

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 12. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 141–150 — 6. Dezember

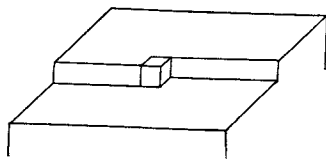
## I. N. Stranski: Über Wachstumserscheinungen an Cd-Einkristallen und deren Bedeutung für die Ermittlung der zwischen den Gitteratomen wirksamen Kräfte.

[Zusammenfass. Vortrag, gehalten in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 25. November 1939.]

(Eingegangen aus Sofia am 18. November 1939.)

Verehrter Herr Präsident! Meine Damen und Herren! Der mich sehr ehrenden Einladung des Herrn Präsidenten dankend folgend, etwas aus meinem Arbeitsgebiet hier in dem erlauchten Kreise der Deutschen Chemischen Gesellschaft vortragen zu dürfen, möchte ich über eine Folgerung aus der Krystallwachstumstheorie berichten, die mich bereits seit einigen Jahren beschäftigt, deren experimentelle Nachprüfung und Bestätigung aber erst kürzlich befriedigend gelang. Es handelt sich um Überlegungen über Gleichgewichts- und Wachstumsformen eines idealisierten homöopolaren Krystalls und deren Übertragung und Nachprüfung beim Wachstum metallischer Cd-Einkristalle.

Ich beginne mit der Frage: „Wann steht ein Krystall im Gleichgewicht mit seiner Umgebung?“ und möchte nun versuchen, die Beantwortung derselben möglichst einfach und bequem zu gestalten. Zu diesem Zwecke wähle ich als Modell eines homöopolaren Krystalls das sehr instruktive und deshalb bereits oft benutzte einfache kubische Atomgitter. Die Atome des Gitters seien absolut starr, und zwischen ihnen sollen nur Anziehungskräfte wirken, die mit zunehmender Entfernung stark abfallen. Auf jedes Gitteratom entfällt das Volumen eines elementaren Würfelchens, dessen Kantenlänge  $r_0$  gleich der Entfernung zwischen den Mittelpunkten zweier nächster Gitternachbarn ist. Ich benutze diesen Umstand, um die Atome selbst als Würfelchen darzustellen.



Abbild. 1. Atom in einer Halbkristall-Lage des einfachen kubischen Gitters.

Ein Atom in der Halbkristall-Lage (Abbild. 1) ist umgeben von 3 nächsten Nachbarn im Abstände  $r_0$  (entsprechend der Hälfte seiner 6 Würfelflächen), 6 etwas weiter entfernten Nachbarn im Abstände  $r_0/2$  (entsprechend der Hälfte seiner 12 Würfelkanten), 4 noch weiter entfernten Nachbarn im Abstände  $r_0/3$  (entsprechend der Hälfte seiner 8 Würfelcken) usw. Dieser Tatbestand wird nach Kossel<sup>1)</sup> bekanntlich durch folgendes Schema aus-

<sup>1)</sup> W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928.

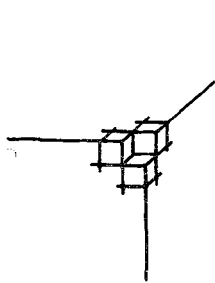
gedrückt:  $3/6/4 \dots$ . Die Anzahl der verschiedenen Nachbarn kann als ein relatives Maß für die Abtrennungsarbeit des Gitteratoms gelten. Wir wollen im folgenden die Abtrennungsarbeiten aber etwas umständlicher bezeichnen.

Es sei die Abtrennungsarbeit eines Atoms von einem einzigen nächsten Gitternachbarn (im Abstände  $r_0$ ) mit  $\varphi_1$  bezeichnet, von einem einzigen zweitnächsten (im Abstände  $r_0/\sqrt{2}$ ) mit  $\varphi_2$  usw. Dann ergibt sich die Abtrennungsarbeit eines Atoms in der Halbkristall-Lage<sup>1)</sup> zu:

