

# Kristall und Technik **1**



*Akademie-Verlag · Berlin*

*1. Heft · 6. Jahrgang · 1971*

## Hinweise für die Autoren

Die Zeitschrift „Kristall und Technik“ nimmt folgende Veröffentlichungen auf: Originalarbeiten, Zusammenfassungen, kurze Mitteilungen, Buchbesprechungen, bevorzugt in englischer Sprache.

Alle zum satzreifen Manuskript gehörenden Unterlagen sind beizufügen.

Das Manuskript soll in Maschinenschrift im Format A 4 (21 × 29,7 cm) auf weißem, tintenfestem Papier, einseitig, mit zweizeiligem Abstand der Zeilen und einem linken freien Rand von 3 cm geschrieben sein. Die Manuskriptblätter sollen fortlaufend ab „1“ numeriert werden.

Noch nicht für den Druck überarbeitete Vortragsmanuskripte werden in der Regel nicht angenommen.

Der Kopf des Manuskriptes soll folgende Zeilen enthalten: Abgekürzte Vornamen und den Familiennamen des Verfassers, genaue Bezeichnung der Arbeitsstelle des Verfassers, Überschrift der Arbeit.

Der Arbeit ist eine Zusammenfassung in der Original- und einer Fremdsprache (deutsch, englisch, französisch oder russisch) voranzustellen.

Formeln, Zeichen, Buchstaben usw., für die keine Schreibmaschinentypen vorhanden sind, müssen deutlich lesbar mit Tinte geschrieben sein.

Nomenklatur des Chemischen Zentralblattes benutzen.

O als Null ist mit der Schreibmaschine einfach zu unterstreichen, der Großbuchstabe O nicht.

Die Absätze sind deutlich im Manuskript zu kennzeichnen (durch Einrücken von mindestens 3 Anschlägen).

Für die Auszeichnung des Manuskriptes ist zu beachten:

Überschriften im Text und zum Beginn des Beitrages sind übersichtlich anzuordnen und nur durch eine einfache Unterstreichung kenntlich zu machen.

Tabellenüberschriften sind nicht besonders kenntlich zu machen, sie werden normal gesetzt.

Auszeichnungen innerhalb des Textes werden in der Regel von der Redaktion erledigt. Es bedeuten:

hellrot ~~~~~ = Kapitalchen

blau ~~~~~ = kursiv

hellrot | = Kleindruck senk-  
rechter roter Strich  
am linken  
Manuskriptrand)

Tabellen sind gesondert als Manuskript zu schreiben und am Schluß des Beitrages einzuordnen.

Fußnoten sind auf gesondertem Blatt fortlaufend numeriert aufzuführen.

Abbildungen [„Fig.“ (= Figur)] sind als gut reproduzierbare Vorlagen dem Manuskript in gesondertem Umschlag beizulegen.

Fotos sind auf weißem Hochglanzpapier und im Mindestformat von 6 × 6 cm zu liefern. Bildausschnitte und eventuell noch vorzunehmende Beschriftungen sind auf einem auf dem Foto angebrachtem Deckblatt aus durchsichtigem Material zu vermerken. Die Größen aller Fotos und deren Verkleinerungsmaßstäbe sind nach Möglichkeit einheitlich zu halten.

Alles Nebensächliche bei Halbtonbildern bitte weglassen und von einer Vergrößerung der Vorlagen absehen.

Strichzeichnungen genügen als gut lesbare Skizzen.

Auf der Rückseite der Abbildungsvorlagen sind anzugeben: Nummer der Figur, Name des Autors bzw. der Autoren, abgekürzter Beitragstitel, gewünschte Größe der Figur im Druck in Zehntel-Angaben, z. B. 9/10, 8/10, 5/10 usw.

Bildunterschriften sind auf einem gesondertem Blatt aufzuführen.

Die Literatur soll ohne Bezifferung am Ende der Arbeit in alphabetischer Reihenfolge der Autorennamen aufgeführt werden. Im Text zitierte Autorennamen gelten als Literaturhinweis.

Die Literaturzitate sollen folgende Angaben enthalten:

bei Büchern z. B.: RAST, K.: Physikalisch-chemische Rechnungen, Berlin 1958

bei Zeitschriften z. B.: KRAUSE, H. N., MÜLLER, K.: Kristall u. Technik 1, 70 (1966).

Für jede veröffentlichte Arbeit werden 50 Sonderdrucke vom Verlag kostenlos abgegeben. Sind mehrere Autoren gemeinsam an einem Beitrag beteiligt, so erhalten sie insgesamt 50 Sonderdrucke kostenlos. Die Bestellung weiterer Sonderdrucke gegen Berechnung, jedoch nur bis zu einer Anzahl von 200 Stück, muß mit der Einsendung des Manuskriptes der Hauptschriftleitung bekanntgegeben werden.

# Kristall und Technik

*Zeitschrift für experimentelle und technische Kristallographie*

GEGRÜNDET VON

W. KLEBER und H. NEELS

HERAUSGEGEBEN VON

H. NEELS, Leipzig

UNTER MITWIRKUNG VON

Č. BARTA, Prag; F. BERTAUT, Grenoble

G. BLIZNAKOV, Sofia; J. BOHM, Berlin

O. BRÜMMER, Halle; H.-J. BUNGE, Berlin

J. CHOJNACKI, Kraków

V. A. FRANK - KAMENETZKIJ, Leningrad

P. GÖRLICH, Jena; J. HEYDENREICH, Halle

L. ICKERT, Berlin; R. KAISCHEW, Sofia

R. KERN, Marseille; L. KOSTOV, Sofia

K. MEYER, Jena

I. S. RES, Moskau; N. N. ŠEFTAL', Moskau

G. E. R. SCHULZE, Dresden

D. SCHULZE, Dresden; N. N. SIROTA, Minsk

I. TARJAN, Budapest; E. THILO, Berlin

O. M. TODÉS, Leningrad

A. A. TSCHERNOV, Moskau

K.-TH. WILKE, Berlin

W. A. WOOSTER, Cambridge

BAND 6 · HEFT 1

1971

HAUPTSCHRIFTLÉITUNG

H. NEELS, Leipzig



*Akademie-Verlag · Berlin*



Herausgeber und verantwortlich für den Inhalt Professor Dr. HERMANN NEELS, 703 Leipzig, Scharnhorststraße 20, Fernruf: 32519, 31032 bzw. 7254 Machern, Zeititzer Weg 25, Fernruf: Brandis 452.  
Verlag: Akademie-Verlag GmbH, 108 Berlin, Leipziger Straße 3-4,  
Fernruf: 220441, Telex-Nr. 112020, Postscheckkonto: Berlin 35031.  
Die Zeitschrift „Kristall und Technik“ erscheint mit 6 Heften im Jahr. Bestellnummer: 1082/6/1.  
Preis je Heft 20,- M  
Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“, 582 Bad Langensalza  
Veröffentlicht unter der Lizenznummer 1526 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der Deutschen Demokratischen Republik.

