

Chemischer Transport fester Lösungen. 2 [1]

Der Chemische Transport von Mischkristallen im System NiO/ZnO

S. Locmelis, R. Wartchow, G. Patzke und M. Binnewies*

Hannover, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1998.

Inhaltsübersicht. Durch Chemischen Transport mit HCl (900 → 750 °C) gelingt es, die im System Zn/Ni/O miteinander koexistierenden ZnO-reichen und NiO-reichen Mischkristalle darzustellen. Die Mischkristalle erwiesen sich als

homogen bezüglich ihrer Zusammensetzung. Thermodynamische Rechnungen sind im Einklang mit den Experimenten.

Chemical Vapor Transport of Solid Solutions. 2 Chemical Transport of NiO/ZnO-Mixed Crystals

Abstract. By means of chemical vapor transport using HCl as transport agent (900 → 750 °C) it is possible to prepare ZnO-rich and NiO-rich mixed crystals in the system Zn/Ni/O. The mixed-crystals are homogeneous. Thermodynamic calculations allow to understand the experiments.

Keywords: Zinc; Nickel; Chemical vapor transport; ZnO/NiO-mixed crystals

1 Einleitung

Feste Lösungen, hier am Beispiel von ionischen Verbindungen, können bemerkenswerte, für die praktische Anwendung bedeutsame Eigenschaften aufweisen [2]. Während feste Lösungen zweier (oder auch mehrerer) Metalle ineinander nicht selten aus der Schmelze erhalten werden können¹⁾, ist dies bei Ionenverbindungen in der Regel nicht möglich, weil vor Erreichen des Schmelzpunktes häufig Zersetzung eintritt, so bei zahlreichen Oxiden, Sulfiden etc. Es gibt also Gründe, allgemein anwendbare Präparationsverfahren für feste Lösungen zu entwickeln. Wir haben in der letzten Zeit eine größere Anzahl von Beispielen gefunden, feste Lösungen von Oxiden mit Hilfe Chemischer Transportreaktionen zu erhalten

und berichten hier über ein weiteres Beispiel, die Darstellung von Mischkristallen im System NiO/ZnO.

ZnO kristallisiert bei Normalbedingungen im Wurtzit-Typ mit tetraedrischer Zn-Koordination, NiO hingegen im Kochsalztyp mit oktaedrischer Ni-Koordination. Dementsprechend weist das Phasendiagramm [3] eine breite Mischungslücke auf (Abb. 1). So beträgt bei 800 °C die maximale Löslichkeit von NiO in ZnO ca. 1 %, die von ZnO in NiO etwa 30 %. Gelingt es, NiO und ZnO gleichzeitig zu transportieren, so sind aus thermodynamischer Sicht drei Fälle denkbar:

- a) die Abscheidung von ZnO-reichen Mischkristallen bei variablen Konzentrationsverhältnissen (einphasiger Bodenkörper, im Sinne des Gibbs'schen Phasengesetzes ein bivariantes System, Freiheitsgrade: T und c),
- b) die Abscheidung von miteinander koexistierenden ZnO-reichen und NiO-reichen Mischkristallen der jeweils maximalen Löslichkeit (zweiphasiger Bodenkörper, univariantes System, Freiheitsgrad: T) und
- c) die Abscheidung NiO-reicher Mischkristalle variabler Konzentration (einphasiger Bodenkörper, bivariantes System, Freiheitsgrade: T, c).

Thermodynamische Rechnungen können Auskunft über den/die zu erwartenden Senkenbodenkörper liefern.

* Prof. Dr. M. Binnewies
Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover
Callinstr. 9
D-30167 Hannover

¹⁾ In diesem Zusammenhang sei auf die Tatsache hingewiesen, daß bei der Kristallisation aus der Schmelze bei nicht kongruent schmelzenden (erstarrenden) Stoffen prinzipiell keine bezüglich ihrer Zusammensetzung homogene Mischphase erhalten werden kann, weil sich beim Kristallisationsvorgang die Zusammensetzung der Schmelze kontinuierlich ändert.

