan bei erhöhtem Druck	70
Literatur zu Kapitel 7.....	75
8 Experimente mit Niob.....	76
8.1 Reaktionen von Niob im SiCl_4 -Strom	77
8.2 Reaktionen unter erhöhtem Druck	83
Literatur zu Kapitel 8.....	88
9 Experimente mit Tantal.....	89
9.1 Umsetzung von Tantal im SiCl_4 -Strom.....	90
9.4 Experimente mit Tantal bei erhöhtem Druck	96
Literatur zu Kapitel 9.....	98
10 Experimente mit Molybdän.....	99
10.1 Reaktionen von Molybdän mit Siliciumtetrachlorid.....	100
10.2 Reaktionen von Molybdän mit Trichlorsilan.....	102
10.2.1 Experimente mit Molybdän im Trichlorsilan-Durchfluss	104
Literatur zu Kapitel 10.....	109
11 Weitere Systeme.....	110
11.1 Nickel.....	110
11.2 Chrom.....	111

12 Zusammenfassung	113
---------------------------------	-----

13 Ausblick	115
--------------------------	-----

Anhang A	116
-----------------------	-----

<i>Abkürzungen - Einheiten - Symbole</i>	116
--	-----

Physikalische Symbole	116
-----------------------------	-----

Thermodynamische Symbole	117
--------------------------------	-----

Sonstige Symbole	117
------------------------	-----

Anhang B	118
-----------------------	-----

Dampfdruckkurve von Trichlorsilan	118
---	-----

Dampfdruckkurve von Bortribromid	118
--	-----

Anhang C	119
-----------------------	-----

<i>CVTrans-Rechnungen</i>	119
---------------------------------	-----

Eisen	119
-------------	-----

Titan	120
-------------	-----

Niob	121
------------	-----

Tantal	123
--------------	-----

Molybdän (SiCl ₄)	125
-------------------------------------	-----

Molybdän (SiHCl ₃)	126
--------------------------------------	-----

Anhang D	128
-----------------------	-----

<i>Ergebnisse der Strukturverfeinerungen von Fe₃Si</i>	128
---	-----

Anhang E	130
-----------------------	-----

<i>Abschätzung thermodynamischer Daten</i>	130
--	-----

Ti ₃ Si und Ti ₅ Si ₄	130
--	-----

Nb ₃ Si	131
Ta ₃ Si	132
Anhang F	134
<i>Abbildungsverzeichnis</i>	<i>134</i>
<i>Tabellenverzeichnis</i>	<i>135</i>
Anhang G	138
<i>Verwendete Geräte</i>	<i>138</i>
<i>Chemikalien</i>	<i>138</i>
Lebenslauf	140
Eidesstattliche Erklärung	141

0 BEGRIFFE UND DEFINITIONEN

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Aspekten der Festkörpersynthese. Im Verlauf werden Begrifflichkeiten wie "intermetallische Phase", "intermetallische Verbindung", "Legierung" usw. benutzt. Dabei muss es zwangsläufig zu (unschönen) Wortwiederholungen kommen. Die Vermeidung solcher Wiederholungen kann oft dazu führen, dass einige der o.g. Begrifflichkeiten in manchem Zusammenhang nicht immer streng korrekt verwendet werden. Ferner haben sich mitunter in der "naturwissenschaftlichen Umgangssprache" Begrifflichkeiten eingebürgert, die - auch wenn sie nicht immer präzise sind - dennoch treffend und verständlich sind und aus diesem Grund ebenfalls Verwendung finden. Um jedoch dem Vorwurf der "Verwässerung" von vorneherein entgegenzutreten sollen an dieser Stelle die wichtigsten Begriffe definiert und einige grundlegende Anmerkungen zu dieser Arbeit gegeben werden.

Legierungen, intermetallische Verbindungen

Eine *ungeordnete Legierung* ist eine feste Lösung zweier (mehrerer) Metalle, in der die Atomverteilung auf den Gitterplätzen statistisch ist. Ungeordnete Legierungen entstehen beim raschen Abkühlen ("Abschrecken") eines flüssigen Gemisches zweier (mehrerer) Metalle¹.

Unterscheiden sich die Atomradien der Metalle um mehr als rund 15 %, bilden sich *geordnete Legierungen*. Hierbei unterliegen alle Atome einer definierten Ordnung, die auch eine definierte Zusammensetzung bedingt. Da in einer geordneten Legierung die Entropie geringer ist bewirkt eine Temperaturerhöhung den Übergang in eine ungeordnete Legierung. Beispiele für geordnete Legierungen sind AuCu und AuCu₃.

Eine *intermetallische Verbindung* ist eine Phase in der zwei (mehrere) Metalle vorliegen, wobei die Atomverteilung auf den Gitterplätzen (exakt) determiniert ist. In dieser Arbeit werden auch Metallsilicide als intermetallische Verbindungen bezeichnet, wohlweislich, dass Silicium "nur" ein Halbmetall ist.

¹ Im flüssigen Zustand sind Metalle in aller Regel beliebig miteinander mischbar.

Eine *Phase* ist eine homogene flüssige oder feste Zustandsform, innerhalb deren Zusammensetzungsbereich sich physikalische und chemische Eigenschaften nicht sprunghaft(!) ändern. Sprunghafte Änderung erfolgt an der sogenannten Phasengrenze.

Sonstiges

Die in dieser Arbeit benutzte Einheit "Prozent" [%] bezieht sich immer, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes genannt ist, auf den Stoffmengenanteil, d.h. "Mol%" (früher: "At%")

Morphologie bedeutet im ursprünglichen Sinn die Lehre von der Gestalt und dem Bau der Lebewesen. Hier wird der Begriff verwendet für die äußerliche Form von Festphasen.

Für die Temperatur wird das Symbol T verwendet und zwar auch dann, wenn die Einheit in "°C" angegeben ist, obwohl in diesem Fall strenggenommen das Symbol ϑ vorgesehen wäre. (T ist eigentlich der thermodynamischen Temperatur in "K" vorbehalten.)

Gitterabstände werden in dieser Arbeit in der gebräuchlichen Einheit "Å" ($\equiv 10^{-10}$ m) anstelle von "pm" angegeben.

Der Druck wird in dieser Arbeit i.d.R. mit der gebräuchlichen Einheit "bar" bzw. "mbar" angegeben, anstelle der SI-Einheit "Pa".

Der Begriff "Phasenbreite" wird an einigen Stellen dieser Arbeit verwendet. Er beschreibt den Bereich des Stoffmengenanteils, in welchem eine (intermetallische) Phase existiert.

Literaturangaben erscheinen der Einfachheit halber immer am Ende des jeweiligen Kapitels, auf welches sie sich beziehen. Dadurch kommt es zu Mehrfachnennungen.

1 EINLEITUNG

Die Darstellung besonders hoch schmelzender Feststoffe, etwa Metallsilicide, -boride oder -carbide, bereitet dem präparativ arbeitenden Chemiker oft erhebliche Probleme [1]. Die genannten Stoffe verfügen oft über Schmelzpunkte, die zu den höchsten bekannten überhaupt gehören. Dadurch sind die klassischen Verfahren zur Darstellung wie das Aufschmelzen [2] - in abgewandelter Form auch im Lichtbogen [3] - nur unter Aufbringung sehr großer Energien möglich. Die Verwendung von Lasern [4] kann dabei hilfreich sein, die hohen Schmelztemperaturen zu erreichen. Es entstehen jedoch bei den genannten Methoden oft auch unerwünschte Nebenprodukte. Ferner bewegen sich die Umsätze bei diesen Verfahren zumeist nur im Gramm-Maßstab.

Mit der in dieser Arbeit untersuchten Methode sollen daher neue Ansätze zur Festkörperpräparation durch Fest/Gas-Reaktionen gegeben werden. Dazu wurden Metalle bei Temperaturen von 800 - 1600 °C in einem Strömungsrohr vorgelegt und mit gasförmigem Siliciumtetrachlorid² umgesetzt. Hierbei kann sich das Metallsilicid und gasförmiges Metallchlorid bilden. Durch die Einstellung verschiedener Reaktionsparameter - Temperatur, Partialdruck, Reaktionszeit - sollten gezielte Synthesen phasenreiner Verbindungen möglich sein. Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen wurden vorher mittels thermodynamischer Daten der Reaktionskomponenten berechnet (näheres in Kapitel 5 THERMODYNAMISCHE BESCHREIBUNGEN) bzw. mit dem Computer-Programm CVTRANS simuliert.

Die Vorteile der hier besprochenen Methoden liegen auf der Hand: Durch die Beteiligung der Gasphase am Reaktionsgeschehen erhöht sich die Mobilität der reagierenden Teilchen. Die Bildung von Deckschichten sollte so vermieden werden, was in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit eine Steigerung zur Folge haben kann. Darüber hinaus kann mit Temperaturen gearbeitet werden, die für Festkörperreaktionen als untypisch niedrig bezeichnet werden dürfen.

² Auch andere flüchtige Nichtmetallhalogenide wurden eingesetzt, z.B.: BBr₃, SiHCl₃

Mit den hier vorgestellten Methoden soll es ermöglicht werden, noch vorhandene Lücken in Phasensystemen von Metallen mit Silicium (oder anderen Halbmetallen) zu schließen. In vielen Phasendiagrammen sind insbesondere bei sehr hohen Temperaturen die Zusammensetzungen von Verbindungen und deren Schmelzverhalten nur unvollständig geklärt.

Das Verfahren soll prinzipiell an die Präparationstechnik des Chemischen Transportes anknüpfen, der im Arbeitskreis BINNEWIES intensiv untersucht worden ist [5]. Dabei ist es bereits gelungen, zahlreiche Vertreter verschiedener Festkörper-Systeme darzustellen, wie etwa binäre und ternäre Chalkogenide aber auch intermetallische Phasen [6]. Das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren soll dabei helfen, die gezielte Synthese intermetallischer Phasen zu vereinfachen.

Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Metallen Eisen, Niob und Titan.

Literatur zu Kapitel 1

- [1] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, *Intermetallic Compounds - Principles and Practice*, Vol. 2, Wiley, New York, **1995**
- [2] W. A. Frad, *Adv. Inorg. Radiochem.* Vol. II, **1968**, 153
- [3] R. Pöttgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT* **1999**, 43, 133
- [4] H. K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1
- [5] M. Binnewies, *Chemie in unserer Zeit*, 1, **1998**
- [6] S. Gerighausen, R. Wartschow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 1542

2 INTERMETALLISCHE VERBINDUNGEN

In dieser Arbeit werden im wesentlichen Metalle bzw. intermetallische Verbindungen behandelt. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle einige charakteristische Eigenschaften metallartiger Stoffe behandelt werden.

Neben dem metallischen Glanz ist die bei Zimmertemperatur gute thermische und elektrische Leitfähigkeit bezeichnend für Metalle. Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit stetig ab. Rund 80 % aller Elemente weisen diese Eigenschaften auf und sind demnach Metalle. Eine umfassende Theorie zum besseren Verständnis metallischer Eigenschaften bietet das so genannte Bändermodell [1].

Die Entstehung von Bändern in Metallen ist erklärbar durch die Kombination von n Atomorbitalen der Valenzelektronen zu n Molekülorbitalen. Da die Energieniveaus der Molekülorbitale infinitesimal dicht beieinander liegen, bildet sich ein Energieband. Der Besetzungszustand dieses Energiebandes durch delokalisierte Elektronen bestimmt die physikalischen Eigenschaften. Die obere Grenze der Besetzung durch Elektronen wird Fermi-Kante genannt. Ist ein Energieband nur teilweise mit Elektronen gefüllt, so bewirkt dies elektrische Leitfähigkeit (Abbildung 2.1 a); bei einem vollständig gefüllten Band liegt keine Leitfähigkeit vor, wie es Abbildung 2.1 b für einen Isolator zeigt. Ist die Lücke zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Elektronenband („Bandlücke“) nur sehr klein, so können durch thermische Anregung Elektronen in das energetisch höher gelegene leere Energieband springen. Somit verlagert sich die Fermi-Kante und es entsteht ein halbgefülltes Band, was wiederum elektrische Leitfähigkeit zur Folge hat; dieser Fall für ein Halbmetall ist in Abbildung 2.1 c dargestellt.

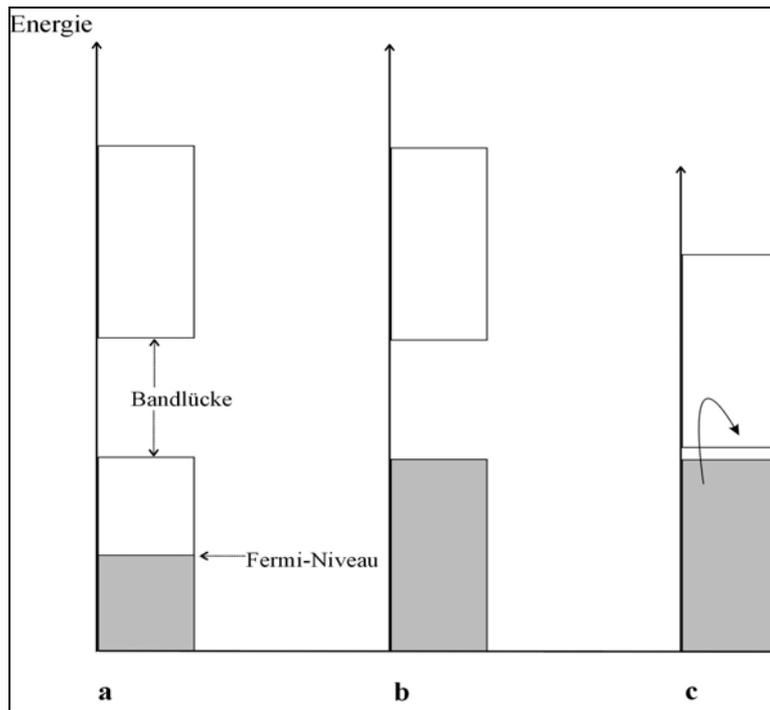


Abbildung 2.1 Bändermodell für Metalle (a), Isolatoren (b) und Halbleiter (c) [2]

Die Aufspaltung der Bänder ist häufig sehr groß, so dass es in vielen Fällen zu einer Überlappung benachbarter Bänder kommt. Dementsprechend ändert sich auch die Besetzung der einzelnen Bänder. Am Beispiel des Kupfers soll eine solche Überlappung kurz erläutert werden. In Abbildung 2.2 ist die Energie der Bänder in Abhängigkeit vom Abstand der Atome aufgetragen, wodurch die für Übergangsmetalle typische Überlappung des 4s-Bandes mit dem 3d-, bzw. 4p-Band erkennbar wird.

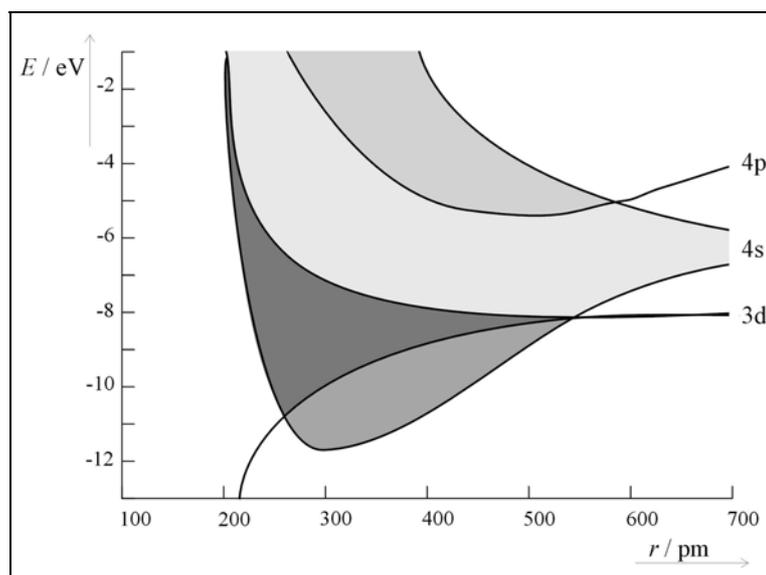


Abbildung 2.2 Energiebänder im Kupfer [3]

Die daraus resultierende Besetzung mit Elektronen erklärt die elektrische Leitfähigkeit. Der atomare Gleichgewichtsabstand liegt im Minimum der Kurve für das 4s-Band knapp unterhalb von 300 pm.

Als intermetallische Verbindungen werden im Allgemeinen Stoffe bezeichnet, die ausschließlich aus Metall-, oder Halbmetallatomen bestehen. Die Beziehung zwischen der Struktur und der chemischen Bindung ist vielfach kompliziert, und die komplexen Bindungsverhältnisse sind nicht ohne weiteres mit den Valenzregeln der Ionenbindung oder kovalenten Bindung beschreibbar. Die Struktur intermetallischer Phasen hängt in erster Linie von den Atomradien der beteiligten Metalle ab. Im flüssigen Zustand sind die meisten Metalle nahezu beliebig mischbar, wohingegen im festen Zustand unterschiedliche Vorgänge auftreten können. Die drei „Extremfälle“ sind in Abbildung 2.3 dargestellt: Zum einen können sich beide Metalle³ beim Erstarren entmischen und getrennt voneinander kristallisieren; im dargestellten Fall handelt es sich um eine vollständige Entmischung (Abbildung 2.3 a), oder es liegt eine vollständige Mischbarkeit im festen Zustand vor. Beim Erstarren kristallisiert dann eine feste Lösung (Abbildung 2.3 b). Eine dritte Möglichkeit besteht in der Ausbildung kongruent oder inkongruent schmelzender intermetallischer Verbindungen, wie es in den Abbildungen 2.3 c und 2.3 d gezeigt ist. Die wichtigsten Strukturklassen für intermetallische Verbindungen sind die ZINTL-, die HUME-ROTHERY- und die LAVES -Phasen [4].

³ Da diese Arbeit im wesentlichen auf binäre Verbindungen beschränkt ist, sollen hier nur binäre Legierungen betrachtet werden.

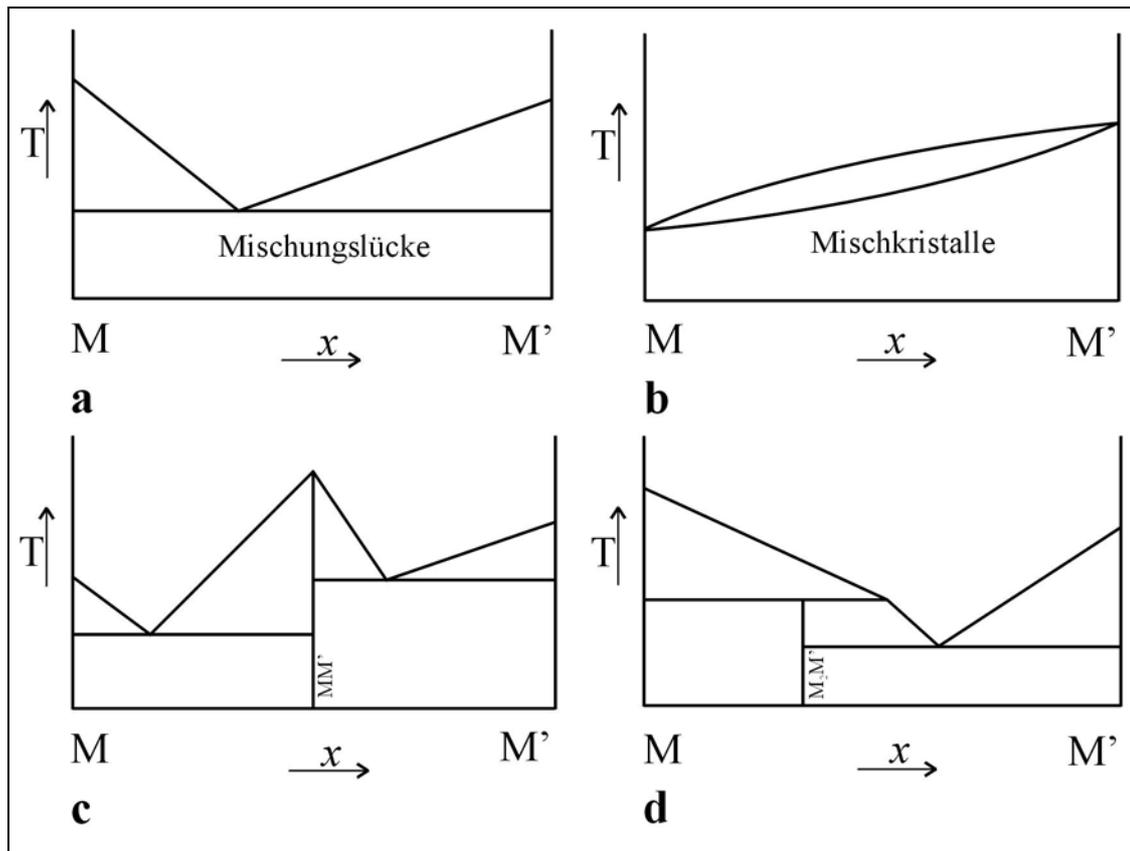


Abbildung 2.3 Grundtypen binären Schmelzverhaltens: a) komplette Unmischbarkeit; b) lückenlose Mischkristallbildung; c) intermetallische Verbindung, dystektisch; d) dto peritektisch

ZINTL-Phasen sind Verbindungen eines elektropositiven Metalls der Gruppen 1-3 mit einem elektronegativeren Metall oder Halbmetall der Gruppen 4-14. Der bekannteste Vertreter ist hier sicherlich das Natriumthallid NaTl, das metallischen Glanz aufweist, jedoch gegenüber „echten“ Metallen wenig duktil ist und den elektrischen Strom deutlich schlechter leitet.

Für die Struktur von HUME-ROTHERY-Phasen ist die Valenzelektronenkonzentration (VEK) maßgeblich. Nach der HUME-ROTHERY-Regel ergibt sich für einen bestimmten Quotienten der Anzahl der Valenzelektronen⁴ eine definierte Phase β , γ oder ϵ . In Tabelle 2.1 sind diese Bereiche verdeutlicht.

⁴ VEK = (Anzahl Valenzelektronen) / (Anzahl Atome); Beispiel: AgZn (1+2) / 2 = 3 / 2 = 21:14

Tabelle 2.1 Valenzelektronenkonzentration und Phasenausbildung nach der Hume-Rothery-Regel für messingartige Legierungen [2]

VEK	Beispiel	Strukturtyp	Phase
21:14	AgZn	W	β
21:13	Na ₃₁ Pb ₈	Cu ₅ Zn ₈	γ
21:12	Cu ₃ Sn	Mg	ϵ

Es wird deutlich, dass Legierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen durchaus dieselbe Struktur annehmen können, sofern die Valenzelektronenkonzentration gleich ist. Messingartige Legierungen sind „nichtstöchiometrische“ Verbindungen, d.h. die chemische Summenformel gibt lediglich eine idealisierte Zusammensetzung wieder.

Typische Vertreter der LAVES-Phasen sind die Verbindungen MgCu₂ und MgZn₂. Ihnen gemeinsam ist die Zusammensetzung MM'₂, wobei die M-Atome deutlich größer sind; in der Regel ergibt sich ein Radienquotient von ca. 1,2. MgCu₂ kristallisiert kubisch-raumzentriert; die Struktur kann als Überstruktur des CsCl-Typs aufgefasst werden, wobei das Mg-Untergitter eine Diamantstruktur ausbildet. Auch im MgZn₂ bilden die Magnesiumatome eine Diamantstruktur, allerdings hexagonal. In beiden Fällen bilden die Kupferatome eckenverknüpfte Tetraeder, die ebenfalls ein Diamant-Untergitter bilden.

Literatur zu Kapitel 2

- [1] H. Christen, *Strukturen und Energie*, Verlag Moritz Diesterweg GmbH & Co. **1980**
- [2] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1991**
- [3] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1987**, 720
- [4] J. H. Westbroke, R. L. Fleischer, *Intermetallic Compounds - Principles and Practice*, New York, *1*, **1995**

3 EXPERIMENTELLES

Für die Umsetzungen der Metalle mit Nichtmetallhalogeniden wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Aufbauten verwendet. Im Verlauf dieses Kapitels soll kurz auf die verschiedenen Apparaturen sowie auf weitere experimentelle Belange eingegangen werden.

3.1 Aufbau

Ein Großteil der Versuche wurde in einer Durchflussapparatur, wie sie in Abbildung 3.1 dargestellt ist, durchgeführt.

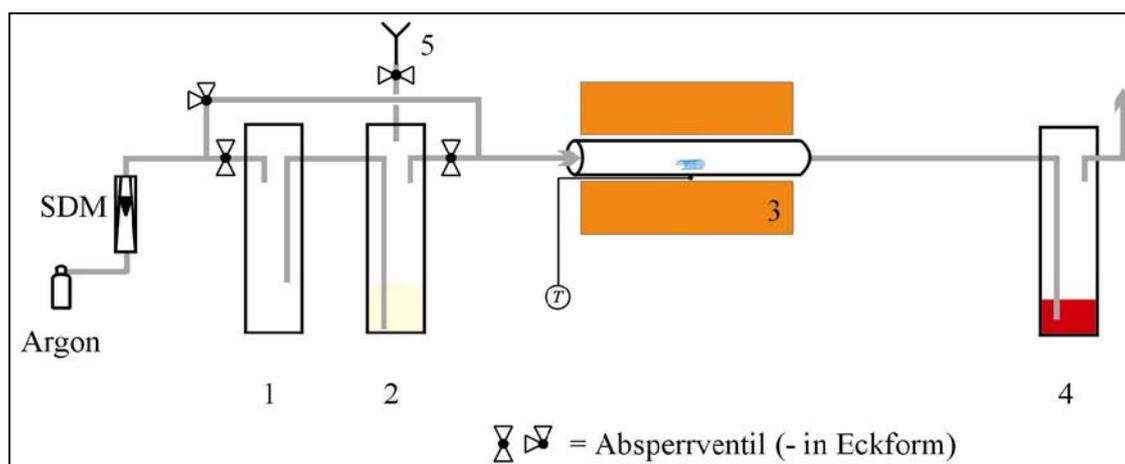


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der verwendeten Durchflussapparatur

Zunächst wurde ein Argonstrom mit einem voreingestellten Druck von ca. 4 bar durch einen Schwabekörperdurchflussmesser (SDM) geleitet, mit dem sich ein nahezu konstanter Volumenstrom \vec{V} einregeln ließ. In den meisten Fällen wurde mit einem Volumenstrom von $\vec{V} = 4 \text{ L/h}$ gearbeitet. Das Argon strömte zunächst durch eine Sicherheitswaschflasche (1) und schließlich durch eine weitere mit Silan⁵ gefüllte Waschflasche (2). Der mit Silan beladene Argonstrom wurde anschließend in einen Hochtemperaturofen (3) geleitet, in dem sich das vorgelegte Metall befand. Der Argonstrom ließ sich mittels einiger Absperrventile um die

⁵ Meist Siliciumtetrachlorid oder Trichlorsilan; detaillierte Angaben dazu direkt bei den jeweiligen Versuchen.

beiden Waschflaschen herumleiten. Dies war wichtig, um zunächst die gewünschte Temperatur im Ofen zu erlangen, und erst anschließend Silan zuzuführen. Über einen integrierten Trichter (5) konnte jederzeit neues Silan bequem nachgefüllt werden. Der Hochtemperaturofen ließ Temperaturen von bis zu 1600 °C zu, die über ein Thermoelement (T) eingeregelt werden konnten. Die Metalle wurden in der Regel als zu Spiralen geformte Drähte oder als Pulver eingesetzt. Im Anschluss an die Reaktion wurde der mit Chloriden beladene Argonstrom zunächst über eine längere Kühlstrecke geführt, anschließend durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und entsorgt.

Neben dem bereits erläuterten Versuchsaufbau wurde noch ein weiterer apparativer Schwerpunkt gelegt. In Abbildung 3.2 ist der prinzipielle Aufbau einer Quarzampulle⁶ skizziert, in denen ebenfalls Versuche durchgeführt worden.

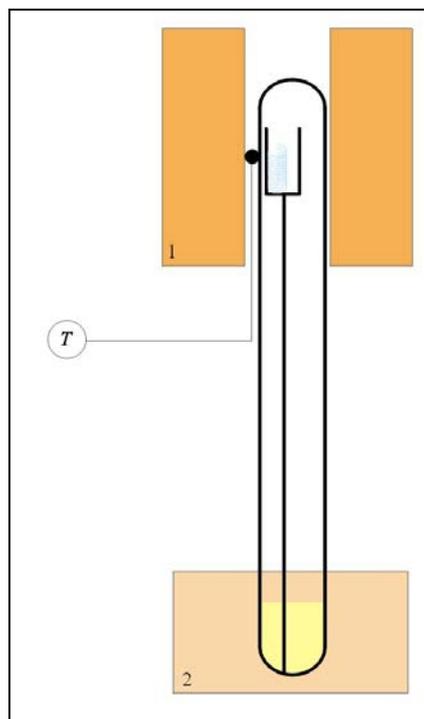


Abbildung 3.2 Schematischer Aufbau zu Versuchen in senkrechten Quarzampullen

Dabei tauchte das untere, mit Siliciumtetrachlorid gefüllte Ende in ein Heizbad (2) ein, das auf Temperaturen von 60 - 120 °C eingeregelt werden konnte. Am oberen Ende befand sich in

⁶ Der Begriff „Quarzampulle“ ist ungenau, hat sich aber eingebürgert und soll daher auch in dieser Arbeit benutzt werden. Gemeint sind Ampullen aus SiO₂-Glas.

einem Quarztiegel das eingesetzte Metall. Über ein Thermoelement (T) konnte die Temperatur in der Heizzone (1) reguliert werden.

3.2 Allgemeine Versuchsdurchführung

Für sämtliche Versuche wurden zunächst die Metalle in einem Röhrenofen bei Temperaturen von 400 - 600 °C für mehrere Stunden im Wasserstoffstrom getempert und anschließend unter Argonatmosphäre gelagert. Für die Versuche wurden die Metalle in einem Quarzröhrchen (für Temperaturen von bis zu 1200 °C) bzw. Korund-Schiffchen (für Temperaturen darüber) in den Hochtemperatur-Ofen vorgelegt. Die eingesetzten Stoffmengen betragen in der Regel 200 - 1.000 mg. Es wurde dann im Argonstrom auf die jeweils erforderliche Temperatur (800 - 1600 °C) erhitzt. Danach wurde der Argonstrom (ca. 4 L/h) mittels der Absperrventile durch das Silan geleitet und anschließend in den Ofen geführt. Bei einem Dampfdruck von ungefähr 250 mbar⁷ bar (siehe Abbildung 3.3) erreichen demnach 1L/h (rund 9 mmol) gasförmiges Siliciumtetrachlorid⁸ den Reaktionsraum.

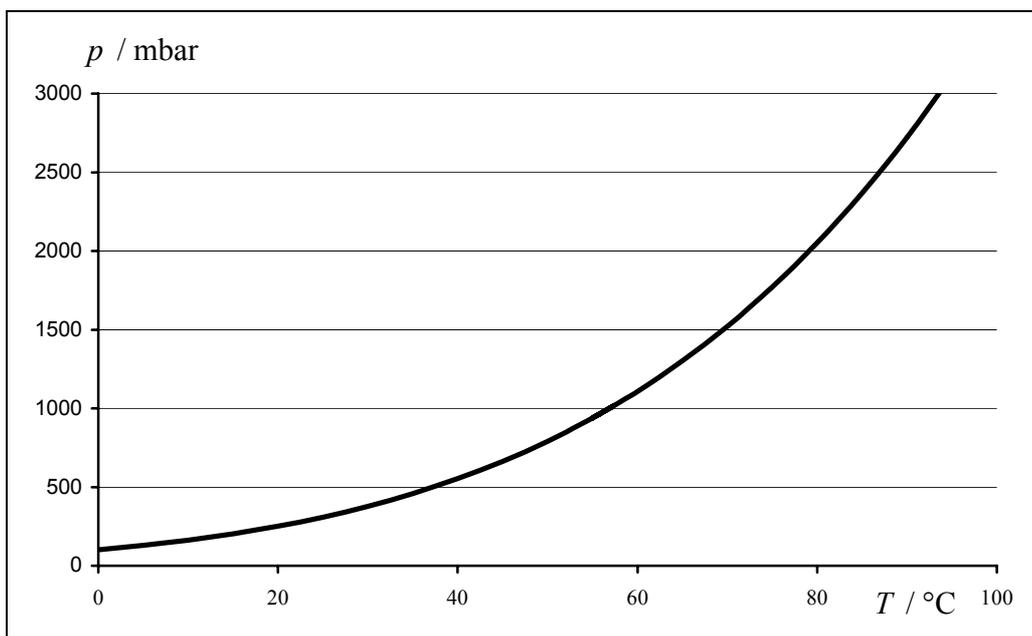


Abbildung 3.3 Dampfdruck von Siliciumtetrachlorid

Für die Versuche gemäß Abbildung 3.2 wurden zunächst die Quarzampullen sorgfältig getrocknet; danach wurden die mit etwa 10 mmol Metall befüllten Quarztiegelchen

⁷ Bei Raumtemperatur

⁸ Andere Silane entsprechend; weitere Dampfdruckkurven befinden sich im Anhang.

eingeführt. Die Ampullen wurden an einer Vakuumlinie bei ca. 10^{-4} mbar erneut ausgeheizt. Danach wurden rund 5 mL (45 mmol, 4facher Überschuss) Siliciumtetrachlorid durch Umkondensieren eingefüllt und die Ampulle abgeschmolzen. Das Ampullenvolumen betrug rund 50 mL, bei einer Temperatur von 100 °C hat Siliciumtetrachlorid einen Dampfdruck von etwa 3,5 bar. Die Ampullen wurden dann im Heizbad auf die erforderliche Temperatur gebracht und der Ofen ebenfalls eingeregelt. Die Versuchsdauer betrug meistens zwischen 10 und 20 Stunden.

Nach der Beendigung der Versuche wurden die Gewichtsunterschiede der entstandenen Produkte bestimmt; anschließend wurden die Proben analysiert (REM/EDX; Pulverdiffraktometrie etc.).

4 ANALYTISCHE METHODEN

Die in dieser Arbeit besprochenen Produkte wurden mit verschiedenen Analysemethoden untersucht. Dazu gehören die Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Röntgen-Einkristalluntersuchungen sowie Rasterelektronenmikroskopie, EDX-Spektroskopie und Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie. Die Grundzüge dieser Messmethoden sollen an dieser Stelle noch einmal erläutert werden. Genauere Gerätedaten sind im Anhang G verzeichnet.

4.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie liefert ein verschlüsseltes Abbild der Kristallstruktur und unterscheidet sich dadurch von der klassischen chemischen Analyse. Neben der qualitativen Phasenanalyse lassen sich auch einzelne Gitterparameter und Strukturdaten ermitteln. Somit liefert die Pulverdiffraktometrie einen wertvollen Beitrag zur Bestimmung struktureller Eigenschaften. Das Prinzip der Messmethode basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter. Trifft ein monochromatischer und kohärenter Röntgenstrahl im so genannten Glanzwinkel θ auf ein feinkörniges Probenpulver, so erfolgt gemäß der BRAGG'schen Gleichung (4-1) eine Reflexion an den verschiedenen Netzebenenscharen n -ter Ordnung der einzelnen Kristallite.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4-1)$$

Dabei bedeutet d der Abstand zwischen den Netzebenen; λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Bei der Messung dreht sich der Probenträger mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit von 2ϕ , während ein Zählrohr mit derselben Geschwindigkeit um die Probe gedreht wird. Die Pulveruntersuchungen in dieser Arbeit wurden mit dem Pulverdiffraktometrie-System Stadi P durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung und verfügt über eine Guinier-Geometrie, die in Abbildung 4.1 skizziert ist.

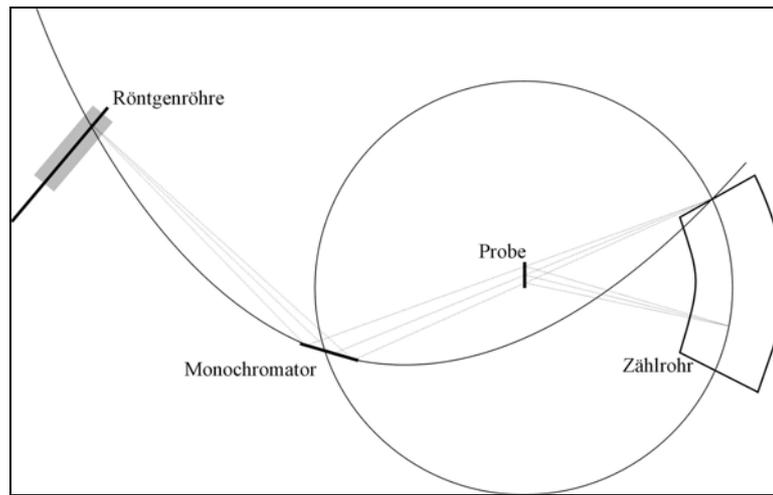


Abbildung 4.1 Schematischer Strahlengang im Pulverdiffraktometer [1]

Für eine exakte Bestimmung der Atompositionen und Besetzungsfaktoren musste auf Einkristallmethoden zurückgegriffen werden. Einzelne Kristalle wurden mit Einkristalldiffraktometern vermessen [2].