# Inhalt

Will Kleber † . . . . .	5
-------------------------	---

## Originalbeiträge

U. STEINKE	Zur Bildung von Adsorptionsmischkristallen . . . . .	7
U. STEINKE	Die Untersuchung der gesetzmäßigen Verteilung kleiner Fremdstanzmengen zwischen wachsenden KCl-Kri- stallen und der Lösung (Bildung echter Mischkristalle) . .	17
G. BLIZNAKOV, E. KIRKOVA, R. NIKOLAYEVA	A Study of the Rate-Controlling Stage of the Process of Crystal Growth in Solutions . . . . .	33
A. PACKTER, B. N. ROY	The Crystallisation of Alkaline-Earth Metal Tungstates (Molybdates, Chromates, and Sulphates) from Metal Chlo- ride Melts . . . . .	39
D. PETZOLD	Züchtung und Eigenschaften von Mangan-, Kobalt- und Zinkmanganatkristallen . . . . .	53
B. M. BULAKH, G. S. PEKAR	Gaseous Control of Vapour Concentration in Crystal Syn- thesis from the Vapour Phase . . . . .	59
J. C. JOUBERT, J. MULLER, C. FOUASSIER, A. LEVASSEUR	Preparation of Ni Boracite Crystals by Hydrothermal Syn- thesis . . . . .	65
J. WEIS	Über das Wachstumsverhalten kleiner Impfkristalle von Ammoniumdihydrogenphosphat in einer modifizierten Zirkulationsapparatur . . . . .	69
S. S. FRIEDMAN, N. S. STEPANOVA, A. W. BELJUSTIN	Wachstumsschichten und andere Makrodefekte in aus wässrigen Lösungen gezüchteten KDP-Kristallen . . . .	77
H. H. EMONS, H. H. SEYFARTH, E. STEGMANN	Zur Kristallographie von Doppelsalzen aus Calciumsulfat und Natriumsulfat . . . . .	85
D. GRIMMER, E.-A. SOA	Dünne Oxidschichten auf Eisenlegierungen, untersucht mit dem EF-Z6 . . . . .	97
L. DÄWERITZ	Relative Stability of Zincblende and Wurtzite Structure in A <sup>II</sup> B <sup>VI</sup> -Compounds . . . . .	101
G. BECKMANN	Über den Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Härte von Mineralen und nichtmetallischen kristallinen Substanzen . . . . .	109

G. BECKMANN	Einige Konsequenzen aus der Grüneisenregel bei der Untersuchung kristalliner Nichtmetallverbindungen in homologen Bindungsgruppen . . . . .	119
H. HILDEBRAND	Untersuchungen zur chemischen Homogenität nickeldotierter Kupfereinkristalle nach Wärmebehandlung . . .	131
H. HILDEBRAND	Dislocation Densities in Copper Single Crystals after Thermal Treatment . . . . .	145
J. DOERSCHEL, G. FISCHER	Erfahrungen mit der funkenerosiven Bearbeitung von Antimoneinkristallen . . . . .	153
R. MÜLLER	Herstellung von Rubin-Saphir-Übergängen . . . . .	161

### Kurze Originalmitteilungen

J. KVAPIL	Dislocations in Air-Annealed and Hydrogen-Annealed Corundum . . . . .	K1
J. NOVÁK	Heterovalent Substitution and Oxygen Nonstoichiometry of Barium Titanate and Hematite Single Crystals . .	K5
N. HLASSIVCOVÁ, P. COUFOVÁ, J. NOVÁK	A Contribution to the Determination of the Deviation from the Oxygen Stoichiometry of Barium Titanate Single Crystals . . . . .	K11



Will Kleber

Am 27. August 1970 starb nach längerem Leiden, doch für alle unerwartet Professor Dr. WILL KLEBER, unser Freund und Kollege. Sein plötzlicher Tod hinterläßt eine sehr fühlbare Lücke in den Reihen der Kristallographen unserer Republik, die wir nicht so bald werden schließen können. WILL KLEBER gehört zu den prägnantesten Persönlichkeiten unter den Wissenschaftlern und Hochschullehrern seiner Generation. Weit über die Grenzen unseres Landes hinaus wirkte seine umfangreiche, vielseitige Tätigkeit, in der er sich vor allem durch hohe didaktische Fähigkeiten als Naturwissenschaftler und Kristallograph sowie seine grundlegenden Arbeiten zu Fragen der Struktur und Morphologie, Struktur und Eigenschaften auszeichnete. Der Name WILL KLEBERS ist unlösbar verbunden vor allem mit den Ergebnissen der Erforschung der Zustände und Prozesse an der Kristalloberfläche, den epitaktischen Keimbildungs- und Wachstumsvorgängen, des Zusammenhangs zwischen der inneren und der Äußeren Symmetrie der Kristalle und dessen Aufklärung durch die Anlösung von Kristalloberflächen, verbunden mit Strukturuntersuchungen.

Von Anbeginn seiner Tätigkeit unter der bewährten Leitung von V. GOLDSCHMIDT in Heidelberg beschäftigt er sich mit kristallmorphologischen Fragen, wie seine 1931 angefertigte Dissertation über Lösungsversuche an Fluorit ausweist. Unter dem tiefgreifenden Einfluß dieses großen Lehrers und Wegbereiters der Kristallographie entwickelte sich sein Interesse für strukturmorphologische Probleme so nachhaltig, daß es ihn Zeit seines Lebens nicht mehr losließ.