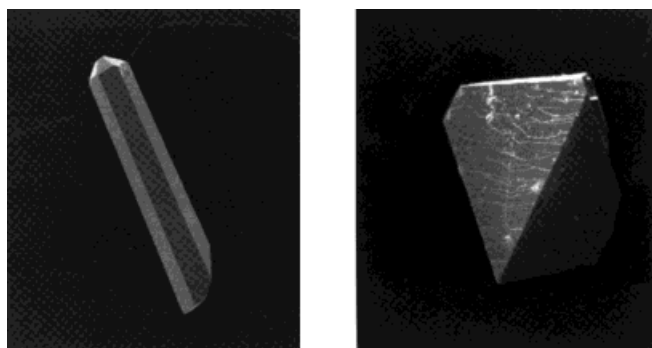
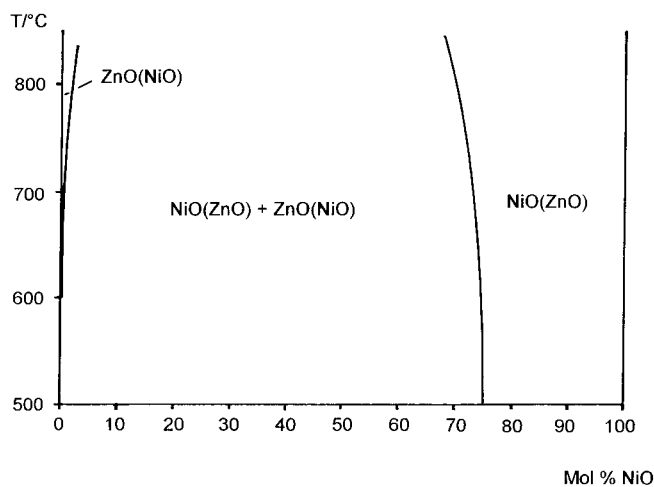
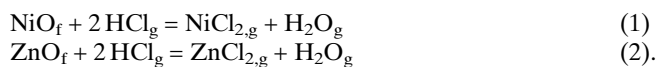


Abb. 1 Phasendiagramm des Systems NiO/ZnO und von uns erhaltene Kristalle der Mischphasen

1.1 Thermodynamische Überlegungen

1.1.1 Kp-Methode

NiO wie ZnO sind mit HCl bzw. NH_4Cl endotherm transportierbar [4–8]. Als Transportgleichungen kommen im wesentlichen (1) und (2) in Betracht.



Daneben muß auch die Bildung von Ni_2Cl_4 , Zn_2Cl_4 und ZnNiCl_4 Berücksichtigung finden. Wir führen die Berechnung für einen zweiphasigen Bodenkörper (Fall b, Abschnitt 1) der jeweils maximalen Löslichkeiten beider Komponenten ineinander durch. Für eine näherungsweise Berechnung der Gasphasenlöslichkeiten benötigen wir die Aktivitäten von NiO und ZnO im Zweiphasengebiet. Da diese nicht bekannt sind, gehen wir in erster Näherung davon aus, daß diese den Stoffmengenanteilen in den gesättigten Lösungen von ZnO bzw. NiO (hier bei 800°C) 0,99 bzw. 0,76 entsprechen ($a(\text{ZnO}) = 0,99$; $a(\text{NiO}) = 0,76$). Diese Werte werden an Stelle einer Aktivität von 1 für einen reinen festen Bodenkörper in die Massenwirkungsausdrücke für die Reaktionen (1) und (2) ein-

gesetzt. Auf Grund des Näherungscharakters der Rechnungen verzichten wir auf die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeiten von Enthalpien und Entropien. Ebenso kann die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten wegen fehlender Daten nicht berücksichtigt werden. NH_3 , das durch thermische Dissoziation von NH_4Cl entsteht, ist bei Transportbedingungen weitgehend in N_2 und H_2 zerfallen. Dieses Dissoziationsgleichgewicht wird bei den Rechnungen nicht berücksichtigt, ebenso nicht die (experimentell beobachtete) Reduktion von NiO oder ZnO durch H_2 (siehe hierzu 1.1.2). Die in die Berechnung einbezogenen Verbindungen und ihre Bildungsenthalpien und -entropien (Tabelle 1) sind:

$\text{ZnO}(f)$, $\text{NiO}(f)$, $\text{HCl}(g)$, $\text{ZnCl}_2(g)$, $\text{Zn}_2\text{Cl}_4(g)$, $\text{NiCl}_2(g)$, $\text{Ni}_2\text{Cl}_4(g)$ sowie die zu erwartende Gasspezies $\text{ZnNiCl}_4(g)$. Die vorausgesagten Transportraten von ZnO und NiO werden durch die Temperaturabhängigkeiten der Gasphasenlöslichkeiten von Zn und Ni beschrieben, die im folgenden diskutiert werden sollen. Wir verwenden folgende Definition der Gasphasenlöslichkeiten

$$\begin{aligned}\lambda(M) &= [p(\text{MCl}_2) + 2 \cdot p(\text{M}_2\text{Cl}_4) + p(\text{MM}'\text{Cl}_4)] / \\ &[p(\text{HCl}) + 2 \cdot p(\text{MCl}_2) + 4 \cdot p(\text{M}_2\text{Cl}_4) + 4 \cdot p(\text{MM}'\text{Cl}_4) \\ &+ 2 \cdot p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{NH}_3) + 2 \cdot p(\text{M}'\text{Cl}_2) + 4 \cdot p(\text{M}'_2\text{Cl}_4)]\end{aligned}$$

zur Beschreibung des Transportgeschehens. Unter Einbeziehung der in Tabelle 1 aufgeführten thermodynamischen Daten sowie der oben angegebenen Aktivitäten ergeben sich die in Abb. 2 dargestellten Verläufe der Gasphasenlöslichkeiten von Nickel und Zink.

Für beide Metalle berechnet man eine mit steigender Temperatur zunehmende Gasphasenlöslichkeit, jedoch um ca. 2–3 Zehnerpotenzen höhere Werte für Zink. Es ist demnach für beide Oxide ein Transport von $T_2 \rightarrow T_1$ zu erwarten. Die zahlenmäßige Auswertung ergibt für einen Transport von $900 \rightarrow 750^\circ\text{C}$ die Löslichkeitsdifferenzen $\Delta\lambda(\text{Zn}) = 16 \cdot 10^{-4}$ und $\Delta\lambda(\text{Ni}) = 3,6 \cdot 10^{-4}$, also zwei Werte in der gleichen Größenordnung, die anzeigen, daß es bei Transportraten von ca. 1,5 mg/h (gesamt) zu einer Anreicherung von Zinkoxid in der Senke kommen sollte. Eine exakte Aussage über den/die zu erwartenden Bodenkörper kann hieraus nicht unmittelbar getroffen werden. Dies ist jedoch mit Hilfe der Methode der Minimierung der freien Enthalpie möglich. Wir verwenden hier das Computerprogramm CVTRANS [9].

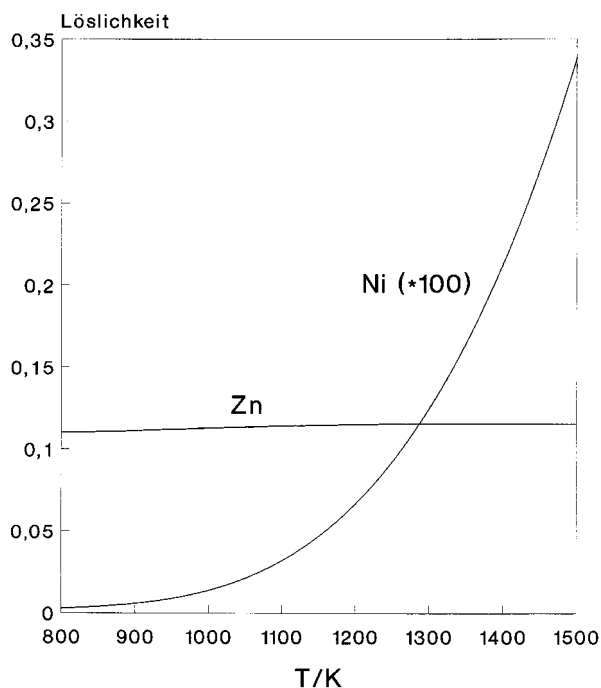
1.1.2 Methode der Minimierung der freien Enthalpie