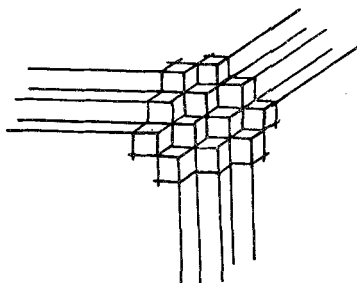
$$\varphi_{1/2} = 3\varphi_1 + 6\varphi_2 + 4\varphi_3 \dots$$

Durch  $\varphi_{1/2} = \overline{\varphi}_\infty$  ist der Sublimationsdruck eines sehr großen Krystals festgelegt;  $\varphi_{1/2}$  ist tatsächlich die im Durchschnitt je Atom zu leistende Arbeit, um eine sehr große Anzahl Atome vom sehr großen Krystal in die Dampfphase zu bringen. Bei einer Wegnahme von Bausteinen aus der Halbkristall-Lage bleibt diese Lage selbst erhalten und die Energie jedes Einzelschnittes bleibt stets gleich  $\varphi_{1/2}$ . Dies gilt auch für die Anlagerung von Bausteinen. Der unendlich große Krystal ist nur dann im Gleichgewicht mit seiner Umgebung, wenn der Dampf einen solchen Druck hat, daß die Anlagerung eines Bausteins an die Halbkristall-Lage gleichwahrscheinlich dem Weggang eines solchen ist. Es ist einleuchtend, daß Atome, die eine geringere Abtrennungsarbeit als  $\varphi_{1/2}$  besitzen, bei diesem Dampfdruck nicht an der Krystalloberfläche bleiben können<sup>2)</sup>.

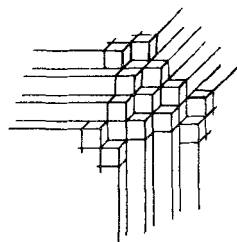
Um dies an unserem Krystalmodell zu erläutern, nehmen wir zunächst an, die Kraft falle so schnell mit der Entfernung, daß  $\varphi_2$  und erst recht  $\varphi_3$  usw. alle gleich Null gesetzt werden könnten<sup>3)</sup>. Dann ist einfach  $\varphi_{1/2} = 3\varphi_1$ , und die einfache Würfelform wäre durchaus stabil, denn das am losesten gebundene Atom, d. i. das Würfeckenatom, besitzt dieselbe Abtrennungsarbeit wie das Atom in der Halbkristall-Lage.



Abbild. 2. Würfecke nach dem Weggang des Eckenatoms.



Abbild. 3. Entstehung der Flächen 011 und 111 am Würfel bei der Berücksichtigung von zweitnächsten Nachbarn.



Abbild. 4. Bei Berücksichtigung der drittnächsten Nachbarn kommt noch 211 hinzu.

Wir wollen nun die Reichweite der Kräfte etwas vergrößern, d. h. noch die zweiten Nachbarn in Betracht ziehen. Dann wird  $\varphi_{1/2} = 3\varphi_1 + 6\varphi_2$ . Jetzt ergibt sich das Eckenatom als nicht so fest wie das in der Halbkristall-Lage

<sup>2)</sup> I. N. Stranski, Ztschr. physik. Chem. **136**, 259 [1928]; (B) **17**, 127 [1932].

<sup>3)</sup> I. N. Stranski, Ztschr. physik. Chem. (B) **11**, 342 [1931]; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Ztschr. Kristallogr. **78**, 373 [1931]; I. N. Stranski, R. Kaischew u. L. Krastanow, Ztschr. Kristallogr. **88**, 325 [1934].

gebunden und es wird daher vom Krystall verschwinden müssen, denn es hat die kleinere Abtrennungsarbeit  $3\varphi_1 + 3\varphi_2$ . Durch das Verschwinden des Eckenatoms werden jedoch auch die an dieser Ecke zusammenkommenden 3 Kantenreihen aufgerollt, denn die dabei entblößten Atome haben alle eine ebenfalls kleinere Abtrennungsarbeit:  $3\varphi_1 + 5\varphi_1$ . Auf diese Weise erscheinen am Krystallwürfel noch zwei Flächen: 111 und 011 (vergl. Abbild. 2 u. 3). Hier sei noch kurz angeführt, daß bei Berücksichtigung der dritten Nachbarn (im Abstände  $r_0/\sqrt{3}$ ) noch eine weitere Fläche am Krystallwürfel erscheint: 112 (vergl. Abbild. 4). Mit zunehmender Berücksichtigung weiterer Gitternachbarn wird die Form des Krystalls ständig flächenreicher.