4.2 Rasterelektronenmikroskopie / EDX-Spektroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop lässt sich in verschiedene Bereiche gliedern[3]. Das Kernstück bildet eine Hochvakuumkammer, in der sich die Probe befindet. Hochvakuum⁹ ist notwendig, um die mittlere freie Weglänge der Elektronen hinreichend groß zu halten. Als Elektronenquelle dient ein Filament aus Wolfram oder LaB₆, das beim Erhitzen Elektronen erzeugt. Die Elektronen werden beschleunigt und mit magnetischen Linsen gebündelt. Der daraus entstehende Primärelektronenstrahl wird auf die Probe fokussiert. Ein Zeilengenerator führt den Strahl zeilenweise über das Objekt. Im Gegensatz zu einem Transmissionselektronenmikroskop, bei dem die Probe punktuell durchstrahlt wird, erfolgt das Rastern in diesem Fall zeilenförmig. Der auftreffende Primärelektronenstrahl löst mit der Probe verschiedene Wechselwirkungen aus, von denen die wichtigsten in Abbildung 4.2 gezeigt sind. Der Austritt von Sekundärelektronen aus den äußersten Schichten der Probe liefert die bekannten Oberflächenkontrastbilder; der Austritt von Rückstreuелеktronen zeigt den so genannten Elementkontrast.

⁹ Der Druck liegt unterhalb von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar

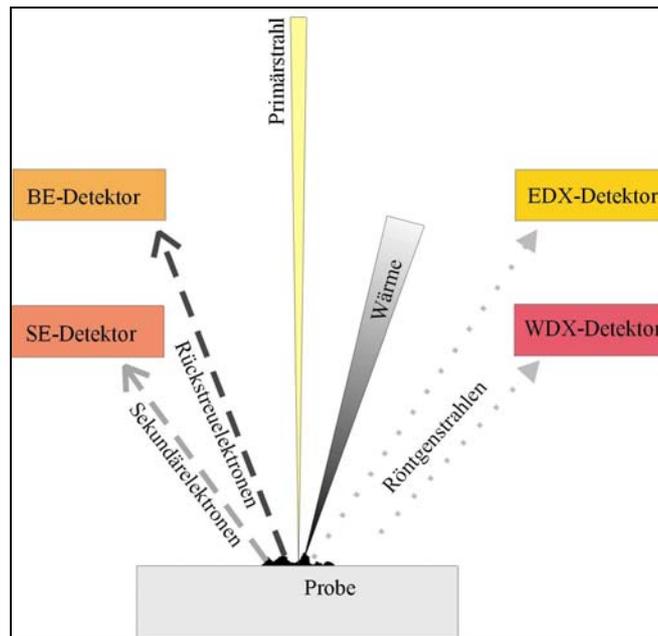


Abbildung 4.2 Schematische Darstellung einiger Wirkungsprinzipien im Rasterelektronenmikroskop

Die Auflösung eines Rasterelektronenmikroskops liegt bei rund $5 \cdot 10^{-10}$ m (zum Vergleich Lichtmikroskop: $5 \cdot 10^{-7}$ m). Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)¹⁰ erlaubt eine schnelle Elementbestimmung der Probe. Das Messprinzip beruht darauf, dass die von der Probe zurückstrahlenden Gamma-Quanten nach der RYDBERG'schen Gleichung (4-2) eine elementspezifische Energie haben.

$$\nu = \mathfrak{R} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4-2)$$

ν = Frequenz; \mathfrak{R} = Rydberg-Konstante; $n_1 < n_2$

Der EDX-Detektor erfasst die Röntgenquanten aller Elemente dabei parallel in einem Vielkanal-Zählrohr. Die Zusammensetzung wird dann aus den Linienspektren der Elemente entschlüsselt. Demgegenüber fährt ein WDX-Detektor¹¹ die Wellenlängen der verschiedenen Elemente nacheinander, also sequentiell ab und schickt die gebeugte Reststrahlung an ein Zählrohr.

¹⁰ EDX = energy dispersive X-ray spektroskopie

¹¹ WDX = wavelength dispersive X-ray spektroskopie

4.3 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist ebenfalls eine Methode, bei der die Anregung der Elektronen innerer Schalen von Atomen mittels energiereicher Röntgenstrahlung ausgenutzt wird. Die ursprüngliche Intensität der Röntgenstrahlung bei einer bestimmten Wellenlänge wird bei ihrem Durchgang durch eine Probe geschwächt, was u.a. von der Dicke der Probe und der Dichte des Materials abhängig ist. Zusätzlich kommt es an der Probe zur Emission von Röntgenstrahlung, und ein Teil des Röntgenlichtes wird gestreut. Die Streustrahlung wird dabei entweder bei der gleichen Wellenlänge wie das eingestrahlte Röntgenlicht beobachtet (kohärente Strahlung) oder sie erscheint als energieärmere (inkohärente) Strahlung bei höheren Wellenlängen. In der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Röntgenemission, gemessen. Als Strahlungsquellen werden im klassischen Spektrometer Röntgenröhren verwendet, die aus einem im Röntgenbereich anregbaren schweren Element bestehen (W; Mo). Mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie können die Art und Quantität der vorhandenen Elemente bestimmt werden. Die Empfindlichkeit ist dabei abhängig vom jeweils zu bestimmenden Element. Nicht bestimmbar sind die leichten Elemente¹².

¹² Wasserstoff; Helium; Lithium; Beryllium; (Bor)

Literatur zu Kapitel 4

- [1] H. Kirschner, B. Koppelhuber-Bitschau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-Methode*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, **1994**
- [2] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1994**
- [3] J. Ponchon, F. Pichoir, K. Heinrich, D. Newbury Eds, *Electron Probe Quantification*, Plenum Press, New York, **1991**, 31

5 THERMODYNAMISCHE BESCHREIBUNGEN

Um die in dieser Arbeit behandelten Reaktionen zu beschreiben, ist eine ausführliche thermodynamische Diskussion erforderlich. Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auch darin, diese Vorhersagen experimentell zu verifizieren. Dabei geht es in erster Linie darum, eine Prognose über die Zusammensetzung der gebildeten Silicide (Nichtmetallide) zu erstellen. Ferner ist es sinnvoll, die regulierbaren Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Reaktionsdauer etc. zielgerecht zu wählen.

Die Grundlage für die thermodynamische Berechnung der so genannten Freien Reaktionseenthalpie ΔG aller chemischen Reaktionen bilden die thermodynamischen Funktionen ΔH^0 und S^0 aller an der Reaktion beteiligten Komponenten, sowie deren Wärmekapazitäten c_p . Die beiden energetischen Größen H und S ergeben verknüpft mit der thermodynamischen Temperatur T die GIBBS-HELMHOLTZ'sche Gleichung:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5-1)$$

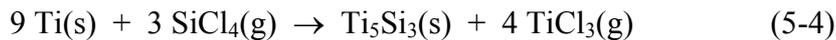
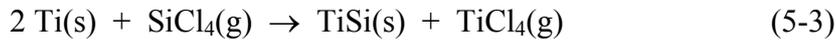
Die Reaktionsenthalpie H und die Reaktionsentropie S sind experimentell bestimmbar. S kann jedoch auch durch Messung der molaren Wärmekapazitäten C_p indirekt bestimmt werden.

Die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich nach Gleichung (5-2):

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (5-2)$$

Die Thermodynamik für Reaktionen auf dem Gebiet der Molekülchemie ist verhältnismäßig einfach beschreibbar, da in den meisten Fällen nur wenige Produkte entstehen können. Bei Festkörperreaktionen, bzw. Fest-Gas-Reaktionen ist dies jedoch nicht immer der Fall. Am Beispiel der Reaktion von Titan mit Siliciumtetrachlorid sollen diese Schwierigkeiten kurz erläutert werden. Zunächst ist mit dem Auftreten mehrerer Gasphasenspezies prinzipiell zu

rechnen: TiCl_3 TiCl_4 Ti_2Cl_6 SiCl_2 SiCl_4 Si_2Cl_6 ¹³. Des Weiteren kann sich mehr als nur ein Produkt bilden; ein Blick auf das Phasendiagramm Ti/Si (Abbildung 7.1 ; Kapitel 7 EXPERIMENTE MIT TITAN) zeigt das Auftreten verschiedener Phasen: TiSi Ti_2Si TiSi_2 . Nachfolgend seien nur zwei von etlichen theoretisch denkbaren Reaktionen exemplarisch genannt; dabei erscheinen beide "chemisch gesehen" als durchaus plausibel:



Die thermodynamischen Betrachtungen für die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen haben jedoch nur mit Abstrichen Gültigkeit, da sie nicht unbedingt im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen. Vielmehr ist das Merkmal des Strömungstransports, dass auf der einen Seite immer wieder neues Edukt (in der Regel Siliciumtetrachlorid) zugeführt und auf der anderen Seite die gasförmigen Produkte laufend aus dem Reaktionsprozess entfernt werden. Dieses Ungleichgewicht bewirkt natürlich eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der gebildeten Produkte. Es ist durchaus denkbar, dass eine Reaktion nur unter diesen Bedingungen überhaupt abläuft, während sie im thermodynamischen Gleichgewicht keine nennenswerte Reaktionsrate hervorbringen würde. Dennoch ist eine thermodynamische Betrachtung sinnvoll, denn durch den Vergleich der Thermodynamik mit den Ergebnissen der Experimente lassen sich wertvolle Rückschlüsse ziehen in Bezug auf die Realisierbarkeit weiterer Modellreaktionen. Für die experimentelle Unterstützung der thermodynamischen Berechnungen wurden daher einige Experimente in geschlossenen Systemen durchgeführt.

Es ist somit ohne weiteres ersichtlich, dass sich ein verzweigtes Netz an Reaktionen anbietet. Die Thermodynamik solcher Systeme lässt sich ohne computergestützte Simulation nur sehr umständlich berechnen. Für diese Arbeit wurde daher auf ein Computerprogramm zurückgegriffen, das für solche Berechnungen entwickelt wurde. Der Vorteil des Programms CVTRANS [1] liegt darin, dass auch die Zusammensetzung der festen Phasen berücksichtigt wird. Da sich diese während der Reaktion kontinuierlich ändern können, wird über die Aktivität der Festphasen auch die Gleichgewichtslage stetig beeinflusst. Ein weiterer Vorzug des Programms ist die einfache Anwendung. Es müssen die thermodynamischen Daten der

¹³ Dabei ist davon auszugehen, dass auch "gemischte" Formen auftreten könnten, z.B. TiSiCl_4 - die Berücksichtigung der Stabilitäten soll zunächst keine Rolle spielen.

beteiligten Phasen, sowie Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien angegeben werden. Außerdem werden die Anfangsparameter (eingesetzte Stoffmengen; Anfangsdruck) sowie die Temperatur und das Reaktionsvolumen benötigt. In der folgenden Abbildung 5.1 ist das Ergebnis einer CVTRANS-Simulation dargestellt.

```

CVTRANS - Result - File
Title: Niobl000
Data file: MS.dat   Input file: Niobl.ein   Date: 06.11.2001   Time: 11:48:56

*** Isotherm / isochor Model calculation ***

Temperature = 1000°C

Substance   n(start)/mmol  m(start)/mg  T°/K  H°/(kcal/mol)  S°/(cal/molK)  G°/(kcal/mol)
Cl2,g       0.000000      0.000        298   0.000          53.287        -15.879
Cl,g        0.000000      0.000        298   28.972         39.457         17.214
Si,s        0.000000      0.000        298   0.000          4.490         -1.338
SiCl,g      0.000000      0.000        298   47.363         56.798         30.437
SiCl2,g     0.000000      0.000        298   -40.269        67.187        -60.291
SiCl3,g     0.000000      0.000        298   -93.245        76.001        -115.894
SiCl4,g     1.634969      277.777      330   -157.591       81.255        -184.405
Nb,s        1.000000      92.906       298   0.000          8.718         -2.598
NbCl4,g     0.000000      0.000        298   -133.993       84.958        -159.310
NbCl5,g     0.000000      0.000        298   -167.980       96.518        -196.743
NbSi2,s     0.000000      0.000        298   -29.975        16.695        -34.950
SiHCl3,g   0.000000      0.000        298   -118.515       74.926        -140.843
HCl,g       0.000163      0.006        298   -22.045        44.640        -35.348
Nb5Si3,s   0.000000      0.000        298   -510.400       189.163       -566.770

Calculation: 1 +++++ T = 1000°C ++++++
- Calculation at T = 1273.15K
- Total amounts of the elements -
  Cl n=6.54003980mmol;   Si n=1.63496907mmol;   Nb n=1.00000000mmol;
  H n=0.00016350mmol;
- Pressure P=4.13023850atm  Temperature T=1000°C  Volume V=40.00000000ml
- Condensed phases with a = 1 -
  Substance      Number of moles n(i)/mmol      mass m(i) / mg
  Nb5Si3,s       1.3764083856E-01                7.5535709335E+01
- Condensed phases with a < 1 -
  Si,s a=0.00000;   Nb,s a=0.00000;   NbSi2,s a=0.00000;
- Gaseous species -
  Substance      Number of moles n(i)/mmol      Mass m / mg      Partial pressure p(i)/atm
  Cl2,g          4.6103600720E-02                3.26902E+00      1.204120814E-01
  Cl,g           1.2839018771E-03                4.55181E-02      3.353258638E-03
  SiCl,g         1.9027875264E-22                1.20900E-20      4.969646686E-22
  SiCl2,g        2.6882523549E-11                2.66114E-09      7.021101527E-11
  SiCl3,g        2.3534017240E-06                3.16401E-04      6.146548112E-06
  SiCl4,g        1.2220442058E+00                2.07622E+02      3.191700520E+00
  NbCl4,g        7.7772291367E-04                1.82545E-01      2.031234726E-03
  NbCl5,g        3.1101808425E-01                8.40281E+01      8.123082426E-01
  SiHCl3,g       1.0795318878E-12                1.46225E-10      2.819490875E-12
  HCl,g          1.6349690642E-04                5.96124E-03      4.270165995E-04
-----
  sum            1.5813933659E+00                2.95153E+02      4.130238501E+00

```

Abbildung 5.1 Beispiel einer CVTRANS-Simulation für eine Reaktion von Niob-Metall mit Siliciumtetrachlorid

Die Simulation wurde ausgeführt für eine isochore und isotherme Reaktion von Niob mit Siliciumtetrachlorid bei 1000 °C. Als Anfangskonzentrationen wurden 1 mmol Niob-Metall

sowie 0,4 atm SiCl_4 gewählt, ferner eine um den Faktor 10^4 geringere Menge HCl. Der komplette Ausschluss von HCl-Gas erwies sich in der Praxis als nahezu unmöglich, so dass diese Komponente in allen Berechnungen mitberücksichtigt wurde. Als Ergebnis der Simulation wird das Entstehen der Phase Nb_5Si_3 vorhergesagt (*Condensed phases with $a = 1$*). Mit dem Auftreten der Phasen Nb, Si, NbSi_2 (*Condensed phases with $a < 1$*) ist dagegen nicht zu rechnen. Es soll an dieser Stelle daraufhingewiesen werden, dass der Koeffizient a dabei keine Wahrscheinlichkeit¹⁴ im mathematischen Sinn bedeutet. Es gibt lediglich zwei Fälle, nämlich das Entstehen einer Phase bzw. das "Nichtentstehen".

Weitere Simulations-Ergebnisse befinden sich im Anhang C.

Eine große Schwierigkeit bezüglich thermodynamischer Berechnungen besteht darin, für alle an den Reaktionen beteiligten Komponenten verlässliche thermodynamische Daten zu finden. So ist es z.B. nicht immer der Fall, dass für die benötigten Metallchloride als gasförmige Moleküle die thermodynamischen Funktionen überhaupt bekannt sind; sei es als gemessene Größen oder theoretisch kalkuliert. Auch für etliche intermetallische Verbindungen sind H , S bzw. C_p unbekannt. Können die thermodynamischen Werte nicht experimentell bestimmt werden, müssen sie abgeschätzt werden. Eine solche Abschätzung ist zwangsläufig ungenau. Dennoch ist es eine legitime Methode um zumindest Tendenzen zu erfassen. Es muss an dieser jedoch darauf hingewiesen werden, dass es sich bei dieser Methode zwar durchaus um ein naturwissenschaftlich korrektes Vorgehen handelt, dass aber die Ergebnisse aus dieser Abschätzung keinerlei Wahrheit besitzen. Nachstehend sei die Methode zur Abschätzung für die Verbindung Fe_3Si exemplarisch erläutert.

Die thermodynamischen Daten der intermetallischen Phase Fe_3Si sind unbekannt. Zur Abschätzung der Entropie S^0 und der Wärmekapazität C_p dient die NEUMANN-KOPP'sche Regel [3]. Demnach werden die Terme für die Entropie (Wärmekapazität) der einzelnen Komponenten additiv errechnet [4]. Am Beispiel des Fe_3Si ergibt sich:

$$S^0(\text{Fe}_3\text{Si}) = S^0(\text{Si}) + 3 \cdot S^0(\text{Fe}) \quad (5-5)$$

bzw.:

¹⁴ Ein angemessener Name für a ist "Wahrscheinlichkeitskoeffizient".

$$C_p(\text{Fe}_3\text{Si}) = C_p(\text{Si}) + 3 \cdot C_p(\text{Fe}) \quad (5-6)$$

Mit den Werten für $S^0(\text{Si}) = 18,8 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, sowie $S^0(\text{Fe}) = 27,3 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ errechnet sich dann ein Wert für Fe_3Si von $\underline{S^0(\text{Fe}_3\text{Si}) = 101 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$.

Die Wärmekapazitäten werden im allgemeinen durch eine Reihenfunktion ausgedrückt:

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

Mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Koeffizienten lassen sich so die Wärmekapazitäten berechnen.

Tabelle 5.1 Thermodynamische Koeffizienten für Eisen und Silicium [2]

	$\frac{\text{A}}{\text{J/mol} \cdot \text{K}}$	$\frac{\text{B}}{\text{J/mol} \cdot \text{K}^2}$	$\frac{\text{C}}{\text{J} \cdot \text{K/mol}}$
Si	22,81	3,87	-0,36
αFe	14,95	28,08	0,16

Es berechnet sich $C_p(\text{Si}) = 19,91 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und $C_p(\text{Fe}) = 25,12 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Damit beträgt die Wärmekapazität für Fe_3Si : $\underline{C_p(\text{Fe}_3\text{Si}) = 95,27 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$.

Die Abschätzungen von Enthalpien sind dagegen in aller Regel etwas komplexer. In einem binären System besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Enthalpie einer Komponente. Diejenige Phase mit dem höchsten Schmelzpunkt in einem System hat üblicherweise auch den höchsten Zahlenwert der Bildungsenthalpie [4]. Die Bildungsenthalpie bezieht sich dabei nicht auf ein Mol, sondern auf ein Gramm-Atom (g-at)¹⁵.

¹⁵ Die Umrechnung von molarer Bildungsenthalpie auf die Basis des Gramm-Atom sei am Beispiel des Fe_2O_3 erläutert. Die molare Standardbildungsenthalpie beträgt: $\Delta H_{298} = -823,4 \text{ kJ/mol}$. Dieser Betrag wird durch die Summe aller an einer Formeleinheit beteiligten Atome - in diesem Fall fünf - dividiert, und es resultiert: $\Delta H_{298}^\# = -164,7 \text{ kJ/g-at}$.

Die Standardbildungsenthalpien für die Verbindungen FeSi, α -FeSi₂ und β -FeSi₂, sowie für die Elemente sind bekannt. Der Tabelle 5.2 können die molaren bzw. die auf ein Gramm-Atom bezogenen Enthalpien entnommen werden.

Tabelle 5.2 Standardbildungsenthalpien im System Eisen/Silicium [2]

	Fe	FeSi	α -FeSi ₂	β -FeSi ₂	Si
$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{kJ/mol}}$	0,0	-79,4	-81,2	-59,0	0,0
$\frac{\Delta H_{298}^\#}{\text{kJ/g-at}}$	0,0	-39,7	-27,1	-17,7	0,0

Bei einer Auftragung der Gramm-Atom bezogenen Enthalpien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ergibt sich ein in Abbildung 5.2 dargestelltes Diagramm.

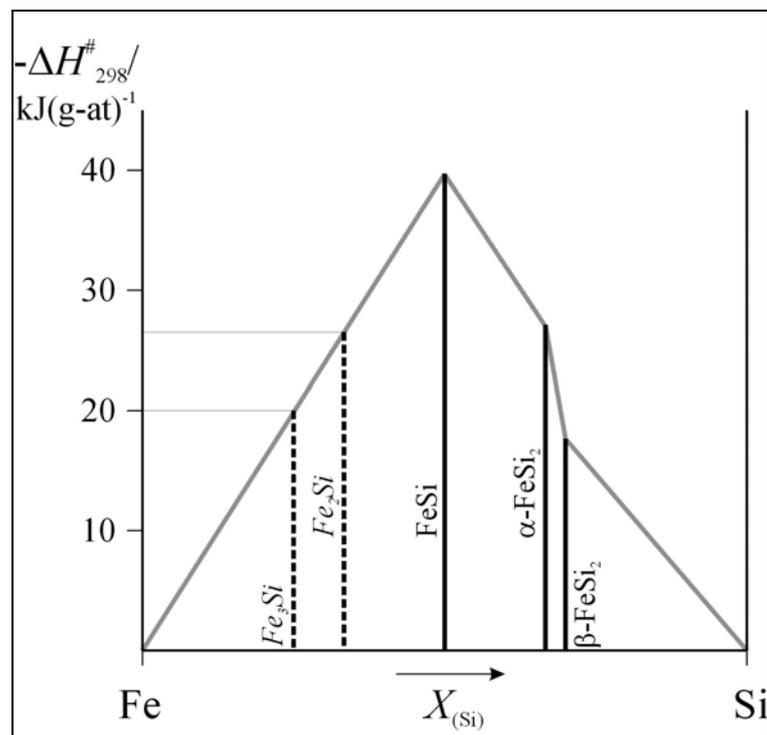


Abbildung 5.2 Standardbildungsenthalpien bezogen auf 1 Gramm-Atom in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System Eisen/Silicium

Die einzelnen Punkte können dann in grober Näherung miteinander verbunden werden. An den Schnittpunkten dieser Linien und den Geraden für die Zusammensetzung der gesuchten Verbindungen können dann die gesuchten Enthalpien abgelesen werden. Sie betragen in diesem Fall für Fe_3Si : $\Delta H_{298}^{\#} = -20 \text{ kJ/g-at}$ und für Fe_2Si : $\Delta H_{298}^{\#} = -27 \text{ kJ/g-at}$.

Hieraus ergeben sich die molaren Standardbildungsenthalpien:

$$\text{Fe}_3\text{Si}: \Delta H_{298}^0 \approx -80 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Fe}_2\text{Si}: \Delta H_{298}^0 \approx -81 \text{ kJ/mol}$$

Die Fehler, die mit dieser Methode gemacht werden, liegen in etwa bei fünf Prozent. Für die Zwecke dieser Arbeit ist sie jedoch ausreichend. Für genauere Angaben sei an [4] verwiesen.

Literatur zu Kapitel 5

- [1] R. Gruehn, R. Glaum, O. Trappe, *Rechenprogramm CVTRANS*, Universität Gießen, **1997**
- [2] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
- [3] P. Schübel, *Z. anorg. Chem.*, **1914**, 87, 81
- [4] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Frankfurt u.a., **1979**

6 EXPERIMENTE MIT EISEN

Das System Eisen/Silicium verfügt über eine breite wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung. Es wurde für die ersten Versuchsreihen ausgewählt, da das System gut bekannt ist und auch thermodynamische Daten größtenteils erfasst sind. Auf diese Weise sollte überprüft werden, ob die neu entwickelte Methode generell tauglich ist, Festphasen darzustellen. In Tabelle 6.1 sind alle bekannten Phasen im System Eisen/Silicium verzeichnet.

Tabelle 6.1 Festphasen im System Eisen/Silicium [1]

Phase	Zusammensetzung	Raumgruppe	Strukturtyp
α -Fe	0 - 3,2	$Im\bar{3}m$	W
γ -Fe	0 - 19,5	$Fm\bar{3}m$	Cu
α_2	10 - 22	$Pm\bar{3}m$	CsCl
α_1	10 - 30	$Fm\bar{3}m$	BiF ₃
Fe ₂ Si	33,3	$P\bar{3}m1$	
Fe ₅ Si ₃	37,5	$P6_3/mcm$	Mn ₅ Si ₃
FeSi	50	$P2_13$	FeSi
α -FeSi ₂	66,7	$Cmca$	
β -FeSi ₂	69,5 - 73,5	$P4/mmm$	
Si	100	$Fd\bar{3}m$	C

Das Phasendiagramm ist recht kompliziert, wie Abbildung 6.1 veranschaulicht. Es fällt zunächst auf, dass die Schmelztemperaturen der intermetallischen Verbindungen oberhalb 1200 °C liegen, was eine klassische Präparation bereits schwierig macht. Interessant ist des Weiteren das Auftreten zweier unterschiedlicher Modifikationen für die Verbindung FeSi₂

(ζ_α - und ζ_β -Phase). Ungewöhnlich ist die weite Spanne der Zusammensetzung für die Phasen auf der eisenreichen Seite, insbesondere beim α -Eisen bzw. der α_1 -Phase.

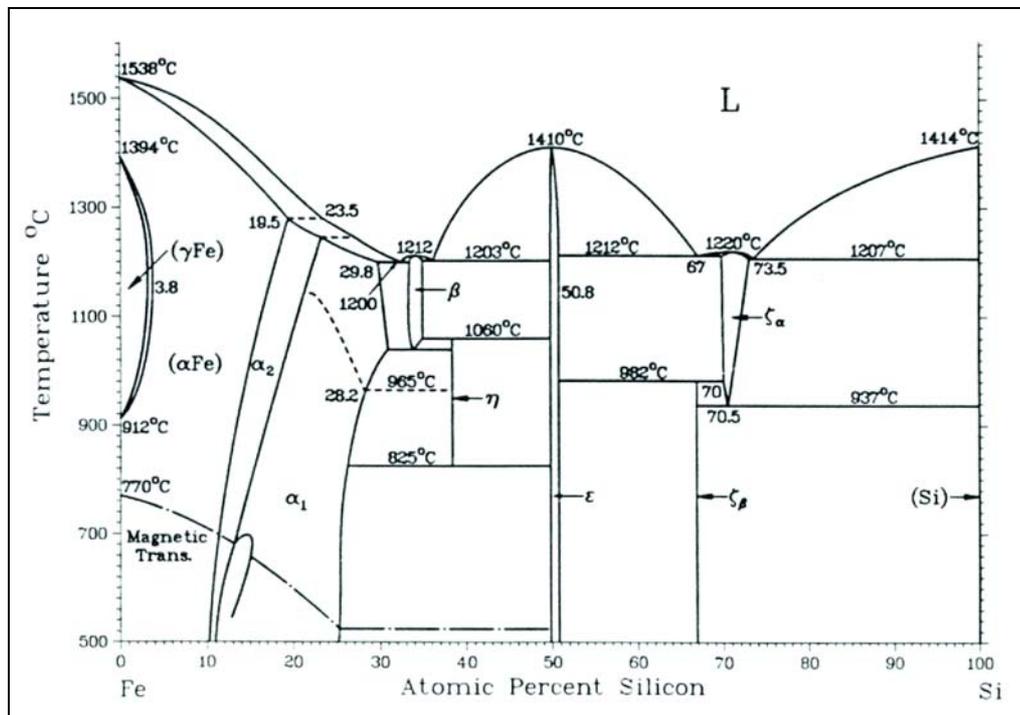
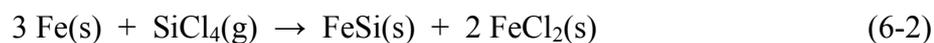


Abbildung 6.1 Phasendiagramm Eisen/Silicium

Um die Reaktionen sinnvoll zu beschreiben sind thermodynamischen Modellrechnungen notwendig (siehe Kapitel 5 THERMODYNAMISCHE BESCHREIBUNGEN). Eine allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



oder, konkreter für $x = 1$



Denkbar sind jedoch auch zahlreiche weitere Reaktionen. Besonders einfach macht die Modellrechnungen der Umstand, dass als Gasphasenspezies lediglich Eisen(II)-chlorid entsteht. Das Eisen(III)-chlorid ist bei hohen Temperaturen nicht zu erwarten. Die wichtigsten thermodynamischen Daten sind zumeist bekannt und in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die Werte für

die Verbindungen Fe₃Si und Fe₂Si wurden nach der in Kapitel 5 beschriebenen Methode abgeschätzt.

Tabelle 6.2 Thermodynamische Daten einiger Eisenverbindungen [2] (*geschätzt)

	γ -Fe (s)	Fe ₃ Si(s)*	Fe ₂ Si(s)*	α -FeSi ₂ (s)	β -FeSi ₂ (s)	FeSi (s)	FeCl ₂ (g)
$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{kJ/mol}}$	34,5	-80	-81	-81,2	-59,0	-79,4	-141,0
$\frac{S_{298}^0}{\text{J/mol}\cdot\text{K}}$	75,9	101	73	55,6	69,5	40,3	299,3

Im Anhang C (Eisen) sind weitere Ergebnisse aus den CVTRANS-Simulationen aufgelistet. Daraus geht hervor, dass bei Temperaturen zwischen 800 und 1400 °C die Phase FeSi gebildet werden sollte.

6.1 Experimente im Durchfluss

Für die Reaktion von Eisen mit Siliciumtetrachlorid wurde der in Kapitel 3 EXPERIMENTELLES beschriebene Aufbau gewählt. Eisen wurde sowohl in Form eines zur Spirale gewickelten Drahtes der Stärke 0,6 mm als auch pulverförmig sowie als Blech vorgelegt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Versuchstemperatur wurde zunächst auf 1000 °C beschränkt. Der Volumenstrom betrug rund 4 L/h bei Raumtemperatur.

Tabelle 6.3 Experimente im System Eisen/SiCl₄ in der Durchflussapparatur bei 1000 °C

	T/°C	Dauer	Einwaage	Massenverlust	Form
1	1000	20 min	735,4 mg	10 %	Draht/Spirale
2	1000	20 min	366,3 mg	9 %	Pulver
3	1000	30 min	472,0 mg	12 %	Draht/Spirale
4	1000	30 min	530,1 mg	14 %	Pulver
5	1000	60 min	741,6 mg	28 %	Draht/Spirale
6	1000	60 min	345,5 mg	29 %	Pulver
7	1000	120 min	412,5 mg	44 %	Draht/Spirale
8	1000	180 min	1126,3 mg	48 %	grobes Pulver
9	1000	180 min	210,4 mg	22 %	Blech
10	1000	300 min	636,6 mg	49 %	Draht/Spirale
11	1000	480 min	949,9 mg	49 %	Draht/Spirale

Zur Identifizierung der entstandenen Phasen wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Eisensilicidspiralen wurden außerdem zur Analyse unter dem Rasterelektronenmikroskop bzw. an der Mikrosonde untersucht. Elementspezifizierungen wurden durch EDX-Analysen erstellt. Hierzu wurden die Spiralen in Kunstharz eingebettet, im Querschnitt angeschliffen und poliert. Die Ergebnisse der analytischen Methoden sind in der Tabelle 6.4 aufgelistet. Da sich die Ergebnisse der Versuche stark ähnelten, sind nur die Versuche aufgelistet, bei denen Spiralen als Edukt vorgelegt worden waren; es zeigte sich, dass die Pulver identische Reaktionsprodukte lieferten.

Tabelle 6.4 Ergebnisse der Reaktionen von Eisen mit SiCl₄ in der Durchflussapparatur

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Eisen	Anteil Silicium	
1	FeSi Fe	47 %	52 %	silber-metall. Kristallite
3	FeSi Fe	48 %	52 %	silber-metall. Kristallite
5	FeSi	50 %	49 %	silber-metall. Kristallite
7	FeSi	48 %	51 %	silber-metall. Kristallite
9	FeSi	34 %	43 %	silber-metall. Kristallite
10	FeSi	48 %	51 %	silber-metall. Kristallite
11	FeSi	48 %	51 %	silber-metall. Kristallite

Es stellte sich heraus, dass der Eisendraht bei 1000 °C in weniger als drei Stunden vollständig in phasenreines Eisensilicid (FeSi) überführt worden war. In Abbildung 6.2 ist ein Pulverdiffraktogramm dieser Phase abgebildet.

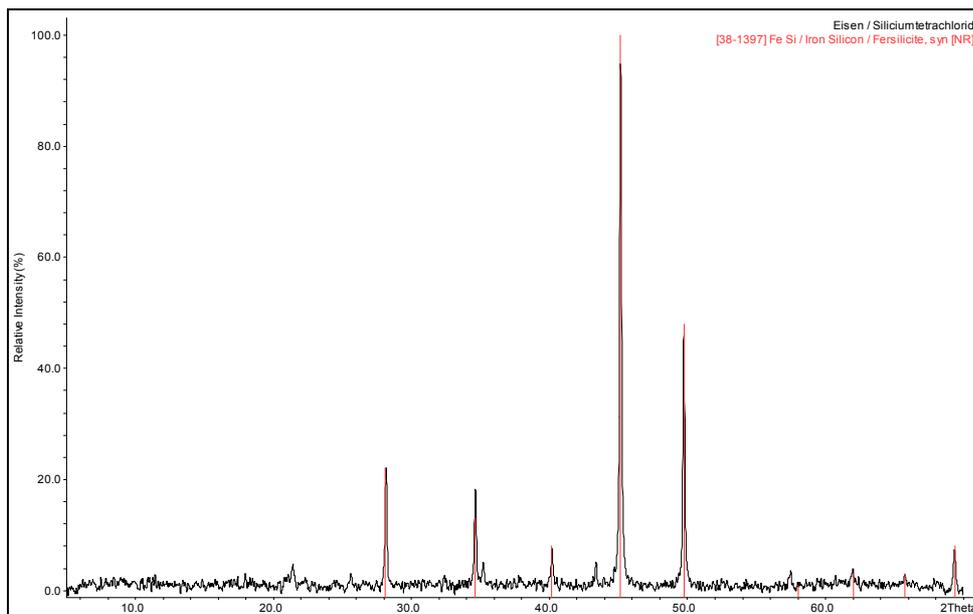


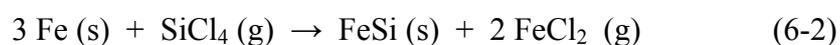
Abbildung 6.2 Pulverdiffraktogramm der Phase FeSi aus Versuch 7

Das Überraschende war jedoch, dass die äußere Morphologie des Festkörpers - die Form einer Spirale - vollständig erhalten blieb. Es ist also möglich, einen Formkörper aus Eisen ohne erkennbare Veränderung der äußeren Gestalt in einen morphologisch identischen Formkörper aus Eisensilicid zu überführen. Die Abbildung 6.3 zeigt im Vergleich eine der eingesetzten Eisenspiralen vor der Reaktion zusammen mit dem Produkt der Reaktion mit SiCl_4 bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 60\text{ min}$), einer formidentischen Eisensilicidspirale. Dieses bemerkenswerte Ergebnis widerspricht nahezu allen bisherigen Erfahrungen mit Reaktionen zwischen gasförmigen Stoffen und Festkörpern.



Abbildung 6.3 Eingesetzte Eisenspirale (links); Produkt aus Eisensilicid, FeSi

Die Reaktion wurde daher noch eingehender untersucht. Besonderes Augenmerk lag dabei auf dem Reaktionsfortschritt in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Dazu wurden der Gewichtsverlust näher betrachtet. Nach Gleichung (6-2)



ist bei dem Produkt mit einem maximalen Massenverlust von 50 % zu rechnen¹⁶. In Abbildung 6.4 ist der experimentell bestimmte Gewichtsverlust x als Funktion der Reaktionsdauer dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Reaktion bereits nach wenigen Minuten einsetzt und schon bei etwa 180 Minuten der maximale Gewichtsverlust auftritt. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer hat hingegen keinen weiteren Gewichtsverlust zur Folge. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 1200 bzw. 1400 °C hat auf den maximalen Gewichtsverlust keinen Einfluss, wie den Diagrammen in den Abbildungen 6.5 a und b zu entnehmen ist.