Im Gegensatz zur Kp-Methode, bei der die thermodynamischen Aktivitäten der Festkörperkomponenten in die Rechnung einfließen, gehen bei der Methode der Minimierung der freien Enthalpie Entropie- und Enthalpiewerte unmittelbar in die Rechnungen ein, bei dem hier diskutierten Beispiel also notwendigerweise

Tabelle 1 Thermodynamische Daten der beteiligten Stoffe

Substanz	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ/mol	S_{298}° J/mol K	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$ J/mol K			Literatur
			a	b	c	
HCl _g	-92,3	186,9	26,53	4,60	1,09	[11]
H ₂ O _g	-241,8	188,8	30,00	10,71	0,33	[11]
H ₂ _g	0	130,7	27,28	3,26	0,50	[13]
O ₂ _g	0	205,1	29,96	4,18	-1,67	[11]
O _g	249,2	161,1	21,90	0	0	[13]
Cl ₂ _g	0	223,1	36,90	0,25	-2,85	[11]
Cl _g	121,3	165,2	21,80	0	0	[11]
NH ₃ _g	-46,0	192,8	37,32	18,66	-6,49	[13]
N ₂ _g	0	191,6	27,87	4,27	0	[13]
Zn _s	0	41,7	22,38	10,04	0	[11]
Zn _g	130,4	161,0	20,80	0	0	[12]
ZnO _s	-350,5	43,6	48,99	5,10	-9,12	[11]
ZnCl ₂ _g	-265,7	276,7	56,90	0	0	[13]
Zn ₂ Cl ₄ _g	-639,4	419,3	122,20	0	0	[13]
Ni _s	0	29,9	16,99	29,46	0	[13]
Ni _g	430,1	182,2	23,40	0	0	[12]
NiO _s	-239,7	38,0	46,78	8,45	0	[13]
NiCl ₂ _g	-73,9	294,2	58,10	0	0	[13]
Ni ₂ Cl ₄ _g	-292,6	454,5	127,00	0	0	[14]
ZnNiCl ₄ _g	-464,0	436,8	124,60	0	0	a)
Ni ₇₆ Zn ₂₄ O _{100,s}	-26370,0	4393,1	4731,04	764,60	-218,88	[15]

a) geschätzt aus $\text{Ni}_2\text{Cl}_4 + \text{Zn}_2\text{Cl}_4 = \text{NiZnCl}_4$, $\Delta_f H_{298}^\circ = 0$, $\Delta_f S_{298}^\circ = 0$, $\Delta c_p = 0$

**Abb. 2** Gasphasenlöslichkeiten von Nickel und Zink

auch die Daten für die beiden Mischphasen NiO(ZnO) und ZnO(NiO), die aus der Literatur nicht bekannt sind und abgeschätzt werden müssen. Ein einfaches Modell, das für den Fall der festen Lösung chemisch ähnlicher, isotyper Verbindungen häufig verwendet wird, ist das der regulären Lösung. Es geht von einer Mischungsenthalpie von Null aus sowie von einer mit Hilfe der statistischen Thermodynamik zu

berechnenden Mischungsentropie. Für den Fall der nicht isotyphen Verbindungen ZnO und NiO erzeugen wir formal unter Aufbringung der Umwandlungsenthalpie $\Delta_u H_{298}^\circ$ aus ZnO (Wurtzit-Modifikation) die Hochdruckmodifikation ZnO (Kochsalz-Typ) und wenden auf diese das Modell der regulären Lösung an. Abbildung 3 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die Enthalpie der festen Lösung NiO(24 % ZnO) ergibt sich so als

$$\Delta H^\circ(\text{NiO}(\text{ZnO})) = \Delta H^\circ(\text{NiO}) - x, \text{ mit} \\ x = (1 - 0,76) \cdot [\Delta H^\circ(\text{NiO}) - \Delta H^\circ(\text{ZnO}) - \Delta_u H^\circ(\text{ZnO})]$$

Mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten ergibt sich so für x ein Wert von 22 kJ/mol und damit eine Standardbildungsenthalpie der Mischphase NiO (24 % ZnO) von -261,7 kJ/mol. Die Mischungsentropie von NiO (24 % ZnO) errechnet sich nach $\Delta S_M^\circ = -[x \cdot R \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot R \cdot \ln(1 - x)]$ mit $x = 0,76$ zu 4,6 J/mol K. Daraus errechnet sich die Standardentropie der Mischphase zu $43,6 + 0,76 \cdot (38,0 - 43,6) + 4,6 = 43,9$ J/Kmol. Mit diesen Werten kommt es jedoch nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung. Diese wird jedoch schon bei einer geringfügigen Änderung der Bildungsenthalpie von $\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$ erreicht (-261,7 → -263,7 kJ/mol). Da die Löslichkeit von NiO in ZnO sehr gering ist, sollten sich Enthalpie und Entropie der ZnO-reichen Mischphase nur unwesentlich von den Werten des reinen ZnO unterscheiden. Wir rechnen mit den Daten des reinen ZnO (Tabelle 1). Die Rechnungen lassen dann bei jedem der betrachteten Quellenbodenkörper (siehe Tabelle 2), Abschnitt 2.1, ein nichtstationäres Transportverhalten er-

warten. Es sollte bei kleinen Transportraten stets elementares Nickel in der Senke auftreten. Die höchsten Transportraten mit ca. 1,5 mg/h sollten bei der Phase $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ auftreten. Daneben läßt die Rechnung je nach Quellenbodenkörperzusammensetzung reines NiO bzw. $\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$ erwarten.

2 Ergebnisse

2.1 Präparation

NiO wurde durch thermischen Abbau von $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen AG, chem. rein) in N_2 -Atmosphäre bei 800 °C hergestellt. ZnO (Riedel-de Haen, 99,5 %) wurde zur Entfernung von Wasseranteilen bei 300 °C 24 h getempert. NH_4Cl wurde zur Trocknung mehrere Tage im Trockenschrank bei 90 °C aufbewahrt.

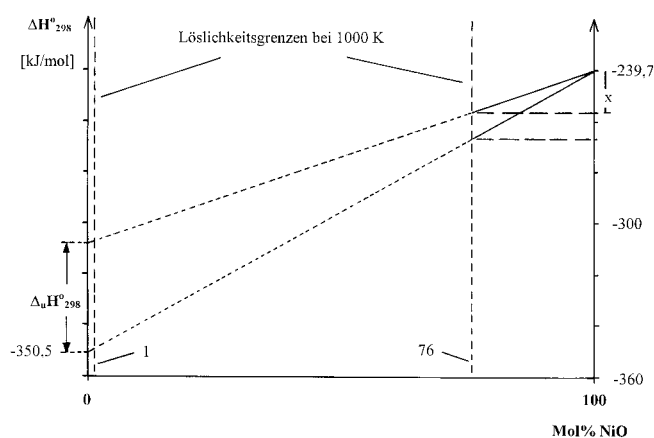


Abb. 3 Graphische Darstellung des verwendeten Verfahrens zur Abschätzung der Enthalpie von NiO(24% ZnO)

Die Transportexperimente wurden in Quarzglasampullen (Innendurchmesser 25 mm, Länge 150 mm) durchgeführt. Die optimalen Versuchsergebnisse wurden bei $p^\circ(\text{NH}_3 + \text{HCl}) = 0,6$ bar und bei einer Transporttemperatur von 900 → 750 °C erzielt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Weitere Versuchsreihen wurden bei höherem Druck (1 bzw. 2 bar) und veränderten Transporttemperaturen (900 → 800 °C, 1000 → 800 °C, 1000 → 900 °C) durchgeführt. Durch die sehr viel geringeren Transportraten bei diesen Versuchen konnte die NiO-reiche Phase häufig nicht gefunden werden.