Im vorangehenden konnte gezeigt werden, daß gewisse Flächen am unendlich großen Krystall auftreten müssen und daß diese Flächen um so zahlreicher werden, je größer die Reichweite der zwischen den Gitteratomen wirksamen Kräfte ist.

Wir gehen jetzt über zu einem Krystall endlicher Größe, dessen Dimension durch das lineare Maß  $a$  festgesetzt sei. Solange der Krystall sehr groß ist, kommt es nicht darauf an, wie  $\bar{\varphi}_\infty$  genau zu definieren ist; bei diesem ergibt sich nämlich stets zu  $\bar{\varphi}_\infty \approx \varphi_{1/2}$ . Ist aber der Krystall klein, so ist eine scharfe Definition von  $\bar{\varphi}_a$  notwendig. Es gelang mir zusammen mit R. Kaischew zu zeigen<sup>4)</sup>, daß  $\bar{\varphi}_a$  aufgefaßt werden muß als die Abtrennungsarbeit je Atom (Molekül), gemittelt über eine ganze oberste Flächennetzebene eines dreidimensionalen Krystalls bzw. über eine Randnetzreihe eines zweidimensionalen Krystalls.

Da  $\bar{\varphi}_a < \bar{\varphi}_\infty$  ist, so muß der Dampf, mit dem ein solcher Krystall im Gleichgewicht steht, einen etwas höheren Druck besitzen, und es gilt ganz allgemein

$$\ln p_a = -\bar{\varphi}_a/kT + A, \quad (1)$$

wobei  $A$  noch eine Temperaturfunktion darstellt. Durch Subtraktion zweier solcher Gleichungen (für  $p_a$  und  $p_\infty$ ) gelangt man zur Gleichung

$$\ln p_a/p_\infty = (\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_a)/kT, \quad (2)$$

welche die Thomson-Gibbssche Gleichung als Sonderfall enthält.

Es ist nun einleuchtend, daß der endliche Krystall hinsichtlich seiner Form folgender Bedingung genügen muß: Alle Krystallflächen müssen das gleiche  $\bar{\varphi}_a$  besitzen. Hierin ist auch die Bedingung mitbegriffen, daß die Krystalloberfläche keine Bausteine aufweisen kann, deren Abtrennungsarbeiten kleiner als  $\bar{\varphi}_a$  sind. Daraus ergibt sich folgendes Verfahren, um die Gleichgewichtsform eines Krystalls, die einem bestimmten  $\bar{\varphi}_a$  (d. h. einer Dampfphase mit dem Drucke  $p_a$ ) entsprechen würde, aufzufinden. Man geht von einer beliebigen einfachen Krystallform aus und entfernt der Reihe nach alle Bausteine, deren Abtrennungsarbeit kleiner als  $\bar{\varphi}_a$  ist. Dabei erscheinen alle Flächen, die zur Gleichgewichtsform gehören. Nun variiert man die Flächeninhalte so lange, bis jede der Flächennetzebenen dasselbe  $\bar{\varphi}_a$  aufweist. Dabei verschwinden noch alle nicht zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen, und der Krystall genügt nach Form und Größe der Gleichgewichtsformbedingung.

<sup>4)</sup> I. N. Stranski u. R. Kaischew, Ztschr. physik. Chem. (B) **26**, 100, 114, 312 [1934]; Physik. Ztschr. **36**, 393 [1935]; Ann. Physik **23**, 330 [1935]; R. Kaischew, Ztschr. Physik **102**, 684 [1936]; vergl. insbes. noch M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig 1939.