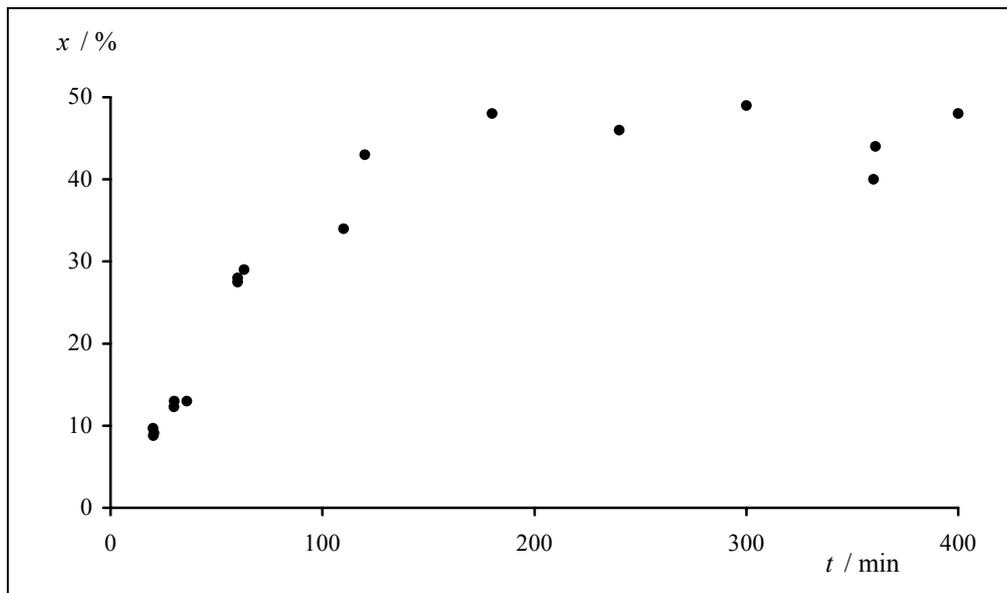


Abbildung 6.4 Gewichtsverlust bei der Reaktion von Eisen mit Siliciumtetrachlorid in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer ($T = 1000 \text{ °C}$)

Eine Verlängerung der Reaktionsdauer hat hingegen keinen weiteren Gewichtsverlust zur Folge. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 1200 bzw. 1400 °C hat auf den maximalen Gewichtsverlust keinen Einfluss, wie den Diagrammen in den Abbildungen 6.4 a und b zu entnehmen ist.

¹⁶ 3 mol Fe \equiv 167,54 g; 1 mol FeSi \equiv 83,93 g

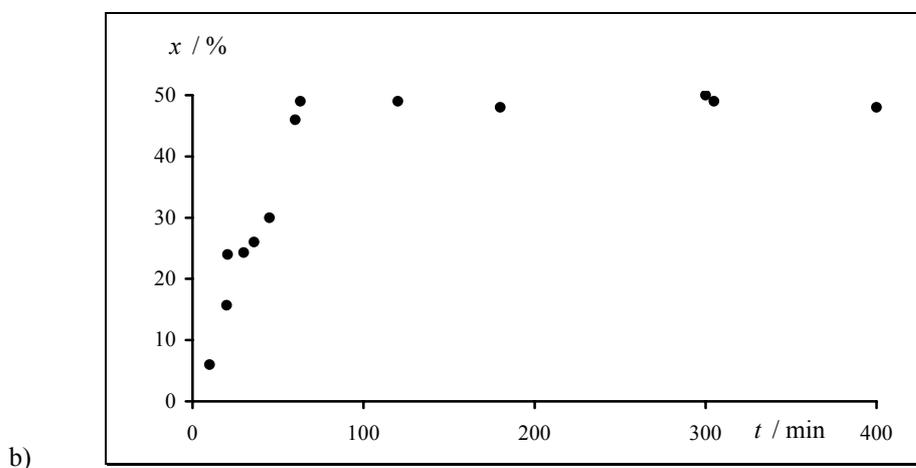
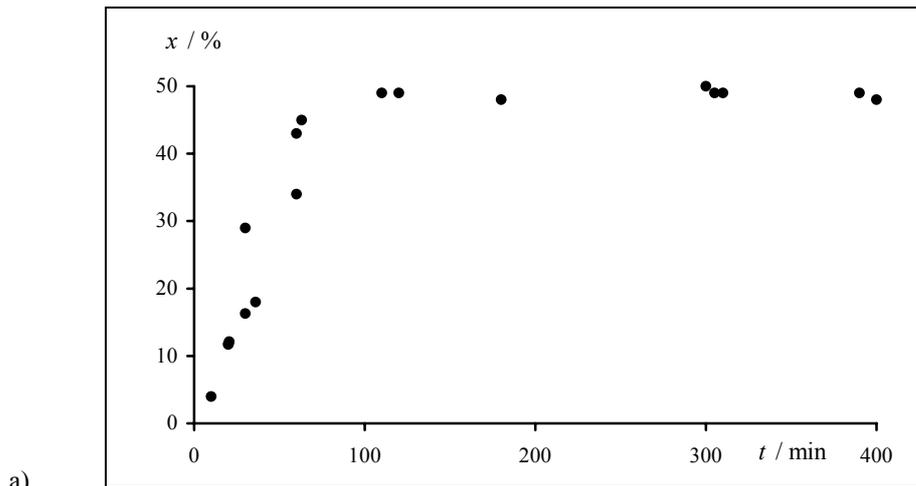


Abbildung 6.5 Gewichtsverlust der Reaktion a) bei 1200 °C; b) bei 1400 °C

Die Graphiken machen deutlich, dass der Umsatz der Reaktion bei höheren Temperaturen schneller voranschreitet. Der maximale Gewichtsverlust ist bei Temperaturen von 1200 °C und darüber bereits nach rund 60 Minuten erreicht und lässt sich auch nach mehr als sechs Stunden nicht mehr steigern. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur hat auch keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der entstehenden Produkte, wie der Tabelle 6.5 zu entnehmen ist. Dabei wurde eine Auswahl der wichtigsten Ergebnisse vorgenommen.

Die Analysen-Ergebnisse sind der Tabelle 6.6 entnehmbar.

Tabelle 6.5 Experimente im System Eisen/SiCl₄ in der Durchflussapparatur bei höheren Temperaturen

	T/°C	Dauer	Einwaage	Massenverlust	Form
12	1200	30 min	561,1 mg	15 %	Draht/Spirale
13	1200	60 min	354,4 mg	27 %	Draht/Spirale
14	1200	180 min	537,3 mg	50 %	Draht/Spirale
15	1400	60 min	724,0 mg	33 %	Draht/Spirale
16	1400	180 min	340,1 mg	50 %	Draht/Spirale
17	1400	300 min	574,6 mg	50 %	Draht/Spirale
18	800	120 min	263,5 mg	22 %	Draht/Spirale

Tabelle 6.6 Ergebnisse der Reaktionen von Eisen mit SiCl₄ in der Durchflussapparatur bei höheren Temperaturen

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Eisen	Anteil Silicium	
13	FeSi	48 %	51 %	silber-metall. Kristallite
15	FeSi	48 %	50 %	silber-metall. Kristallite
17	FeSi	52 %	49 %	silber-metall. Kristallite
18	FeSi Fe	58 %	41 %	silber-metall. Kristallite

In den Abbildungen 6.6 a und b sind die Ergebnisse der rasterelektronischen Untersuchungen zu erkennen. Auf der Abbildung 6.6 a ist ein Elektronenrückstreubild eines silicierten Eisendrahtes sichtbar, der einer Reaktionszeit von 30 Minuten unterlag. Die äußere Zone besteht aus FeSi und ist knapp 0,1 mm in das Innere des Eisendrahtes vorgedrungen. Der sichtbar helle Kern besteht aus kompaktem Eisen und hat noch einen Durchmesser von etwa 0,5 mm.

Nach einer Reaktionszeit von 120 Minuten (Abbildung 6.6 b) ist von dem Eisenkern fast nichts mehr zu erkennen, wohingegen die FeSi-Schicht fast schon bis in das Zentrum vorgerückt ist. Beide Bilder haben einen identischen Maßstab von 1 : 200. Nach 180 Minuten ist der gesamte Eisendraht umgesetzt. Die Mikrosonden-Untersuchungen, welche die Bildung des Eisensilicids FeSi anzeigen, stehen im Einklang mit den experimentell bestimmten Gewichtsverlusten.

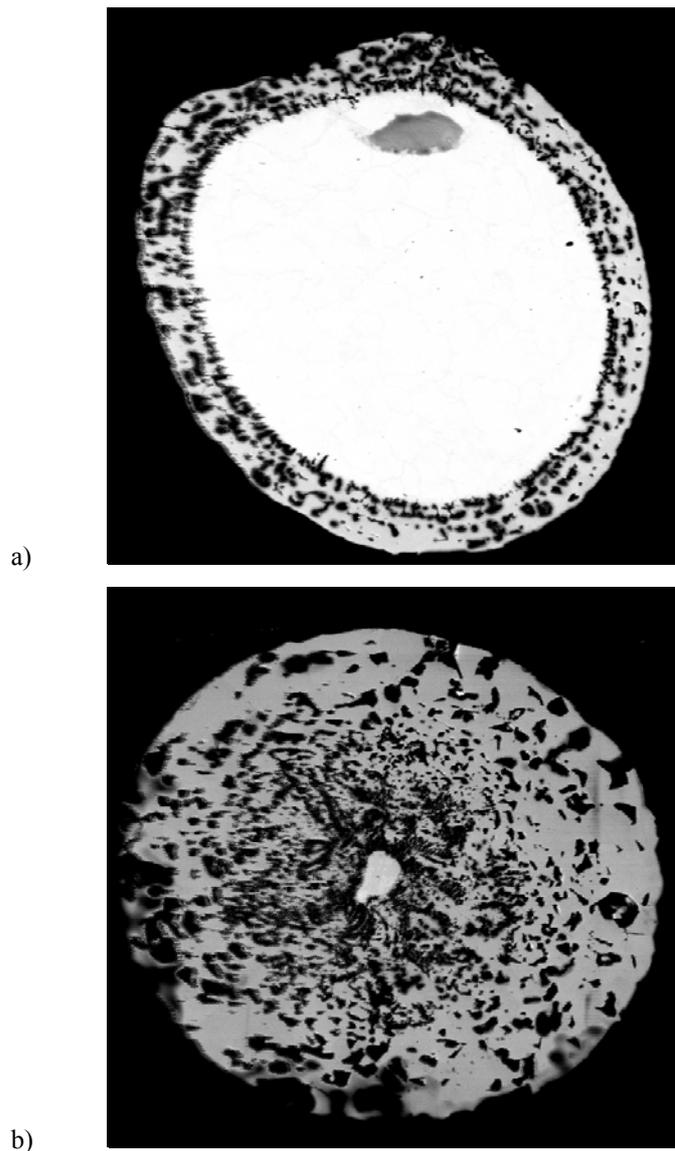


Abbildung 6.6 Elektronenrückstreubilder von polierten Flächen der Produkte nach a) 30 Minuten und b) 120 Minuten Reaktionszeit

Die beschriebene Reaktion von Eisen mit Siliciumtetrachlorid ist in zweierlei Hinsicht bemerkenswert und ungewöhnlich. Zum Einen verläuft die Reaktion - gemessen an den für

Festkörperreaktionen üblichen Reaktionszeiten - sehr schnell ab. Sie liefert dabei ein sehr spezifisches, phasenreines Produkt. Zum Anderen bleibt die äußere Morphologie des Eduktes während der Reaktion nahezu unverändert. Es muss an dieser Stelle berücksichtigt werden, dass im Vergleich zur Gesamtlänge des eingesetzten Eisendrahtes die Produkt-Spirale dieselbe Länge hat, d.h. keine Verkürzung auftritt. Auch der Durchmesser der Eisensilicidspirale bleibt unverändert. In Anbetracht der Dichten von Eisen ($7,87 \text{ g/cm}^3$) bzw. Eisensilicid, FeSi ($6,21 \text{ g/cm}^3$)[3] lässt sich somit ein Volumenverlust von rund 36 % berechnen, der sich jedoch in der äußeren Gestalt nicht wiederfindet. Der Volumenschwund muss sich daher im Inneren des Drahtes abspielen, mutmaßlich durch die Bildung von Hohlräumen. Die schwarzen Bereiche in den Rückstreubildern (Abbildung 6.5 a bzw. b) deuten auf solche Hohlräume oder Poren hin. Durch die Verknüpfung mehrerer Poren während des Fortschreitens der Reaktion entstehen kleine Kanäle, die die Oberfläche des Drahtes mit dem Kern verbinden können. Die Bildung von Poren und Kanälen im Inneren des Drahtes sollte eine notwendige Voraussetzung für den schnellen Ablauf der Reaktion und somit für den Volumenverlust sein. Durch die Kanäle wird der Stofftransport von der Gasphase in den Festkörper als auch umgekehrt in kürzester Zeit ermöglicht. Die Bildung einer Deckschicht, die eine weitere Reaktion erschweren sollte, wird auf diese Weise vermieden [4].

Die Erhaltung der äußeren Morphologie kann ebenfalls plausibel erklärt werden. Der zu Beginn der Reaktion noch vorhandene, mechanisch stabile Eisenkern ermöglicht zunächst das Zusammenwachsen der Eisensilicid-Körnchen an der Oberfläche des Drahtes. Nach Abschluss der Reaktion behält das Eisensilicid gleichsam als Gerüst um den Eisenkern dessen Form.

6.2 Experimente mit Eisen bei erhöhtem SiCl_4 -Druck

Um zu überprüfen, ob noch weitere Festphasen im System Eisen-Silicium zugänglich sind, wurden weitere Versuche durchgeführt. Dabei wurde der in Kapitel 3 EXPERIMENTELLES (Abbildung 3.2) gewählt. Die Versuchstemperatur lag dabei bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, die Temperatur des Siliciumtetrachlorids betrug $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$, was einem Dampfdruck von $2 - 3,5 \text{ bar}$ entspricht. Tabelle 6.7 zeigt einen Überblick über die erhaltenen Produkte.

Tabelle 6.7 Experimente im System Eisen/SiCl₄ bei erhöhtem Druck

	<i>T</i> /°C	<i>p</i> (SiCl ₄)/bar	Dauer	Einwaage	Massenverlust	Form
21	1000	2	6 h	563,0	20 %	Draht/Spirale
22	1000	2	14 h	830,2	24 %	Draht/Spirale
23	1000	2	17 h	870,5	24 %	Draht/Spirale
24	1000	2	50 h	981,9	28 %	Draht/Spirale
25	1000	3,5	6 h	591,0	22 %	Draht/Spirale
26	1000	3,5	14 h	755,2	24 %	Draht/Spirale
27	1000	3,5	17 h	789,3	27 %	Draht/Spirale
28	1000	3,5	50 h	950,0	27 %	Draht/Spirale

Die Produkte wurden nach den bereits beschriebenen Methoden analysiert; die Ergebnisse sind in Tabelle 6.8 aufgeführt. Ein Pulverdiffraktogramm für die Phase Fe₃Si ist in Abbildung 6.7 gezeigt.

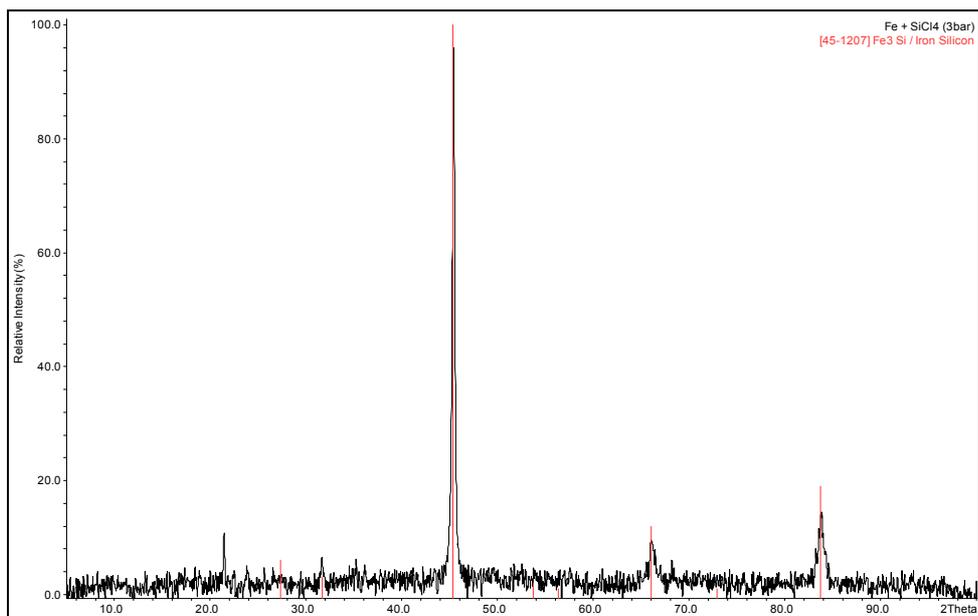


Abbildung 6.7 Pulverdiffraktogramm der Phase Fe₃Si aus Versuch 26

Tabelle 6.8 Ergebnisse der Reaktionen von Eisen mit SiCl₄ bei erhöhtem Druck

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Eisen	Anteil Silicium	
21	Fe ₃ Si Fe	79 %	21 %	grau; porös
22	Fe ₃ Si	77 %	22 %	silber-metall. Kristallite
23	Fe ₃ Si	77 %	22 %	silber-metall. Kristallite
24	Fe ₃ Si	76 %	24 %	silber-metall. Kristallite
25	Fe ₃ Si	75 %	24 %	silber-metall. Kristallite
26	Fe ₃ Si	78 %	21 %	silber-metall. Kristallite
27	Fe ₃ Si	80 %	20 %	silber-metall. Kristallite
28	Fe ₃ Si Fe	76 %	23 %	grau; porös

6.2.1 Bildungsweise von Fe₃Si

Unter den beschriebenen Bedingungen wurde in phasenreiner Form das im Phasendiagramm (Abb. 6.1) als α_1 -Phase bezeichnete Eisensilicid erhalten. Diese Phase ist auch als Fe₃Si bekannt. Ihre Bildung erfolgt gemäß Gleichung 6-1, wobei x den Wert 3 hat. Diese Bildungsreaktion ergibt sich auch aus dem Vergleich der berechneten mit der beobachteten Gewichtsänderung des eingesetzten Bodenkörpers während der Reaktion. Aus der Reaktionsgleichung lässt sich ein Gewichtsverlust von rund 29 % berechnen, experimentell wurden knapp 28 % gefunden. Angesichts der großen Phasenbreite von Fe₃Si ist die Übereinstimmung zufriedenstellend.

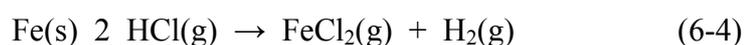
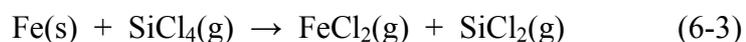
Das gebildete Fe₃Si fiel nicht pulverförmig, sondern in Form einer beidseitig offenen Röhre mit dem Durchmesser der eingesetzten Spirale an. Die Zwischenräume zwischen den einzelnen Windungen der Spirale waren mit ineinander verwachsenen Kristallen von Fe₃Si ausgefüllt. Das gebildete Röhrrchen aus Fe₃Si war etwa halb so lang wie die eingesetzte

Spirale. In Abbildung 6.8 sind die eingesetzte Spirale und das Reaktionsprodukt nebeneinander dargestellt.



Abbildung 6.8 Eingesetzte Spirale (unten); siliciertes Produkt (Versuch 24 - Fe₃Si)

Offenbar hat also ein Stofftransport vom oberen zum unteren Teil der Spirale stattgefunden. Es ist anzunehmen, dass ein Temperaturgradient in dem verwendeten Ofen für diesen Transport maßgeblich ist. Es ist damit zu rechnen, dass die Temperatur des senkrecht angebrachten Röhrenofens insbesondere in Richtung auf die untere, nicht verschlossene Öffnung hin deutlich abfällt. Dieser Umstand sollte möglicherweise einen Transport von der heißen in die kalte Zone bedingen. Als Transportmittel kommen zunächst gasförmiges Siliciumtetrachlorid oder auch Chlorwasserstoff in Frage. Der völlige Ausschluss von HCl erfordert extreme Vorsichtsmaßnahmen, die nicht getroffen worden waren. In grober Näherung kann die Bildung von Fe₃Si aus der Gasphase als ein Transport von Eisen beschrieben werden, der von einer Reduktion des SiCl₄ begleitet wird. Folgende Reaktionen kommen als Transportgleichungen in Betracht:



Bei Betrachtung der Gleichgewichtslagen dieser beiden Reaktionen lassen sich unter Verwendung der bei 298 K gültigen thermodynamischen Werte (siehe Tabelle 6.2) für beide Gleichungen die Gleichgewichtskonstanten berechnen. Mit einer Versuchstemperatur von 1273 K ergeben sich für die in Tabelle 6.9 angeführten Werte.

Tabelle 6.9 Gleichgewichtskonstanten

	$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{S_{298}^0}{\text{J/mol} \cdot \text{K}}$	K
Gleichung (6-3)	315,7	164,5	$4 \cdot 10^{-5}$ bar
Gleichung (6-4)	9,1	-19,7	0,04

Die Reaktion nach Gleichung 6-4 ist demnach für einen endothermen Transport von Eisen bei etwa 1000 °C geeignet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reaktion von Eisen mit Siliciumtetrachlorid unter den gewählten Bedingungen in kurzer Zeit zur Bildung von phasenreinem Fe₃Si führt. Der Druck des SiCl₄ hat also offenbar einen deutlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Es zeigte sich auch hier, dass die Beteiligung gasförmiger Edukte und Produkte (SiCl₄ bzw. FeCl₂) am Reaktionsgeschehen aus präparativer Sicht durchaus günstig ist, denn es ermöglicht einen schnellen Reaktionsfortschritt. Für die Darstellung von Fe₃Si ist eine Reaktion, wie die hier beschriebene, also der Bildung durch Tempern der Elemente sicher vorzuziehen. Auch bei dieser Reaktion deutet sich die Erhaltung der Morphologie des Eduktes während der Reaktion an, wird jedoch durch Transportvorgänge überlagert und damit nicht so deutlich sichtbar wie in dem schon beschriebenen Fall.

6.2.2 Kristallstruktur von Fe₃Si

Die in Versuch 24 erhaltenen Kristalle wurden einer Kristallstrukturanalyse unterzogen. Dazu wurden fünf Kristalle unterschiedlicher Form und Größe mit mittleren Durchmessern von 0,04 bis 0,26 mm ausgesucht. An den kleineren Kristallen waren Flächen nur unvollständig ausgebildet, dagegen zeigte der größte Kristall eine fast vollständige Form mit Flächen vom Typ 111 und 110 sowie untergeordnet auch 110. In der Abbildung 6.9 sind die Kristalle abgebildet. Für alle Kristalle wurde der Bravais-Typ kubisch F gefunden. Die Gitterkonstanten bewegten sich zwischen 5,651 bis 5,665 Å; außerdem wurde die Laue-Symmetrie m3m gefunden. Aus diesen Ergebnissen ließ sich bereits schließen, dass es sich um Fe₃Si handelt. Im Strukturbericht I, ist diese Struktur vom L21-Typ (Cu₂AlMn) beschrieben [5].

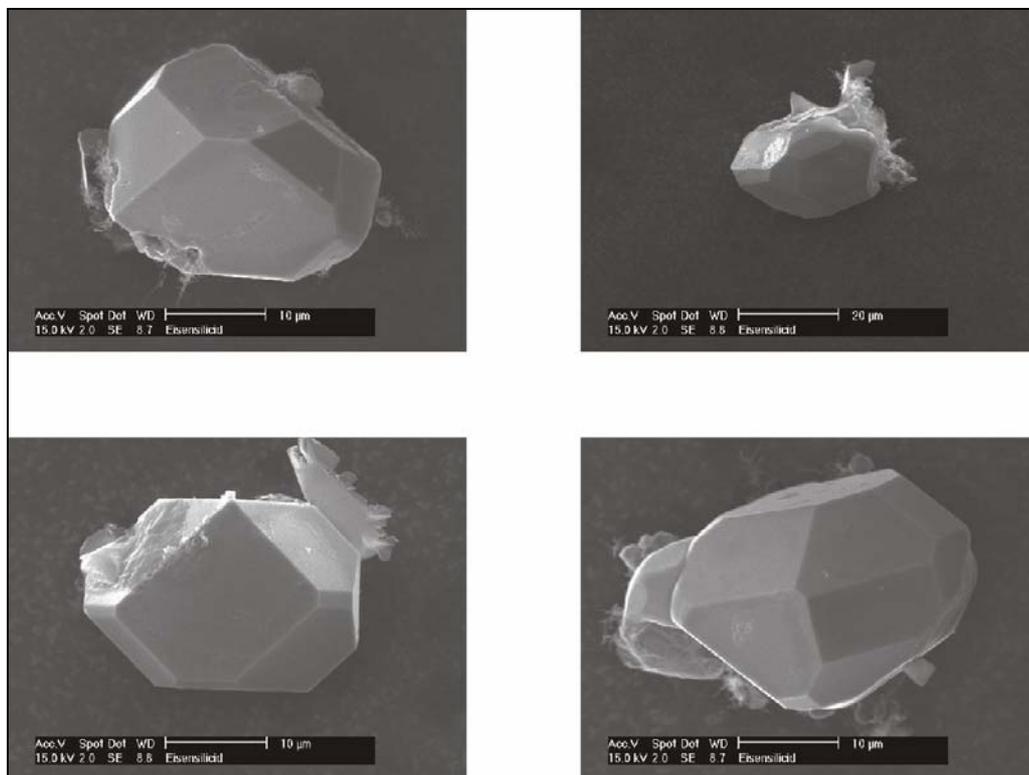


Abbildung 6.9 Einzelne Fe₃Si-Kristalle; REM-Aufnahmen

Der Vergleich mit dem D03-Typ (Fe₃Al), der im Strukturbericht II beschrieben wird [6], ist jedoch näherliegend. Dagegen ist der Vergleich mit BiF₃, dessen Struktur nach HUND und FRICKE [7] komplizierter als der D03-Typ ist, nicht mehr erlaubt.

Für die vorliegenden Fe₃Si-Kristalle wurden außerdem Strukturverfeinerungen durchgeführt. Es wurden jeweils drei Datensammlungen mit einem Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur und zwei mit einem Flächendetektordiffraktometer bei Raumtemperatur erstellt¹⁷.

Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten wurde für alle Datensätze die numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Es stellte sich jedoch heraus, dass der Korrektoreffekt für die beiden kleinsten Kristalle nur gering war. Die Annahme des D03-Typs erwies sich als richtig, wie orientierende Strukturfaktorrechnungen zeigten: Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit Fe1 in 4a (0 0 0), Fe2 in 8c ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$) und Si in 4b ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). Eine unabhängige Strukturbestimmung mit direkten Methoden (Programm SHELXS, Sheldrick 1986) ergab ebenfalls diese Lösung: Zwei sehr starke Maxima in 0 0 0 und $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ und ein mittelstarkes Maximum in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, weitere Maxima vernachlässigbar. Dieses Strukturmodell ist in den Ortskoordinaten parameterfrei, d.h. es sind im Idealfall nur drei isotrope Temperaturparameter und der Extinktionskoeffizient zu verfeinern. Das Phasendiagramm (Abbildung 6.1) zeigt jedoch für Fe₃Si eine weite Phasenbreite von 10-30 %, so dass weiterhin zu prüfen war, ob Abweichungen von der Zusammensetzung durch Unter- oder Mischbesetzungen von Punktlagen vorlagen. Die R-Werte konnten in den meisten Fällen tatsächlich durch Freigabe von Besetzungsfaktoren oder Zulassen von Mischbesetzungen noch verbessert werden. Bei einem der kleinen Kristalle waren aber die Änderungen so gering (Abweichungen in der Größenordnung 2sigma), dass für diesen Datensatz das ideale Strukturmodell beibehalten wurde. Das Ergebnis dieser Verfeinerung ist mit weiteren Angaben zu den Messungen im Anhang D angegeben.

Die Struktur kann als eine Substitutionsstruktur des α -Fe aufgefasst werden, in der ein Viertel der Fe-Atome in geordneter Weise durch Si ersetzt sind. Die Abstände und Koordinationsverhältnisse entsprechen deshalb denen im α -Fe. Die Abstände sind im Fe₃Si geringfügig kürzer, da $a(\text{Fe}_3\text{Si})$ mit 5,663 Å etwas kleiner ist als $2a(\text{Fe})$ mit 5,733 Å. In Tabelle 6.10 sind die atomaren Abstände aufgelistet.

¹⁷ Geräte im ANHANG G

Tabelle 6.10 Atomare Abstände [Å]

Fe (1) – Fe (2)	2,453(2)	8x
Fe (1) – Si (1)	2,832(2)	6x
Fe (2) – Si (1)	2,453(2)	4x
Fe (2) – Fe (1)	2,453(2)	4x
Fe (2) – Fe (2)	2,832(2)	6x
Si (1) – Fe (2)	2,453(2)	8x
Si (1) – Fe (1)	2,832(2)	6x

Die Elementarzelle des Fe_3Si ist in Abbildung 6.10 anschaulich gezeigt.

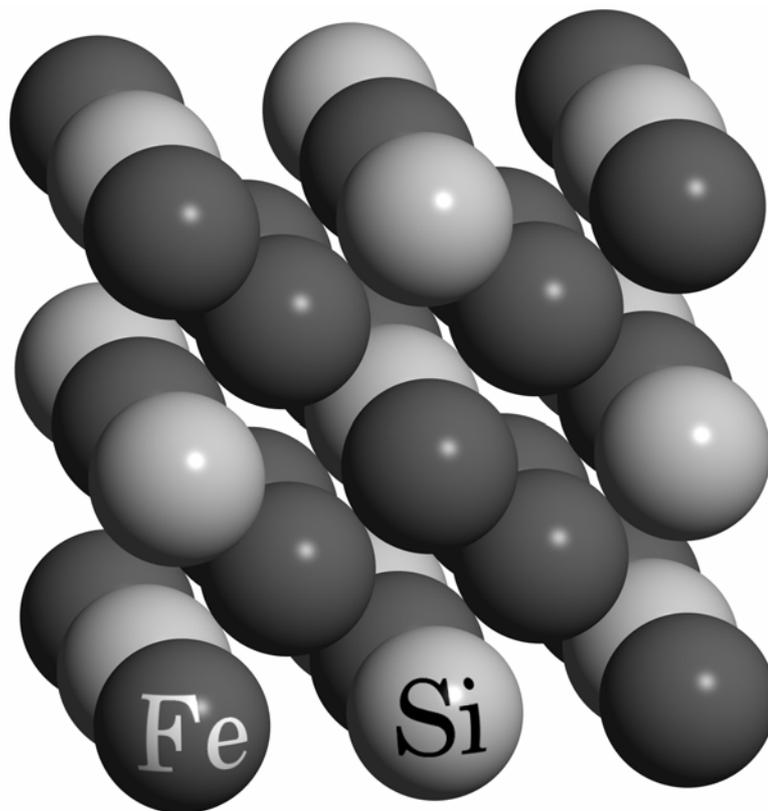


Abbildung 6.10 Kubische Fe_3Si -Elementarzelle; D03-Typ (Fe_3Al)

Der erhöhte Temperaturparameter des Si legte es nahe, den Besetzungsfaktor des Si zur Verfeinerung freizugeben. Bei dieser Berechnung erniedrigte sich der Besetzungsfaktor des Si geringfügig, der Temperaturparameter wurde kleiner, die Restwelligkeit der Differenzelektro-
 nendichte wurde flacher und der wR2-Wert nahm noch etwas ab. Es resultierte die
 Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{Si}_{0,984(8)}$. Die Abweichung von der idealen Zusammensetzung lag bei
 2sigma und somit am Rande der Signifikanz.

Darüber hinaus wurde getestet, ob eine Verfeinerung in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ noch zu einer
 Verbesserung führt. Die 8-zählige Lage 8c zerfällt dann in zwei unabhängige Lagen 4c und
 4d. Bei dieser Rechnung ergab sich zwar eine Differenzierung zwischen 4c und 4d, aber die
 R-Werte stiegen an. Daher ist anzunehmen, dass $Fm\bar{3}m$ die richtige Raumgruppe ist. Die
 Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in der Tabelle 6.11 sowie im Anhang D zusammen-
 gefasst.

Tabelle 6.11 Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren

	pos.	x	y	z	occ	occ	occ	occ
Fe (1)	4a	0	0	0	1,0	0,78(1)	1,0	0,98(2)
Si (2)	4a	0	0	0	0,0	0,13(1)	0,0	0,11(2)
Fe (2)	8c	¼	¼	¼	1,0	1,0	1,0	1,0
Si (1)	4b	½	½	½	0,93(1)	0,86(1)	0,97(5)	1,0
Summenformel					$\text{Fe}_3\text{Si}_{0,93}$	$\text{Fe}_{2,89}\text{Si}$	$\text{Fe}_3\text{Si}_{0,97}$	$\text{Fe}_{2,61}\text{Si}$

Aus den Verfeinerungen der Besetzungsfaktoren konnte geschlossen werden, dass die
 Besetzungslage 8c in allen Fällen mit Fe besetzt ist. In der Lage 4a ist eine Substitution von
 Fe durch Si von bis zu 10 % möglich, in der Lage 4b können bis zu 15 % der Si-Atome durch
 Leerstellen ersetzt werden. Die Ergebnisse dieser Röntgenstrukturanalyse ließen schlussfol-
 gern, dass eine erhebliche Phasenbreite für die Verbindung vorliegt.

Am größten Kristall 5 konnte mit dem Vierkreisdiffraktometer die α_1 -Rückstreubeugung untersucht werden. Um eine genauere Bestimmung der Gitterkonstanten zu ermöglichen, wurden 18 Reflexe im Bereich für 2θ von $90-98^\circ$ ($12\ 0\ 0$, $8\ 0\ 0$ und eq.) gemessen. Dabei wurde für $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,7093\ \text{\AA}$ eine Gitterkonstante von $a = 5,644(3)\ \text{\AA}$ gefunden. Dieser Wert ist etwas kleiner als der durch die Standardmessung (in diesem Fall: 42 Reflexe, $2\theta = 20-36^\circ$, $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,71073\ \text{\AA}$) mit $a = 5,650(3)$ gefundene [8].

Literatur zu Kapitel 6

- [1] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, The Materials Information Society, **1991**
- [2] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
- [3] F. Wever, H. Möller; *Z. Kryst.* **1930**, 75, 326
- [4] M. Binnewies, A. Meyer, M. Schütte, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 19
- [5] Strukturbericht I, **1931**, p. 488 a. 588
- [6] Strukturbericht II, **1937**, p. 681
- [7] F. Hund, R. Fricke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, 258, 198
- [8] M. Binnewies, M. Schütte, R. Wartschow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1846

7 EXPERIMENTE MIT TITAN

Auch im System Titan-Silicium existieren zahlreiche intermetallische Verbindungen. Das in Abbildung 7.1 wiedergegebene Phasendiagramm zeigt die Existenzbereiche der Phasen sowie Mischungslücken. Bemerkenswerterweise treten über den gesamten Temperaturbereich keine unterschiedlichen Modifikationen auf. Alle Phasen mit Ausnahme des TiSi_2 und Ti_5Si_3 schmelzen inkongruent. Letzteres hat mit $2130\text{ }^\circ\text{C}$ die höchste Schmelztemperatur des Systems und außerdem eine deutliche Phasenbreite.