Dieses Interesse wurde noch ganz besonders gefördert durch die Tatsache, daß zu Beginn der dreißiger Jahre die LAUE'sche Entdeckung schon größere Früchte getragen hatte und dadurch eine ganze Reihe von Kristallstrukturen bereits gelöst vorlag. Er konnte auf diese Weise den Vorschlägen von V. GOLDSCHMIDT nach den Ursachen der Vielfalt der Kristallbildungen sowohl von der Struktur, den Bindungsverhältnissen als auch vom Milieu her und auch GOLDSCHMIDTS Vorstellungen über die Bedeutung der Vorgänge in der Grenzschicht Kristall/Lösung nachgehen. Damit gewinnen für ihn die Adsorption, die orientierte Adsorption und Anlagerung, Fragen der Thermodynamik und Kinetik der Keim-

bildung und des Wachstums von Kristallen Bedeutung und treten mehr und mehr in den Vordergrund. Hier beschäftigt ihn vor allem auch die Feinmorphologie der Kristalloberfläche, die heute überaus aktuell ist und die er schon vor mehr als dreißig Jahren als Erscheinung begriff, die außerhalb einer klassisch strengen kristallographischen Gesetzmäßigkeit liegt.

Sein Hauptaugenmerk richtet er in den letzten 15 Jahren nicht zuletzt in dem genannten Zusammenhang in erster Linie auf die epitaktischen Prozesse, und so entstand unter seiner wohldurchdachten Leitung und den günstigen Bedingungen, die ihm die Regierung der DDR durch seine Berufung auf den Lehrstuhl für Kristallographie an der Humboldt-Universität zu Berlin bot, eine Schule der Kristallographie, die nicht zuletzt durch die Vielzahl grundlegender Arbeiten zur Epitaxie in aller Welt bekannt geworden ist.

Darüber hinaus begründete eine Reihe von Monographien, insbesondere seine „Einführung in die Kristallographie“ seinen internationalen Ruf als Hochschullehrer und Pädagoge.

Die Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin berief ihn deshalb schon früh als ordentliches Mitglied, die Regierung der Deutschen Demokratischen Republik würdigte seine hohe wissenschaftliche Leistung mit dem Nationalpreis.

Durch sein erfolgreiches wissenschaftliches Forschen und Lehren hat er die große Tradition der Berliner Mineralogie und Kristallographie, die von CHR. SAMUEL WEISS, GUSTAV ROSE, CHR. FRIEDRICH WEBSKY, THEODOR LIEBISCH, ARRIEN JOHNSEN und PAUL RAMDOHR begründet und entwickelt wurde, würdig fortgesetzt und damit wesentlich zur Weiterentwicklung der Kristallographie beigetragen. Er erreichte das nicht nur, weil ihm die wissenschaftliche Arbeit Vergnügen bereitete, sondern weil diese Lust am Forschen und Lehren ihm gleichzeitig dazu verhalf, die Forderung der Gesellschaft an die Wissenschaft nach ihrem Beitrag zu einem friedlichen, sozialistischen Leben erfüllen zu können.

Sein hohes wissenschaftliches Bemühen und sein humanistisches Streben bewegen uns, seiner stets in großer Verehrung zu gedenken.

Im Namen der Redaktion

*H. Neels*

## Originalbeiträge

U. STEINIKE

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin  
Zentralinstitut für Physikalische Chemie, Berlin-Adlershof

### Zur Bildung von Adsorptionsmischkristallen<sup>1)</sup>

Durch Untersuchungen an den Systemen KCl-H<sub>2</sub>O-Fremdstoff und NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O-Fremdstoff konnte die Vorstellung über die Bildung von Adsorptionsmischkristallen erweitert werden. Es wurden eine Reihe spezifischer Eigenschaften komplexer Mischsysteme festgestellt.

By investigating the systems KCl-H<sub>2</sub>O-impurity and NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O-impurity the knowledge of the formation of Adsorptionsmischkristallen could be extended. Some specific properties of complex mixed systems are stated.

#### 1. Einleitung und Problemstellung

Anlaß zu diesen Arbeiten waren Untersuchungen über Kristallisationsvorgänge in wässrigen KCl-Lösungen. Sie hatten das Ziel, durch Vergrößerung des Gebietes der kritischen Übersättigung die Korngröße der Kristallite im Hinblick auf ihre technische Weiterverwendung zu beeinflussen (NEELS). In einer vorangegangenen Untersuchung waren die Grenzen der kritischen Übersättigung von KCl in Gegenwart verschiedener Lösungsgenossen festgestellt worden. Für die weitere Verwendung des KCl-Kristallisates ist die Frage der Aufnahme der Fremdstoffe durch das Gitter von entscheidender Bedeutung, dabei spielt die Art des Einbaus eine wesentliche Rolle.

Prinzipiell kann man folgende Möglichkeiten der Aufnahme von Fremdatomen in einem Kristall annehmen:

1. Bildung echter Mischkristalle
2. Bildung komplexer Mischsysteme (Adsorptionsmischkristalle, anomale Mischkristalle, partiellisomorphe Mischkristalle)
3. adsorptive Mitfällung, innere Adsorption

Die komplexen Mischsysteme haben in der Literatur die verschiedensten Namen erhalten. Von komplexen Mischsystemen spricht man immer dann, wenn keine echten Mischkristalle gebildet werden und der Bildungsmechanismus von den klassischen Vorstellungen der Mischkristallbildung abweicht.

Vielfach verwendet wurde auch die Bezeichnung „partiell-isomorphe Mischsysteme“ (NEUHAUS 1930, 1941, 1943—1944) und „anomaler Mischkristall“.

Der Ausdruck „anomaler Mischkristall“ ist in der Kristallographie seit der Prägung dieses Begriffes durch JOHNSEN 1903 immer wieder Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Diskussionen gewesen. Die Definitionen des Begriffes sind nicht einheitlich. In neuerer Zeit wurden von KLEBER (1959a, b,

<sup>1)</sup> Auszug aus Habilitationsschrift U. Steinike.

1963) der Begriff des Adsorptionsmischkristalls eingeführt und sowohl der Bildungsmechanismus hierfür als auch die thermodynamischen Grundlagen abgeleitet. Es wird ein erweiterter Stranski-Krastanov-Mechanismus angenommen. Die Bezeichnung Adsorptionsmischkristall bezieht sich auf die Vorstellung, daß eine flächenspezifische Adsorption eine wesentliche Voraussetzung für die Bildung solcher Kristalle ist und daß die Gastkomponente orientiert in dem Wirtkristall eingelagert wird. Durch diese Tatsache — den orientierten Einbau — unterscheiden sich die Adsorptionsmischkristalle von den echten Mischkristallen, bei denen die Fremdschubstanz auf Gitterplätzen statistisch verteilt eingebaut ist. Die Unterscheidung zwischen „echt“ und „anomal“ ist nach neueren Untersuchungen nicht immer möglich.