Nun können wir auch den allgemeinen Fall behandeln, daß die gegenseitige Einwirkung zweier Gitteratome streng mathematisch erst bei unendlich großem Abstände gleich Null wird. Meistens wird ja die Kraft als eine negative Potenz der Entfernung oder als eine exponentiell mit derselben abnehmende Funktion angenommen. Der unendlich große Krystall wird dann im Gleichgewicht von unendlich vielen Flächen umgrenzt sein, d. h. seine Gleichgewichtsform kann keine Kanten und Ecken aufweisen. Diese Forderung der Theorie ist dabei ganz unabhängig davon, wie stark die zwischenatomaren Kräfte im Gitter mit der Entfernung abfallen. Letzteres würde sich nur auf die relative Ausdehnung der Flächen auswirken. Ist aber der Krystall endlich, wenn auch noch sehr groß, so fallen unendlich viele der Flächen des unendlich großen Krystalls weg, und die endliche Gleichgewichtsform weist nur eine endliche Anzahl von Flächen auf. Dabei wird mit abnehmender Größe des Krystalls die Form, die gemäß Gl. (1) mit dem Dampf im Gleichgewicht steht, immer flächenärmer.

Von der Richtigkeit dieser Folgerung kann man sich mit Hilfe der folgenden einfachen Überlegung überzeugen. Es sei mit  $\psi$  die Abtrennungsarbeit eines Eckenatoms, z. B. von der Würfecke an unserem Modell, bezeichnet. Da  $\psi < \varphi_{1/2}$  ist, kann diese Ecke nicht bestehen, solange der Dampfdruck durch  $\varphi_{1/2}$  oder durch ein  $\bar{\varphi}_a > \psi$  festgelegt wird. Sobald man aber den Dampfdruck so groß macht, daß  $\bar{\varphi}_a \leq \psi$  wird, wird auch die Ecke stabil, und die an Stelle dieser Ecke u. U. vorhandenen Flächen müßten beim nun einsetzenden Wachstum verschwinden, wobei die Ecke selbst zum Vorschein kommen würde. Es sei hier erwähnt, daß diese für das folgende wichtige Folgerung sich auch auf Grund der Gibbs-Wulffschen Gleichgewichtsformdefinition ziehen läßt. Nach dieser erhält man die Gleichgewichtsform folgendermaßen: Fällt man von einem Punkt im Krystallinnern die Lote auf alle möglichen Begrenzungsflächen, trägt von diesem Punkt aus Strecken ab, die den zugehörigen Werten der spezifischen Oberflächenenergie ( $\sigma$ ) proportional sind und legt durch die erhaltenen Endpunkte die Normalenebenen, so ist der von diesen begrenzte Körper die gesuchte Gleichgewichtsform. Da also das Verhältnis der Zentraldistanzen durch die  $\sigma$ -Werte vorgeschrieben ist, so werden mit der Größenabnahme des Krystalls nacheinander alle Flächen in der Reihenfolge, wie ihr Inhalt auf untermolekulares Maß zusammenschrumpft, verschwinden.

Ich komme nun zur Kernfrage meines Vortrages: Wäre es möglich, anstatt die Gleichgewichtsform eines homöopolaren Krystalls auf Grund von bekannten  $\varphi$ -Werten zu ermitteln, umgekehrt die  $\varphi$ -Werte selbst auf Grund von beobachtbaren Gleichgewichtsformen abzuschätzen<sup>5)</sup>? Eine solche Möglichkeit wäre zweifellos bedeutungsvoll, denn heutzutage sind tatsächlich die  $\varphi$ -Werte so gut wie gänzlich unbekannt.

Könnte man Krystallgleichgewichtsformen direkt beobachten, so würde die Aufgabe bereits gelöst sein. Man würde nämlich die Dampfdrucke zu bestimmen haben, bei welchen eine Anzahl von Flächen gerade verschwinden. Damit hätte man aber zugleich die Abtrennungsarbeiten verschiedener Eckenbausteine ermittelt. Durch Zerlegung dieser Abtrennungsarbeiten in die Anteile, die von den verschiedenen weit entfernten Gitternachbarn herühren, ließen sich schließlich diese Anteile selbst abschätzen. Dieser Weg

<sup>5)</sup> I. N. Stranski, Ztschr. physik. Chem. (B) **38**, 451 [1938]; Atti del Congresso Internazionale di Chimica, Roma 1938, II, 514.

ist aber leider nicht gangbar, da die betreffenden Gleichgewichtsformen selbst nicht zu beobachten sind, geschweige denn einzelne Eckenbausteine, auf die es gerade ankommt. Wir können aber trotzdem zum Ziel gelangen, und zwar auf Grund einer eingehenden Analyse der zwischen der Gleichgewichtsform und der Wachstumsform eines Krystalls bestehenden Beziehung.