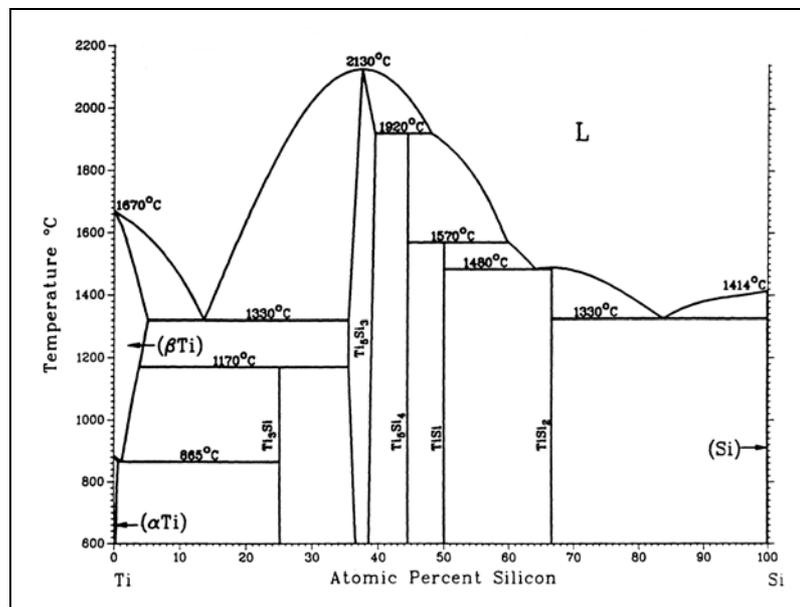


Abbildung 7.1 Phasendiagramm Titan/Silicium [1]

7.1 Umsetzungen von Titan mit SiCl_4 im Durchfluss

Die Vorhersage von Reaktionen von Titan mit Siliciumtetrachlorid gestaltet sich schwierig. Eine Berechnung auf Basis thermodynamischer Werte ist kompliziert, da für die beiden intermetallischen Phasen Ti_3Si und Ti_5Si_4 keine Daten bekannt sind. In diesem Fall bleibt nur ein Abschätzen nach der in Kapitel 5 THERMODYNAMISCHE BESCHREIBUNGEN vorgestellten Methode. Diese Vorgehensweise ist nicht sehr exakt; dadurch dass in diesem Fall die Daten von gleich zwei Phasen abgeschätzt werden, kommt es zu weiteren Ungenauigkeiten. Im

Anhang E sind die Ergebnisse dieser Abschätzungen graphisch dargestellt. In der Tabelle 7.1 sind die ungefähren Werte noch einmal aufgelistet.

Tabelle 7.1 Abgeschätzte thermodynamische Daten für Ti_3Si und Ti_5Si_4

	$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{S_{298}^0}{\text{J/mol}\cdot\text{K}}$	$\frac{C_p}{\text{J/mol}\cdot\text{K}}$
$\text{Ti}_3\text{Si (s)}$	-188	111	78
$\text{Ti}_5\text{Si}_3 \text{ (s)}$	-612	229	176

Zusätzliche Schwierigkeiten macht der Umstand, dass bei einer Temperatur von rund 1200 °C die beiden Gasphasenspezies TiCl_3 und TiCl_4 annähernd den gleichen Partialdruck haben. Wie die CVTRANS-Rechnungen (Anhang C) deutlich machen, ist bei Temperaturen im Bereich von 1000 - 1600 °C TiCl_4 die dominierende Komponente; darüber TiCl_3 . Druck des Ti_2Cl_6 , und anderen Gasphasenspezies spielt bei Temperaturen von über 1000 °C keine entscheidende Rolle mehr. Letzten Endes bleibt die Erkenntnis, dass die Vorhersagbarkeit im System Titan/Silicium an ihre Grenzen stößt. Solange gesicherte thermodynamische Daten nicht vorliegen, können nur Experimente Auskunft darüber geben, welche Phasen wirklich entstehen.

Die Experimente zu diesen Versuchsreihen gliederten sich in zwei Abschnitte. In ersten Ansätzen wurde Titan-Metall mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt, ferner wurde im zweiten Abschnitt die Element-Kombination der Edukte umgekehrt, d.h. es wurde elementares Silicium mit Titantetrachlorid vorgelegt. Aus thermodynamischer Sicht macht dieser Schritt keinen Unterschied, da unabhängig vom Weg in einem System immer die energieärmsten Produkte gebildet werden sollten. Im vorliegenden Fall eines thermodynamischen Ungleichgewichtes kann dies jedoch auch anders sein. Möglich wird dieser experimentelle Ansatz durch den recht hohen Dampfdruck des Titantetrachlorids (siehe Tabelle 7.2). Er liegt bei anderen Übergangsmetallchloriden wesentlich niedriger. Für eine Temperatur von 20 °C ist der Dampfdruck der meisten Verbindungen äußerst gering. Ein Dampfdruck in einer Größenordnung von rund 10 mbar sollte jedoch ausreichend sein, um eine Reaktion zu gewährleisten.

Tabelle 7.2 Dampfdrücke einiger Metallchloride im Vergleich mit Siliciumtetrachlorid

	SiCl ₄	TiCl ₄	Fe ₂ Cl ₆	TaCl ₅	ZrCl ₄
<i>p</i> / mbar (20 °C)	258	11,6	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵
<i>p</i> / mbar (100 °C)	3·10 ³	348	4·10 ⁻⁴	0,3	4·10 ⁻³
Literatur	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]

Für die Versuche wurde der in Kapitel 3 EXPERIMENTELLES beschriebene Aufbau für Experimente im Durchfluss gewählt. Titan wurde als Metall-Draht (Spirale) und als Pulver vorgelegt. Der mit Siliciumtetrachlorid beladene Argonstrom wurde auf einen Volumenstrom von ca. 4 L/h eingeregelt. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihen sind in der Tabelle 7.3 verzeichnet.

Tabelle 7.3 Experimente im System Titan/SiCl₄ in der Durchflussapparatur

	<i>T</i> /°C	Dauer	Einwaage	Massenverlust	Form
1	900	6 h	332,2 mg	2 %	Pulver/Draht
2	1000	4 h	283,4 mg	41 %	Pulver/Draht
3	1000	2 h	322,8 mg	33 %	Draht
4	1200	2 h	355,2 mg	59 %	Pulver/Draht
5	1200	1 h	210,2mg	40 %	Draht
6	1200	1 h	298,0 mg	39 %	Pulver/Draht
7	1200	30 min	260,2 mg	16%	Draht
8	1300	1 h	237,4 mg	50 %	Pulver/Draht
9	1300	30 min	302,9 mg	44 %	Pulver/Draht
10	1300	15 min	467,8 mg	33 %	Pulver/Draht

Die Reaktionen verliefen sehr schnell. Die maximalen Umsatzwerte konnten bereits bei Temperaturen von 1200 °C nach rund zwei Stunden Reaktionsdauer gemessen werden; Gewichtsverlust hier: 59 %. In den meisten Fällen pendelte sich der Gewichtsverlust jedoch bei Werten von ca. 40 % ein. Auch in diesen Fällen blieb die Morphologie der Metallspiralen erhalten. Die Produkte der Versuchsreihen waren ausnahmslos von matt-grauer Farbe gekennzeichnet. Das Produkt entsteht direkt auf der Drahtoberfläche. Die Haftung darauf war sehr stark, so dass das Mörsern oft schwierig war. In Abbildung 7.2 ist ein solches Produkt zu erkennen. Es zeigt REM-Aufnahmen eines Titandrahtes, der bei 1200 °C für zwei Stunden einem Siliciumtetrachlorid-Strom ausgesetzt gewesen war.

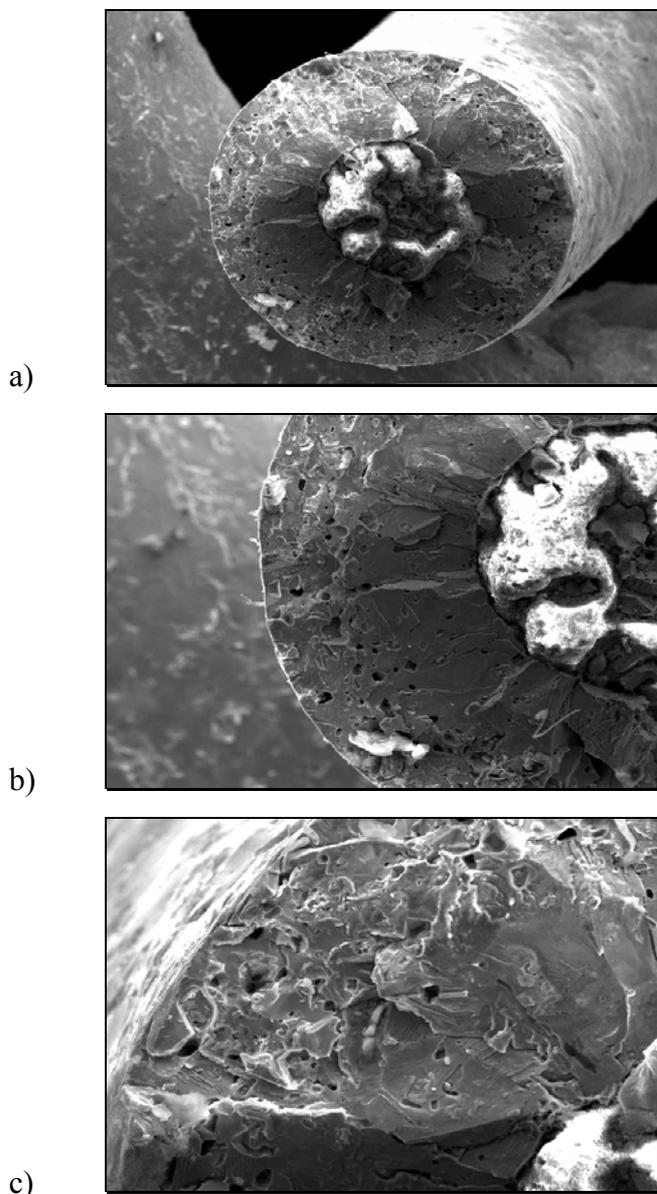


Abbildung 7.2 REM-Aufnahme des gleichen silicierten Titandrahtes in verschiedener Vergrößerung; a) 1: 100, b) 1:150, c) 1:200

Von den Produkten wurden neben den EDX- und REM-Untersuchungen ebenfalls Pulverdiffraktogramme angefertigt. Die Schwierigkeit bestand darin, die äußere Schicht der Drähte zu mörsern. Diese erwiesen sich als sehr hart und kompakt. Die Pulverdiffraktogramme sind von hohem Untergrundrauschen geprägt und zeigen außerdem die typischen Korundreflexe, die aus der Kugelmühle herrühren. Die Phasen konnten jedoch eindeutig identifiziert werden. In Tabelle 7.4 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Da sich in allen Versuchen lediglich eine Phase, nämlich TiSi_2 gebildet hatte, gibt die Tabelle nur einen groben Überblick.

Tabelle 7.4 Ergebnisse der Reaktionen von Titan mit SiCl_4 in der Durchflussapparatur

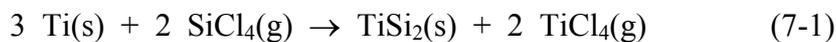
	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Titan	Anteil Silicium	
2	TiSi_2	37 %	62 %	metall.-graue Oberfl.
3	TiSi_2	40 %	60 %	metall.-graue Oberfl.
5	TiSi_2	37 %	63 %	metall.-graue Oberfl.
9	TiSi_2	31 %	69 %	metall.-graue Oberfl.

Es bleibt also zu resümieren, dass es auch im System Titan/Siliciumtetrachlorid gelingt, intermetallische Verbindungen in der Durchflussapparatur darzustellen. Die Synthesen erfolgen ebenfalls unter Erhalt der äußeren Gestalt des eingesetzten Metalls. In Abbildung 7.3 ist ein silicierter Titandraht gezeigt, der seine Form während der Reaktion nicht nennenswert verändert hat. Allerdings konnte lediglich eine Phase - TiSi_2 - dargestellt werden. Die Variation der üblichen Versuchsparameter (Temperatur, Versuchsdauer) hatte keinen Einfluss auf den Typus der gebildeten Phase.



Abbildung 7.3 Silicierte Titanspiralen aus Versuchsreihen 3 (Versuchstemperatur: 1000 °C - Reaktionszeit: 2 h)

Augenfällig sind dagegen die großen Schwankungen in bezug auf die Werte für den Gewichtsverlust. Theoretisch sind nach den folgenden Gleichungen Werte von 28 % bzw. 41 % berechenbar.



Bei Temperaturen um 1200 °C haben die Gasphasenspezies TiCl_4 und TiCl_3 annähernd gleiche Partialdrücke. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass beide Gleichungen ablaufen und damit der Wert für den Gewichtsverlust bei rund 35 % zu suchen ist, mutmaßlich mit großer Fehlerbreite. Ein Blick auf Tabelle 7.3 zeigt tatsächlich, dass die Schwankungen der Gewichtsverlust recht hoch sind. In Abbildung 7.4 ist der Gewichtsverlust in Abhängigkeit zur Reaktionszeit bei 1000 °C bzw. 1300 °C dargestellt. Erkennbar sind auch hier die großen Schwankungen. Die Aussagekraft dieses Diagramms sollte nicht überschätzt werden, da nicht klar ist, welche der beiden Reaktionen (7-1) und (7-2) bevorzugt ablaufen.

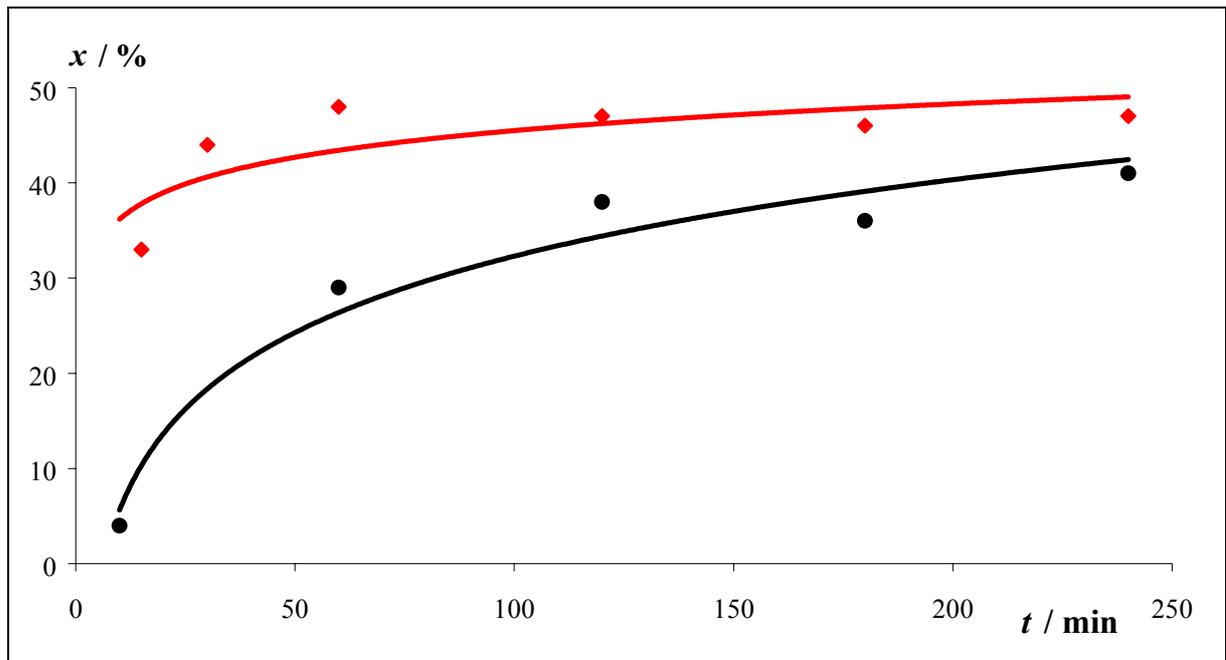


Abbildung 7.4 Gewichtsverlust der Reaktion von Titan mit Siliciumchlorid in Abhängigkeit zur Reaktionszeit bei 1000 °C (schwarze Kurve) bzw. 1300 °C (rote Kurve)

7.2 Umsetzungen von Silicium mit TiCl_4 im Durchfluss

Im System Titan/Silicium bot sich die Chance zu einer interessanten Variation der Experimente. Der Dampfdruck des TiCl_4 , das bei Raumtemperatur flüssig ist (Siedepunkt: 136 °C), ist mit rund 10 mbar hinreichend groß, um es gasförmig vorzulegen. Somit bestand die Möglichkeit zur Umkehrung der Elementkombination der Edukte. Dies bedeutet einfach, dass nunmehr als "Metall" elementares Silicium vorgelegt wurde und als "Nichtmetallchlorid" Titan-tetrachlorid. Aus thermodynamischer Sicht macht dieser Wechsel keinen Unterschied in bezug auf das Auftreten energetischer Minima. Dies gilt jedoch nur, wenn alle Komponenten in gleicher Konzentration und vor allem im Gleichgewicht vorliegen. Diese Bedingungen sind allerdings im kontinuierlichen Durchflussbetrieb keineswegs erfüllt. Es besteht also durchaus die Möglichkeit andere Produkt zu erhalten. Denkbar wären etwa siliciumreichere Phasen.

Für die Experimente wurde der In Kapitel 3 beschriebene Aufbau gewählt. Dabei wurde Silicium in Form von Blechen¹⁸ im Hochtemperatur-Ofen vorgelegt. Als Edukt wurde frisch destilliertes Titan-tetrachlorid in die Waschflasche gefüllt. Der Argon-Trägergasstrom wurde

¹⁸ Da das Element sehr spröde ist, sind Drähte nicht handhabbar; Pulver erschienen aufgrund der sehr hohen Sauerstoffaffinität des Siliciums ungeeignet

auf ca. 4 L/h eingeregelt. Die Versuchstemperaturen¹⁹ beliefen sich auf 1000 - 1400 °C bei Reaktionszeiten von ein bis acht Stunden. Über die genauen Versuchsparameter gibt die folgende Tabelle 7.5 Auskunft.

Tabelle 7.5 Experimente im System Silicium/TiCl₄ in der Durchflussapparatur

	T/°C	Dauer	Einwaage	Massenänderung	Form
1	1000	2,75 h	138 mg	- 4 %	Blech
2	1000	3 h	218 mg	- 3 %	Blech
3	1000	5 h	394 mg	+ 12 %	Blech
4	1000	8 h	325 mg	+ 17 %	Blech
5	1200	2 h	264 mg	+ 13 %	Blech
6	1300	2 h	321 mg	+ 12 %	Blech
7	1400	2 h	332 mg	+ 12 %	Blech

Auffällig an den Experimenten sind die großen Schwankungen bezüglich der Massenänderung. Es ist hier nicht mehr angebracht, von Massenverlust zu sprechen, da meistens eine Gewichtszunahme zu beobachten war. Die Ursache wird durch einen Blick auf Tabelle 7.6 klar. Dort sind die analytischen Ergebnisse, die sich durch die EDX-Messungen sowie die Pulverdiffraktometrie ergaben aufgelistet.

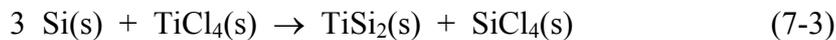
In allen Versuchen ist die Phase TiSi₂ entstanden. Andere Phasen bildeten sich nicht. Eine weitere Variation der Versuchsparameter blieb - analog zu den vorherigen Versuchreihen mit umgekehrter Elementkombination - gänzlich ohne Auswirkungen.

¹⁹ Schmelztemperatur von Silicium: 1414 °C

Tabelle 7.5 Experimente im System Silicium/TiCl₄ in der Durchflussapparatur

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Silicium	Anteil Titan	
2	TiSi ₂	68 %	32 %	matt-graue Oberfl.
3	TiSi ₂	57 %	43 %	matt-graue Oberfl.
4	TiSi ₂	52 %	48 %	matt-graue Oberfl.
5	TiSi ₂	62 %	38 %	matt-graue Oberfl.
6	TiSi ₂	55 %	44 %	matt-graue Oberfl.
7	TiSi ₂	69 %	31 %	matt-graue Oberfl.

Das Entstehen der intermetallischen Verbindung TiSi₂ erklärt auch die Gewichtszunahmen. Nach der Reaktionsgleichung (7-3) ergibt sich eine theoretische Massenzunahme von rund 24 %.



Dieser Wert wurde allerdings in keinem Experiment erreicht. In der Abbildung 7.5 ist die REM-Aufnahme des Produktes aus der Versuchsreihe 5 gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass auch hier die Form des Bleches zunächst erhalten bleibt. Die "titaniierte" Oberfläche haftet jedoch nicht allzu stark auf dem Siliciumblech. Weitere REM-Aufnahmen zeigen, wie locker der Belag auf der Blechoberfläche angebracht ist. In der Abbildung 7.6 ist die bereits beschriebene Kante in noch höherer Vergrößerung zu sehen.

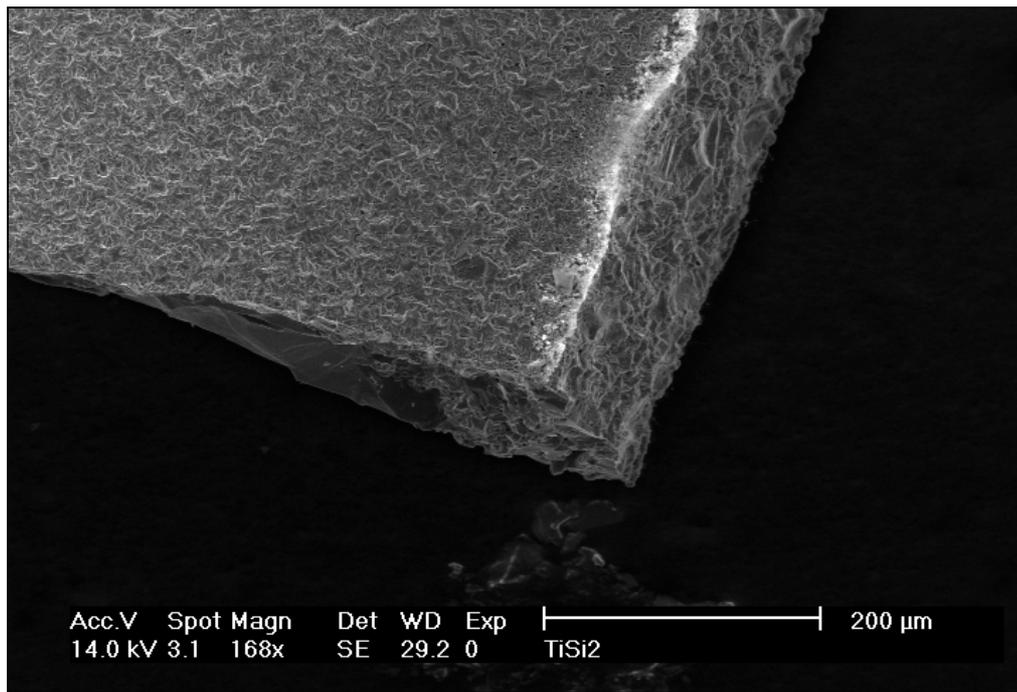


Abbildung 7.5 REM-Aufnahme der Kante eines "titaniierten" Siliciumbleches aus Versuchsreihe 5

Darauf sind deutlich die gewachsenen TiSi_2 -Kristallite zu erkennen. In der Bildmitte liegt der freigelegte Siliciumkern. Die TiSi_2 -Schicht ist sehr porös, was die geringe Haftung erklärt. Die Ursache für diese Porosität hängt sicherlich mit der Zunahme der Molmasse des Produktes zusammen.

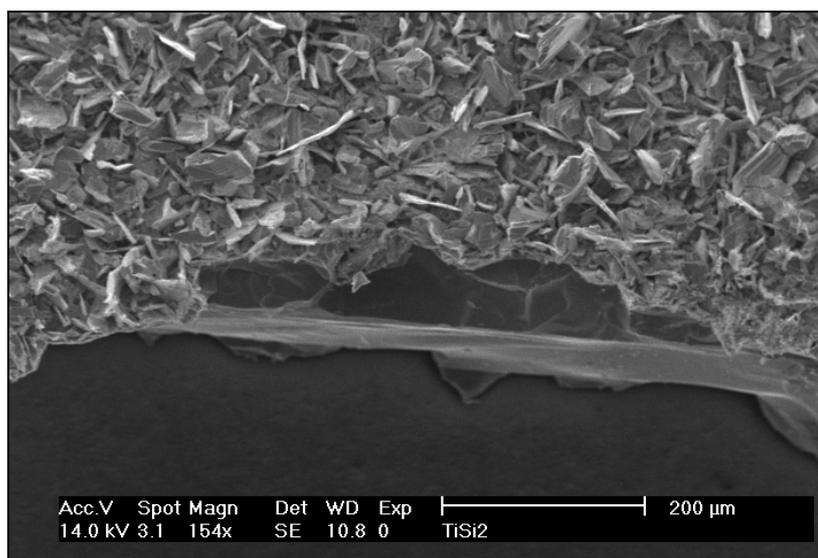


Abbildung 7.6 Gewachsene TiSi_2 -Kristallite auf Siliciumblech aus Versuchsreihe 5

Da die Produktschicht nach Reaktionsgleichung (7-3) deutlich an Gewicht zunimmt, muss bei ähnlicher Dichte²⁰ das Volumen größer werden. Die Konsequenzen dieses Umstandes sind in der Abbildung 7.7 sichtbar.

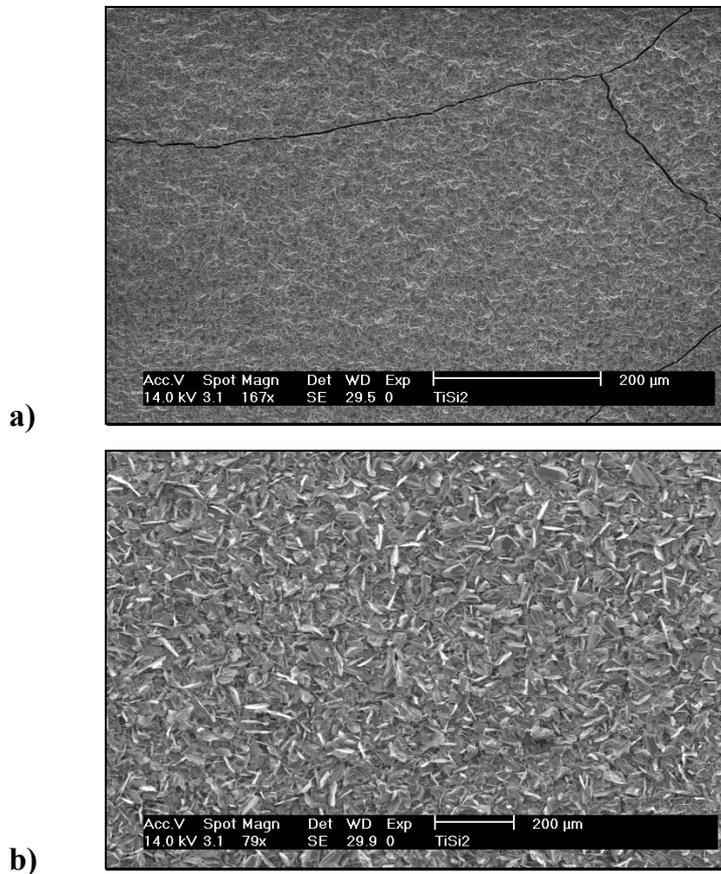


Abbildung 7.7 Poröse TiSi₂-Oberfläche in verschiedener Vergrößerung

Die Deckschicht erscheint rissig und bröckelig. Tatsächlich sind die TiSi₂-Kristalle leicht von der Oberfläche zu lösen und - anders als in den vorangehenden Versuchsreihen - mechanisch leicht zu bearbeiten. Die Kristalle von TiSi₂ sind sehr schön ausgeprägt. Besonders bei niedrigeren Temperaturen um 1000 °C sind auf den stark vergrößerten REM-Aufnahmen in Abbildung 7.8 einzelne TiSi₂-Kristallite gut zu erkennen. Der gut ausgebildete Habitus der Kristalle spiegelt sich auch in den Pulverdiffraktogrammen wider, anhand derer die gebildeten Phasen nachgewiesen werden konnten.

²⁰ Dichte Si: 2,33 g/cm³ [7]

Dichte TiSi₂: ca. 4,02 g/cm³ [8]

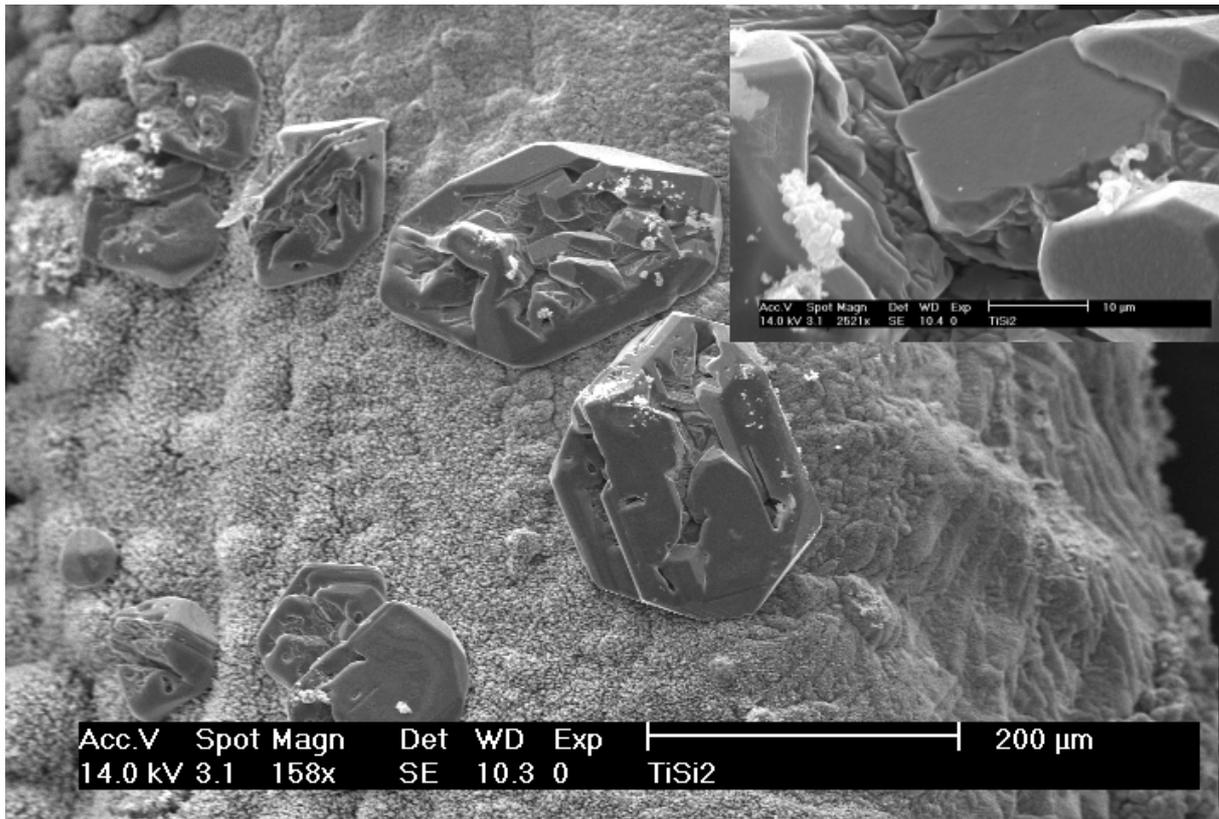


Abbildung 7.8 TiSi_2 -Kristallite

7.2 Experimente mit Titan bei erhöhtem Druck

Auch in den Systemen Titan/Siliciumchlorid bzw. Silicium/Titantetrachlorid wurden Experimente in geschlossenen Quarzampullen durchgeführt. Dabei ist zunächst davon auszugehen, dass das Reaktionsschema ein ähnliches sein sollte, wie bei den vorangegangenen Reaktionen. Der Aufbau bzw. die Durchführung wurde bereits in Kapitel 3 EXPERIMENTELLES erläutert. Der Tiegel im oberen Teil der Ampulle wurde in einem senkrechten Röhrenofen auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Zur Einstellung eines SiCl_4 -Drucks von ca. 2 - 3 bar wurde das untere Ende in einem Ölbad auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $120\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Reaktionszeit betrug zwei Tage. In der nachstehenden Tabelle 7.6 sind die Ergebnisse der Reaktionen von Titan mit Siliciumtetrachlorid bei erhöhtem Druck zusammengefasst.

Tabelle 7.6 Experimente im System Titan/SiCl₄ bei erhöhtem Druck

	<i>T</i> /°C	<i>p</i> (SiCl ₄)	Dauer	Einwaage	Massenverlust	Bemerkung
1	1000	2 bar	5 h	321,9 mg	16 %	Spirale
2	1000	2 bar	48 h	459,0 mg	19 %	Pulver / Spirale
3	1000	3 bar	72 h	429,5 mg	20 %	Pulver / Spirale

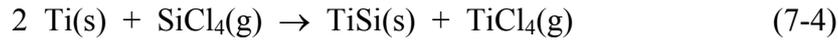
Die entstandenen Produkte wurden zur Analyse unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es wurden Elementspezifizierungen durch EDX-Analysen erstellt; außerdem wurden Pulverdiffraktogramme zur Identifizierung der Kristallstruktur der entstandenen Phasen aufgenommen. Die Ergebnisse der analytischen Methoden sind in der Tabelle 7.7 aufgelistet.

Tabelle 7.7 Ergebnisse der Reaktionen von Titan mit SiCl₄ bei erhöhtem Druck

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Titan	Anteil Silicium	
1	TiSi	48 %	51 %	metall.-glänzend
2	TiSi	48 %	51 %	metall.-glänzend
3	TiSi	50 %	50 %	metall.-glänzend

Die Reaktion verläuft sowohl bei dem eingesetzten Metalldraht, als auch in pulverförmiger Form vollständig ab. Auch bei diesem Reaktionstypus bleibt die typische Spiralform des Metalls erhalten. Allein mit bloßem Auge lässt sich die Veränderung auf der Oberfläche des Drahtes deutlich erkennen. Aus den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops wird ersichtlich, in welcher Form die TiSi-Kristallite auf der Drahtoberfläche entstanden sind. Querschnitte der Proben zeigen auch hier deutlich ein Fortschreiten der TiSi-Bildung zum inneren des Titandrahtes im Laufe der Reaktionszeit.

Analog zur Fe₃Si-Bildung (Kapitel 6 EXPERIMENTE MIT EISEN) ist auch hier die zunächst widersprüchlich erscheinende Tatsache zu erkennen, dass mit höherem SiCl₄-Partialdruck eine intermetallische Phase gebildet wird, deren Siliciumanteil wesentlich geringer ist, als bei Reaktionen mit einem niedrigeren SiCl₄-Partialdruck. Die hier ablaufenden Reaktionen gehorchen folgender Reaktionsgleichung:



Der theoretisch maximale Gewichtsverlust beträgt gemäß dieser Reaktionsgleichung 21 %. Dieser Wert wurde in den Experimenten auch nahezu vollständig erreicht. Die Reaktion läuft unter höherem Druck sehr schnell ab. Bereits nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden ist ein Gewichtsverlust von 16 % erreicht.

Auch die Experimente mit umgekehrter Elementkombination lieferten ähnliche Ergebnisse. In den Tabellen 7.8 und 7.9 sind die Versuchsbedingungen bzw. die Ergebnisse dieser Versuche verzeichnet.

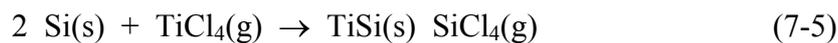
Tabelle 7.8 Experimente im System Silicium/TiCl₄ bei erhöhtem Druck

	<i>T</i> /°C	<i>p</i> (TiCl ₄)	Dauer	Einwaage	Massendifferenz	Bemerkung
1	1000	2 bar	6 h	310,6 mg	+ 13 %	Blech / Pulver
2	1000	2 bar	36 h	330,9mg	+ 18 %	Blech / Pulver
3	1000	2 bar	72 h	289,6 mg	+ 19 %	Blech / Pulver

Tabelle 7.9 Ergebnisse der Reaktionen von Silicium mit TiCl₄ bei erhöhtem Druck

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Silicium	Anteil Titan	
1	TiSi Si	54 %	45 %	grau-metall.
2	TiSi Si	55 %	45 %	grau-metall.
3	TiSi	56 %	43 %	grau-metall.

Auch in diesen Fällen bildete sich ausschließlich TiSi als Produkt. Als Reaktionsgleichung kann formuliert werden:



Demnach erfolgt in diesem Fall eine Gewichtszunahme, die sich auch in den Ergebnissen aus Tabelle 7.9 widerspiegelt. Allerdings wurde in keinem Fall ein Wert von 35 % erreicht.

Bemerkenswert ist, dass in einigen Versuchen mittels Pulverdiffraktometrie neben TiSi auch elementares Silicium nachgewiesen werden konnte. Dies mag im ersten Augenblick verwirrend erscheinen, da ein gleichzeitiges Auftreten zweier im Phasendiagramm (siehe dazu Abbildung 7.1) nicht benachbarter Phasen thermodynamisch "verboten" ist. Dieser Umstand kann demnach nur als Beleg dafür gesehen werden, dass diese Art von Reaktionstypen nicht nur thermodynamisch, sondern vorwiegend kinetisch gesteuert sind.