2.2 Röntgenographische Befunde

Mittels Pulverdiffraktometrie (25 °C, Cu-K α_1 -Strahlung, Stoe STADI P) haben wir zunächst die Gitterkonstanten der eingesetzten Oxide bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

NiO (NaCl-Struktur) $a = 4,17699(2)$ Å,
(Literaturwert: $a = 4,205$ Å [16])

ZnO (Wurtzit-Struktur) $a = 3,2492(1)$ Å, $c = 5,2055(3)$ Å
(Literaturwerte: $a = 3,24982(9)$ Å, $c = 5,20661(15)$ Å [17])

Eine Gitterkonstantenbestimmung an Einkristallen (25 °C, Mo-K α -Strahlung, Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS); Stoe, Darmstadt) ergab für die NiO-reiche Phase (75,7 Mol % ZnO, siehe Abschnitt 2.3) einen Wert von $a = 4,189(2)$ Å und für die ZnO-reiche Phase (99,34 Mol % ZnO) $a = 3,234(1)$ Å, $c = 5,187(2)$ Å. Dies ist qualitativ im Einklang mit der Erwartung, weil Zn^{2+} einen größeren Ionenradius als Ni^{2+} hat (0,73 Å bzw. 0,69 Å bei Koordinationszahl 6 und 0,60 Å bzw. 0,55 Å bei Koordinationszahl 4). Röntgenographisch ergab sich aus einer Differenzfouriersynthese kein Hinweis auf die Besetzung von Tetraederplätzen im NiO durch die Zn^{2+} -Ionen.

Tabelle 2 Übersicht über experimentelle Bedingungen und Analysenergebnisse

Nr.	QBK [Mol · 10 ⁻³]		SBK (Phase)	Transportrate (mg/h)		Gitterkonstanten pm
	ZnO	NiO		exp.	berechnet	
1	0	26,38	NiO	+	0,69	$a = 417,69(1)$
2	5,28	21,42	Ni	–	0,16	
			$\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$	–	0,27	
			NiO	–	0,21	
3	10,55	15,83	Ni	+	0,10	$a = 323,46(3)$; $c = 518,81(7)$ $a = 418,89(3)$
			$\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$	+	1,47	
			$\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$	+	0,17	
4	13,19	13,19	Ni	+	0,10	$a = 323,40(6)$; $c = 518,70(15)$ $a = 418,90(18)$
			$\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$	+	1,47	
			$\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$	+	0,17	
5	15,83	10,55	Ni	–	0,10	$a = 323,42(6)$; $c = 518,79(12)$
			$\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$	+	1,47	
			$\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$	–	0,17	
6	21,42	5,28	Ni	–	0,10	$a = 323,41(2)$; $c = 518,74(7)$
			$\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$	+	1,47	
			$\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$	–	0,17	
7	26,38	0	ZnO	+	5,34	$a = 324,87(1)$; $c = 520,50(2)$

2.3 Analytische Befunde

Die Ergebnisse der EDX-Analysen (Philips PSEM 500; Leica Link Systems AN10/53091) an Oberflächen abgeschiedener Kristalle zeigen Werte von >99 Atom% Zn und ca. 26 Atom% Zn in den zink- bzw. nickelreichen Mischkristallen. Wir haben zusätzlich ICP-MS-Analysen (VG Plasmaquad PQII Turbo und Quadrupol ICP-MS, Fisons Instruments, Vinsford Cheshire) an einzelnen Kristallen durchgeführt, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den EDX-Analysen sind (99,3 bzw. 24,3 Atom% Zn). Diese Befunde zeigen, daß sich offenbar, dem Phasendiagramm entsprechend, die miteinander koexistierenden Phasen der jeweils maximalen Löslichkeit der binären Oxide ineinander abgeschieden haben. Von Interesse ist weiterhin die Frage der Homogenität (bezüglich der Zusammensetzung) der abgeschiedenen Phasen. Wir haben dies an einigen ausgewählten Proben mit einer Mikrosonde (Gerät: WDX, Cameca; Camebax) im Kristallinneren an angeschliffenen Kristallen untersucht und innerhalb der Standardabweichung von $\pm 0,5\%$ keinen systematischen Konzentrationsgradienten feststellen können.

