

190. Kurt Neumann und Friedemann Hoek: Schnellwachsende nadelförmige Kaliumkristalle*)

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen]
(Eingegangen am 3. Juni 1953)

Bei der Sublimation von Kalium i. Hochvak. werden dünne Kristallnadeln beobachtet, die 150mal schneller wachsen als die normalen Kristalle desselben Metalls.

Bei Versuchen über die Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit des Kaliums¹⁾ konnten wir eigenartige Kristalle beobachten, die uns in mehr als einer Hinsicht bemerkenswert erscheinen.

Das zu den Versuchen verwendete Destillationsgefäß zeigt die Abbild. 1. Ein etwa 1 cm langer Silberdraht A von 0.1 mm Durchmesser ist in einer passenden Bohrung am unteren Ende des 1 mm starken Platindrahtes B festgeklemmt. Dieser ist in dem Schutzrohr C eingeschmolzen und ragt oben etwa 5 mm aus dem Gefäß heraus. Die untere Hälfte des Silberdrahtes tritt durch die enge Öffnung des Schutzrohres, ohne deren Rand zu berühren, in den eigentlichen Destillationsraum D hinein. Vor dem Abschmelzen des Gefäßes wurde eine kleine Menge durch mehrfache Vakuum-Destillation gereinigtes Kalium hineindestilliert. Bei den Versuchen war das etwa 3 cm weite und 30 cm lange Destillationsrohr von einem unterteilten Heizmantel umgeben, dessen oberer und unterer Teil aus je einem Umlaufthermostaten mit Wasser versorgt wurden. Auf diese Weise konnte der Silberdraht nach Belieben wärmer oder kälter als der untere Teil des Rohres gehalten werden.



Abbild. 1. Sublimationsgefäß für Kalium

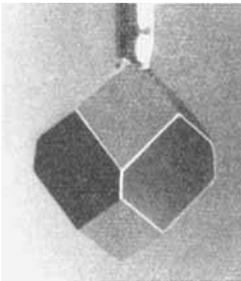
Bei den Kondensationsversuchen unterhalb des Schmelzpunktes von Kalium verfolgten wir das Wachstum eines kleinen, erstarrten Kaliumtröpfchens von etwa 1 mm Durchmesser. Dieses wurde vorher bei höherer Temperatur auf das etwas verdickte untere Ende des Silberdrahtes destilliert und dann auf die Versuchstemperatur abgekühlt. Die Tropfen sind fast kugelig und laufen nicht auf dem Draht auseinander, da Silber von geschmolzenem Kalium schlecht benetzt wird. Das Schutzrohr C verhindert die Kondensation auf dem Platindraht.

Im Verlauf der Kondensation bildeten sich auf dem erstarrten Tropfen vorwiegend (110)-Flächen aus, die sich schließlich zu einem vollständigen Rhombendodekaeder zusammenschlossen (Abbild. 2). Bei längerer Behandlung mit schwach übersättigtem Dampf traten später auch Würfel- (100) und

*) Herrn Prof. Dr. Ernst Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ K. Neumann u. K. Schmoll, Naturwiss. **39**, 131 [1952].

Ikositetraederflächen (211) auf. Die den Oktaederflächenpolen entsprechenden Ecken des Rhombendodekaeders blieben aber stets scharf. Die beobachteten Flächen sind gerade diejenigen, welche nach der Theorie der Wachstums-

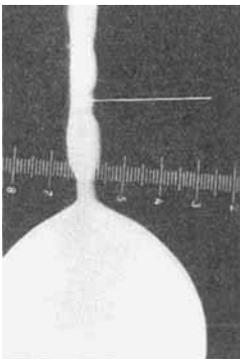


Abbild. 2. Normale Wachstumsform des Kaliums

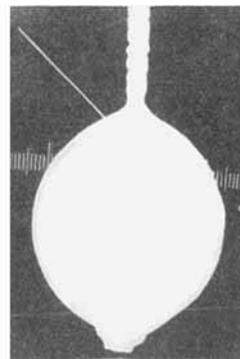
und Gleichgewichtsformen der Kristalle von Stranski, Kaischew und Honigmann^{2,3)} für das raumzentrierte kubische Gitter des Kaliums zu erwarten sind. Sie sind schon früher an Wolfram und dem ebenfalls kubisch raumzentriert kristallisierenden Hexamethylentetramin beim Wachstum bzw. Tempern gefunden worden^{4,5)}.