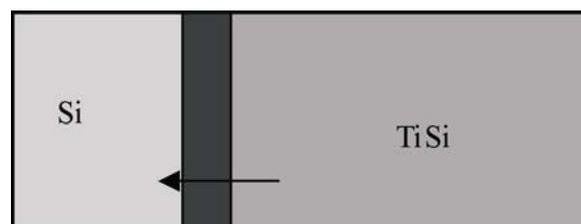


Abbildung 7.9 Schematischer Verlauf des Kristallwachstums von Titansilicid (Pfeilrichtung \equiv Wachstumsrichtung; Grenzschicht als dunkle Phase)

Es ist offensichtlich, dass die TiSi-Kristalle in das Silicium hineinwachsen müssen. Zwischen beiden Phasen existiert eine Grenzschicht, die mutmaßlich aus TiSi_2 besteht. Je kleiner die Reaktionszeit ist, desto schneller das Wachstum der TiSi-Kristalle und umso kleiner die Zwischenphase. In Abbildung 7.9 ist dieser Sachverhalt schematisch angedeutet. Da den Experimenten nach zu urteilen die Reaktionsgeschwindigkeit - wie in allen anderen Systemen auch - recht groß ist, sollte demnach die Grenzphase sehr klein sein. Nach der Reaktion ist sie substanziell nicht mehr nachzuweisen. Dies hat eben zur Folge, dass unter gegebenen Umständen auch noch elementares Silicium auffindbar ist, obwohl dies thermodynamisch nicht zu erwarten sein sollte.

Literatur zu Kapitel 7

- [1] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, The Materials Information Society, **1991**
- [2] K. Kearby, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 374
- [3] K. Aarii, *Sci. Repts. Tohuko. Imp. Univ. (I)* **1933**, 22, 182
- [4] K. M. Alexander, F. Fairbrother, *J. Chem. Soc. Lond.* **1949**, Suppl. 223
- [5] O. Rahlfs, W. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 211, 349
- [6] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, 260, 127
- [7] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25*, **1976**, 13, 35
- [8] Herstellerangabe Goodfellow

8 EXPERIMENTE MIT NIOB

Niobsilicide haben eine große Bedeutung in der Technik, insbesondere in der Raumfahrttechnik, da sie chemisch außerordentlich resistent sind. Die Neigung zur Oxidation ist sehr gering²¹. Die Schmelztemperaturen liegen mit Temperaturen von über 2500 °C außergewöhnlich hoch, wie auch in Abbildung 8.1 erkennbar ist.

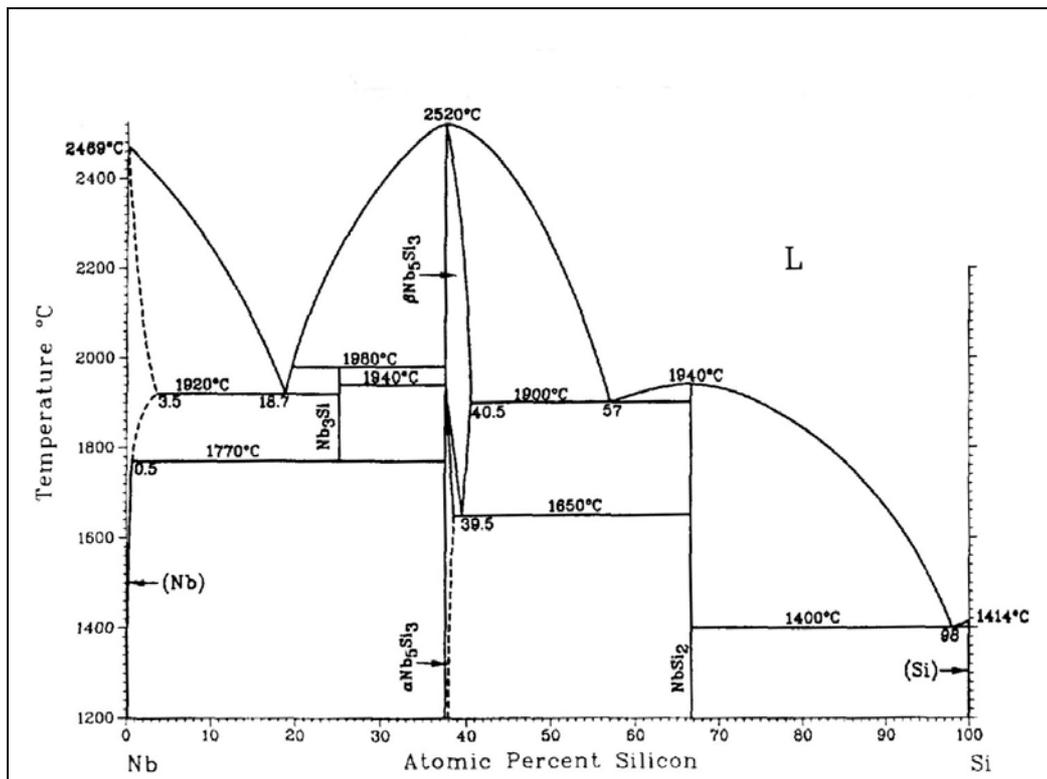


Abbildung 8.1 Phasendiagramm Niob/Silicium [1]

Auffällig ist, dass es mit NbSi_2 und Nb_5Si_3 nur zwei intermetallische Verbindungen gibt, die bei Normaltemperatur thermodynamisch stabil sind. Dies macht das System überschaubar und gut dafür geeignet, die Aussagekraft der Vorhersagbarkeit zu überprüfen. Es sind jedoch auch einige metastabile Phasen bekannt, die in Tabelle 8.1 aufgeführt sind. Allein von der Zusammensetzung Nb_3Si sind drei metastabile Modifikationen bekannt.

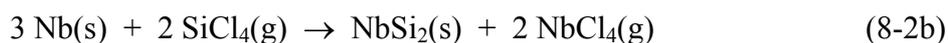
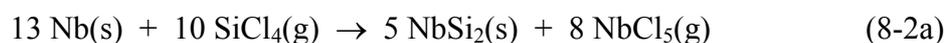
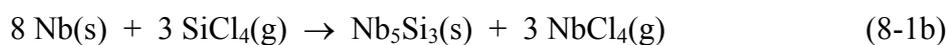
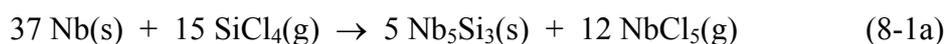
²¹ Grund hierfür ist die sich bildende Oxidhaut, die kompakt auf dem Festkörper haftet und ihn vor weiterer Oxidation schützt (Passivierung).

Tabelle 8.1 Metastabile Silicide des Niobs [1]

Phase	$X_{\text{Si}} \cdot 100$	Raumgruppe	Strukturtyp
$\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$	9 - 13	$P6_3/mcm$	Mn_5Si_3
$\text{Nb}_3\text{Si}\cdot\text{m}$	10 - 22	$Pm\bar{3}n$	Cr_3Si
$\text{Nb}_3\text{Si}\cdot\text{m}'$	10 - 27	$Im\bar{3}m$	$\beta\text{-W}^{22}$
$\text{Nb}_3\text{Si}\cdot\text{m}''$	25	$Pm\bar{3}m$	AuCu_3
$\text{Nb}_3\text{Si}\text{-I}$	25		
Nb_7Si	3 - 13		

8.1 Reaktionen von Niob im SiCl_4 -Strom

Die geringe Anzahl thermodynamische stabiler Verbindungen vereinfacht naturgemäß die thermodynamischen Berechnungen. Allerdings haben die gasförmigen Teilchen NbCl_4 und NbCl_5 einen Partialdruck, der in der gleichen Größenordnung liegt. Denkbar sind im Wesentlichen die folgenden beiden Reaktionspaare:



Für die beschriebenen Reaktionen können die Gleichgewichtskonstanten berechnet werden. Dabei wird auf die in Tabelle 8.2 aufgeführten thermodynamischen Werte zurückgegriffen.

²² $\beta\text{-W}$ ist eine irrtümliche Bezeichnung für eine Modifikation von W_3O

Um einen sinnvollen Vergleich zu tätigen, muss dazu jedoch die Stöchiometrie angepasst werden. Dies geschieht am sinnvollsten, indem alle Reaktionsgleichungen auf ein Gramm-Atom des bezogen werden. Es resultieren die nachstehenden Gleichungen:

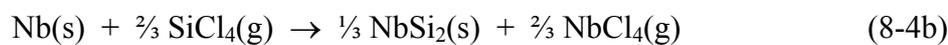
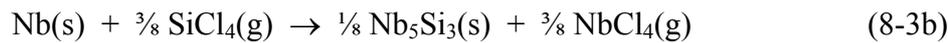


Tabelle 8.2 Thermodynamische Daten einiger Niobverbindungen [2]

	Nb (s)	NbCl₄ (g)	NbCl₅ (g)	Nb₅Si₃ (s)	NbSi₂ (s)
$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{kJ/mol}}$	0,0	-561,0	-703,3	-510,4	-125,5
$\frac{S_{298}^0}{\text{J/mol} \cdot \text{K}}$	36,5	355,7	404,1	251,0	69,9

Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeiten der Enthalpie H bzw. der Entropie S lassen sich die in Tabelle 8.3 aufgelisteten freien Standardreaktionsenthalpien, sowie die Gleichgewichtskonstanten berechnen.

Tabelle 8.3 Gleichgewichtskonstanten und freie Standardreaktionsenthalpien für Reaktionen von Niob mit Siliciumtetrachlorid

	$\frac{\Delta G_R^0}{\text{kJ/mol}}$	K	$\frac{\Delta G_R^0}{\text{kJ/mol}}$	K
	$T = 1000 \text{ K}$		$T = 2000 \text{ K}$	
Gleichung (8-3a)	-36,1	$7 \cdot 10^2 \text{ bar}^{-0,075}$	-9,9	$2 \text{ bar}^{-0,075}$
Gleichung (8-3b)	-27,4	$3 \cdot 10^2$	-28,1	5
Gleichung (8-4a)	+3,3	$7 \cdot 10^{-1} \text{ bar}^{-0,13}$	+62,1	$2 \cdot 10^{-2} \text{ bar}^{-0,13}$
Gleichung (8-4b)	+26,9	$4 \cdot 10^{-2}$	+29,8	$2 \cdot 10^{-1}$

Die thermodynamischen Berechnungen kommen zu dem Ergebnis, dass bei der Reaktion von Niob mit Siliciumtetrachlorid ausschließlich Nb_5Si_3 entstehen sollte. Es ist jedoch auch ersichtlich, dass alle berechneten Gleichgewichtskonstanten sehr nahe am Wert eins liegen. Im Rahmen der Ungenauigkeiten, mit denen thermodynamische Daten behaftet sind, und der vorgenommenen Vereinfachungen ist es daher nicht angemessen, aus den berechneten Gleichgewichtskonstanten eine Vorhersage für die Reaktionen abzuleiten. Die im Anhang C abgebildeten CVTRANS-Kalkulationen führen jedoch zu demselben Ergebnis. Demnach ergibt sich für eine gewählte Temperatur von 1000 °C für die Phase Nb_5Si_3 ein Wahrscheinlichkeitskoeffizient²³ von $a = 1$; bei höheren Temperaturen hat die Phase Nb ebenfalls $a = 1$. Es zeigt sich ferner, dass als Gasphasenspezies neben NbCl_4 auch NbCl_5 gebildet werden sollte.

Zur Darstellung der Niobsilicide wurde die in Abschnitt 4.1 vorgestellte Durchflussapparatur verwendet. Niob wurde in Form eines zur Spirale gewickelten Drahtes vorgelegt, in einigen Fällen auch als Pulver und in Stücken. Die Ofentemperatur betrug zwischen 800 und 1600 °C; die Reaktionsdauer lag zwischen 20 Minuten und acht Stunden. In Tabelle 8.4 sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuche zusammengefasst.

²³ Im CVTRANS-PROGRAMM ist die Variable a der Wahrscheinlichkeit für das Entstehen einer Phase zugeordnet; der Begriff "Wahrscheinlichkeitskoeffizient" erscheint jedoch angebrachter; a ist nicht zu verwechseln mit der Aktivität.

Erkennbar ist, dass die Reaktion erst bei etwa 1200 °C einen nennenswerten Umsatz hervorbringt. Bei Temperaturen darunter konnten im Wesentlichen keine Veränderungen ausgemacht werden. Dagegen läuft die Reaktion bei 1200 °C bereits sehr schnell ab. In der gesamten Versuchsreihe lag der maximale Gewichtsverlust bei 22 %. Dieser Wert wurde in diesem Fall schon nach einer dreistündigen Reaktionszeit erreicht. Wurde die Temperatur höher gewählt, so wurde auch der maximale Gewichtsverlust schneller erreicht; bei 1600 °C z.B. schon nach 30 Minuten.

Tabelle 8.4 Experimente im System Niob/SiCl₄ in der Durchflussapparatur

	T/°C	Dauer	Einwaage	Massenverlust	Form
1	800	2 h	887,3 mg	1 %	Draht
2	800	3 h	461,0 mg	1 %	Pulver/Stücke
3	800	8 h	1040,0 mg	1 %	Draht
4	1000	2 h	882,5 mg	1 %	Draht /Pulver
5	1000	8 h	531,9 mg	1 %	Stücke
6	1200	2 h	1351,0 mg	6 %	Draht
7	1200	3 h	950,1 mg	17 %	Draht
8	1200	4 h	734,7 mg	22 %	Draht
9	1400	1 h	667,0 mg	14 %	Draht
10	1400	2 h	1058,9 mg	22 %	Draht
11	1600	20 min	886,5 mg	14 %	Draht
12	1600	30 min	1212,8 mg	20 %	Draht
13	1600	45 min	958,9 mg	20 %	Draht

Zur Phasenanalyse wurden die entstandenen Produkte unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Außerdem wurden auch hier durch EDX-Analysen die Elementspezifizierungen erstellt. Zur Identifizierung der entstandenen Phasen wurden des Weiteren Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Ergebnisse der analytischen Methoden sind in der Tabelle 8.5 für einige der Versuche aufgelistet.

Tabelle 8.5 Ergebnisse der Reaktionen von Niob mit SiCl_4 in der Durchflussapparatur

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Niob	Anteil Silicium	
1	Nb	99 %	0 %	keine merkliche Veränderung
4	Nb	99 %	0 %	keine merkliche Veränderung
6	Nb_5Si_3	69 %	31 %	matt-graue Oberfläche
9	Nb_5Si_3	70 %	30 %	matt-graue Oberfläche
11	Nb_5Si_3	70 %	30 %	matt-graue Oberfläche

In allen Versuchsreihen mit einer Temperatur von mehr als 1000 °C wurde die Phase Nb_5Si_3 gefunden. Der maximale theoretische Gewichtsverlust beträgt nach der Reaktionsgleichung (8-2) hierfür 20 %. Dieser Wert kann bereits nach sehr kurzer Reaktionszeit erhalten werden. Er lässt sich jedoch nicht nennenswert steigern. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer führt zu keiner weiteren Silicierung. Die Ergebnisse stimmen mit den thermodynamischen Vorhersagen überein. Lediglich das Auftreten der Phase Nb wurde nicht korrekt vorhergesagt. Anders als durch CVTRANS vorausgesagt, tritt sie nicht bei hohen Temperaturen auf, sondern bereits bei rund 1000 °C. In den anderen Fällen konnte sie nicht mehr nachgewiesen werden. Die Ursache hierfür liegt mit großer Wahrscheinlichkeit in der Kinetik. Für eine Reaktion von Niob mit Siliciumtetrachlorid ist augenscheinlich eine erhöhte Aktivierungsenergie erforderlich. Die Reaktion setzt erkennbar erst oberhalb von 1200 °C ein.

Die entstandene Phase Nb_5Si_3 war von mattgrauer bis schwarzer Farbe und sehr fein kristallin. Die eingesetzten Drähte veränderten ihre Form kaum. Das Produkt erwies sich als porös und

zerbröselte sehr schnell. In den Abbildungen 8.2 und 8.3 sind Aufnahmen der Produkte gezeigt.

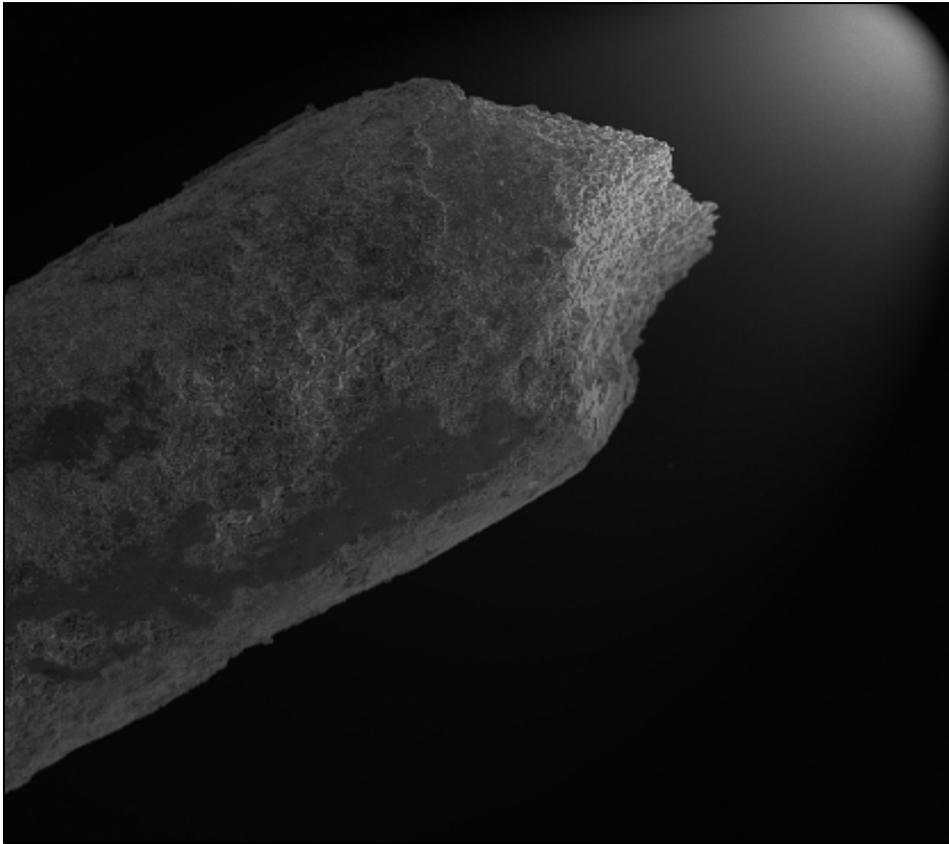


Abbildung 8.2 Silicierter Niob-Draht aus Versuchsreihe 9 (Reaktionstemperatur 1000 °C; -dauer: 1 h; Vergrößerung 1:20.000)

Trotz des porösen Charakters, den die Produkte aufwiesen, blieb die Form der silicierten Drähte in nahezu allen Versuchen erhalten. Eine eingesetzte Spirale aus Niob wurde in eine formidentische Spirale aus Niobsilicid Nb_5Si_3 überführt. In Abbildung 8.3 sind solche Drähte gezeigt.



Abbildung 8.3 Spiralen aus Nb₅Si₃

8.2 Reaktionen unter erhöhtem Druck

Wie beschrieben, lassen sich in der Durchflussapparatur relativ formstabile Drähte aus Niobsilicid Nb₅Si₃ darstellen. Es wurden darüber hinaus noch weitere Versuche mit erhöhten SiCl₄-Druck durchgeführt. Dazu wurde ein Aufbau verwendet, der in Kapitel 3 EXPERIMENTELLES (Abbildung 3.2) beschrieben ist. Auf diese Weise wurde versucht, weitere Festphasen im System Niob-Silicium zu erhalten. Die Versuchstemperatur wurde dabei, wie bei allen anderen Versuchen auch, auf 1000 °C eingeregelt. Die Temperatur des Silicium-tetrachlorids betrug 80 - 100 °C, was einem Dampfdruck von 2 - 3,5 bar entsprach. Zum Einsatz kamen ebenfalls zu einer Spirale gewickelte Niob-Drähte mit einem Durchmesser von 0,6 mm. In der Tabelle 8.6 ist ein Überblick über die erhaltenen Produkte aufgelistet.

Tabelle 8.6 Experimente im System Niob/SiCl₄ bei erhöhtem Druck

	T/°C	$p_{(\text{SiCl}_4)}/\text{bar}$	Dauer	Einwaage	Massenverlust	Form
14	1000	2	2 h	305,2 mg	8 %	Draht/Spirale
15	1000	2	4 h	380,2 mg	9 %	Draht/Spirale
16	1000	2	12 h	605,5 mg	13 %	Draht/Spirale
17	1000	2	48 h	415,9 mg	13 %	Draht/Spirale
18	1000	3,5	2 h	529,0 mg	6 %	Draht/Spirale
19	1000	3,5	4 h	308,7 mg	10 %	Draht/Spirale
20	1000	3,5	12 h	389,3 mg	14 %	Draht/Spirale
21	1000	3,5	48 h	485,0 mg	13 %	Draht/Spirale

Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie/EDX-Analytik sowie der Pulverdiffraktometrie zeigten, dass sich in allen Fällen die Verbindung Nb₃Si gebildet hatte. Die konkreten Ergebnisse sind in der Tabelle 8.7 verzeichnet.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind überraschend. In allen Experimenten konnte die bei Raumtemperatur metastabile Phase Nb₃Si identifiziert werden. Es handelt sich dabei um die Verbindung, die in der Literatur mit Nb₃Si-m bezeichnet wird²⁴. Die Verbindung kristallisiert im Cr₃Si-Typ mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}n$. Nb₃Si-m hat einen Stoffmengenanteil von 10 - 22 % Silicium, d.h. einen erheblichen Silicium-Unterschuss (siehe Tabelle 8.1). Dieser Umstand wurde durch die EDX-Untersuchungen bestätigt. Die Reaktion muss kinetisch gesteuert sein, da Nb₃Si erst bei Temperaturen oberhalb 1770 °C (siehe Abbildung 8.1) thermodynamisch stabil wird. Interessanterweise bilden sich bei dieser Reaktionsführung Spuren von NbSi₂.

²⁴ Die Verbindung Nb₃Si-m erregte in den siebziger Jahren das Interesse mehrerer Forschungsprojekte, da ihr supraleitende Eigenschaften zukommen. SOMEKH und EVETTS konnten 1977 Nb₃Si-m im Lichtbogen aus den Elementen darstellen und fanden eine Sprungtemperatur von 14 K [3].

Tabelle 8.7 Ergebnisse der Reaktionen von Niob mit SiCl₄ bei erhöhtem Druck

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Niob	Anteil Silicium	
14	Nb ₃ Si	75 %	24 %	matt-silbrig glänzende Kristallite
15	Nb ₃ Si	76 %	24 %	matt-silbrig glänzende Kristallite
16	Nb ₃ Si (NbSi ₂)	76 %	24 %	graue Kristallite; porös
17	Nb ₃ Si (NbSi ₂)	76 %	23 %	graue Kristallite; porös
18	Nb ₃ Si	76 %	23 %	matt-silbrig glänzende Kristallite
19	Nb ₃ Si	77 %	22 %	matt-silbrig glänzende Kristallite
20	Nb ₃ Si	77 %	22 %	matt-silbrig glänzende Kristallite
21	Nb ₃ Si	75 %	24 %	matt-silbrig glänzende Kristallite

In Abbildung 8.4 ist ein Pulverdiffraktogramm der betreffenden Phase abgebildet. Diese traten vereinzelt bei den Untersuchungen der Versuchsreihen 16 und 17 auf, d.h. bei einem SiCl₄-Druck von 2 bar und verhältnismäßig langen Reaktionszeiten. Es ließen sich jedoch keine Hinweise ausmachen nach denen eine Bildung von NbSi₂ bei längeren Reaktionszeiten zu erwarten gewesen wäre.

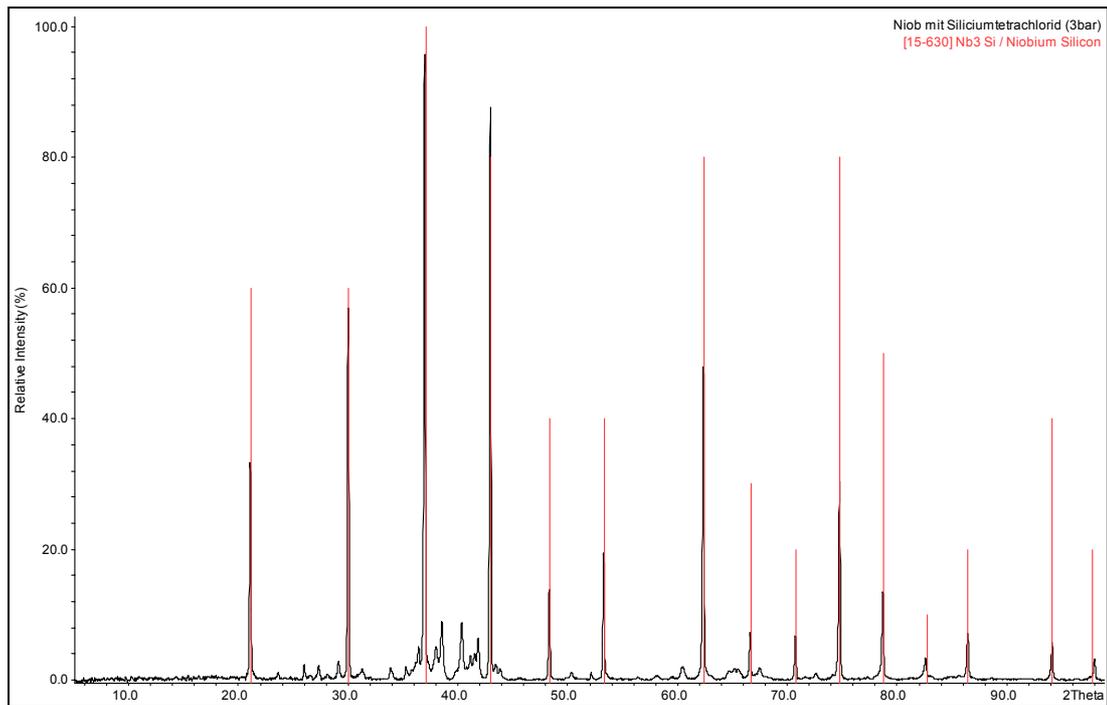
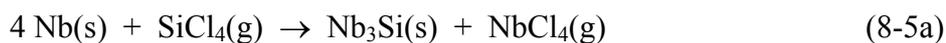


Abbildung 8.4 Pulverdiffraktogramm der Phase Nb₃Si-m (Reaktionstemperatur: 1000 °C bei 2 bar SiCl₄; Reaktionszeit: 12 h). Die nicht zugeordneten Reflexe gehören zu den Verbindungen NbSi₂ sowie Nb₂O₅, die in Spuren auftraten; sie wurden der besseren Übersicht halber nicht markiert.

Für Reaktionen nach Gleichung (8-5a) und (8-5b) lässt sich ein maximaler Gewichtsverlust von 13 % bzw. 17 % errechnen:



Dieser Gewichtsverlust findet sich auch in den Experimenten wieder. Werden diese Daten wie in Abbildung 8.5 graphisch aufgetragen, so ist erkennbar, dass die Reaktionen den maximalen Schwund bereits nach sehr kurzer Zeit - etwa zehn Stunden - erreichen. Ein weiterer Gewichtsverlust wurde nicht beobachtet.

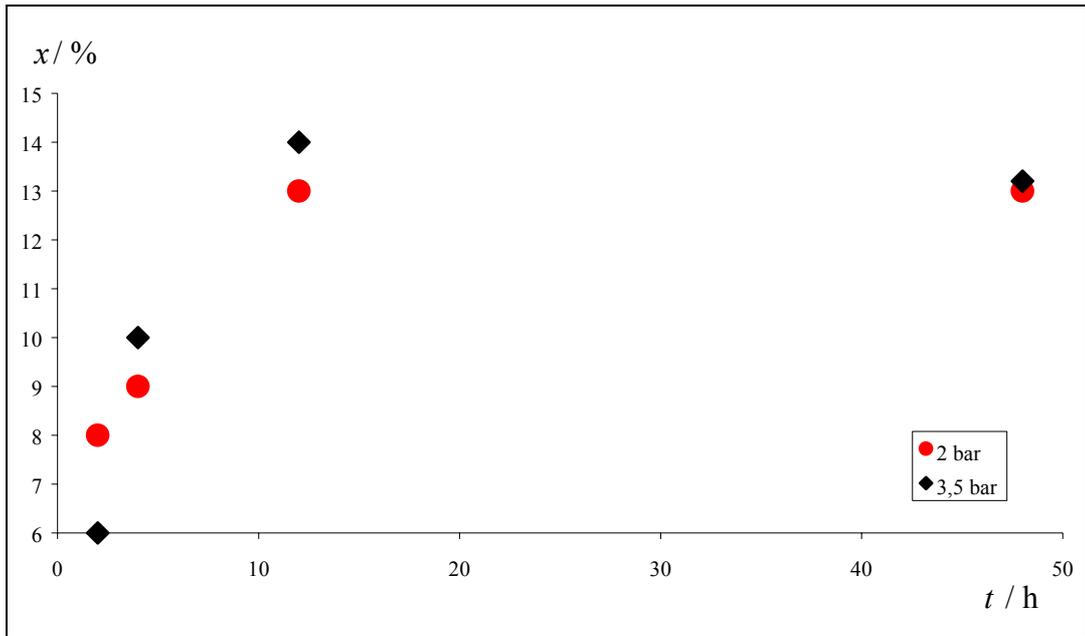


Abbildung 8.5 Gewichtsverluste der Produkte im System Niob/Siliciumtetrachlorid bei erhöhten SiCl_4 -Druck ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)

Literatur zu Kapitel 8

- [1] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, The Materials Information Society, **1991**
- [2] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
- [3] R. E. Somekh, J. E. Evetts, *Solid State Communications*, **1977**, 24 (10), 733

9 EXPERIMENTE MIT TANTAL

Tantal bildet als einziges 5d-Übergangsmetall den Abschluss der zu diskutierenden Systeme von Metallsiliciden. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 9.1 zu sehen. Es ähnelt dem 4d-Homologen Niob. Insgesamt sind vier intermetallische Verbindungen bekannt; alle haben eine sehr geringe Phasenbreite. Die Verbindung Ta_5Si_3 tritt in einer Hoch- und einer "Tiefemperaturmodifikation" auf. Die Tantal-silicide sind allesamt mit Temperaturen von z.T. weit über 2000 °C außergewöhnlich hochschmelzend.

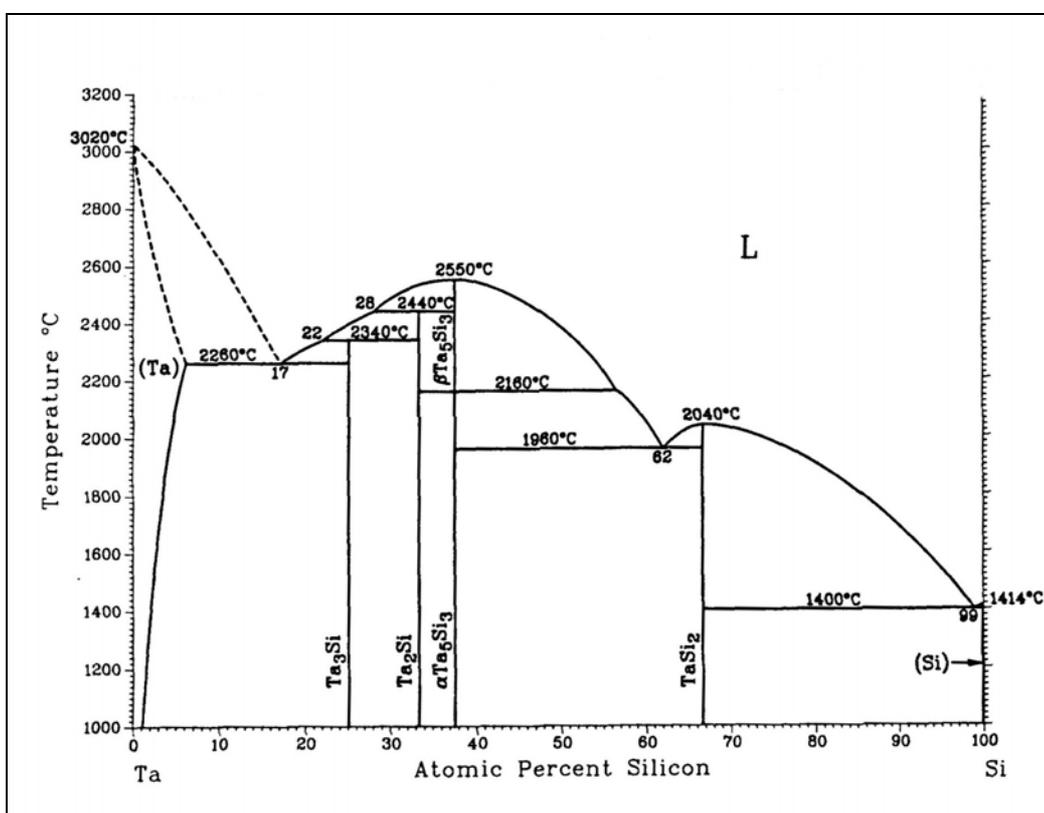


Abbildung 9.1 Phasendiagramm Tantal/Silicium [1]

Die ebenfalls beachtliche Resistenz gegenüber Säuren und Laugen, sowie der sehr geringe Hang zur Oxidation²⁵ machen Tantal-silicide als Werkstoffe sehr interessant [2]. Darüber hinaus sind bislang auch zwei metastabile Verbindungen bekannt, die eine Bedeutung haben. Tabelle 9.1 gibt einen Überblick über diese Phasen.

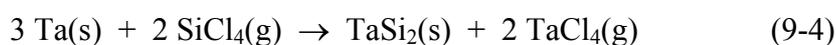
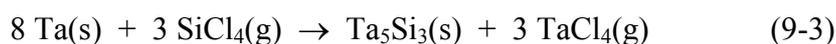
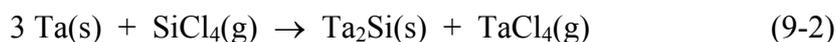
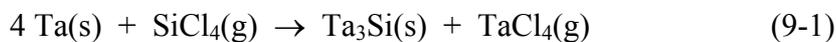
²⁵ Passivierung - vergl. Fußnote 21 auf S. 74

Tabelle 9.1 Metastabile Silicide des Tantals [1]

Phase	$X_{\text{Si}} \cdot 100$	Raumgruppe	Strukturtyp
Ta ₉ Si ₂	19,1	<i>P6₃/mmc</i>	SnNi ₃
Ta ₅ Si ₃	37,5	<i>P6₃/mcm</i>	Mn ₅ Si ₃

9.1 Umsetzung von Tantal im SiCl₄-Strom

Im System Tantal/Silicium wurden zunächst auch thermodynamische Berechnungen angestellt. Die Elemente Tantal und Niob sind sich chemisch gesehen recht ähnlich, desgleichen gilt für ihre Verbindungen, insbesondere die Halogenide. Entsprechend dem NbCl₄ ist auch das vierwertige Tantalchlorid bei hohen Temperaturen über 1300 °C stabil. Der Partialdruck des NbCl₅ liegt in diesem Temperaturbereich um eine knappe Zehnerpotenz tiefer. Aus diesem Grund kommen als mögliche Reaktionen für die Tantal-silicid-Synthese die folgenden vier Reaktionen in Frage:



Um vorherzusagen, welche Reaktion primär abläuft, müssen die Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe der in Tabelle 9.2 aufgeführten thermodynamischen Werte berechnet werden. Für die Verbindung Ta₃Si sind in der Literatur weder Enthalpie noch Entropie bekannt, die Daten wurden daher nach der in Kapitel 5 THERMODYNAMISCHE BESCHREIBUNGEN beschriebenen Methode überschlagen. Das Ergebnis ist dem Anhang E entnehmbar. Auch diese Reaktionen müssen auf ein Gramm-Atom Silicid normiert werden, um die Vergleichbarkeit der Gleichgewichtskonstanten zu gewährleisten:

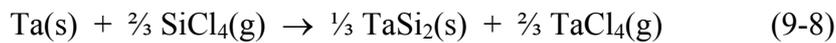
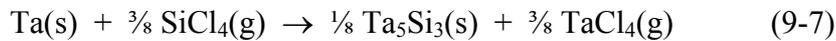
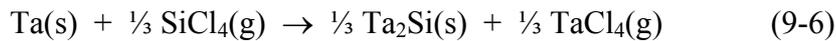


Tabelle 9.2 Thermodynamische Daten einiger Tantalverbindungen [2] (*geschätzt)

	Ta(s)	TaCl₄(g)	Ta₃Si(s)*	Ta₂Si(s)	Ta₅Si₃(s)	TaSi₂(s)
$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{kJ/mol}}$	0,0	-707,5	-128	-125,5	-334,7	-119,1
$\frac{S_{298}^0}{\text{J/mol} \cdot \text{K}}$	41,5	192,5	143	105,4	280,7	75,3

Für die Reaktionen (9-5) bis (9-8) lassen sich somit die Gleichgewichtskonstanten berechnen. Dabei wurden - wie in den anderen Systemen auch - die Temperaturabhängigkeiten der Enthalpie H sowie der Entropie S vernachlässigt. In Tabelle 9.3 sind die berechneten Gleichgewichtskonstanten aufgelistet.

Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen (9-5) bis (9-8) bewegen sich nahe am Wert eins. Im Rahmen der Ungenauigkeiten, die sich aus den getätigten Vereinfachungen ergeben, kann das Entstehen der Phase Ta_3Si (Gleichung 9-5), bei tiefen Temperaturen auch Ta_2Si (Gleichung 9-6) vorhergesagt werden. Auch in diesem System verringern sich die Gleichgewichtskonstanten mit Zunahme der Temperatur. Die Stöchiometrie der beteiligten Reaktionen ist aufgrund derselben Valenzen bzw. Zusammensetzung der intermetallischen Verbindung von Niob und Tantal sehr ähnlich.

Tabelle 9.3 Gleichgewichtskonstanten und freie Standardreaktionsenthalpien für Reaktionen von Tantal mit Siliciumtetrachlorid

	$\frac{\Delta G_R^0}{\text{kJ/mol}}$	K	$\frac{\Delta G_R^0}{\text{kJ/mol}}$	K
	$T = 1000 \text{ K}$		$T = 2000 \text{ K}$	
Gleichung (9-5)	-53,1	$6 \cdot 10^2$	-10,2	2
Gleichung (9-6)	-2,2	1	+53,5	$4 \cdot 10^{-2}$
Gleichung (9-7)	+2,1	0,8	+63,9	$2 \cdot 10^{-2}$
Gleichung (9-8)	+43,4	$5 \cdot 10^{-3}$	+158,3	$7 \cdot 10^{-5}$

Wie beschrieben, führt bei den Reaktionen von Eisen, Titan und Niob mit Siliciumtetrachlorid ein geringer SiCl_4 -Druck zu Produkten, in denen ein höherer Siliciumanteil nachweisbar ist, als bei Reaktionen mit höherem SiCl_4 -Partialdruck. Es ist anzunehmen, dass dieses Phänomen bei der Reaktion des Tantals ebenfalls auftritt.

Für die Reaktion von Tantal mit Siliciumtetrachlorid wurde der in Kapitel 3 EXPERIMENTELLES beschriebene Aufbau gewählt. Tantal wurde sowohl in Form eines zur Spirale gewickelten Drahtes der Stärke 0,7 mm als auch pulverförmig und als Blech vorgelegt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 9.4 zusammengefasst.

Tabelle 9.4 Experimente im System Tantal/SiCl₄ in der Durchflussapparatur

	T/°C	Dauer	Einwaage	Massenverlust	Form
1	1000	2 h	741,6 mg	11 %	Draht/Pulver
2	1000	3 h	645,5 mg	20 %	Draht/Blech
3	1000	8 h	610,4 mg	26 %	Draht Blech
4	1200	1 h	644,9 mg	13 %	Draht/Pulver
5	1200	3 h	500,6 mg	21 %	Draht/Blech
6	1200	8 h	633,3 mg	26 %	Draht/Blech
7	1400	1 h	740,0 mg	14 %	Draht/Pulver
8	1400	2 h	686,8 mg	22 %	Draht
9	1400	4 h	534,6 mg	27 %	Draht/Blech
10	1600	30 min	531,7 mg	15 %	Draht/Blech/Pulver
11	1600	1 h	562,5 mg	25 %	Draht/Blech
12	1600	2 h	656,8 mg	25 %	Draht

Der Draht zeigt keinerlei Veränderungen bezüglich seiner Form; das Metall war an einigen Stellen mit einer matt-schwarzen dünnen Schicht überzogen, deren Zusammensetzung nicht bestimmbar war. Es liegt nahe, davon auszugehen, dass es sich hierbei um niedervalente Tantalchloride handelte. Der experimentell gefundene maximale Gewichtsverlust betrug rund 27 %. Werden die Gewichtsverluste als Funktion der Zeit aufgetragen ergibt sich für die unterschiedlichen Temperaturen das in Abbildung 9.2 wiedergegeben Bild

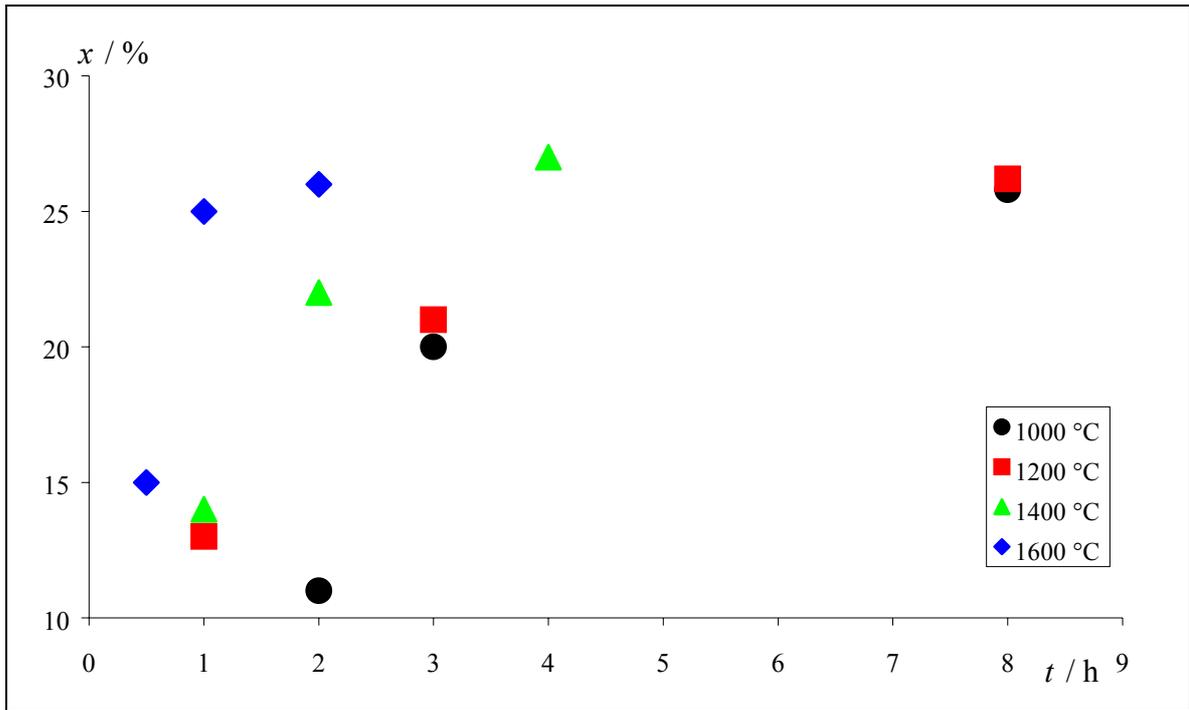


Abbildung 9.2 Gewichtsverlust der Produkt-Spiralen im System Tantal/Siliciumtetrachlorid in der Durchflussapparatur

Die entstandenen Produkte wurden mit den üblichen Methoden - Rasterelektronenmikroskop/EDX-Spektroskopie, sowie Pulverdiffraktometrie - analytisch untersucht. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen sind in der Tabelle 9.5 aufgelistet.

Tabelle 9.5 Ergebnisse der Reaktionen von Tantal mit SiCl_4 in der Durchflussapparatur

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Tantal	Anteil Silicium	
1	Ta_5Si_3	64 %	35 %	matt-schwarze Schicht
2	Ta_5Si_3	63 %	37 %	matt-schwarze Schicht
3	Ta_5Si_3 (Ta_2Si)	68 %	31 %	grau-matt
4	Ta_5Si_3	63 %	37 %	matt-schwarze Schicht
5	Ta_5Si_3	60 %	39 %	matt-schwarze Schicht
6	Ta_5Si_3 (Ta_2Si)	66 %	33 %	grau-matt
8	Ta_5Si_3 (Ta_2Si)	68 %	32 %	grau-matt
9	Ta_5Si_3	60 %	39 %	matt-schwarze Schicht
10	Ta_5Si_3	63 %	36 %	matt-schwarze Schicht
11	Ta_5Si_3	62 %	34 %	matt-schwarze Schicht
12	Ta_5Si_3	62 %	37 %	matt-schwarze Schicht

Die analytischen Ergebnisse widersprechen sich etwas. In den EDX-Analysen wurde ein geringfügig größerer Metallanteil gefunden als in den röntgenographisch identifizierten Phasen enthalten ist. $\alpha\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ ist eine "Strichphase", d.h. die Phasenbreite ist äußerst schmal. Der Stoffmengenanteil Silicium müsste demnach in Rahmen der Messgenauigkeit einen Wert von 37,5 % annehmen. In den Experimenten schwankt der Wert ein wenig.

Mit Ta_5Si_3 entsteht eine Phase, die aufgrund der thermodynamischen Rechnungen nicht vorhergesagt werden konnte. Da die Gleichgewichtskonstanten jedoch nahe am Wert eins pendeln, kann es unter Berücksichtigung von Vereinfachungen zu dieser Abweichung kommen.

9.4 Experimente mit Tantal bei erhöhtem Druck

Im System Tantal/Siliciumchlorid wurden ebenfalls Experimente in geschlossenen Quarzampullen durchgeführt; Tantal wurde als zu einer Spirale gewickelter Draht vorgelegt. Der Tiegel im oberen Teil der Ampulle wurde in einem senkrechten Röhrenofen auf 1000 °C erhitzt. Zur Einstellung eines SiCl₄-Drucks von ca. 2 bar wurde das untere Ende in einem Ölbad auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionszeit betrug zunächst zwei Tage. In der nachstehenden Tabelle 9.6 sind die Ergebnisse der Versuche von Tantal mit Siliciumtetrachlorid bei erhöhtem Druck zusammengefasst.

Tabelle 9.6 Experimente im System Tantal/SiCl₄ bei erhöhtem Druck

	<i>T/°C</i>	<i>p</i> (SiCl ₄)/bar	Dauer	Einwaage	Massenverlust	Form
13	1000	2 bar	12 h	455,8 mg	22 %	Draht/Spirale
14	1000	2 bar	48 h	460,9 mg	23 %	Draht/Spirale
15	1000	2 bar	72 h	463,0 mg	23 %	Draht/Spirale
16	1000	3,5 bar	12 h	521,1 mg	25 %	Draht/Spirale
17	1000	3,5 bar	48 h	456,4 mg	22 %	Draht/Spirale
18	1000	3,5 bar	72 h	490,4 mg	23 %	Draht/Spirale

Von den entstandenen Produkten wurden zur Analyse Pulverdiffraktogramme angefertigt. Außerdem wurden sie unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es wurde Elementspezifizierungen durch EDX-Analysen erstellt. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen sind in der Tabelle 9.7 aufgelistet.

Tabelle 9.7 Ergebnisse der Reaktionen von Tantal mit SiCl_4 bei erhöhtem Druck

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Tantal	Anteil Silicium	
13	$\text{Ta}_2\text{Si} \mid (\text{Ta}_5\text{Si}_3)$	64 %	36 %	matt-schwarze Schicht
14	Ta_2Si	68 %	31 %	matt-schwarze bis graue Schicht
15	Ta_2Si	69 %	31 %	matt-schwarze bis graue Schicht
16	$\text{Ta}_2\text{Si} \mid (\text{Ta}_5\text{Si}_3)$	62 %	38 %	matt-schwarze Schicht
17	Ta_2Si	69 %	30 %	matt-schwarze bis graue Schicht
18	Ta_2Si	68 %	31 %	matt-schwarze bis graue Schicht

Die Oberfläche des Tantaldrahtes wies nach der Reaktion, unter dem Lichtmikroskop betrachtet, eine feinkristalline Struktur auf. An einigen Stellen war der Draht von einer matt-schwarzen Schicht bedeckt. Das Auftreten zweier unterschiedlicher Phasen im Pulverdiffraktogramm wird durch einen Blick auf das Phasendiagramm Ta/Si verständlich. Es ist zu erkennen, dass im Bereich zwischen 33,3 und 37,5 % Stoffmengenanteil Silicium eine Mischungslücke liegt. Die Mischungslücke wird durch die beiden Phasen Ta_2Si und $\alpha\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ begrenzt. Erfolgt eine Abscheidung von Silicium an Tantal im Bereich der Mischungslücke (EDX: 36 %), so müssen sich zwangsläufig die begrenzenden Randphasen ausbilden, in diesem Fall die eben bereits genannten.

Literatur zu Kapitel 9

- [1] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, The Materials Information Society, **1991**
- [2] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**

10 EXPERIMENTE MIT MOLYBDÄN

Molybdänsilicide bilden außerordentlich harte Werkstoffe, die eine große technische Bedeutung haben. Sie sind darüber hinaus besonders korrosionsbeständig und haben Schmelztemperaturen von über 2000 °C, wie ein Blick auf das in Abbildung 10.1 gezeigte Phasendiagramm verdeutlicht [1].

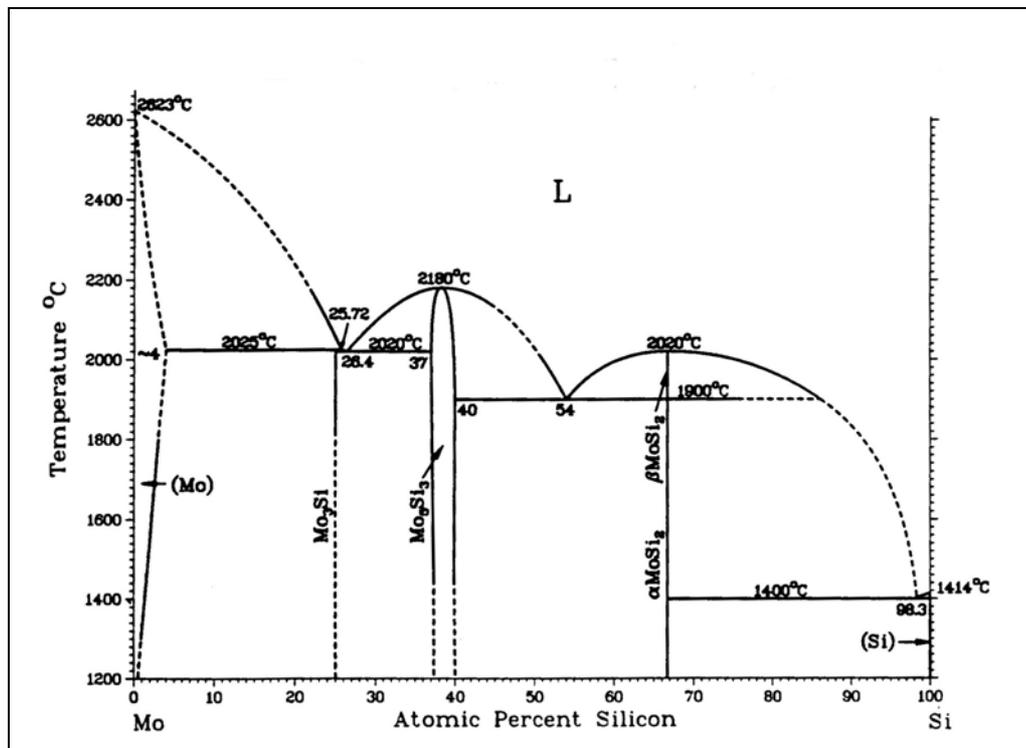
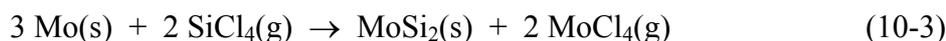
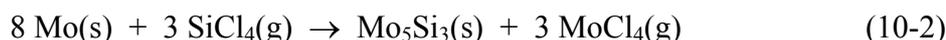


Abbildung 10.1 Phasendiagramm Molybdän-Silicium [1]

Molybdän und Silicium bilden drei intermetallische Verbindungen: Mo₃Si, welches inkongruent schmilzt; Mo₅Si₃, mit einer relativ weiten Phasenbreite von 37,3 - 40 % Silicium; MoSi₂ tritt in einer Hoch- und einer Tieftemperaturmodifikation auf, wobei die Umwandlungstemperatur bei 1900 °C liegt. MoSi₂ ist auch die wichtigste technisch genutzte Verbindung, etwa für Heizelemente. Die gezielte Darstellung dieser Phase gestaltet sich jedoch zumeist recht umständlich, was nicht zuletzt an der hohen Schmelztemperatur liegt. Einer einfachen Synthese käme also große Geltung zu.

10.1 Reaktionen von Molybdän mit Siliciumtetrachlorid

Um die Reaktion von Molybdän mit Siliciumtetrachlorid näher zu untersuchen, wird zunächst die Thermodynamik näher beleuchtet. Denkbar sind die folgenden drei Reaktionen:



Unter Zuhilfenahme der in der Tabelle 10.1 angegebenen thermodynamischen Daten [2] können die Gleichgewichtskonstanten für die o.g. Reaktionen errechnet werden. Um einen sinnvollen Vergleich zu ermöglichen, muss die Stöchiometrie der drei Reaktionen jeweils auf ein Gramm-Atom Molybdänsilicid normiert werden, so dass die Gleichungen (10-4) bis (10-6) anzuwenden sind:

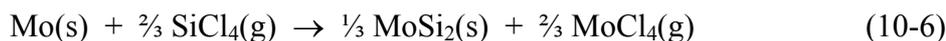
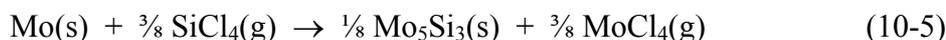
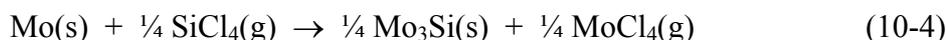


Tabelle 10.1 Thermodynamische Daten einiger Molybdänverbindungen [2]

	Mo(s)	MoCl₄(g)	Mo₅Si₃(s)	MoSi₂(s)	Mo₃Si(s)
$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{kJ/mol}}$	0,0	-384,8	-310,6	-131,4	-118,4
$\frac{S_{298}^0}{\text{J/mol} \cdot \text{K}}$	28,6	371,9	207,9	65,0	105,3

Dabei ergeben sich - unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeiten von H und S - die in Tabelle 10.2 ersichtlichen Werte. Es ist leicht ersichtlich, dass eine Reaktion nach dem üblichen Muster nicht erfolgversprechend sein kann. Da die Gleichgewichtskonstanten allesamt sehr kleine Werte annehmen, liegen die Gleichgewichte stark auf Seiten der Edukte

Tabelle 10.2 Gleichgewichtskonstanten und freie Standardreaktionsenthalpien für Reaktionen von Molybdän mit Siliciumtetrachlorid

	$\frac{\Delta G_R^0}{\text{kJ/mol}}$	K	$\frac{\Delta G_R^0}{\text{kJ/mol}}$	K
	$T = 1000 \text{ K}$		$T = 2000 \text{ K}$	
Gleichung (10-4)	+33,5	$2 \cdot 10^{-2}$	+27,8	0,2
Gleichung (10-5)	+55,0	10^{-3}	+45,7	$6 \cdot 10^{-2}$
Gleichung (10-6)	+125,3	$3 \cdot 10^{-7}$	111,1	10^{-3}

Auch das Computerprogramm CVTRANS lieferte keine aussichtsreiche Prognose. Für eine Simulation mit einer Reaktionstemperatur von 1400 °C mit einem rund 100fachen Überschuss an Siliciumtetrachlorid erweist sich lediglich die Phase Mo ($a = 1$) als stabil. Das Ausgabeprotokoll der Rechnung ist im Anhang C (Molybdän) verzeichnet. Eine Variation der Temperatur oder der Edukt-Konzentrationen in realistischem Ausmaß haben auf diese generelle Aussage keinen Einfluss. Demnach dürfte die Reaktion von Molybdän mit Siliciumtetrachlorid auf die beschriebene Weise nicht ablaufen. Anhand der CVTRANS-Simulationen wird auch deutlich, dass Gasphasenspezies wie MoCl oder MoCl₂ tatsächlich keine nennenswerte Rolle spielen.

Diese Erkenntnis spiegelte sich auch in den Experimenten wieder. Die Reaktion von Molybdän mit Siliciumtetrachlorid wurde sowohl in der Durchflussapparatur als auch in geschlossenen Ampullen bei erhöhtem Druck durchgeführt. Dabei wurden die gängigen Parameter Temperatur, Reaktionszeit sowie der SiCl₄-Druck in üblicher Weise variiert. Es konnten jedoch keinerlei Reaktionen beobachtet werden. Auch die Form des vorgelegten

Molybdän hat auf das Reaktionsgeschehen keinen Einfluss. Diese Beobachtungen standen im Einklang mit der thermodynamischen Vorhersage.

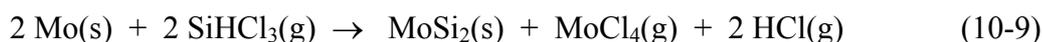
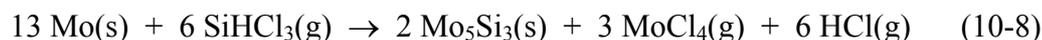
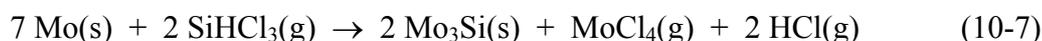
10.2 Reaktionen von Molybdän mit Trichlorsilan

Eine Reaktion von Molybdän mit Siliciumtetrachlorid ist aus thermodynamischer Sicht also nicht realisierbar. Um dennoch nach dem vorgegebenen Muster Molybdänsilicide zu erhalten, musste ein anderer Siliciumträger gefunden werden, der eine vorteilhaftere thermodynamische Bilanz einträgt. Eine reaktive, tiefsiedende Siliciumverbindung ist Trichlorsilan, dessen Umsetzung mit Molybdän eine deutlich bessere thermodynamische Prognose zeigt. In Tabelle 10.3 sind einige Eigenschaften im Vergleich zum Siliciumtetrachlorid aufgezeigt.

Tabelle 10.3 Einige vergleichende Eigenschaften von Siliciumtetrachlorid und Trichlorsilan

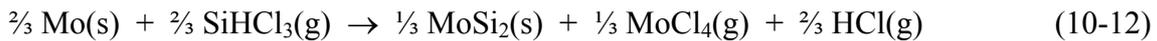
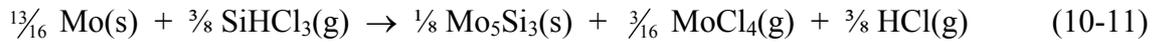
	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_b / ^\circ\text{C}$	$p_i^{(20^\circ\text{C})} / \text{mbar}$	$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{S_{298}^0}{\text{J/mol}\cdot\text{K}}$
SiCl ₄	169,90	57,57	251	-659,8	340,2
SiHCl ₃	135,45	31,8	677	-496,2	313,7

Die möglichen Reaktionen sehen wie folgt aus:



Eine Verschiebung der Gleichgewichtslagen zu Seiten der Produkte erscheint möglich, da sich in allen drei Fällen die Teichenzahl auf der Edukt-Seite vergrößert. Dieser Umstand geht

einher mit einer Entropiezunahme. Auch in diesem Fall müssen die Reaktionen auf ein Gramm-Atom normiert werden, so dass sich folgende Gleichungen ergeben:



Die genauen Werte für die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (10-10) bis (10-12) sind der Tabelle 10.4 entnehmbar.

Tabelle 10.4 Gleichgewichtskonstanten und freie Standardreaktionsenthalpien für Reaktionen von Molybdän mit Trichlorsilan

	$\frac{\Delta G_R^0}{\text{kJ/mol}}$	K	$\frac{\Delta G_R^0}{\text{kJ/mol}}$	K
	$T = 1000 \text{ K}$		$T = 2000 \text{ K}$	
Gleichung (10-10)	-116,9	$10^6 \text{ bar}^{0,125}$	-133,0	$3 \cdot 10^3 \text{ bar}^{0,125}$
Gleichung (10-11)	+15,6	$0,2 \text{ bar}^{0,19}$	-9,3	$2 \text{ bar}^{0,19}$
Gleichung (10-12)	+55,2	$10^{-3} \text{ bar}^{0,33}$	+13,2	$0,5 \text{ bar}^{0,33}$

Es wird deutlich, dass die thermodynamischen Prognosen in diesem System wesentlich günstiger verlaufen. So dürfte bei einer Reaktion von Molybdän mit Trichlorsilan das Produkt Mo_3Si zu erwarten sein. Diese Reaktion sollte bereits bei 1000 °C ablaufen. Eine Erhöhung der Temperatur ließe auch Mo_5Si_3 erwarten.

Die Ergebnisse der CVTRANS-Simulationen bestätigen diese einfachen Rechnungen. Im Anhang C (Molybdän/SiHCl₃) ist ein exemplarischer Ausdruck für eine Reaktion von Molybdän mit Trichlorsilan bei 1400 °C angefügt. Demnach reagieren äquivalente Mengen

und führen zu den Produkten Mo_3Si und Mo_5Si_3 . Diese beiden Phasen sind im Phasendiagramm benachbart [1]. Nicht zu erwarten dagegen ist die Phase MoSi_2 .

10.2.1 Experimente mit Molybdän im Trichlorsilan-Durchfluss

Um die berechneten bzw. simulierten Ergebnisse zu überprüfen, wurde der in Kapitel 3 EXPERIMENTELLES beschriebene Aufbau der Durchfluss-Apparatur gewählt. Molybdän-Metall wurde als Draht und als Pulver vorgelegt. Der Argon-Volumenstrom wurde auf ca. 4 L/h eingeregelt. Bei einem Dampfdruck von rund 670 mbar bei Raumtemperatur erreichte somit knapp 1 mmol Trichlorsilan pro Stunde den Reaktionsraum. Es zeigte sich im Laufe der Versuche, dass die Reaktion nur sehr langsam voranschritt. Aus diesem Grund wurden sehr lange Reaktionszeiten gewählt. Die Reaktionstemperatur lag bei 1600 °C, da bei niedrigeren Temperaturen keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Auch stellte sich heraus, dass Molybdän-Pulver für die Umsetzungen nicht geeignet ist. In Versuchen, in denen es zum Einsatz kam, konnte lediglich Molybdänoxid nachgewiesen werden. In Tabelle 10.5 sind daher nur die wichtigsten Ergebnisse der Experimente mit Molybdän im Trichlorsilan-Durchfluss aufgelistet. Sie beschränken sich auf Reaktionen mit Molybdän-Draht bei 1600 °C. Es ist erkennbar, dass die Reaktion auch bei sehr hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten nicht den maximalen Massenverlust aufweist, so, wie es z.B. im System Eisen-Silicium der Fall ist.

Tabelle 10.5 Experimente im System Molybdän/ SiHCl_3 in der Durchflussapparatur

	$T/^\circ\text{C}$	Dauer	Einwaage	Massenverlust ²⁶	Form
1	1600	1 h	744,5 mg	2 %	Draht/Spirale
2	1600	3 h	677,7 mg	3 %	Draht/Spirale
3	1600	14 h	991,0 mg	8 %	Draht/Spirale
4	1600	24 h	1034,0 mg	8 %	Draht/Spirale

²⁶ Theoretischer maximaler Massenverlust nach Gleichung (10-10) \equiv 6 %; nach Gleichung (10-11) \equiv 10 %; nach Gleichung (10-12) \equiv 21 %

Die entstandenen Produkte hatten sich optisch kaum verändert. Form und Länge der Spiralen waren nach der Reaktion nahezu identisch. Lediglich der silbrig-metallische Glanz der Drähte war völlig verschwunden. Die Oberflächen der Spiralen waren - wie in der Abbildung 10.2 erkennbar ist - nach der Reaktion grau und matt. Der Belag war dabei fest und kompakt.

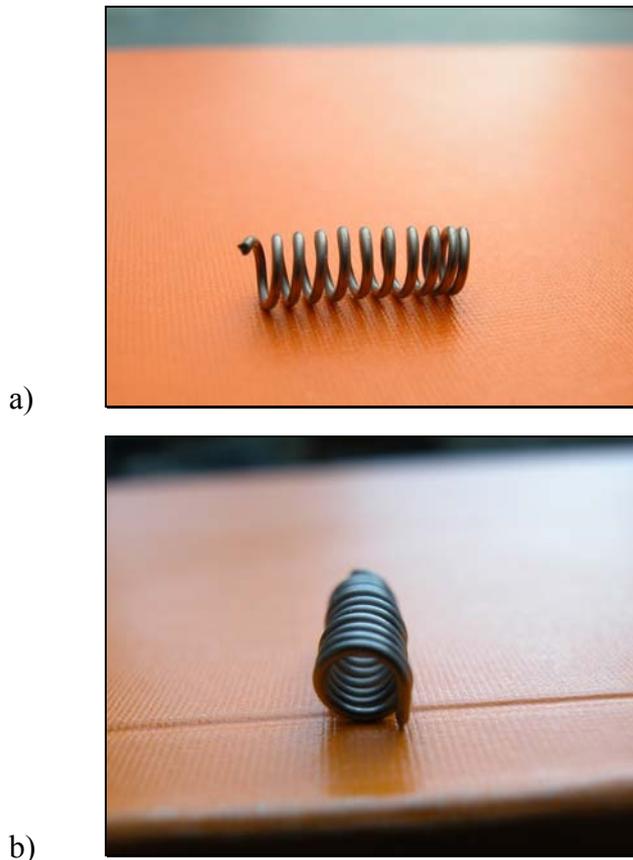


Abbildung 10.2 Spiralen aus MoSi₂

Es stellte sich heraus, dass die Spiralen von außerordentlicher Härte waren. Um von der Oberfläche eine pulverförmige Probe zu erhalten, mussten die Drähte für rund 30 Minuten mit einer Korund-Kugelmühle gemörsert werden. Da es beim Mörsern zu einem starken Korund-Abrieb durch die Kugeln kam, wurde die Probe stark verunreinigt. Dies hatte zur Folge, dass in sämtlichen Pulverdiffraktogrammen starke Reflexe für Al₂O₃ auftreten.

Neben röntgenographischer Analytik wurden die Proben auch unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Eine Elementspezifizierung mit EDX wurde durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.6 zusammengefasst. Die Ergebnisse widersprechen sich, da per EDX in allen Fällen wesentlich mehr Molybdän gefunden wurde, als es nach den Pulver-

diffraktogrammen zu erwarten gewesen wäre. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Molybdänsilicid-Schichten auf den Drahtoberflächen nur sehr dünn ausgeprägt sind.

Tabelle 10.6 Ergebnisse der Reaktionen von Molybdän mit SiHCl_3 in der Durchflussapparatur

	Pulverdiffraktogramm	EDX		Bemerkung
	gebildete Phasen	Anteil Molybdän	Anteil Silicium	
1	MoSi_2	90 %	10 %	silbrig-matt
2	MoSi_2	80 %	19 %	silbrig-matt
3	MoSi_2	79 %	21 %	silbrig-matt
4	MoSi_2	67 %	33 %	silbrig-matt

In Abbildungen 10.3 ist ein rasterelektronenmikroskopisches Bilde einer Drahtoberfläche gezeigt. Es ist erkennbar, dass die äußere Schicht Molybdänsilicid weniger als $5\ \mu\text{m}$ dick ist. Die MoSi_2 -Kristallite sind dabei sehr kompakt miteinander verwachsen, und die Oberfläche ist von sehr glatter Struktur. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls liegt dagegen, je nach EDX-System und je nach Beschleunigungsspannung²⁷, bei bis zu $30\ \mu\text{m}$. Dies führt dazu, dass der Elektronenstrahl durch die MoSi_2 -Schicht hindurchläuft und somit auch große Mengen reinen Molybdäns nachweist.

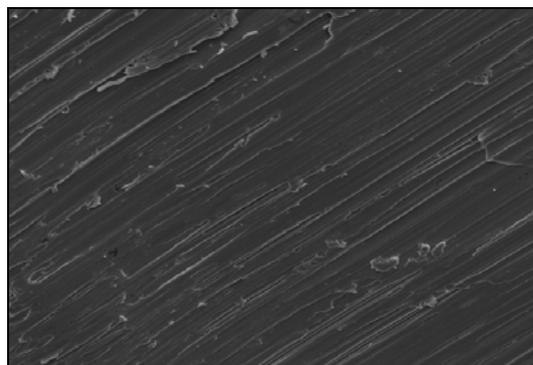


Abbildung 10.3 MoSi_2 -Schicht auf der Drahtoberfläche (Vergrößerung 1:50.000)

²⁷ bei schweren Elementen, wie Molybdän in diesem Fall, $U = 30\ \text{kV}$

Erstaunlich dagegen ist der Umstand, dass sich weder die erwartete und von der Thermodynamik vorausgesagte Phase Mo_3Si noch Mo_5Si_3 , wie von der CVTRANS-Simulation vorhergesagt, gebildet hatten. In allen Fällen wurden mittels Pulverdiffraktometrie die Phase αMoSi_2 gefunden. Die Pulverdiffraktogramme sind, wie sich der Abbildung 10.4 entnehmen lässt, nicht besonders gehaltvoll.

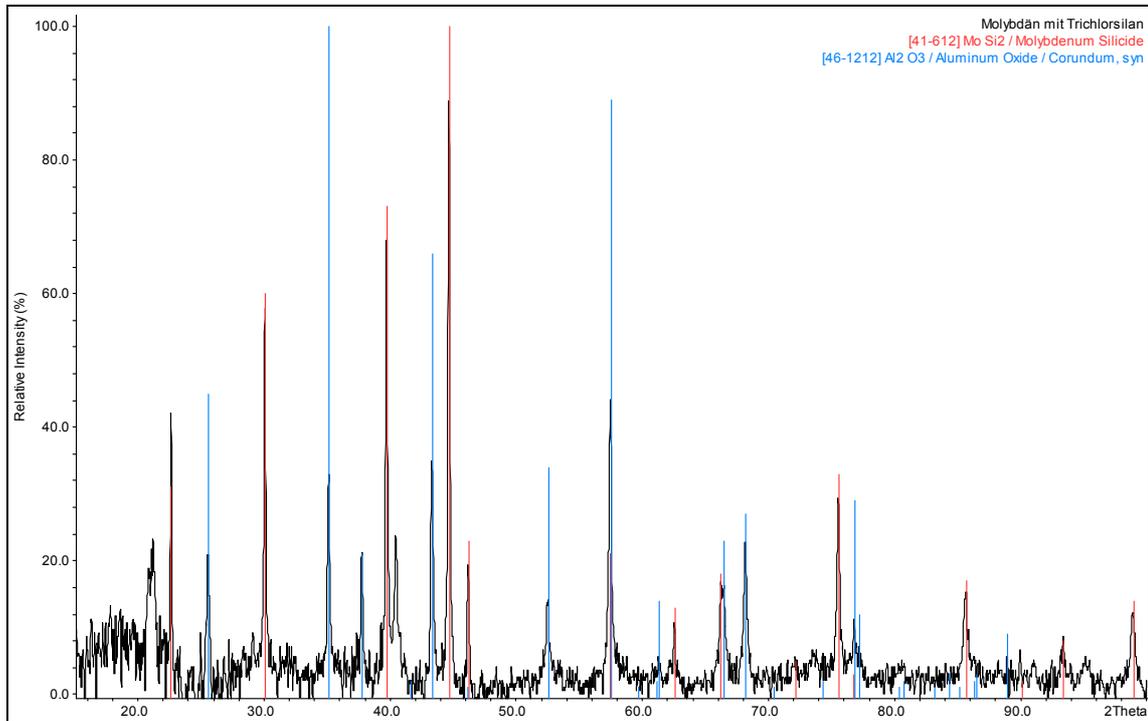


Abbildung 10.4 Pulverdiffraktogramm der Phase MoSi_2 aus Versuchsreihe 3

Mögliche Erklärungen dafür lassen sich in der außergewöhnlichen Härte des Molybdänsilicids finden. Das sehr ausgiebige Mahlen mit der Kugelmühle führte zu einer Verunreinigung mit Korund. Außerdem ist es denkbar, dass das extreme Mörsern zu einer Zerstörung der MoSi_2 -Kristallite geführt hat. Dieser Umstand führt in der Regel zu breiten Reflexen in den Pulverdiffraktogrammen.