Wir haben also mit dem Chemischen Transport ein Präparationsverfahren in der Hand, das es zumindest in diesem Fall gestattet, homogen zusammengesetzte feste Lösungen zu präparieren.

2.4 Spektroskopische Befunde

Die erhaltene zinkoxidreiche Mischphase $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ ist von olivgrüner Farbe, die durch Ni^{2+} in tetraedrischer Koordination hervorgerufen wird [18]. Aufgrund der hohen Farbsintensität bei sehr geringer Ni^{2+} -Konzentration kann das Vorliegen von Ni^{2+} in oktaedrischer Koordination ausgeschlossen werden. Eine zusätzliche Charakterisierung erfolgte durch Aufnahme der UV-Vis-Spektren von reinem ZnO sowie von $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$.

Die Spektren wurden auf einem Cary-5E Spektrometer (Varian) mit „Praying Mantis“ (Harrick) in diffuser Reflexion aufgenommen; die Proben wurden mit BaSO_4 als Trägermaterial und Weiß-Standard vermahlen. Die Auswertung erfolgte nach der Kubelka-Munk Theorie. Der senkrechte Sprung bei 280 nm ist gerätebedingt und stammt vom Lampenwechsel.

Die UV-Vis-Spektren von $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ [19], $\text{Ni}_{0,002}\text{Zn}_{0,998}\text{O}$ [20] sowie von $\text{ZnO}(\text{NiO})$ (0,072 Gew.% Ni) [21] sind bereits literaturbekannt.

Abb. 4 zeigt die aufgenommenen Spektren. Der steile Anstieg der Absorption ab 555 nm sowie die folgende Schulter bei 436 nm im Spektrum von $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ befinden sich in Übereinstimmung mit den für $\text{Ni}_{0,002}\text{Zn}_{0,998}\text{O}$ angegebenen Literaturwerten [20]. Aus Tabelle 3 ist die Lage der weiteren Banden zu entnehmen.

Somit konnte das Vorliegen einer stark verdünnten festen Lösung von NiO in ZnO spektroskopisch eindeutig belegt werden.

Die ebenfalls aufgenommenen UV-Vis-Spektren von reinem NiO und $\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$ werden in Abb. 5 verglichen. Im Gegensatz zu Abb. 4 ist hier eine deutliche Änderung der Bandenlagen der Mischphase gegenüber der Randphase NiO zu erkennen.

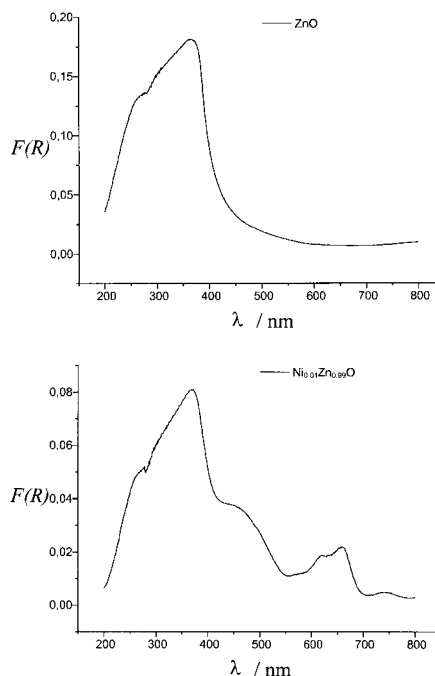


Abb. 4 Vergleich der UV-Vis-Spektren von ZnO und $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$