Eng verknüpft mit der Bildung von Mischsystemen ist die Frage der gesetzmäßigen Verteilung der Fremdionen (bzw. Fremdionen-Komplexe) zwischen der festen Phase und der Lösung.

Unsere Untersuchungen wurden in der Hauptsache am System KCl-H<sub>2</sub>O-Fremdstoff durchgeführt. Für einige vergleichende Betrachtungen wurde das System NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O-Fremdstoff herangezogen. Als Fremdstoffe wurden Schwermetallsalze ausgewählt, da Schwermetall-Ionen selbst häufig als Verunreinigung bei der industriell durchgeführten KCl-Kristallisation auftreten können. Zum anderen passen die Schwermetallionen größenordnungsmäßig auf K<sup>+</sup>-Gitterplätze, und deren Salze sind zum großen Teil kristallographisch und chemisch faßbar.

KCl bildet mit den Schwermetallsalzen echte Mischkristalle, wenn die Abweichung der Ionenradien K<sup>1+</sup> zu Me<sup>2+</sup> nicht mehr als 40% beträgt. Ist die Abweichung größer als 40%, kann kein Einbau ins Gitter mehr erfolgen, es bilden sich nur noch Adsorptionsmischkristalle. Die Kationengröße ist jedoch nicht allein ausschlaggebend für den Einbau ins Gitter. Es ist möglich, daß Me<sup>2+</sup>-Ionen auf Grund ihrer Ionenradien ohne Schwierigkeiten ins Gitter eingebaut werden können, aber in Verbindung mit einem bestimmten Anion mit KCl bzw. NH<sub>4</sub>Cl komplexe Mischkristalle bilden.

## 2. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

### 2.1 Das Verteilungsgesetz

Für die Verteilung der Schwermetallsalze zwischen wachsenden KCl- bzw. NH<sub>4</sub>Cl-Kristallen und den gesättigten Lösungen wurde empirisch folgendes Verteilungsgesetz gefunden (STEINKE 1966 a, b):

$$C_k = A \cdot C_a^n$$

$C_k$  = Fremdstoffkonzentration im Kristall (g/g Kristallinat)

$C_a$  = Fremdstoffkonzentration in der Ausgangslösung (g/g KCl bzw. g/lH<sub>2</sub>O)

$A, n$  = Konstanten, die vom Typ des zugesetzten Schwermetallsalzes abhängen

Die Verteilung der Fremdzusätze in den von uns untersuchten Systemen läßt sich — mit Ausnahme des Systems KCl-PbCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O durch die angegebene Potenzfunktion ausdrücken.

Nach der Größe  $n$  des Exponenten der Verteilungsfunktion lassen sich die untersuchten Systeme Mikro-Makrokomponente in drei Gruppen einteilen.

Wir unterscheiden:  $n = 1$ ,  $n < 1$ ,  $n > 1$ . Bei  $n = 1$  geht die gefundene Potenzfunktion über in die Form

$$C_k = A \cdot C_a$$

bzw.

$$A = \frac{C_k}{C_a}$$

Nur in diesem Falle wird  $A = VK$  (Verteilungskoeffizient) und entspricht damit dem allgemeingültigen Nernstschen Verteilungsgesetz. Dieses Gesetz gilt nur, wenn es sich um die Bildung echter Mischkristalle handelt. Bei  $n = 1$  werden die  $\text{Me}^{2+}$ -Ionen der Mikrokomponente in das KCl-Gitter auf regulären Gitterplätzen eingebaut ( $1 \text{ Me}^{2+} \rightarrow 2 \text{ K}^+$ ), unter gleichzeitiger Bildung einer Leerstelle.

## 2.2 Das Verteilungsgesetz bei der Bildung komplexer Mischsysteme

Die Figur 1 soll graphisch zeigen, wie die Verteilungskurven aussehen bei  $n = 1$ ,  $n < 1$ ,  $n > 1$ .

Zunächst soll nur der Fall  $n > 1$  betrachtet werden. Schon aus der Figur 1 geht hervor, daß eine geringe Zunahme von  $C_a$  eine starke Vergrößerung von  $C_k$  bedingt. Es liegt eine anreichernde Tendenz vor.

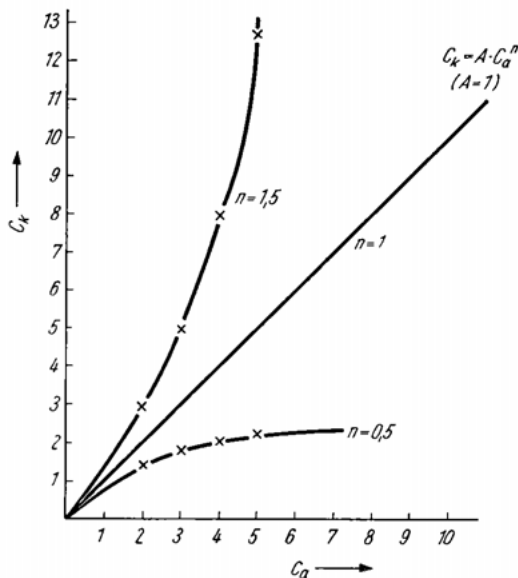


Fig. 1. Darstellung der Potenzfunktion in Abhängigkeit von der Größe „ $n$ “

Bei  $n > 1$  nimmt der Verteilungskoeffizient mit steigendem  $C_a$  zu. Bei  $n < 1$  wird die Zuwachsrage an adsorbiertem Material sehr klein im Vergleich zum steigenden  $\text{Me}^{2+}$ -Gehalt in der Lösung. Der Verteilungskoeffizient nimmt mit steigendem  $C_a$  ab.

Wenn  $n < 1$ , aber  $n > 0$ , geht der Verteilungskoeffizient gegen Null, das bedeutet, daß die Aufnahme an Fremdstoff begrenzt ist. Es sind bei hohen  $C_a$ -Werten große Änderungen von  $C_a$  notwendig, um  $C_k$  zu erhöhen, d. h. um

Fremdsubstanz aufzunehmen.  $C_k$  nähert sich einem Grenzwert, es tritt eine Sättigung auf, wie sie auch vom Mechanismus der Bildung von Adsorptionsmischkristallen zu erwarten ist.