Es läßt sich zeigen, daß die Form, die ein bei bestimmter Übersättigung wachsender Krystall sichtbarer Größe nach einer sehr langen Wachstumszeit erreicht — wir wollen sie als Endform bezeichnen — nur solche Flächen aufweisen kann, die auch an der dem übersättigten Drucke zugeordneten Gleichgewichtsform vorhanden sind. Die Flächeninhalte an der Endform werden selbstverständlich nicht die gleichen wie an der Gleichgewichtsform, sondern in der Regel viel größer als diese sein. Nur die kleinsten Flächen, auf die es gerade ankommt, werden ungefähr denselben Inhalt wie an der Gleichgewichtsform besitzen. Daher wäre die Endform für das hier verfolgte Ziel ebenso unbrauchbar wie die Gleichgewichtsform selbst.

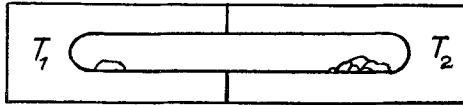
Bei einem wachsenden Krystall, der die Endform noch nicht erreicht hat, liegen aber die Verhältnisse günstiger. Die Form, die man künstlich einem Krystall geben kann, bevor er einem Wachstumsvorgang unterworfen wird — wir wollen sie entsprechend als Anfangsform bezeichnen — kann sehr verschieden sein. Sie wird eben weitgehend von den Möglichkeiten, die das Material selbst bietet und von unserer experimentellen Geschicklichkeit abhängen. Für unseren Zweck kommen nur solche Anfangsformen in Betracht, bei denen die evtl. schon vorhandenen Gleichgewichtsformflächen möglichst allseitig von Gebieten umgeben sind, die nicht zur Gleichgewichtsform gehören. Das Ideal wäre ein kugelförmiger Einkrystall. Auf einer solchen Anfangsform werden alle Gleichgewichtsformflächen, auch die am schnellsten wachsenden darunter (wegen des Umstandes, daß ihre Umgebung noch schneller wächst), einen viel größeren Flächeninhalt erlangen als an der zugeordneten Gleichgewichtsform. (Die Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeiten von Gleichgewichtsform- und Nichtgleichgewichtsformflächen liegt darin begründet, daß die ersten stets über Bildung Volmerscher zweidimensionaler Keime wachsen, während die zweiten in stände sind, alle aus der Dampfphase ankommenden Atome praktisch direkt anzulagern.)

Von besonderer Bedeutung für das Folgende ist noch ein weiterer Umstand. Eine Nichtgleichgewichtsformfläche oder ein Nichtgleichgewichtsformgebiet kann nicht allein auf Grund der größeren Wachstumsgeschwindigkeit durch Zusammenschrumpfung in eine Kante oder Ecke verschwinden. Dies kann auch durch ein sogenanntes Vergrößern geschehen. Durch Schwankungserscheinungen und auch durch Konzentrationsgefälle in unmittelbarer Nähe der Krystalloberfläche können pyramiden- und treppenförmige Unebenheiten entstehen, die man als Subindividuen bezeichnet. (Für die Bildung der Subindividuen könnten noch Krystallverunreinigungen und Gitterfehler als Ursache in Betracht kommen.) Durch Bildung eines Subindividuum verschwindet das kleine Flächenelement, auf welchem es aufsitzt, und es entstehen lokal Kanten und Ecken. Es ist einleuchtend, daß die Subindividuen ihrerseits wiederum nur Gleichgewichtsformflächen aufweisen.

Was so an einer passenden Anfangsform geschehen kann und wie die Erscheinung zur Abschätzung der Reichweite der zwischenatomaren Kräfte im Krystallgitter auszuwerten ist, soll — um Zeit zu sparen und gleichzeitig um anschaulicher zu sein — an einem Cd-Einkrystall erläutert werden, an welchem auch die Wachstumsversuche ausgeführt wurden.