Tabelle 3 Vergleich der beobachteten Bandenlagen für $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ mit den Literaturwerten (Angaben in nm)

$\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ (beobachtet)	$\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ (Lit. [19])
619	617
660	649
741	743

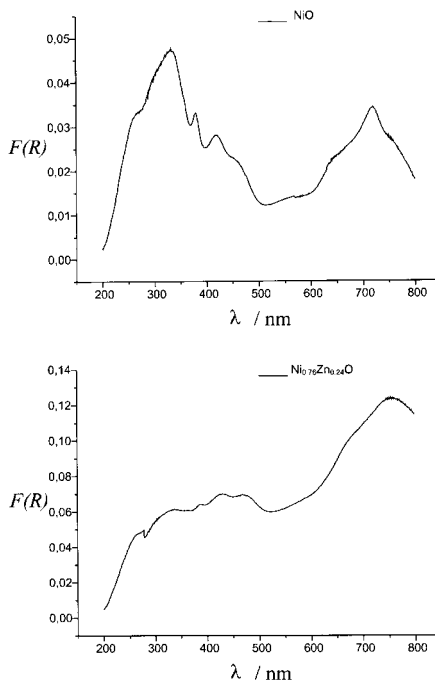


Abb. 5 Vergleich der UV-Vis-Spektren von NiO und $\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$

3 Diskussion

Durch Chemischen Transport können im System NiO/ZnO homogen zusammengesetzte feste Lösungen dargestellt werden. Dieses Verfahren erlaubt die gezielte Präparation von Einkristallen und zeichnet sich dadurch gegenüber konventionellen Sintermethoden aus. Die thermodynamische Modellierung der Transportexperimente mit der Methode der Minimierung der freien Enthalpie steht im Einklang mit den erhaltenen Ergebnissen. Die durchgeführten Rechnungen sind ein Mittel zur Syntheseplanung bei der Darstellung fester Lösungen, da auf diese Weise Informationen über die zu erwartenden Senkenbodenkörper zugänglich sind. Der Kp-Methode sind diese detaillierten Aussagen nicht ohne weiteres zu entnehmen.

Die hier vorgestellte Arbeitsweise eröffnet somit den Zugang zu einer Vielzahl ionischer Mischphasen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Weiterhin gebührt besonderer Dank der Fa. Heraeus, Hanau, für großzügige Spenden von Quarzglas.

Herrn Dipl.-Chem. A. Glaue (Universität München, Arbeitsgruppe Prof. P. Behrens) danken wir für die Aufnahme der UV-Vis-Spektren.

Literatur

- [1] S. Locmelis, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 294.
- [2] G. Patzke, M. Binnewies, *Chem. unserer Zeit*, im Druck.
- [3] C. H. Bates, W. B. White, R. Ray, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 387.
- [4] F. Emmenegger, A. Petermann, *J. Crystal Growth* **1968**, 2, 33.
- [5] F. Emmenegger, *J. Crystal Growth* **1968**, 3, 135.
- [6] P. Kleinert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 11.
- [7] H. Oppermann, G. Stöver, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 511, 57.
- [8] C. van de Stolpe, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 1952.
- [9] R. Glaum, W. Bieger, O. Trappe, *Programm CVTrans*, Universität Gießen, **1997**.
- [10] C. J. M. Rooymans, *Philips Research Reports Suppl.* **1968**, No. 5.
- [11] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1983**.
- [12] *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd Ed., American Chemical Society, American Institute of Physics, National Bureau of Standards, New York, **1986**.
- [13] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1992**.
- [14] H. Schäfer, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 410, 251.
- [15] Diese Arbeit.
- [16] S. van Houten, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, 223, 1049.
- [17] H. F. McMundi, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, *Powder Diffraction* **1986**, 1, 76.
- [18] J. J. Donaghy, A. T. Stewart, *Phys. Rev.* **1967**, 164, 398.
- [19] H. A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2117.
- [20] D. Reinen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1965**, 69, 82.
- [21] O. Schmitz-DuMont, A. Lulé, D. Reinen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1965**, 69, 76.