Die Tendenz der Aufnahme von Fremdstoffen ist bei den Systemen  $n < 1$  wesentlich geringer als bei Systemen  $n > 1$ , es ist eine verzögernde Aufnahme-freudigkeit zu vermerken. Ein prinzipieller Unterschied zwischen  $n > 1$  und  $n < 1$  besteht jedoch nicht.

An folgenden Systemen wurde die Bildung komplexer Mischsysteme beobachtet:

KCl-Ni-sulfat, Ni-nitrat, Co-nitrat, Co-chlorid, Cu-chlorid, Zn-chlorid, Mn-sulfat, Sn-chlorid, Zn-nitrat, Ni-chlorid, Cr-chlorid, Cu-sulfat, Fe-chlorid und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Co-chlorid, Ni-chlorid, Mn-chlorid, Cu-chlorid.

### 2.3 Diskussion über die absolut aufgenommene Fremdstoffmenge bei der Bildung komplexer Mischsysteme

Von Interesse ist die Frage, wovon die absolut aufgenommene Fremdstoffmenge bei den einzelnen komplexen Mischsystemen abhängig ist.

Nach BAUER kann die Abscheidung der Fremdschicht ohne Aufwendung von Keimbildungsarbeit erfolgen, wenn  $\psi^* > \psi + \psi_u$  ist. Die Abscheidung wird also um so leichter erfolgen, je größer  $\psi^*$  im Vergleich zu  $\psi + \psi_u$  ist. ( $\psi^*$  = Abtrennarbeit eines Bausteins des Wirtkristalls vom arteigenen Kristall,  $\psi_u$  = Abtrennarbeit eines Gastbausteins von der artfremden Unterlage,  $\psi$  = Abtrennarbeit eines Gastbausteins vom arteigenen Kristall).

Aber nur die erste Fremdschicht scheidet sich ohne Keimbildung auf der Wirtkristall-Unterlage aus. Sollte sich nicht nur eine monomolekulare Schicht bilden, so ist für die Abscheidung weiterer Schichten eine Keimbildungsarbeit notwendig. Für die im Gitter aufgenommene Fremdstoffmenge spielt offensichtlich die molare Bildungsenthalpie eine wesentliche Rolle. Es konnte festgestellt werden, daß die Aufnahme der Gastsubstanz vom KCl-Gitter desto stärker ist, je höher die Bildungsenthalpie der betreffenden Substanz ist.

Selbstverständlich ist auch die Strukturaffinität zwischen Wirtkristall und Gastsubstanz sowohl bei der Menge der vom Wirtgitter aufgenommenen Fremdsubstanz als auch bei der aufzubringenden Keimbildungsarbeit nicht zu vernachlässigen. Stimmen die metrischen Gitterparameter nur ungenügend überein, muß bei der Keimbildungsarbeit eine Deformationsenergie berücksichtigt werden. Eine ungenügende Übereinstimmung der Gitterparameter zwischen Wirt und Gast wird sich stets in einer Veränderung der Gitterkonstanten bemerkbar machen. Nur im idealen Falle wird die Gitterkonstante des Trägerkristalls nicht geändert, wie dies bei den Systemen

$\text{KCl}:\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}:\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KCl}:\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  beobachtet werden konnte.

In allen anderen Systemen findet eine Änderung der Gitterkonstante  $a_0$  (KCl) statt.

Welche Komponente in den einzelnen Systemen als Träger und welche als Gast fungiert, entscheidet beim Stranski-Krastanov-Mechanismus die Beziehung

$$\psi^* > \psi$$

Träger ist immer der Stoff mit der höheren Abtrennarbeit bzw. der größeren Gitterenergie bzw. mit der geringeren Löslichkeit.

Da alle verwendeten Fremdstoffe eine höhere Löslichkeit haben, können sie bei KCl als Gastsubstanz auftreten.

Die jeweilige Gastsubstanz mit einer anderen Substanz kombiniert kann in Abhängigkeit von der Relation der Gitterenergien auch als Träger auftreten.

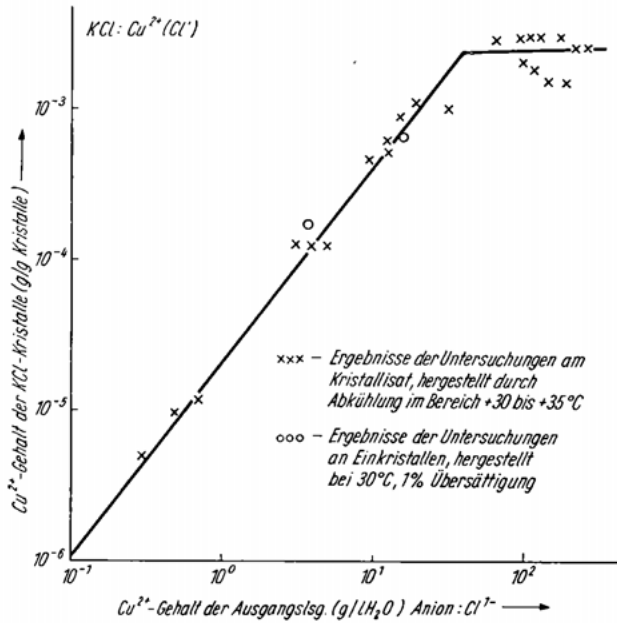


Fig. 2. Verteilung des Cu<sup>2+</sup> zwischen KCl-II<sub>2</sub>O-CuCl<sub>2</sub> · 2 II<sub>2</sub>O-Lösung und den KCl:Cu<sup>2+</sup>(Cl<sup>-</sup>)-Kristallen