Aus Mangel an geeigneten typischen homöopolaren Krystallen wurden schon früher Wachstumsversuche mit metallischen Krystallen ausgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse ließen sich gut an Hand der für homöopolare Krystalle entwickelten Schematik deuten<sup>6)</sup>. Vor einigen Jahren wählte ich für die geplanten Wachstumsversuche ebenfalls das metallische Cd. Diese Versuche wurden zuerst in Swerdlowsk von E. K. Paped ausgeführt<sup>5)</sup>. Einige Ergebnisse der weiteren Versuche, die in Sofia von R. Kaischew und B. Ronkow fortgeführt werden und noch nicht abgeschlossen sind, möchte ich hier gleich mit angeben. Cd ist wegen seines einfachen Gitters und wegen seines verhältnismäßig hohen Sublimationsdrucks bei nicht zu hohen Temperaturen (beim Schmp. 321<sup>0</sup> etwa  $\frac{1}{10}$  mm Hg) für Wachstumsversuche sehr geeignet. Aus Cd lassen sich auch sehr geeignete Anfangsformen herstellen.

Die Versuchsanordnung ist in Abbild. 5 schematisch angegeben. Man stellt den Cd-Einkrystall durch geeignetes Erstarrenlassen eines Tropfens in der einen Hälfte eines vorher gut evakuierten Glasröhrchens her und läßt ihn bei der konstanten Temperatur  $T_1$  auf Kosten seines eigenen konstant



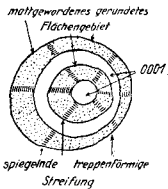
Abbild. 5. Versuchsanordnung bei dem Cd-Einkrystallwachstum.

übersättigten Dampfes wachsen. Cd-Dampf von bekanntem Übersättigungsgrad erreicht man einfach dadurch, daß man in der anderen Röhrchenhälfte die Cd-Masse auf konstanter etwas höherer Temperatur  $T_2$  hält. Die zu den Versuchen hergestellten Anfangsformen der Cd-Einkrystalle hatten im wesentlichen die Form einer Halbkugel, die oben durch eine Basisfläche (0001) abgeschnitten ist.

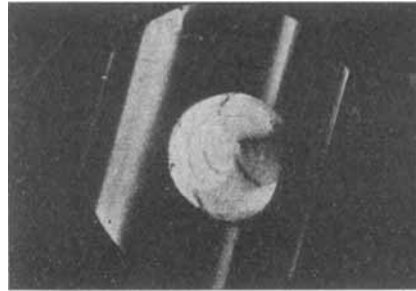
Die in Swerdlowsk gebaute Apparatur erlaubte, den ganzen Wachstumsvorgang ununterbrochen zu beobachten. Dabei sieht man folgendes: Die Basisfläche verbleibt spiegelnd und wächst nicht merkbar. Die gerundeten Gebiete, die die Basisfläche umgeben und die anfänglich ebenfalls spiegelnd sind, verlieren mit der Zeit ihr spiegelndes Aussehen. Eine Ausnahme bilden darin nur sechs Streifen, die symmetrisch von der Basisfläche ausgehen. Das Flächengebiet innerhalb dieser Streifen selbst, das zunächst sehr schmal und spiegelnd erscheint, im Gegensatz zum matten Aussehen der Umgebung, nimmt allmählich an Umfang zu und läßt mit der Zeit immer deutlicher eine treppenförmige Streifung erkennen. Das gerundete Gebiet zwischen den Streifungen verliert, wie schon erwähnt, sehr schnell sein spiegelndes Aussehen, wird matt und erscheint schließlich als ein Feld von lauter winzigen Pyramiden. Die Anordnung der sechs Streifen um die Basisfläche ist in Abbild. 6a als Aufsicht schematisch wiedergegeben. In Abbild. 6b ist zum Vergleich die Aufnahme eines Cd-Einkrystalls wiedergegeben, der bei  $\Delta T = 3^0$  gewachsen ist. Diese Apparatur erlaubte es aber nicht,  $T_2 - T_1$  mit Sicherheit kleiner als  $8^0$  zu machen, bei  $T_1 = 300^0\text{C}$ . Bei diesen Bedingungen begannen die sechs Streifen erst nach 1 Stde. Wachstum deutlich erkennbar zu werden.