Die Ursachen für das Auftreten der thermodynamisch nicht erwarteten Phase können prinzipiell verschieden sein. Möglich ist, dass die thermodynamischen Werte für eine oder mehrere Verbindungen fehlerhaft sind. Dies ist eher unwahrscheinlich, da die meisten Verbindungen gut bekannt sind. Der Grund kann andererseits auch in der Kinetik liegen. So basiert die Vorhersage, welche Phase gebildet wird, auf thermodynamischen Annahmen. Die Thermodynamik jedoch geht grundsätzlich von Gleichgewichtssystemen aus und ist

zeitunabhängig. Diese Voraussetzungen sind allerdings unter den beschriebenen Umständen nicht gegeben. So ist es durchaus denkbar, dass der ständige Zufluss von Edukt bei gleichzeitigem Entzug des Produktes aus dem Reaktionsraum eben zur Bildung einer Phase führt, die nicht thermodynamisch begünstigt wird.

Literatur zu Kapitel 10

- [1] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, The Materials Information Society, **1991**
- [2] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**

11 WEITERE SYSTEME

Aufgrund der erfolgreichen, bereits beschriebenen Versuche, wurden auch mit anderen Metallen Experiment durchgeführt. Dabei ging es jedoch in erster Linie darum zu erkennen, ob eine Reaktion grundsätzlich möglich ist. Ferner ist es von Interesse gewesen zu eruieren, ob eine Formstabilität grundsätzlich auftritt, oder ob sie auf bestimmte Metalle beschränkt ist. An dieser Stelle sollen daher kurz einige interessante Systeme erläutert werden, die Ansatzpunkte für weitere Arbeiten geben könnten.

11.1 Nickel

Im System Nickel/Siliciumtetrachlorid wurden einige Versuche in der Durchflussapparatur durchgeführt. Dabei wurde Nickel als ein zu einer Spirale gewickelter Metalldraht vorgelegt. Bei Reaktionstemperaturen von 1000 und 1200 °C wurden die Spiralen für zwei, vier bzw. acht Stunden mit SiCl₄-Dampf übergeleitet.

Es zeigte sich in allen Fällen, dass sich die intermetallische Verbindung Ni₃₁Si₁₂, häufig auch als γ -Phase bezeichnet [1], gebildet hatte. In der nachstehenden Abbildung 11.1 ist ein Pulverdiffraktogramm dieser Phase abgebildet.

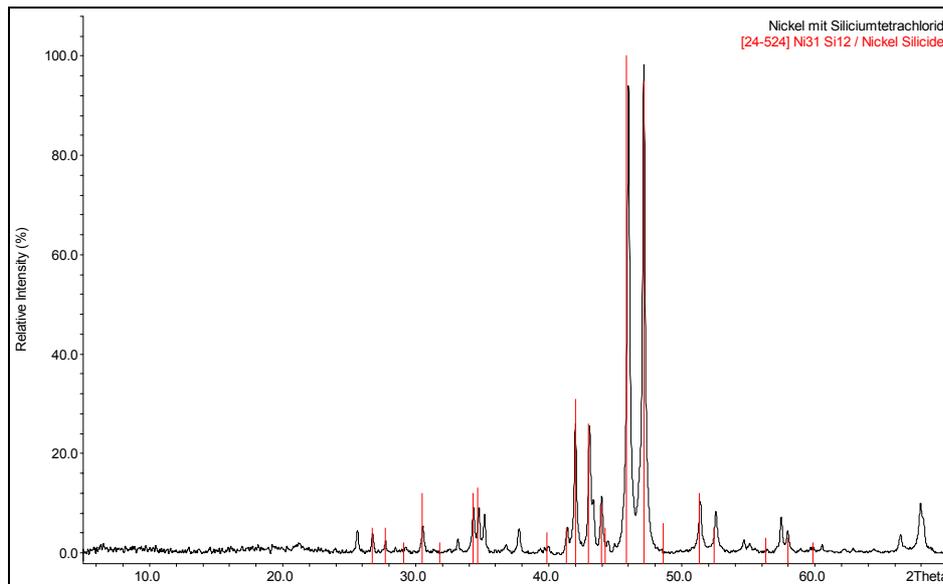


Abbildung 11.1 Pulverdiffraktogramm der Phase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ (Reaktionstemperatur: 1200 °C, -zeit: 120 min)

Eine Formstabilität konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die Edukte waren zu einem bröckeligem, matt-grauen Pulver zusammengefallen.

Die Gewichtsverluste wurden nicht bestimmt.

11.2 Chrom

Als Nichtmetallhalogenide wurden hauptsächlich Silane eingesetzt. Es gibt jedoch auch zahlreiche andere Vertreter, die vielversprechende Ergebnisse erhoffen lassen. Aus diesem Grund wurden auch Versuche mit Bromtribromid - BBr_3 - durchgeführt. Diese tiefsiedende Flüssigkeit (Dampfdruckkurve im Anhang B) eignet sich, da sie einen hohen Dampfdruck hat, gut für Reaktionen in der Durchflussapparatur.

Da es von Chrom keine handelsüblichen Drähte gibt, wurde es als Pulver eingesetzt. Die Reaktionstemperaturen betragen 1200 °C. Das Metall wurde dem BBr_3 -Strom für zwei, vier bzw. acht Stunden ausgesetzt.

Als Ergebnis konnte ein matt-graues Pulver erhalten werden, dass sich als Cr_3B identifizieren lässt. Das Pulverdiffraktogramm einer so erhaltenen Phase zeigt die Abbildung 11.2.

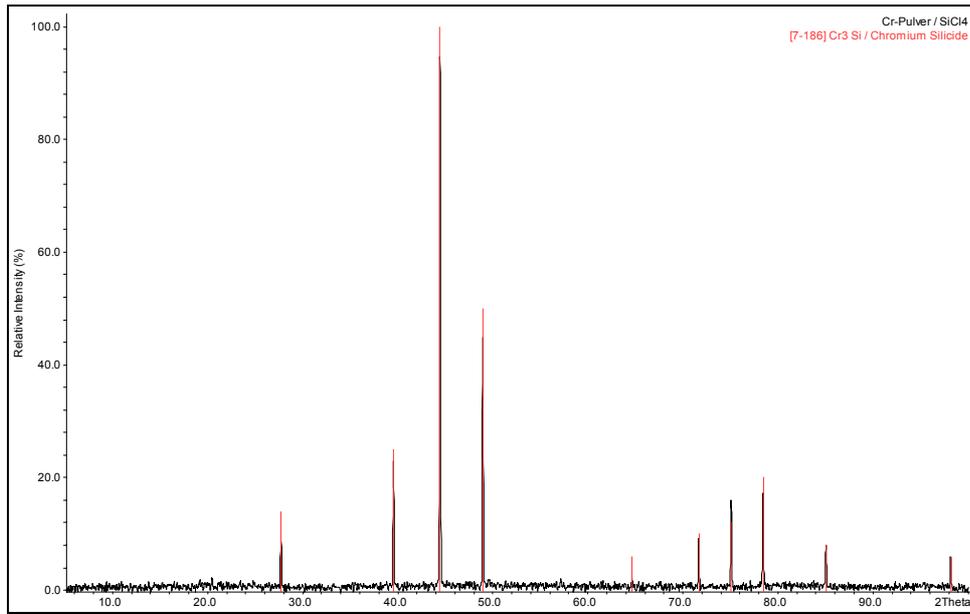


Abbildung 11.2 Pulverdiffraktogramm der Phase Cr_3B (Reaktionstemperatur: 1200 °C, -zeit: 120 min)

Diese beiden Ergebnisse zeigen, dass dieser Reaktionstypus durchaus allgemeinen Charakter hat. Er beschränkt sich nicht auf Silane, und ist auch auf mehrere Metalle anwendbar.

12 ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion eines Übergangsmetalls mit Siliciumtetrachlorid führt - je nach Reaktionsbedingungen - erwartungsgemäß zu unterschiedlichen Produkten. Im System Eisen/Silicium, welches am ausführlichsten untersucht worden ist, wurde Eisen im offenen Rohr mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug zwischen 0,5 und acht Stunden bei Temperaturen von 800 - 1400 °C. Als Produkt entsteht dabei phasenreines Eisensilicid FeSi. Die Zusammensetzung des Produktes lässt sich nicht durch die Variation der Temperatur beeinflussen. Bemerkenswert an der Reaktion ist, dass sie unter vollständiger Formstabilität abläuft. Ein als Edukt eingesetzter Eisendraht wird in einen Formkörper aus FeSi umgewandelt, der völlig identisch in seiner Gestalt bleibt (Abbildung 12.1).

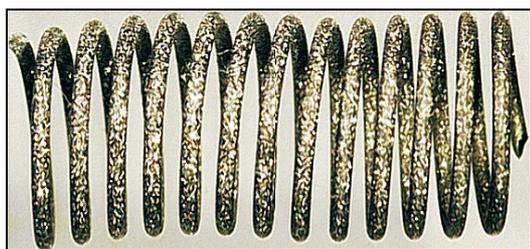


Abbildung 12.1 Spirale aus FeSi

Eine Erhöhung des Siliciumtetrachloridpartialdrucks auf etwa 2 bis 3 bar hat paradoxerweise zur Folge, dass das Produkt weniger Silicium enthält. In diesem Fall entsteht die α_1 -Phase Fe₃Si mit einem geringen Eisenüberschuss, rund 77 %. Die Form bleibt auch hier erhalten. In den Versuchen entstanden Einkristalle Fe₃Si. Die Struktur dieser Verbindung wurde bestimmt.

In weiteren Versuchen wurden die Reaktionen von Titan, Niob sowie Tantal mit Siliciumtetrachlorid untersucht. Dabei wurden wie im Fall des Eisens ähnliche Beobachtungen gemacht. Titan reagiert mit Siliciumtetrachlorid bei Temperaturen von 1000 - 1600 °C innerhalb weniger Stunden vollständig zu TiSi₂. Auch hier bleibt es bei einer Formerhaltung. Silicium lässt sich ebenso mit Titantetrachlorid umsetzen; diese Reaktion führt bei ähnlichen Bedingungen gleichfalls zu TiSi₂. Eine Erhöhung des Siliciumtetrachloriddrucks führt zu dem Produkt TiSi, d.h. ebenfalls zu einer Phase mit geringerm Stoffmengenanteil von Silicium.

Die Reaktion von Niob mit Siliciumtetrachlorid bei Temperaturen von 1200 - 1600 °C ergibt nach mehreren Stunden das Produkt Nb_5Si_3 . Die Reaktion läuft nicht immer homogen und vollständig ab, jedoch unter Beibehaltung der äußeren Form. Bei 1000 °C und einem Siliciumtetrachloriddruck von 2,5 - 3 bar entsteht die unter Reaktionsbedingungen metastabile Phase Nb_3Si . Wie in allen anderen Fällen wird gleichfalls weniger Silicium in das Produkt abgeschieden, sobald der Siliciumtetrachloriddruck erhöht wird.

Bei der Reaktion von Tantal mit Siliciumtetrachlorid entsteht Ta_5Si_3 . Der Umsatz ist vollständig nach wenigen Stunden bei 1200 - 1600 °C. Die Synthese verläuft gleichfalls unter Formerhaltung. Einer Steigerung des Siliciumtetrachloriddrucks bewirkt auch hier das Entstehen einer Phase mit geringerem Stoffmengenanteil von Silicium. In diesen Fällen bildet sich die Phase Ta_2Si .

Weiterhin wurden Versuche mit Molybdän durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass Molybdän nicht mit Siliciumtetrachlorid reagiert. Ursache hierfür sind die ungünstigen freien Standardreaktionsenthalpien dieser Reaktionen. Um diese zu umgehen, wurde Trichlorsilan als Reaktionspartner verwendet. Um einen nennenswerten Umsatz von Molybdän mit Trichlorsilan zu erreichen, sind sehr hohe Temperaturen um 1600 °C erforderlich. Die Reaktionszeit liegt bei über 20 Stunden. Lediglich die Phase $MoSi_2$ lässt sich nachweisen.

13 AUSBLICK

Die vorgelegte Arbeit zeigt, dass verschiedene Metalle bei hohen Temperaturen mit gasförmigen Siliciumtetrachlorid zu Metallsiliciden (und gasförmigen Metallchloriden) reagieren. Die Reaktionen sind thermodynamisch kontrolliert, verlaufen schnell und führen zu phasenreinen Produkten. Bemerkenswerterweise bleibt dabei in vielen Fällen die äußere Form des eingesetzten Metalls vollständig erhalten. Die Reaktion kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt angehalten werden. Auf diese Weise können Materialien zugänglich werden, die aus einem Metallkern und einem Metallsilicid-Mantel bestehen. Verschiedene Anwendungen - vom Korrosionsschutz bis hin zu luftstabilen Glühdrähten - sind denkbar und sollten geprüft werden.

Die Übertragung des Reaktionsprinzips auf die Bildung von Carbiden und Boriden ist eine reizvolle Perspektive. Auch ternäre Verbindungen - Carbidboride, Silicidboride, Silicidcarbide - sollten auf diese Weise zugänglich sein.

Besonders harte und hoch schmelzende Stoffe stellen bezüglich ihrer Synthese und Formgebung eine besondere Herausforderung für Chemiker und Ingenieure dar. Die vorliegende Arbeit hat zu beiden Aspekten einen Beitrag geleistet, der für die Zukunft vielseitige Möglichkeiten eröffnet.

ANHANG A

Abkürzungen - Einheiten - Symbole

Physikalische Symbole

Å	Ångström
a, b, c	Gitterkonstanten
atm	Atmosphären
°C	g Celsius
d	Netzebenenabstand
g	Gramm
g-at	Gramm-Atom
h	Stunden
h, k, l	Miller'sche Indizes
L	Liter
λ	Wellenlänge
m	Masse
m	Meter
min	Minuten
n	Quantenzahl
n	Stoffmenge; Ordnung
ν	Frequenz
θ	Glanzwinkel
ϕ	Winkelgeschwindigkeit
\mathfrak{R}	Rydberg-Konstante
t	Reaktionszeit
U	Spannung
V	Volt
\vec{V}	Volumenstrom
x	Gewichtsverlust
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i

Thermodynamische Symbole

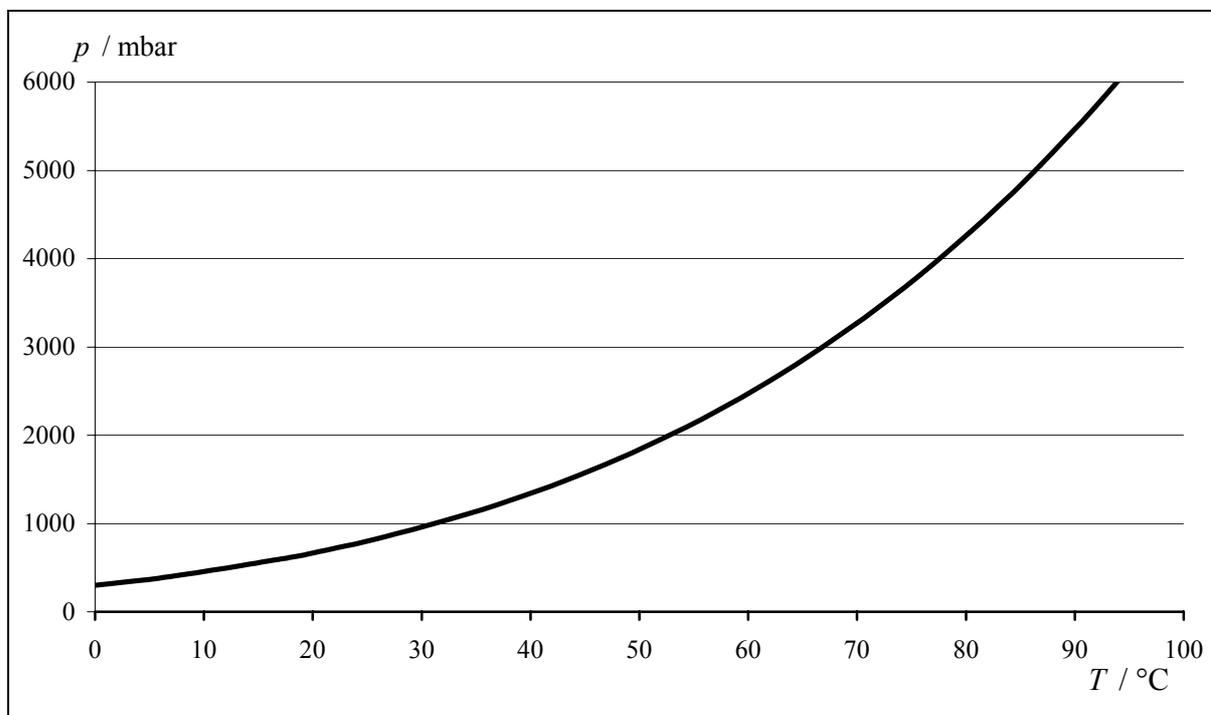
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
G	freie Enthalpie
ΔG^0_R	freie Standardreaktionsenthalpie
H	Enthalpie
$\Delta H^{\#}_{298}$	Standardbildungsenthalpie bei 298 K bezogen auf ein Gramm-Atom
ΔH^0_{298}	Standardbildungsenthalpie bei 298 K
ΔH^0_R	Standardreaktionsenthalpie
J	Joule
K	Kelvin
K	Gleichgewichtskonstante
K_p	druckabhängige Gleichgewichtskonstante
p	Druck
p_i	Partialdruck der Komponente i
Pa	Pascal
R	allgemeine Gaskonstante
S	Entropie
S^0_{298}	Standardbildungsentropie bei 298 K
ΔS^0_R	Standardreaktionsentropie
T	(thermodynamische) Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_b	Siedepunkt
V	Volumen

Sonstige Symbole

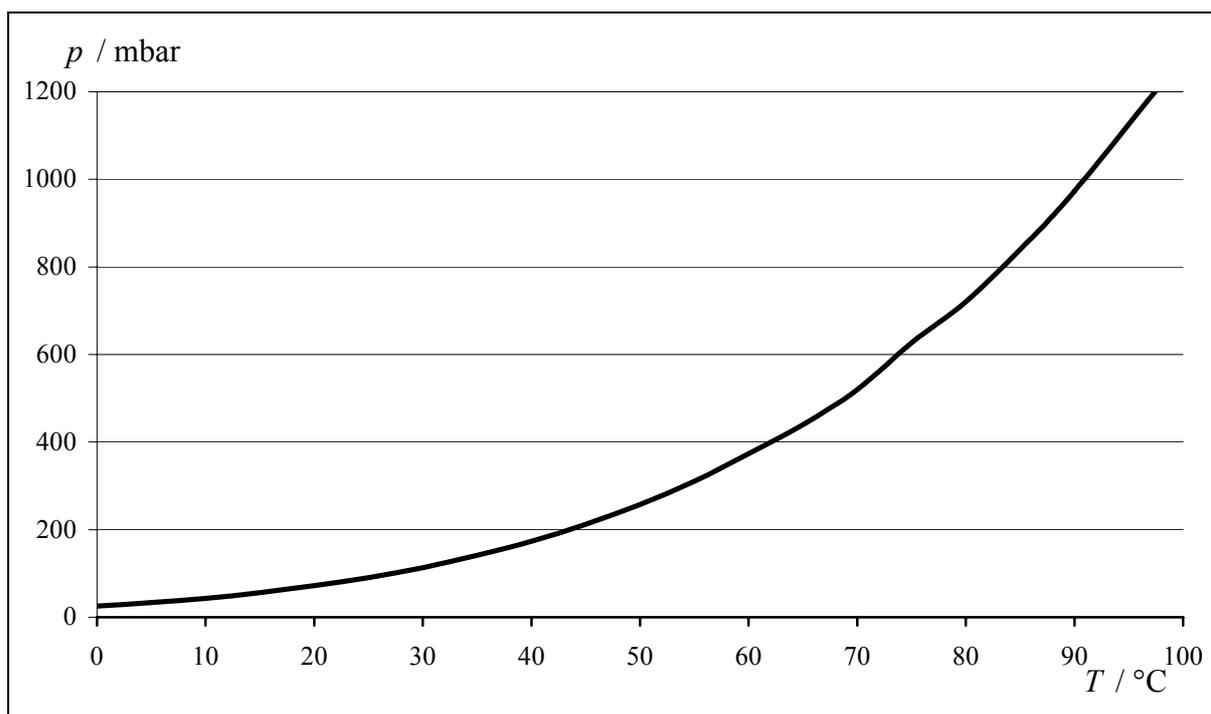
a	Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Phase (CVTRANS-Simulation)
EDX	(engl. <i>Energy disperse x-ray radiation</i>) \equiv energieaufgelöste Röntgenstrahlung
REM	Rasterelektronenmikroskop
\equiv	entspricht

ANHANG B

Dampfdruckkurve von Trichlorsilan



Dampfdruckkurve von Bortribromid



ANHANG C

CVTrans-Rechnungen

Eisen

C V T r a n s - Result - File

Title: Eisen

Data file: MS.dat Input file: Eisen.ein Date: 27.01.2004 Time: 16:39:52

*** Isotherm / isochor Model calculation□ ***

Temperature = 1000°C

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
Cl2,g	0.000000	0.000	298	0.000	53.287	-15.879
Cl,g	0.000000	0.000	298	28.972	39.457	17.214
Fe,c	0.100000	5.585	298	0.000	6.520	-1.943
Fe2Cl6,g	0.000000	0.000	298	-157.758	128.284	-195.986
FeCl,g	0.000000	0.000	298	59.950	61.527	41.615
FeCl2,g	0.000000	0.000	298	-33.677	71.487	-54.980
FeCl3,g	0.000000	0.000	298	-60.452	82.211	-84.951
FeSi,s	0.000000	0.000	298	-18.964	9.625	-21.833
FeSi2,s	0.000000	0.000	298	-19.394	13.280	-23.352
FeSi233,s	0.000000	0.000	298	-14.092	16.600	-19.039
Si,c	0.000000	0.000	298	0.000	4.490	-1.338
SiCl,g	0.000000	0.000	298	47.363	56.798	30.437
SiCl2,g	0.000000	0.000	298	-40.269	67.187	-60.291
SiCl3,g	0.000000	0.000	298	-93.245	76.001	-115.894
SiCl4,g	0.900000	152.908	330	-157.591	81.255	-184.405
Fe2Cl4,g	0.000000	0.000	298	-103.038	110.920	-136.092
Fe3Si,s	0.000000	0.000	298	-19.108	24.123	-26.296
Fe2Si,s	0.000000	0.000	298	-19.347	17.436	-24.542

Calculation: 1 +++++ T = 1000°C ++++++

- Calculation at T = 1273.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=3.6000000mmol; Fe n=0.1000000mmol; Si n=0.9000000mmol;

- Pressure P=0.24682587atm Temperature T=1000°C Volume V=400.0000007ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
FeSi,s	2.7283076903E-02	2.2899368522E+00

- Condensed phases with a < 1 -

Fe,s2 a=0.39448; FeSi2,s a=0.00115; FeSi233,s a=0.00000;
Si,s a=0.00437; Fe3Si,s a=0.00661; Fe2Si,s a=0.06416;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	1.7289623098E-09	1.22593E-07	4.515654897E-10
Cl,g	7.8624369210E-07	2.78746E-05	2.053489054E-07
Fe2Cl6,g	1.7867374353E-11	5.79639E-09	4.666550337E-12
FeCl,g	9.9734850326E-10	9.10579E-08	2.604846634E-10
FeCl2,g	7.1925321297E-02	9.11675E+00	1.878525214E-02
FeCl3,g	2.5282259780E-05	4.10093E-03	6.603149157E-06
SiCl,g	5.7041488577E-10	3.62433E-08	1.489793477E-10
SiCl2,g	4.9350996903E-03	4.88532E-01	1.288935389E-03
SiCl3,g	2.6457408485E-02	3.55705E+00	6.910071175E-03
SiCl4,g	8.4132441435E-01	1.42938E+02	2.197347328E-01
Fe2Cl4,g	3.8315925304E-04	9.71331E-02	1.000724508E-04

sum	9.4505147489E-01	1.56202E+02	2.468258733E-01

Titan

C V T r a n s - Result - File

Title: Titan
Data file: MS.dat Input file: Titan1.ein Date: 27.01.2004 Time: 17:24:10

*** Isotherm / isochor Model calculations ***

Interval: T(low) = 1000°C - T(high) = 1600°C step width = 600°C

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
Cl2,g	0.000000	0.000	298	0.000	53.287	-15.879
Cl,g	0.000000	0.000	298	28.972	39.457	17.214
Si,c	0.000000	0.000	298	0.000	4.490	-1.338
SiCl,g	0.000000	0.000	298	47.363	56.798	30.437
SiCl2,g	0.000000	0.000	298	-40.269	67.187	-60.291
SiCl3,g	0.000000	0.000	298	-93.245	76.001	-115.894
SiCl4,g	0.100000	16.990	330	-157.591	81.255	-184.405
Ti5Si4,s	0.000000	0.000	298	-146.174	54.696	-162.473
TiSi,s	0.000000	0.000	298	-30.978	11.703	-34.466
TiSi2,s	0.000000	0.000	298	-31.981	14.593	-36.330
TiCl,g	0.000000	0.000	298	36.878	59.520	19.141
TiCl2,g	0.000000	0.000	298	-56.654	66.471	-76.463
TiCl3,g	0.000000	0.000	298	-128.810	75.690	-151.365
TiCl4,g	0.000000	0.000	298	-182.287	84.766	-207.548
Ti2Cl6,g	0.000000	0.000	298	-297.960	115.148	-332.274
Ti,c	0.900000	43.092	298	0.000	7.356	-2.192

Calculation: 1 +++++ T = 1000°C ++++++

- Calculation at T = 1273.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=0.40000000mmol; Si n=0.10000000mmol; Ti n=0.90000000mmol;

- Pressure P=0.03451789atm Temperature T=1000°C Volume V=400.00000037ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Ti5Si4,s	2.4999999990E-02	8.7935499967E+00
Ti,s	6.4190458922E-01	3.0734391732E+01

- Condensed phases with a < 1 -

Si,s a=0.00000; TiSi,s a=0.42219; TiSi2,s a=0.00000;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	2.9275977327E-14	2.07584E-12	7.646217013E-15
Cl,g	3.2353413799E-09	1.14702E-07	8.449973173E-10
SiCl,g	1.0242461375E-15	6.50790E-14	2.675097113E-16
SiCl2,g	3.6464675424E-11	3.60969E-09	9.523740864E-12
SiCl3,g	8.0442704407E-13	1.08150E-10	2.100979817E-13
SiCl4,g	1.0526058755E-13	1.78835E-11	2.749166275E-14
TiCl,g	4.7886327416E-08	3.99051E-06	1.250681565E-08
TiCl2,g	2.1943136424E-03	2.60653E-01	5.731046351E-04
TiCl3,g	1.2612749084E-01	1.94537E+01	3.294162157E-02
TiCl4,g	2.9081736465E-03	5.51657E-01	7.595485734E-04
Ti2Cl6,g	9.3269239730E-04	2.87715E-01	2.435979641E-04
sum	1.3216272169E-01	2.05538E+01	3.451788611E-02

Calculation: 2 +++++ T = 1600°C ++++++

- Calculation at T = 1873.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=0.4000000mmol; Si n=0.1000000mmol; Ti n=0.9000000mmol;

- Pressure P=0.05804637atm Temperature T=1600°C Volume V=400.0000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
TiSi,s	9.9999140513E-02	7.5964847087E+00
Ti,s	6.4895990192E-01	3.1072200104E+01

- Condensed phases with a < 1 -

Si,l a=0.00041; Ti5Si4,s a=0.06432; TiSi2,s a=0.00015;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	1.1987020461E-09	8.49951E-08	4.606164534E-10
Cl,g	2.4386919273E-05	8.64589E-04	9.370982807E-06
SiCl,g	5.6975254824E-09	3.62012E-07	2.189346376E-09
SiCl2,g	8.4681809065E-07	8.38277E-05	3.254005837E-07
SiCl3,g	6.8982874726E-09	9.27436E-07	2.650754389E-09
SiCl4,g	7.2106767601E-11	1.22507E-08	2.770793932E-11
TiCl,g	6.7091268219E-04	5.59091E-02	2.578067011E-04
TiCl2,g	5.2491502708E-02	6.23525E+00	2.017052518E-02
TiCl3,g	9.7179968481E-02	1.49889E+01	3.734263453E-02
TiCl4,g	6.8434575261E-04	1.29814E-01	2.629685287E-04
Ti2Cl6,g	7.1139685342E-06	2.19450E-03	2.733632570E-06

sum	1.5105909119E-01	2.14130E+01	5.804637029E-02

Niob

C V T r a n s - Result - File

Title: NbSi

Data file: MS.dat Input file: NbSi.ein Date: 27.01.2004 Time: 16:53:37

*** Isotherm / isochor Model calculations ***

Interval: T(low) = 1000°C - T(high) = 1600°C step width = 300°C

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
Cl2,g	0.000000	0.000	298	0.000	53.287	-15.879
Cl,g	0.000000	0.000	298	28.972	39.457	17.214
Si,c	0.000000	0.000	298	0.000	4.490	-1.338
SiCl,g	0.000000	0.000	298	47.363	56.798	30.437
SiCl2,g	0.000000	0.000	298	-40.269	67.187	-60.291
SiCl3,g	0.000000	0.000	298	-93.245	76.001	-115.894
SiCl4,g	0.900000	152.908	330	-157.591	81.255	-184.405
Nb,s	0.100000	9.291	298	0.000	8.718	-2.598
NbCl4,g	0.000000	0.000	298	-133.993	84.958	-159.310
NbCl5,g	0.000000	0.000	298	-167.980	96.518	-196.743
NbSi2,s	0.000000	0.000	298	-29.975	16.695	-34.950
Nb5Si3,s	0.000000	0.000	298	-510.400	189.163	-566.770
Nb3Si,s	0.000000	0.000	298	-40.126	30.572	-49.237

Calculation: 1 +++++ T = 1000°C ++++++

- Calculation at T = 1273.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=3.6000000mmol; Si n=0.9000000mmol; Nb n=0.1000000mmol;

- Pressure P=0.24409285atm Temperature T=1000°C Volume V=400.00000012ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Nb5Si3,s	1.7340021326E-02	9.5160042937E+00

- Condensed phases with a < 1 -

Si,s a=0.00000; Nb,s a=0.00000; NbSi2,s a=0.00000;
Nb3Si,s a=0.00000;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	6.8363431556E-02	4.84737E+00	1.785496784E-02
Cl,g	4.9439758237E-03	1.75278E-01	1.291253632E-03
SiCl,g	2.3123484070E-21	1.46923E-19	6.039326217E-22
SiCl2,g	1.2579909431E-10	1.24530E-08	3.285585191E-11
SiCl3,g	4.2408025385E-06	5.70152E-04	1.107600821E-06
SiCl4,g	8.4797569509E-01	1.44068E+02	2.214718954E-01
NbCl4,g	8.5808800283E-05	2.01409E-02	2.241129994E-05
NbCl5,g	1.3214084566E-02	3.57006E+00	3.451217261E-03

sum	9.3458723676E-01	1.52682E+02	2.440928531E-01

Calculation: 2 +++++ T = 1300°C ++++++

- Calculation at T = 1573.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=3.6000000mmol; Si n=0.9000000mmol; Nb n=0.1000000mmol;

- Pressure P=0.31800544atm Temperature T=1300°C Volume V=400.00000001ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Nb5Si3,s	1.9999993315E-02	1.0975766331E+01

- Condensed phases with a < 1 -

Si,s a=0.00000; Nb,s a=0.00000; NbSi2,s a=0.00000;
Nb3Si,s a=0.00000;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	9.4995889549E-02	6.73577E+00	3.065706624E-02
Cl,g	5.0395457004E-02	1.78667E+00	1.626361804E-02
SiCl,g	4.1455918007E-15	2.63404E-13	1.337865070E-15
SiCl2,g	4.2464390423E-07	4.20361E-05	1.370410484E-07
SiCl3,g	3.8663260799E-04	5.19806E-02	1.247740458E-04
SiCl4,g	8.3961296280E-01	1.42648E+02	2.709598314E-01
NbCl4,g	1.5217103139E-09	3.57173E-07	4.910862366E-10
NbCl5,g	3.1899091904E-08	8.61822E-06	1.029447251E-08

sum	9.8539140002E-01	1.51222E+02	3.180054375E-01

Calculation: 3 +++++ T = 1600°C ++++++

- Calculation at T = 1873.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=3.6000000mmol; Si n=0.9000000mmol; Nb n=0.1000000mmol;

- Pressure P=0.40123914atm Temperature T=1600°C Volume V=400.0000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Nb5Si3,s	1.9999999999E-02	1.0975769999E+01

- Condensed phases with a < 1 -

Si,l a=0.00000; Nb,s a=0.00000; NbSi2,s a=0.00000;
Nb3Si,s a=0.00000;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	4.8714730999E-02	3.45416E+00	1.871925279E-02
Cl,g	1.5546458493E-01	5.51168E+00	5.973923710E-02
SiCl,g	2.5233257658E-10	1.60328E-08	9.696199058E-11
SiCl2,g	2.3908465579E-04	2.36673E-02	9.187130911E-05
SiCl3,g	1.2415876869E-02	1.66924E+00	4.770958044E-03
SiCl4,g	8.2734503822E-01	1.40563E+02	3.179178166E-01
NbCl4,g	3.0464113196E-14	7.15048E-12	1.170622159E-14
NbCl5,g	1.1329657020E-13	3.06094E-11	4.353564300E-14
-----	-----	-----	-----
sum	1.0441793159E+00	1.51222E+02	4.012391359E-01

Tantal

C V T r a n s - Result - File

Title: TaSi

Data file: MS.dat Input file: TaSi.ein Date: 27.01.2004 Time: 17:29:15

*** Isotherm / isochor Model calculations ***

Interval: T(low) = 1000°C - T(high) = 1600°C step width = 600°C

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
Cl2,g	0.000000	0.000	298	0.000	53.287	-15.879
Cl,g	0.000000	0.000	298	28.972	39.457	17.214
Si,c	0.000000	0.000	298	0.000	4.490	-1.338
SiCl,g	0.000000	0.000	298	47.363	56.798	30.437
SiCl2,g	0.000000	0.000	298	-40.269	67.187	-60.291
SiCl3,g	0.000000	0.000	298	-93.245	76.001	-115.894
SiCl4,g	0.100000	16.990	330	-157.591	81.255	-184.405
Ta,s	0.900000	162.853	298	0.000	9.912	-2.954
TaSi2,s	0.000000	0.000	298	-28.638	17.985	-33.997
Ta2Si,s	0.000000	0.000	298	-29.975	25.174	-37.477
Ta5Si3,s	0.000000	0.000	298	-79.942	67.044	-99.921
TaCl4,g	0.000000	0.000	298	-137.121	90.117	-163.976
TaCl5,g	0.000000	0.000	298	-182.669	98.643	-212.065
Ta3Si,s	0.000000	0.000	298	-30.572	34.155	-40.750

Calculation: 1 +++++ T = 1000°C +++++

- Calculation at T = 1273.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=0.4000000mmol; Si n=0.1000000mmol; Ta n=0.9000000mmol;

- Pressure P=0.02531659atm Temperature T=1000°C Volume V=400.00000014ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Ta,s	6.0336361105E-01	1.0917737835E+02
Ta2Si,s	9.9901406858E-02	3.8959680518E+01

- Condensed phases with a < 1 -

Si,s a=0.00000; TaSi2,s a=0.00000; Ta5Si3,s a=0.02249;
Ta3Si,s a=0.38867;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	5.5782149842E-10	3.95528E-08	1.456902424E-10
Cl,g	4.4659312711E-07	1.58330E-05	1.166399307E-07
SiCl,g	3.3977315585E-13	2.15886E-11	8.874099257E-14
SiCl2,g	1.6697405888E-06	1.65290E-04	4.360981279E-07
SiCl3,g	5.0845817917E-06	6.83594E-04	1.327976702E-06
SiCl4,g	9.1838818528E-05	1.56031E-02	2.398620306E-05
TaCl4,g	8.4554272350E-02	2.72907E+01	2.208364588E-02
TaCl5,g	1.2279302878E-02	4.39860E+00	3.207073621E-03

sum 9.6932615520E-02 3.17058E+01 2.531658656E-02

Calculation: 2 +++++ T = 1600°C +++++

- Calculation at T = 1873.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=0.4000000mmol; Si n=0.1000000mmol; Ta n=0.9000000mmol;