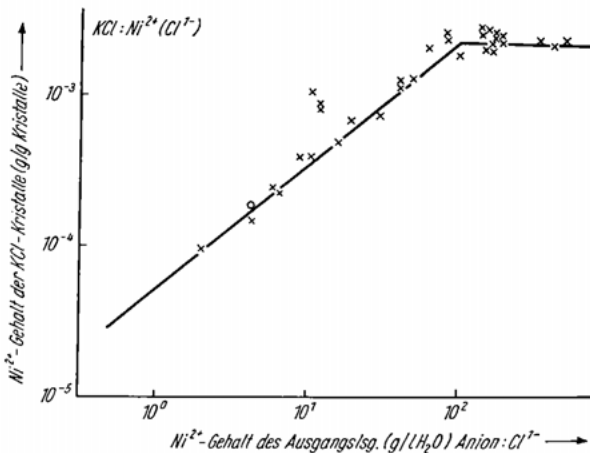


Fig. 3. Verteilung des Ni<sup>2+</sup> zwischen KCl-II<sub>2</sub>O-NiCl<sub>2</sub> · 6 II<sub>2</sub>O-Lösung und den KCl:Ni<sup>2+</sup>(Cl<sup>-</sup>)-Kristallen

## 2.4 Begrenzte Fremdstoffaufnahme der komplexen Mischsysteme

Betrachtet man die Verteilungskurven (Fig. 2 u. 3), so fällt bei einigen Systemen die sogenannte Sättigungsgrenze auf, d. h. KCl nimmt von einem bestimmten  $C_a$ -Gehalt in der Ausgangslösung keine Fremdstanz mehr auf, der Kristall ist in Bezug auf die Gastkomponente gesättigt.

Durch die wechselnde Abscheidung von Trägerkristall- und Gastsubstanzschichten erklärt sich zwangsläufig der Sättigungseffekt. Dieser Sättigungseffekt wurde von uns an folgenden Systemen beobachtet:

System	Sättigung bei
KCl — $\text{COCl}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$	$4,8 \times 10^{-3}$ g $\text{Co}^{2+}$ /g Kristallinat
KCl — $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{H}_2\text{O}$	$1,3 \times 10^{-3}$ g $\text{Co}^{2+}$ /g Kristallinat
KCl — $\text{CuCl}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$	$2,4 \times 10^{-3}$ g $\text{Cu}^{2+}$ /g Kristallinat
KCl — $\text{NiCl}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$	$2,2 \times 10^{-3}$ g $\text{Ni}^{2+}$ /g Kristallinat
KCl — $\text{ZnCl}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$	$1,3 \times 10^{-3}$ g $\text{Zn}^{2+}$ /g Kristallinat

Beim Einbau von Eosin in Bleiacetat fanden HERRMANN und HARTMANN ebenfalls einen Sättigungseffekt.

## 2.5. Versuchsmethode zum Nachweis von Schichten in Adsorptionsmischkristallen

Besonders problematisch ist die Frage nach dem direkten Nachweis der Schichten. Es wurde versucht, die Schichten direkt durch Auflösungsversuche aktivierter KCl:Me<sup>2+</sup>-Kristalle nachzuweisen.

Zu diesem Zweck wurden größere (mehrere mm<sup>3</sup>) KCl-Kristalle aus einer Lösung, die <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup>-Ionen enthielt, hergestellt. Diese Kristalle wurden dann sehr langsam in einer gesättigten Lösung aufgelöst. Während des Versuches wurde der Kristall gedreht. Zur Auflösung des Kristalls benutzten wir ein 5 ml fassendes Flüssigkeitsszintillations-Zählrohr. Während der Auflösung wurde die Änderung der Aktivität der Lösung kontinuierlich gemessen. Die Aktivität der Lösung nahm linear zu. Bei einem reinen Oberflächeneffekt müßte die Aktivität der KCl-Lösung nach kurzer Zeit nach Ablösung des Oberflächenbereiches konstant bleiben. Die verwendeten Kristalle hatten einen Co<sup>2+</sup>-Gehalt von  $2 \times 10^{-3}\%$ . Mit höheren Co-Gehalten konnte aus Gründen des Strahlenschutzes nicht gearbeitet werden. Da nicht bekannt war, wie viele Adsorptionsschichten vorhanden sind, legten wir folgende Arbeitshypothese zugrunde:

Aus Arbeiten am System KCl—K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (STEINKE 1961, 1962) schlossen wir, daß bei einer Verschiebung von 0,13 mm in Richtung der Normalen 6 Adsorptionsschichten in dem gewachsenen Kristallbereich vorhanden sind. Die dort beobachteten Wachstumsstillstandzeiten wurden allerdings bei keinem zweiten System beobachtet.

Diese Vorstellung über die Schichtenfolge legten wir bei unseren Versuchen zu Grunde.

Wir wählten die Auflösungsbedingungen so, daß alle 30 Minuten eine Adsorptionsschicht abgelöst werden müßte. Die Adsorptionsschicht enthält  $3 \times 10^{-6}$  mg Co. Alle 30 Minuten müßte sich die Aktivität der Lösung sprunghaft

erhöhen, wenn die aktive  $\text{Co}^{2+}$ -Schicht abgelöst wird. Diese geringe Erhöhung der Aktivität liegt an der Nachweisbarkeitsgrenze. Bei der angewandten Methode können  $\sim 4 \times 10^{-6}$  mg  $^{60}\text{Co}^{2+}$  nachgewiesen werden. Es konnten keine Schichten nachgewiesen werden.

Folgende Ursachen kommen dafür in Frage:

1. Es sind mehr Adsorptionsschichten vorhanden, als angenommen wurde, so daß eine Trennung nicht mehr möglich ist. Diese Schichten sind außerdem nicht immer vollständig, sondern bewirken nur eine teilweise Bedeckung des Trägerkristalls, so daß der  $\text{Me}^{2+}$ -Gehalt pro Schicht kleiner ist als angenommen.
2. Die Auflösung des Kristalls erfolgt ungleichmäßig. Es ist nicht garantiert, daß die Auflösung netzebenenweise erfolgt. Speziell an Kanten, Versetzungen und Störungen in der Oberfläche setzt eine intensivere Auflösung ein, so daß praktisch zu jedem Zeitpunkt eine aktive Adsorptionsschicht angelöst wird.

Unsere Annahme über die unvollständige Bedeckung konnte auch durch andere Messungen vertieft werden.

## 2.6. Modifizierte Vorstellungen über die Bildung von Adsorptionsmischkristallen unter realen Bedingungen

Von besonderer Bedeutung sind die Untersuchungen an den Systemen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — Fremdstoff —  $\text{H}_2\text{O}$ . So ist z. B. ein Einbau der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen auf  $\text{NH}_4^+$ -Gitterplätzen unwahrscheinlich (JANCKE). Es besteht die Möglichkeit, daß  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  komplexe Mischsysteme bilden.