<sup>6)</sup> M. Straumanis, Ztschr. physik. Chem. (B) **13**, 317 [1931]; **19**, 64 [1932]; **26**, 246 [1934]; Ztschr. Kristallogr. **89**, 487 [1934]. Vergl. auch I. N. Stranski u. R. Kaischew, Ztschr. physik. Chem. (B) **26**, 312 [1934].

Nun zur Deutung dieser Versuchsergebnisse. Das Cd-Gitter ist sehr angenähert eine dichteste Kugelpackung. Die Gleichgewichtsform eines solchen Krystals enthält die Flächen: 0001,  $10\bar{1}1$  und  $10\bar{1}0$  bei Berücksichtigung nur der nächsten Atome im Abstände  $r_0$  und 0001,  $10\bar{1}1$ ,  $10\bar{1}0$ ,  $11\bar{2}0$  und  $10\bar{1}2$ , bei Berücksichtigung auch der zweitnächsten Atome im

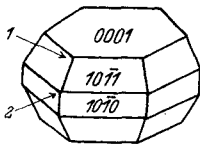


Abbild. 6a. Gewachsener Cd-Einkrystal.  
Schematische Wiedergabe.

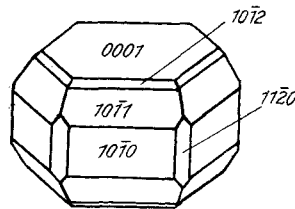


Abbild. 6b.  
Aufnahme eines gewachsenen Cd-Einkrystals.

Abstände  $r_0/\sqrt{2}$ . Abbild. 7a und 7b stellen die beiden Gleichgewichtsformen dar. Es ist hier am Platze, darauf hinzuweisen, daß alle bis jetzt beobachteten Endwachstumsformen metallischer Krystalle, die zu diesem Typus (hexag. dichteste Kugelpackung) gehören, die Schlußfolgerungen der Theorie ausgezeichnet bestätigen<sup>6)</sup>. Cd und Mg zeigen die Form von Abbild. 7a, Be die von Abbild. 7b. Allein Zn zeigt eine geringe Abweichung, die eine



Abbild. 7a.



Abbild. 7b.

Gleichgewichtsform eines Krystals mit hexag. dicht. Packung bei Berücksichtigung  
a. allein der nächsten Gitternachbarn.  
b. auch der zweitnächsten Gitternachbarn.

Nachprüfung erfordert. Straumanis hat nämlich  $11\bar{2}0$  festgestellt, nicht aber  $10\bar{1}2$ , während die Theorie nur das gleichzeitige Erscheinen oder Nichterscheinen dieser zwei Flächen erfordert.

Die Streifen des Krystals in Abbild. 6 entsprechen den 3 Zonen der Flächen: 0001,  $10\bar{1}1$ ,  $10\bar{1}0$  (und  $10\bar{1}2$ ), d. h. der Flächen der Gleichgewichtsform in Abbild. 7a. (Die Streifen stellen demnach Treppen dar, deren einzelne Stufen von den Flächen 0001,  $10\bar{1}1$  und  $10\bar{1}0$  begrenzt werden. Das Gebiet zwischen den Streifen wird gleichmäßig matt durch das Entstehen vieler Ecken der Art 1 und 2 in Abbild. 7a.) Man ersieht ohne weiteres, daß dies darauf hindeutet, daß die Wirkung der zweitnächsten Gitternachbarn im Cd-Gitter bei der vorhandenen Übersättigung noch nicht zum Vorschein

kommen kann. Sonst müßten noch sechs weitere Streifen erscheinen, die genau in der Mitte zwischen den bereits beobachteten sechs Streifen ihren Platz haben würden, entsprechend dem Auftreten der Prismenfläche zweiter Stellung 1120 in der Gleichgewichtsform in Abbild. 7b. Damit haben wir ein äußerst feines Merkmal in Händen, um den Einfluß der zweitnächsten Nachbarn zu beurteilen.