- Pressure P=0.03871569atm Temperature T=1600°C Volume V=400.00000009ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Ta,s	6.0816222043E-01	1.1004567664E+02
Ta2Si,s	9.7408326746E-02	3.7987425895E+01

- Condensed phases with a < 1 -

Si,l a=0.00037; TaSi2,s a=0.00006; Ta5Si3,s a=0.07005;
Ta3Si,s a=0.21220;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	2.6092807107E-06	1.85013E-04	1.002649182E-06
Cl,g	1.1377889699E-03	4.03380E-02	4.372098317E-04
SiCl,g	2.3872739063E-07	1.51683E-05	9.173402542E-08
SiCl2,g	1.6554302262E-03	1.63873E-01	6.361200449E-04
SiCl3,g	6.2916828201E-04	8.45882E-02	2.417658863E-04
SiCl4,g	3.0683601784E-04	5.21306E-02	1.179056286E-04
TaCl4,g	9.2674586004E-02	2.99116E+01	3.561138421E-02
TaCl5,g	4.3465400705E-03	1.55698E+00	1.670213109E-03

sum 1.0075319757E-01 3.18097E+01 3.871569309E-02

Molybdän (SiCl₄)

C V T r a n s - Result - File

Title: MoSi

Data file: MS.dat Input file: MoSi.ein Date: 27.01.2004 Time: 17:04:30

*** Isotherm / isochor Model calculations ***

Interval: T(low) = 1000°C - T(high) = 1600°C step width = 600°C

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
Cl ₂ ,g	0.000000	0.000	298	0.000	53.287	-15.879
Cl,g	0.000000	0.000	298	28.972	39.457	17.214
SiCl,g	0.000000	0.000	298	47.363	56.798	30.437
SiCl ₂ ,g	0.000000	0.000	298	-40.269	67.187	-60.291
SiCl ₃ ,g	0.000000	0.000	298	-93.245	76.001	-115.894
SiCl ₄ ,g	0.900000	152.908	330	-157.591	81.255	-184.405
Mo,s	0.100000	9.594	298	0.000	6.831	-2.036
MoCl ₄ ,g	0.000000	0.000	298	-91.932	88.827	-118.402
MoCl ₅ ,g	0.000000	0.000	298	-106.931	95.013	-135.245
MoSi ₂ ,s	0.000000	0.000	298	-31.384	15.525	-36.011
MoCl,g	0.000000	0.000	298	97.330	61.689	78.946
Mo ₆ Cl ₁₂ ,g	0.000000	0.000	298	72.848	49.680	58.043
Mo ₃ Si,s	0.000000	0.000	298	-28.279	25.150	-35.774
Mo ₅ Si ₃ ,s	0.000000	0.000	298	-74.186	49.656	-88.983
MoCl ₆ ,g	0.000000	0.000	298	-104.925	100.196	-134.783

Calculation: 1 +++++ T = 1000°C ++++++

- Calculation at T = 1273.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=3.6000000mmol; Si n=0.9000000mmol; Mo n=0.1000000mmol;

- Pressure P=0.23520289atm Temperature T=1000°C Volume V=400.0000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Mo,s	9.9461690490E-02	9.5423545856E+00

- Condensed phases with a < 1 -

MoSi₂,s a=0.00000; Mo₃Si,s a=0.00702; Mo₅Si₃,s a=0.00000;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl ₂ ,g	3.1083678912E-07	2.20401E-05	8.118347412E-08
Cl,g	1.0542184636E-05	3.73752E-04	2.753377989E-06
SiCl,g	2.5253292726E-13	1.60455E-11	6.595583625E-14
SiCl ₂ ,g	2.9295204664E-05	2.89997E-03	7.651238762E-06
SiCl ₃ ,g	2.1058205193E-03	2.83115E-01	5.499922519E-04
SiCl ₄ ,g	8.9786488427E-01	1.52544E+02	2.345018129E-01
MoCl ₄ ,g	5.3830047808E-04	1.27982E-01	1.405917975E-04
MoCl ₅ ,g	9.0317694966E-09	2.46752E-06	2.358892032E-09
MoCl,g	1.3886191002E-14	1.82454E-12	3.626756121E-15
Mo ₆ Cl ₁₂ ,g	1.8508501170E-34	1.85284E-31	4.833998028E-35
MoCl ₆ ,g	1.0621955601E-17	3.27855E-15	2.774212345E-18

sum	9.0054916253E-01	1.52959E+02	2.352028852E-01

Calculation: 2 +++++ T = 1600°C ++++++

- Calculation at T = 1873.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=3.6000000mmol; Si n=0.9000000mmol; Mo n=0.1000000mmol;

- Pressure P=0.36412984atm Temperature T=1600°C Volume V=400.00000036ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Mo,s	7.1028093177E-02	6.8144352594E+00

- Condensed phases with a < 1 -

MoSi2,s a=0.00000; Mo3Si,s a=0.01475; Mo5Si3,s a=0.00000;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	6.5180239860E-04	4.62167E-02	2.504633323E-04
Cl,g	1.7982882006E-02	6.37547E-01	6.910150317E-03
SiCl,g	1.5404375617E-07	9.78770E-06	5.919326558E-08
SiCl2,g	1.6883026592E-02	1.67127E+00	6.487516935E-03
SiCl3,g	1.0141537938E-01	1.36347E+01	3.897014481E-02
SiCl4,g	7.8170143997E-01	1.32809E+02	3.003786852E-01
MoCl4,g	2.8963772010E-02	6.88619E+00	1.112969646E-02
MoCl5,g	8.0462605077E-06	2.19827E-03	3.091877574E-06
MoCl,g	8.8551324611E-08	1.16350E-05	3.402696874E-08
Mo6Cl12,g	1.2640202731E-14	1.26538E-11	4.857158095E-15
MoCl6,g	4.6666296306E-13	1.44039E-10	1.793211578E-13

sum	9.4760659122E-01	1.55687E+02	3.641298422E-01

Molybdän (SiHCl₃)

C V T r a n s - Result - File

Title: MoSi

Data file: MS.dat Input file: MoSi.ein Date: 27.01.2004 Time: 17:14:35

*** Isotherm / isochor Model calculations ***

Interval: T(low) = 1000°C - T(high) = 1600°C step width = 600°C

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
Cl2,g	0.000000	0.000	298	0.000	53.287	-15.879
Cl,g	0.000000	0.000	298	28.972	39.457	17.214
Si,c	0.000000	0.000	298	0.000	4.490	-1.338
SiCl,g	0.000000	0.000	298	47.363	56.798	30.437
SiCl2,g	0.000000	0.000	298	-40.269	67.187	-60.291
SiCl3,g	0.000000	0.000	298	-93.245	76.001	-115.894
SiCl4,g	0.000000	0.000	330	-157.591	81.255	-184.405
Mo,s	0.100000	9.594	298	0.000	6.831	-2.036
MoCl4,g	0.000000	0.000	298	-91.932	88.827	-118.402
MoCl5,g	0.000000	0.000	298	-106.931	95.013	-135.245
MoSi2,s	0.000000	0.000	298	-31.384	15.525	-36.011
SiHCl3,g	0.900000	121.907	298	-118.515	74.926	-140.843
HCl,g	0.000000	0.000	298	-22.045	44.640	-35.348
MoCl,g	0.000000	0.000	298	97.330	61.689	78.946
Mo6Cl12,g	0.000000	0.000	298	72.848	49.680	58.043
Mo3Si,s	0.000000	0.000	298	-28.279	25.150	-35.774
Mo5Si3,s	0.000000	0.000	298	-74.186	49.656	-88.983
SiH2Cl2,g	0.000000	0.000	298	-76.550	68.477	-96.956
MoCl6,g	0.000000	0.000	298	-104.925	100.196	-134.783

Calculation: 1 +++++ T = 1000°C ++++++

- Calculation at T = 1273.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=2.70000000mmol; Si n=0.90000000mmol; Mo n=0.10000000mmol;
H n=0.90000000mmol;

- Pressure P=0.30008938atm Temperature T=1000°C Volume V=400.0000001ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
MoSi2,s	9.9999999999E-02	1.52110999999E+01

- Condensed phases with a < 1 -

Si,s a=0.63214; Mo,s a=0.00001; Mo3Si,s a=0.00000;
Mo5Si3,s a=0.00000;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	7.5969977908E-11	5.38672E-09	1.984162412E-11
Cl,g	1.6481070274E-07	5.84303E-06	4.304479356E-08
SiCl,g	1.7294324576E-08	1.09885E-06	4.516882816E-09
SiCl2,g	3.1364395526E-02	3.10480E+00	8.191664183E-03
SiCl3,g	3.5246543331E-02	4.73870E+00	9.205592576E-03
SiCl4,g	2.3494216040E-01	3.99160E+01	6.136152947E-02
MoCl4,g	4.4112047076E-16	1.04877E-13	1.152105978E-16
MoCl5,g	1.1570712026E-22	3.16117E-20	3.022005866E-23
SiHCl3,g	3.4588137753E-01	4.68504E+01	9.033632067E-02
HCl,g	4.4898761065E-01	1.63704E+01	1.172653152E-01
MoCl,g	2.9781817803E-21	3.91312E-19	7.778331006E-22
Mo6Cl12,g	2.6297133753E-85	2.63254E-82	6.868211074E-86
SiH2Cl2,g	5.2565505908E-02	5.30949E+00	1.372891027E-02
MoCl6,g	2.1273870657E-33	6.56635E-31	5.556249415E-34

sum	1.1489877755E+00	1.16290E+02	3.000893800E-01

Calculation: 2 +++++ T = 1600°C ++++++

- Calculation at T = 1873.15K

- Total amounts of the elements -

Cl n=2.70000000mmol; Si n=0.90000000mmol; Mo n=0.10000000mmol;
H n=0.90000000mmol;

- Pressure P=0.61949649atm Temperature T=1600°C Volume V=400.0000009ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
MoSi2,s	7.5342213947E-02	1.1460379505E+01
Mo5Si3,s	4.9315507613E-03	2.7811801069E+00

- Condensed phases with a < 1 -

Si,l a=0.11015; Mo,s a=0.07727; Mo3Si,s a=0.04927;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
Cl2,g	2.4578934180E-06	1.74279E-04	9.444766967E-07
Cl,g	1.1042892404E-03	3.91503E-02	4.243371361E-04
SiCl,g	6.8498208294E-05	4.35227E-03	2.632130466E-05
SiCl2,g	4.6100853172E-01	4.56359E+01	1.771483710E-01
SiCl3,g	1.7005367592E-01	2.28627E+01	6.534528019E-02
SiCl4,g	8.0490877643E-02	1.36751E+01	3.092963985E-02
MoCl4,g	3.1824964491E-08	7.56644E-06	1.222914594E-08
MoCl5,g	5.4291325273E-13	1.48326E-10	2.086212981E-13
SiHCl3,g	2.2340283620E-02	3.02604E+00	8.584537117E-03
HCl,g	8.7654161098E-01	3.19594E+01	3.368222231E-01
MoCl,g	4.2018179374E-10	5.52089E-08	1.614601795E-10
Mo6Cl12,g	7.7365677073E-36	7.74489E-33	2.972874193E-36
SiH2Cl2,g	5.5905269766E-04	5.64684E-02	2.148230843E-04
MoCl6,g	1.9335848486E-21	5.96816E-19	7.430044839E-22

sum	1.6121693101E+00	1.17259E+02	6.194964897E-01

ANHANG D

Ergebnisse der Strukturverfeinerungen von Fe₃Si

Tabelle D1 Atomlagen-Koordinaten und Parameter der isotropischen Fehlbesetzungen

	Pos.	x	y	z	U (eq) / Å ²
Fe (1)	4a	0	0	0	0,0043(3)
Fe (2)	8c	¼	¼	¼	0,0042(2)
Si (1)	4b	½	½	½	0,0068(6)

Tabelle D2 Allgemeine Daten für die Fe₃Si-Kristalle 2-5 (Raumtemperatur, $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$)

Kristall	2	3	4	5
Raumgruppe	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
Gitterparameter a / Å	5,663(3)	5,652(3)	5,656(3)	5,651(2)
Kristallabmessungen R / mm	0,02	0,05	0,11	0,13
Diffraktometer (Fa. Stoe)	AED2	AED2	IPDS	IPDS
Theta _{max} für Daten	45,91	49,90	30,17	30,20
Indexbereich	-11/11	-12/12	-8/8	-8/8
Unique reflections	62	74	26	26
R (int, I>2sigma)	0,064	0,059	0,093	0,081
Verfeinerungsparameter	6	7	6	6
Final R1 Index [I>2sigma(I)]	0,015	0,019	0,020	0,041
Final wR2 Index [I>2sigma(I)]	0,024	0,021	0,046	0,067

Tabelle D3 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung; allgemeine Daten

Empirische Formel	Fe ₃ Si
Formelgewicht	195,64
Temperatur	300(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $Fm\bar{3}m$
Elementarzelleinheiten	a = 5,665(3) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 5,665(3) Å $\beta = 90^\circ$
	c = 5,665(3) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	181,8(2) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 7,148 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	23,7 mm ⁻¹
F (0 0 0)	3 6 8
Kristallabmessungen	0,056 mm · 0,042 mm · 0,028 mm
Diffraktometer	Stoe AED2 Vierkreisdiffraktometer
Thetabereich	6,24 – 45,89 °
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 11 -11 ≤ l ≤ 11
Reflections corrected / unique	3179 / 62 [R(int) = 0,153]
	[R(int), I > 2sigma = 0,052]
komplett 2theta = 91,78 °	100%
Absorptionskorrektur	Numerisch
Min. & max. Transmission	0,5776 & 0,4739
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on F ²
Daten / Einschränkung / Parameter	62 / 0 / 5
„goodness-of-fit“ für F ²	1,031
Final R-indices [I > 2sigma (I)]	R1 = 0,0230 ; wR2 = 0,0214
R-indices (all data)	R1 = 0,0396 ; wR2 = 0,0229
Extinktionskoeffizient	0,0042(5)
Größte Differenz – Peak & Loch	1,495 & -0,693 e·Å ⁻³

ANHANG E

Abschätzung thermodynamischer Daten

Ti₃Si und Ti₅Si₄

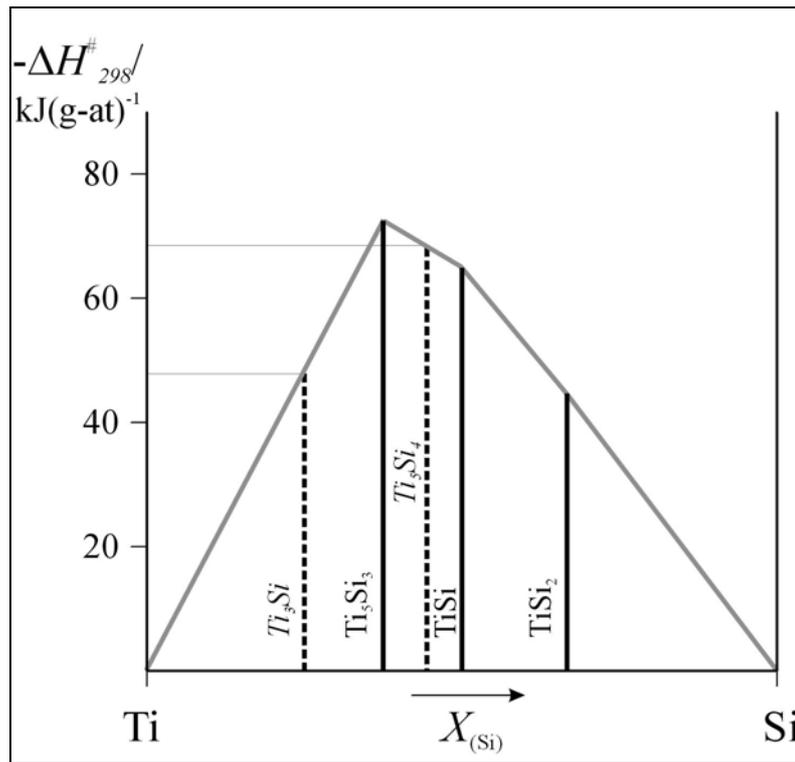


Abbildung E1 Standardbildungsenthalpien bezogen auf 1 Gramm-Atom in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System Titan/Silicium

$$\text{Ti}_3\text{Si}: \Delta H_{298}^{\#} = -47 \text{ kJ/g-at} \quad \text{bzw.} \quad \text{Ti}_5\text{Si}_4: \Delta H_{298}^{\#} = -68 \text{ kJ/g-at.}$$

Hieraus ergeben sich die molaren Standardbildungsenthalpien:

$$\underline{\text{Ti}_3\text{Si}: \Delta H_{298}^0 \approx -188 \text{ kJ/mol}}$$

$$\underline{\text{Ti}_5\text{Si}_4: \Delta H_{298}^0 \approx -612 \text{ kJ/mol}}$$

$$\text{Entropie: } S_{298}^0(\text{Si}) + 3 \cdot S_{298}^0(\text{Ti}) \quad \text{bzw.} \quad 4 \cdot S_{298}^0(\text{Si}) + 5 \cdot S_{298}^0(\text{Ti})$$

Mit $S_{298}^0(\text{Si}) = 18,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ und $S_{298}^0(\text{Ti}) = 30,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ergibt sich:

$$\underline{S_{298}^0(\text{Ti}_3\text{Si}) \approx 111 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

$$\underline{S^0_{298}(\text{Ti}_5\text{Si}_4) \approx 229 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

Wärmekapazität: $C_p(\text{Si}) + 3\cdot C_p(\text{Ti})$ bzw. $4\cdot C_p(\text{Si}) + 5\cdot C_p(\text{Ti})$

Mit $C_p(\text{Si}) = 19,91 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ und $C_p(\text{Ti}) = 19,35 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ergibt sich:

$$\underline{C_p(\text{Ti}_3\text{Si}) \approx 78 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

$$\underline{C_p(\text{Ti}_5\text{Si}_4) \approx 176 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

Nb₃Si

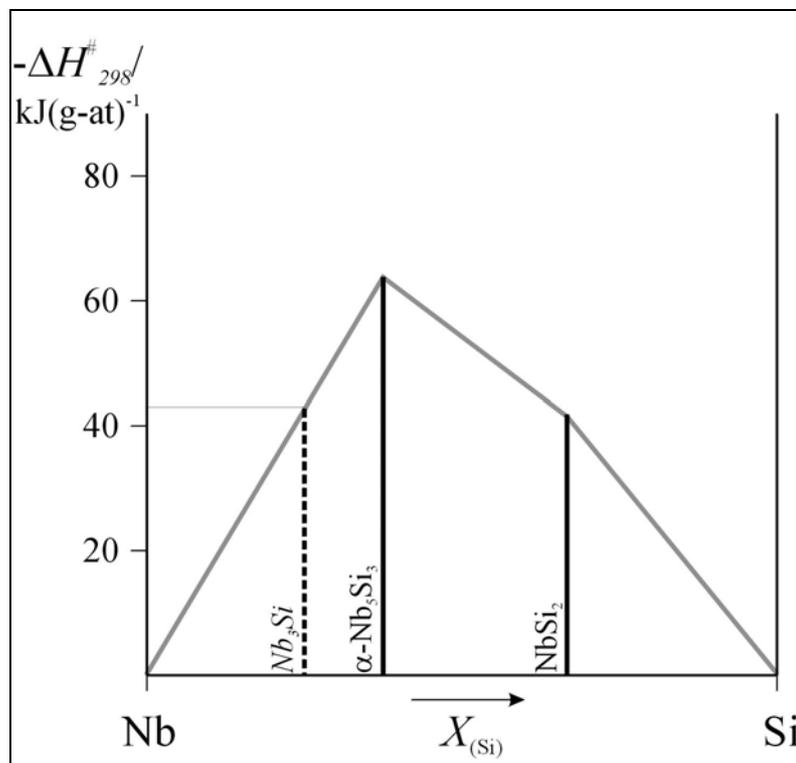


Abbildung E2 Standardbildungsenthalpien bezogen auf 1 Gramm-Atom in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System Niob/Silicium

$$\text{Nb}_3\text{Si: } \Delta H^{\#}_{298} = -42 \text{ kJ/g-at.}$$

Hieraus ergibt sich die molaren Standardbildungsenthalpie:

$$\underline{\text{Nb}_3\text{Si: } \Delta H^0_{298} \approx -168 \text{ kJ/mol}}$$

$$\text{Entropie: } S^0_{298}(\text{Si}) + 3\cdot S^0_{298}(\text{Nb})$$

Mit $S^0_{298}(\text{Si}) = 18,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ und $S^0_{298}(\text{Nb}) = 36,5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ergibt sich:

$$\underline{S^0_{298}(\text{Nb}_3\text{Si}) \approx 128 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

Wärmekapazität: $C_p(\text{Si}) + 3\cdot C_p(\text{Nb})$

Mit $C_p(\text{Si}) = 19,91 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ und $C_p(\text{Nb}) = 24,03 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ergibt sich:

$$\underline{C_p(\text{Nb}_3\text{Si}) \approx 92 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

Ta₃Si

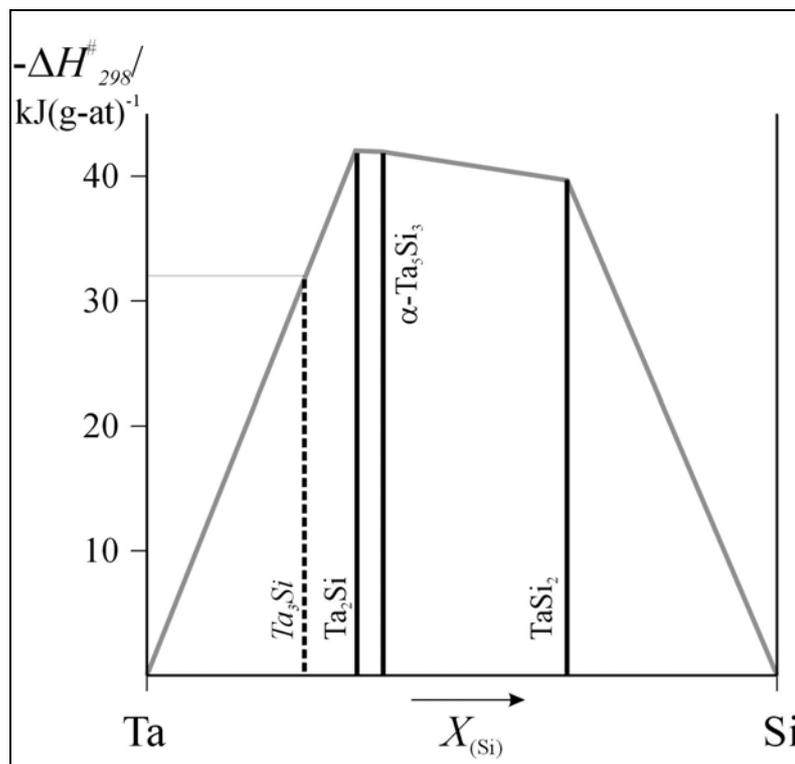


Abbildung E3 Standardbildungsenthalpien bezogen auf 1 Gramm-Atom in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System Tantal/Silicium

$$\text{Ta}_3\text{Si: } \Delta H^{\#}_{298} = -32 \text{ kJ/g-at.}$$

Hieraus ergibt sich die molaren Standardbildungsenthalpie:

$$\underline{\text{Ta}_3\text{Si: } \Delta H^0_{298} \approx -128 \text{ kJ/mol}}$$

Entropie: $S^0_{298}(\text{Si}) + 3\cdot S^0_{298}(\text{Ta})$

Mit $S^0_{298}(\text{Si}) = 18,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ und $S^0_{298}(\text{Ta}) = 41,5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ergibt sich:

$$\underline{S^0_{298}(\text{Ta}_3\text{Si}) \approx 143 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

Wärmekapazität: $C_p(\text{Si}) + 3 \cdot C_p(\text{Ta})$

Mit $C_p(\text{Si}) = 19,91 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ und $C_p(\text{Ta}) = 25,32 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ergibt sich:

$C_p(\text{Ta}_3\text{Si}) \approx 96 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

ANHANG F

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1** Bändermodell für Metalle (a), Isolatoren (b) und Halbleiter (c)
- Abbildung 2.2** Energiebänder im Kupfer
- Abbildung 2.3** Grundtypen binären Schmelzverhaltens: a) komplette Unmischbarkeit; b) lückenlose Mischkristallbildung; c) intermetallische Verbindung, dystektisch; d) dto peritektisch
- Abbildung 3.1** Schematische Darstellung der verwendeten Durchflussapparatur
- Abbildung 3.2** Schematischer Aufbau zu Versuchen in senkrechten Quarzampullen
- Abbildung 3.3** Dampfdruck von Siliciumtetrachlorid
- Abbildung 4.1** Schematischer Strahlengang im Pulverdiffraktometer
- Abbildung 4.2** Schematische Darstellung einiger Wirkungsprinzipien im Rasterelektronenmikroskop
- Abbildung 5.1** Beispiel einer CVTRANS-Simulation für eine Reaktion von Niob-Metall mit Siliciumtetrachlorid
- Abbildung 5.2** Standardbildungsenthalpien bezogen auf 1 Gramm-Atom in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System Eisen/Silicium
- Abbildung 6.1** Phasendiagramm Eisen/Silicium
- Abbildung 6.2** Pulverdiffraktogramm der Phase FeSi aus Versuch 7
- Abbildung 6.3** Eingesetzte Eisenspirale (links); Produkt aus Eisensilicid, FeSi
- Abbildung 6.4** Gewichtsverlust bei der Reaktion von Eisen mit Siliciumtetrachlorid in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer ($T = 1000\text{ °C}$)
- Abbildung 6.5** Gewichtsverlust der Reaktion a) bei 1200 °C ; b) bei 1400 °C
- Abbildung 6.6** Elektronenrückstreubilder von polierten Flächen der Produkte nach a) 30 Minuten und b) 120 Minuten Reaktionszeit
- Abbildung 6.7** Pulverdiffraktogramm der Phase Fe_3Si aus Versuch 26
- Abbildung 6.8** Eingesetzte Spirale (unten); siliciertes Produkt (Versuch 24 - Fe_3Si)
- Abbildung 6.9** Einzelne Fe_3Si -Kristalle; REM-Aufnahmen
- Abbildung 6.10** Kubische Fe_3Si -Elementarzelle; D03-Typ (Fe_3Al)
- Abbildung 7.1** Phasendiagramm Titan/Silicium
- Abbildung 7.2** REM-Aufnahme des gleichen silicierten Titandrahtes in verschiedener Vergrößerung; a) 1:100, b) 1:150, c) 1:200
- Abbildung 7.3** Silicierte Titanspiralen aus Versuchsreihen 3 (Versuchstemperatur: 1000 °C - Reaktionszeit: 2 h)
- Abbildung 7.4** Gewichtsverlust der Reaktion von Titan mit Siliciumchlorid in Abhängigkeit zur Reaktionszeit bei 1000 °C (schwarze Kurve) bzw. 1300 °C (rote Kurve)
- Abbildung 7.5** REM-Aufnahme der Kante eines "titaniierten" Siliciumbleches aus Versuchsreihe 5
- Abbildung 7.6** Gewachsene TiSi_2 -Kristallite auf Siliciumblech aus Versuchsreihe 5

- Abbildung 7.7** Poröse TiSi_2 -Oberfläche in verschiedener Vergrößerung
- Abbildung 7.8** TiSi_2 -Kristallite
- Abbildung 7.9** Schematischer Verlauf des Kristallwachstums von Titansilicid (Pfeilrichtung \equiv Wachstumsrichtung; Grenzschicht als dunkle Phase)
- Abbildung 8.1** Phasendiagramm Niob/Silicium
- Abbildung 8.2** Silicierter Niob-Draht aus Versuchsreihe 9 (Reaktionstemperatur 1000 °C; -dauer: 1 h; Vergrößerung 1:20.000)
- Abbildung 8.3** Spiralen aus Nb_5Si_3
- Abbildung 8.4** Pulverdiffraktogramm der Phase Nb_3Si -m (Reaktionstemperatur: 1000 °C bei 2 bar SiCl_4 ; Reaktionszeit: 12 h). Die nicht zugeordneten Reflexe gehören zu den Verbindungen NbSi_2 sowie Nb_2O_5 , die in Spuren auftraten; sie wurden der besseren Übersicht halber nicht markiert.
- Abbildung 8.5** Gewichtsverluste der Produkte im System Niob/Siliciumtetrachlorid bei erhöhten SiCl_4 -Druck ($T = 1000$ °C)
- Abbildung 9.1** Phasendiagramm Tantal/Silicium
- Abbildung 9.2** Gewichtsverlust der Produkt-Spiralen im System Tantal/Siliciumtetrachlorid in der Durchflussapparatur
- Abbildung 10.1** Phasendiagramm Molybdän-Silicium
- Abbildung 10.2** Spiralen aus MoSi_2
- Abbildung 10.3** MoSi_2 -Schicht auf der Drahtoberfläche (Vergrößerung 1:50.000)
- Abbildung 10.4** Pulverdiffraktogramm der Phase MoSi_2 aus Versuchsreihe 3
- Abbildung 11.1** Pulverdiffraktogramm der Phase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ (Reaktionstemperatur: 1200 °C, -zeit: 120 min)
- Abbildung 11.2** Pulverdiffraktogramm der Phase Cr_3B (Reaktionstemperatur: 1200 °C, -zeit: 120 min)
- Abbildung 12.1** Spirale aus FeSi
- Abbildung E1** Standardbildungsenthalpien bezogen auf 1 Gramm-Atom in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System Titan/Silicium
- Abbildung E2** Standardbildungsenthalpien bezogen auf 1 Gramm-Atom in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System Niob/Silicium
- Abbildung E3** Standardbildungsenthalpien bezogen auf 1 Gramm-Atom in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System Tantal/Silicium

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 2.1** Valenzelektronenkonzentration und Phasenausbildung nach der Hume-Rothery-Regel für messingartige Legierungen
- Tabelle 5.1** Thermodynamische Koeffizienten für Eisen und Silicium
- Tabelle 5.2** Standardbildungsenthalpien im System Eisen/Silicium
- Tabelle 6.1** Festphasen im System Eisen/Silicium
- Tabelle 6.2** Thermodynamische Daten einiger Eisenverbindungen
- Tabelle 6.3** Experimente im System Eisen/ SiCl_4 in der Durchflussapparatur bei 1000 °C
- Tabelle 6.4** Ergebnisse der Reaktionen von Eisen mit SiCl_4 in der Durchflussapparatur

Tabelle 6.5	Experimente im System Eisen/SiCl ₄ in der Durchflussapparatur bei höheren Temperaturen
Tabelle 6.6	Ergebnisse der Reaktionen von Eisen mit SiCl ₄ in der Durchflussapparatur bei höheren Temperaturen
Tabelle 6.7	Experimente im System Eisen/SiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 6.8	Ergebnisse der Reaktionen von Eisen mit SiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 6.9	Gleichgewichtskonstanten
Tabelle 6.10	Atomare Abstände [Å]
Tabelle 6.11	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren
Tabelle 7.1	Abgeschätzte thermodynamische Daten für Ti ₃ Si und Ti ₅ Si ₄
Tabelle 7.2	Dampfdrücke einiger Metallchloride im Vergleich mit Siliciumtetrachlorid
Tabelle 7.3	Experimente im System Titan/SiCl ₄ in der Durchflussapparatur
Tabelle 7.4	Ergebnisse der Reaktionen von Titan mit SiCl ₄ in der Durchflussapparatur
Tabelle 7.5	Experimente im System Silicium/TiCl ₄ in der Durchflussapparatur
Tabelle 7.5	Experimente im System Silicium/TiCl ₄ in der Durchflussapparatur
Tabelle 7.6	Experimente im System Titan/SiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 7.7	Ergebnisse der Reaktionen von Titan mit SiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 7.8	Experimente im System Silicium/TiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 7.9	Ergebnisse der Reaktionen von Silicium mit TiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 8.1	Metastabile Silicide des Niobs
Tabelle 8.2	Thermodynamische Daten einiger Niobverbindungen
Tabelle 8.3	Gleichgewichtskonstanten und freie Standardreaktionsenthalpien für Reaktionen von Niob mit Siliciumtetrachlorid
Tabelle 8.4	Experimente im System Niob/SiCl ₄ in der Durchflussapparatur
Tabelle 8.5	Ergebnisse der Reaktionen von Niob mit SiCl ₄ in der Durchflussapparatur
Tabelle 8.6	Experimente im System Niob/SiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 8.7	Ergebnisse der Reaktionen von Niob mit SiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 9.1	Metastabile Silicide des Tantals
Tabelle 9.2	Thermodynamische Daten einiger Tantalverbindungen
Tabelle 9.3	Gleichgewichtskonstanten und freie Standardreaktionsenthalpien für Reaktionen von Tantal mit Siliciumtetrachlorid
Tabelle 9.4	Experimente im System Tantal/SiCl ₄ in der Durchflussapparatur
Tabelle 9.5	Ergebnisse der Reaktionen von Tantal mit SiCl ₄ in der Durchflussapparatur
Tabelle 9.6	Experimente im System Tantal/SiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 9.7	Ergebnisse der Reaktionen von Tantal mit SiCl ₄ bei erhöhtem Druck
Tabelle 10.1	Thermodynamische Daten einiger Molybdänverbindungen
Tabelle 10.2	Gleichgewichtskonstanten und freie Standardreaktionsenthalpien für Reaktionen von Molybdän mit Siliciumtetrachlorid
Tabelle 10.3	Einige vergleichende Eigenschaften von Siliciumtetrachlorid und Trichlorsilan
Tabelle 10.4	Gleichgewichtskonstanten und freie Standardreaktionsenthalpien für Reaktionen von Molybdän mit Trichlorsilan
Tabelle 10.5	Experimente im System Molybdän/SiHCl ₃ in der Durchflussapparatur

Tabelle 10.6	Ergebnisse der Reaktionen von Molybdän mit SiHCl_3 in der Durchflussapparatur
Tabelle D1	Atomlagen-Koordinaten und Parameter der isotropischen Fehlbesetzungen
Tabelle D2	Allgemeine Daten für die Fe_3Si -Kristalle 2-5 (Raumtemperatur, $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$)
Tabelle D3	Einkristalldaten und Strukturverfeinerung; allgemeine Daten

ANHANG G

Verwendete Geräte

Pulverdiffraktometer:

- Stadi P mit PSD, Stoe, Darmstadt, Cu-K_α-Strahlung, 40 kV, 30 mA
- AED2 und IPD, Fa. Stoe, Darmstadt, Software WinXPow, Fa Stoe

Mikrosonde:

Camebax, Microbeam, Cameca, Institut für Mineralogie der Universität Hannover

REM:

- Philips PSEM 500
- Philips/FEI-Electron Optics, Eindhoven, Ndl, XL 30 - SEM - W, 2001

EDX:

- ZAF -/FLS; Software. Leica Link Systems An 10/53 CSI, 18kV
- EDAX; Taunusstein, DX4 - Analysator, S - UTW Detektor, Model New XL - 30, 2001

Digitalkamera:

Nikon COOLPIX 990; Software Nikon View Vers. 3

Chemikalien

SiCl ₄	Riedel-deHaen	>99,0 %
SiHCl ₃	Wacker-Chemitronic	Halbleiterqualität
BBr ₃	Fluka	>99,0 %
TiCl ₄	Fluka	>98 %
Argon	Linde	4.8
Titan	Goodfellow	>99,6 %
	Strem Chemicals	99,7 %

Chrom	Goodfellow	>99,0 %
Eisen	Plansee	>99,0 %
	Goodfellow	>99,99 %
Nickel	Plansee	>99,0 %
Niob	Plansee	>99,0 %
	Goodfellow	>99,9 %
Molybdän	Strem Chemicals	99,97 %
Tantal	Strem Chemicals	99,95 %
	Goodfellow	>99,9 %

Lebenslauf

Persönliche Daten	Mike Schütte Sauerweinstr. 3 30167 Hannover 0511 / 71 55 17 *25.12.1972 in Peine
Schule	1979 - 1983 Grundschule Edemissen 1983 - 1985 Orientierungsstufe Edemissen 1985 - 1992 Gymnasium am Silberkamp, Peine Mai 1992 Abitur
Studium	1993 -1999 Chemie (Diplom) Universität Hannover Diplomarbeit "Untersuchungen zu Reaktionen von Metallen mit Nichtmetallhalogeniden" 2000 - 2004 Promotion "Neue Wege zu Metallsiliciden"

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, 1. Juni 2004

Mike Schütte