Röntgenographisch konnte nachgewiesen werden, daß die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen den Gitterzustand verändern. Die gemessene Verbreiterung der Röntgenreflexe läßt sich auf einen Teilchengrößeneffekt zurückführen. Aus ESR-Messungen folgt für die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine rhombische Anordnung.

In den  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Kristallen liegen  $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Baugruppen vor. Derartige Baugruppen treten in  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und im  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Gitter auf, wegen der großen Gitterähnlichkeit ist nicht zu entscheiden, welchem Gittertyp die gefundenen Baugruppen angehören. Diese komplexen Anionen sind adsorbiert, vermutlich bevorzugt an Versetzungen. Aus dem gefundenen  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$ -Abstand folgt, daß keine zusammenhängenden Adsorptionsschichten vorhanden sind. Andererseits konnte an  $\text{KCl}:\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallen anhand von Kleinwinkelauflösungen festgestellt werden, daß die Fremdstoff-Bereiche  $> 400 \text{ \AA}$  sein müssen, aber auch keine zusammenhängenden Schichten existieren. Beim System  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Mn-Salz bilden sich  $[\text{MnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Gruppen, die statistisch über den gesamten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Kristall verteilt sind. Die komplexen Anionen werden in das Trägergitter eingebaut, was zu einer Erhöhung der Gitterkonstante, zur Erzeugung von Gitterverzerrungen und zur Abnahme der Primärteilchengröße führt.

Die Gitterverzerrungen betragen maximal  $0,2\% \pm 100\%$ , die Teilchengröße sinkt von  $7000 \text{ \AA}$  (0% Mn) auf  $400 \text{ \AA}$  (8,3% Mn).

Auf Grund dieser Untersuchungen kann die Vorstellung über die Bildung von Adsorptionsmischkristallen erweitert werden.

Der angenommene Stranski-Krastanov-Mechanismus stellt eine idealisierte Form der Bildung von Adsorptionsmischkristallen dar. Bei realen Kristallen sind auf den Netzebenen stets Wachstumsstellen, Stufen und Versetzungen vorhanden. Auf diesen reliefreichen Oberflächen kommt es zur Abscheidung des Fremdstoffs bzw. von komplexen Baugruppen, wobei sich eine Schicht bilden kann. Diese Schicht muß aber nicht vollständig ausgebildet sein. Es kann auch eine sogenannte löchrige Schicht sein, wie sie bereits diskutiert wurde (STEINKE 1961). Wesentlich ist die strukturelle und kristallchemische Wechselwirkung zwischen dem Trägerkristall und dem Fremdstoff. Die rhythmische Abscheidung der Zusätze ist wahrscheinlich, zumal es zur Abscheidung aus untersättigten Lösungen kommt. In der zusatzfreien Ausscheidungszeit reichert

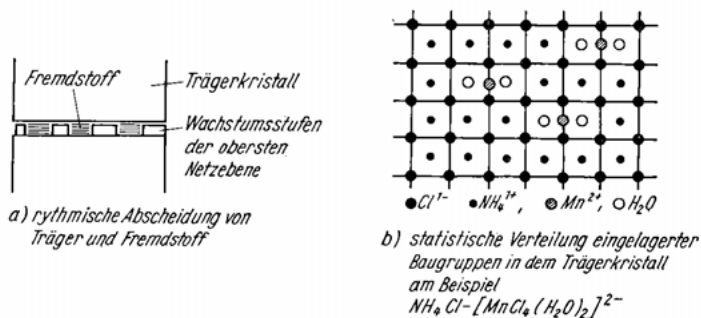


Fig. 4. Schematische Darstellung der Bildung komplexer Mischkristalle unter realen Bedingungen

sich der Fremdstoff in der den Kristall umgebenden Diffusionsschicht an und der Rhythmus beginnt von neuem. Bei einem solchen Prozeß kommt es zu Wachstumsbereichen mit angereichertem  $\text{Me}^{2+}$ -Gehalt, ohne daß geschlossene Fremdstoffschichten ausgebildet werden müssen. Neben der rhythmischen Abscheidung, die stets mit der Ausbildung von mehr oder weniger vollständigen Schichten verbunden ist und die orientiert zum Trägerkristallgitter sind, kann es zur Ausbildung komplexer Mischsysteme ohne jegliche Schichtenbildung kommen. Zwischen dem Trägerkristallgitter und den Ionen des Fremdstoffs bilden sich komplexe Baugruppen, die unter Bildung von Gitterverzerrungen in das Gitter eingebaut werden und statistisch über das gesamte Gitter verteilt sind. Nur bei diesem Typ eines komplexen Mischsystems treten Gitterverzerrungen auf. Dieser Typ unterscheidet sich von den echten Mischkristallen dadurch, daß nicht ein Ersatz Ion-Ion auf echten Gitterplätzen erfolgt und von der adsorptiven Mitfällung dadurch, daß eine strukturelle Beziehung Trägerkristall und Fremdion besteht.

Figur 4 bringt die schematische Darstellung der Bildung komplexer Mischkristalle unter realen Bedingungen.

## 2.7. Adsorptionsmischkristall oder komplexes Mischsystem ?

Gerade der vorhergehende Abschnitt macht deutlich, daß die Bezeichnung Adsorptionsmischkristall nicht als Synonym für die Bezeichnung komplexes Mischsystem verwendet werden kann. Adsorptionsmischkristalle liegen nur in

bestimmten Fällen vor. Kommt es aber zur Bildung von Mischsystemen ohne jegliche Schichtenbildung, werden dagegen komplexe Baugruppen eingebaut, so ist die Bezeichnung „Adsorptionsmischkristall“ für derartige Systeme unangebracht. Es sind in diesem Falle komplexe Mischsysteme, wobei die Bezeichnung „komplexes Mischsystem“ diese Systeme und die der Adsorptionsmischkristalle miteinschließt.