Die obere Grenze des Anteils der zweitnächsten Nachbarn am  $\varphi_{1/2}$ -Wert läßt sich dann folgendermaßen bestimmen. Ziehen wir nur die ersten und zweiten Nachbarn in Betracht, so ist bei der hexag. dicht. Kugelpackung  $\varphi_{1/2} = 6\varphi_1 + 3\varphi_2$ , während die Abtrennungsarbeit eines Eckenbausteins der Gleichgewichtsform in Abbild. 7a (gleichviel ob 1 oder 2) sich zu  $\psi = 6\varphi_1 + 2\varphi_2$  ergibt. Die Ecke ist stabil, solange  $\psi \geq \varphi_p$  ist, wobei p den in der Krystallumgebung herrschenden Dampfdruck bedeutet und  $\varphi_p$  durch Gleichung (1) definiert ist. Gemäß Gleichung (2) gilt die Beziehung

$$\varphi_{1/2} - \varphi_p = kT_1 \ln \frac{p}{p_{T_1, \infty}} \geq \varphi_2,$$

worin  $p_{T_1, \infty}$  den Dampfdruck eines hinreichend großen Cd-Krystals bei  $T_1$  bedeutet. Bei kleinen Übersättigungen ist  $p = p_{T_2, \infty}$  zu setzen. Benutzt man noch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung und die für höhere Temperaturen geltende Näherungsbeziehung<sup>7)</sup>

$$N\varphi_{1/2} = \lambda_T + 1/2 RT,$$

so gelangt man zum folgenden Ausdruck für den Anteil der zweitnächsten Gitternachbarn am  $\varphi_{1/2}$ -Wert:

$$A_2 = \frac{3N\varphi_2}{N\varphi_{1/2}} \leq \frac{3\lambda_T}{\lambda_T + 1/2 RT} \cdot \frac{\Delta T}{T}. \quad (3)$$

Setzt man die entsprechenden Zahlenwerte für Cd ein ( $\lambda_{577} = 26312$  cal,  $T = 577^\circ$  K,  $\Delta T = 8^\circ$ ), so ergibt sich  $A_2 \leq 0.04$ , d. h. der Anteil der zweitnächsten Nachbarn beträgt höchstens 4% vom gesamten  $\varphi_{1/2}$ -Betrag.

Die Versuchsbedingungen wurden nachträglich in Sofia weitgehend verbessert, worüber an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll. Indem auf die sichtbare Führung des Wachstumsprozesses verzichtet wurde, konnte die Temperaturkonstanz viel genauer eingehalten werden. So konnte auch  $\Delta T$  bis auf  $1^\circ$  hinuntergetrieben werden. Bei  $\Delta T > 1^\circ$  ergaben sich stets nur die bereits bekannten 6 Streifen (3 Zonen). Erst als  $\Delta T 1^\circ$  erreichte, erschienen Andeutungen der erwarteten weiteren 3 Zonen.

Der  $A_2$ -Wert ergibt sich aus den letzten Messungen demnach als noch viel kleiner. Ersetzt man in Gleichung (3)  $\Delta T$  durch 1, so ist  $A_2 \sim 0.5\%$ , oder aber (da das Gitteratom 6 Nachbarn im Abstände  $r_0$  und 3 im Abstände  $r_0/\sqrt{2}$  besitzt)  $\varphi_2 \sim \varphi_1/100$ .

Zum Schluß möchte ich noch einmal hervorheben, daß die Theorie auf Grund von Annahmen entwickelt wurde, die für einen homöopolaren Krystall gelten, aber nicht ohne weiteres bei metallischen Krystallen vorausgesetzt werden können. Durch die vorzügliche Bestätigung der Theorie durch den Versuch ist m. E. zum mindesten die Brauchbarkeit derselben in der vorliegenden vereinfachten Form auch bei den metallischen Krystallen als erwiesen zu betrachten.

<sup>7)</sup> M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig 1939, S. 36.