## 2.8. Übersicht der Eigenschaften komplexer Mischsysteme

Zusammenfassend ergeben sich folgende Eigenschaften der komplexen Mischsysteme:

1. Die Verteilung der Gastkomponente zwischen Lösung und Kristall läßt sich durch eine Potenzfunktion wiedergeben.
2. Begrenzte Aufnahme der Gastkomponente vom KCl-Gitter bis zu einem bestimmten Sättigungswert. Die Bildung der Schicht beginnt mit der Adsorption einzelner Fremdstoff-Komplexe. Es erfolgt dann eine weitere Bedeckung der Wirtkristall-Ebenen.
3. Vorhandensein einer Strukturaffinität zwischen Wirt- und Gastgitter. Im Idealfall tritt keine Änderung der Gitterkonstanten auf. Bei ungenügender Übereinstimmung der Gitterparameter findet eine Anpassung der Gitter statt, die sich in einer Vergrößerung bzw. Erniedrigung der Gitterkonstanten äußert.
4. Der Einbau der Gastkomponente hat keinen Einfluß auf die Halbwertsbreite und auf die Intensität der röntgenographischen Reflexe, wenn es sich um  $\text{KCl}:\text{Me}^{2+}$ -Salz handelt. In den Systemen  $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Me}^{2+}$ -Salz wird die Halbwertsbreite beeinflusst. Die Änderung der Halbwertsbreite ist auf eine Teilchenverkleinerung zurückzuführen. Eine Teilchenverkleinerung bedeutet eine Zunahme der Versetzungen in den Kristallen. Diese Versetzungen sind Stellen besonderer Adsorptionsfähigkeit.
5. Erniedrigung der Härte bei der Bildung komplexer Mischsysteme.
6. Die Dichte ändert sich stets im Sinne der Dichte der aufgenommenen Gastkomponente. Die Änderung erfolgt nicht additiv wie bei einem Gemisch. Die komplexen Mischsysteme haben eine eigene, spezifische Dichte.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. W. SCHIRMER, danke ich herzlich, daß er mir die Möglichkeit zur Durchführung der Versuche gab.

Dank gebührt weiterhin meinen Mitarbeitern Herrn Dr. J. WEIS und Frau Dr. K. JANCKE für zahlreiche Diskussionen, sowie allen technischen Mitarbeitern der Abteilung, insbesondere Frau KIENITZ, Herrn H. HELD und Frau U. NISSEL.

Herr Dr. WAGNER stellte freundlicherweise einen Arbeitsplatz im Radionuklidlabor des Zentralinstituts für Physikalische Chemie zu Verfügung.

Ganz besonders danke ich Frau. Dr. habil. I. EBERT, die ESR-Messungen durchführte und auch die Auswertung übernahm.

## Literatur

- BAUER, E.: Z. Kristallographie **110**, 382 (1958)  
HARTMANN, H.: Z. Chem. **4**, 216 (1964).  
JANCKE, K.: Dissertation, Humboldt-Universität Berlin (1970)  
JOHNSON, A.: Neues Jb. Mineralog. **2**, 93 (1903)

- NEELS, H.: Freiburger Forschungshefte A **123**, 405 (1959)  
KLEBER, W.: Z. physik. Chem. **212**, 222 (1959) a  
KLEBER, W.: Freiburger Forschungshefte **37**, 11 (1959) b  
KLEBER, W.: Bergakademie **1**, 19 (1963)  
STEINKE, U.: Dissertation, Humboldt-Universität Berlin (1961)  
STEINKE, U.: Kristall und Technik **1**, 113 (1966) a  
STEINKE, U.: Ber. Deutsch. Ges. geol. Wiss., B, Miner. Lagerst. **11**, 506 (1966)  
STEINKE, U.: Habilitationsschrift, Humboldt-Universität Berlin 1969  
STEINKE, U.: Z. anorg. allg. Chem. **317**, 186 (1962)

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

*Anschrift des Verfassers:*

Dr. habil. URSULA STEINKE  
Zentralinstitut für Physikalische Chemie der DAdW zu Berlin  
1199 Berlin-Adlershof  
Rudower Chaussee 5

U. STEINKE

Zentralinstitut für Physikalische Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

## Untersuchung der gesetzmäßigen Verteilung kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen wachsenden KCl-Kristallen und der Lösung (Bildung echter Mischkristalle)

Es wurde die Verteilung zweiwertiger Schwermetallionen zwischen wachsenden KCl-Kristallen und den gesättigten Lösungen untersucht. Die Schwermetallionen werden unter gleichzeitiger Bildung einer Kationenleerstelle auf  $K^+$ -Gitterplätze eingebaut. Der von den experimentellen Bedingungen abhängige Verteilungskoeffizient ist bei der Bildung echter Mischkristalle im allgemeinen konstant. Gefundene Abweichungen bei KCl: $Cd^{2+}$ -Kristallen werden diskutiert. Die Größe des Verteilungskoeffizienten und damit die Tendenz zum Einbau nimmt mit steigender Abweichung der Ionenradien vom  $K^+$ -Radius ab. Für den Einbau ins Gitter ist nicht allein ausschlaggebend die Kationengröße. Die Art des Anions des zugesetzten Schwermetallsalzes ist von Bedeutung.

The distribution of the metal<sup>2+</sup>-ions between KCl-solution and KCl-crystals has been investigated. The heavy metal ions are replacing  $K^+$ -sites, while an equivalent number of  $K^+$ -sites gets vacant. The tendency of replacing  $K^+$ -ions is a function of the radius of the metal<sup>2+</sup>-ions.

### 1. Einleitung und Problemstellung

Jeder Kristall, natürlicher oder synthetischer Herkunft enthält in äußerst unterschiedlichen Mengen Fremdstoffe. Die Verteilung der Fremdstoffe ist von großem Interesse. Die Verteilung von Fremdsubstanzen (Mikrokomponente) zwischen einem wachsenden Kristall (Makrokomponente) und seiner gesättigten Lösung ist ein besonderer Fall der allgemeinen Erscheinung, daß sich ein Stoff zwischen zwei Phasen verteilt. Bei der Verteilung der Mikrokomponente zwischen Kristall und Lösung gibt es mehrere Möglichkeiten der Aufnahme von Fremdatomen in einem Kristall. 1. Bildung echter Mischkristalle. 2. Bildung komplexer Mischsysteme. 3. Die adsorptive Mitfällung. In dieser Mitteilung soll nur die Bildung echter Mischkristalle zwischen KCl und Schwermetallionen ( $Me^{2+}$ ) behandelt werden. Dieser Vorgang läßt sich durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulichen:



□ = Kationenleerstelle

Unter echter Mischkristallbildung ist die isomorphe Vertretbarkeit zweier Bausteine in einem Gitter zu verstehen, ohne daß sich dieses Gitter ändert. Die