Daneben aber konnten wir bei nicht zu kleinen Übersättigungen zu Beginn der Kondensation fast regelmäßig sehr dünne Nadeln beobachten, die äußerst rasch in die Länge wuchsen. Sie entstanden vorwiegend auf dem Silberdraht, vereinzelt aber auch auf der frisch erstarrten Tropfenoberfläche (Abbild. 3 und 4). Ihre Dicke betrug während des schnellen Längenwachstums etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm. Die Begrenzungsflächen konnten wir der geringen Größe wegen

die äußerst rasch in die Länge wuchsen. Sie entstanden vorwiegend auf dem Silberdraht, vereinzelt aber auch auf der frisch erstarrten Tropfenoberfläche (Abbild. 3 und 4). Ihre Dicke betrug während des schnellen Längenwachstums etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm. Die Begrenzungsflächen konnten wir der geringen Größe wegen



Abbild. 3. K-Kristallnadel am Ag-Draht



Abbild. 4. K-Kristallnadel auf erstarrtem K-Tropfen

nicht identifizieren. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Spitze war mindestens 150 mal so groß wie die der anderen Oberflächenpartien des Tropfens. Nachdem die Nadeln, ohne merklich an Dicke zuzunehmen, etwa 0.2 bis maximal 0.7 mm lang geworden waren, hörte das schnelle Längenwachstum

²⁾ I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 78, 373 [1931]. ³⁾ I. N. Stranski u. B. Honigmann, Z. physik. Chem. 194, 180 [1950].

⁴⁾ E. W. Müller, Z. Physik 126, 642 [1949].

⁵⁾ R. Kaischew, Jahrb. d. Univ. Sofia, Phys.-mathemat. Fak. XLIII 2, 99 [1946].

anscheinend plötzlich auf. Die Nadeln nahmen dann in Länge und Dicke nur etwa so viel zu wie der übrige Kristall, soweit man das beurteilen konnte. Oft verschwanden sie auch nach einem oder zwei Tagen. Vielleicht brachen sie ab. Bei einem Versuch bildeten sich mehrmals nacheinander Nadeln an der gleichen Stelle der Tropfenoberfläche. Ein anderes Mal erschien sogar ein Büschel von 3 Nadeln, die Winkel von etwa 30° miteinander bildeten und deren Fußpunkte ganz dicht zusammenlagen. Bei größeren Übersättigungen entstanden zahlreiche Nadeln auch am unteren Ende des Schutzrohres, wurden aber nicht sehr lang und verdickten sich bald zu unregelmäßigen Keulen. Nachdem sich eine optisch feststellbare Kaliumschicht auf den Draht und die ursprüngliche Tropfenoberfläche aus dem Dampf niedergeschlagen hatte, bildeten sich keine Nadeln mehr. Auf den Abbildungen sind die Nadeln bereits ausgewachsen und etwas verdickt; vorher hätten sie sich auf den Bildern zu wenig abgehoben (die Aufnahmen sind Schattenriß-Negative, die Vergrößerung etwa $25\times$).

Wie an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden wird, lag der Kondensationskoeffizient auf der gekrümmten Tropfenoberfläche bei 0.5 bis 1, d. h. sie wuchs etwa halb so schnell in Richtung ihrer Normalen, wie sich aus der Stoßzahl des Dampfes ergäbe, wenn jedes auffallende Atom in das Kristallgitter eingebaut würde. Demgegenüber wurde auf der Endfläche der Nadeln 75 mal mehr Substanz abgelagert, als aus dem Dampf darauf kondensieren konnte. Der Materialtransport zur Spitze erfolgt also fast ausschließlich durch Oberflächendiffusion längs der Nadel. Die Erscheinung ist ein besonders auffälliges Beispiel für die von M. Volmer und A. Weber⁶⁾ an Quecksilberkristallen entdeckte Wanderung adsorbierter Atome über die eigene Kristallunterlage zu den Wachstumsstellen.

Von der Durchrechnung des Diffusionsproblems soll hier nur das Ergebnis mitgeteilt werden. Bei einer Temperatur der Kristalloberfläche von 60.5°C und einer Sättigungstemperatur des Dampfes von 63.0°C betrug danach die Oberflächenkonzentration der beweglichen Adsorptionsschicht am Fuße der Nadeln (für 110-Flächen berechnet) etwa 5% der maximal möglichen Bedeckung (Zahl der Gitterplätze). Legt man andere, weniger dicht gepackte Begrenzungsflächen der Rechnung zugrunde, ergeben sich noch höhere Werte, die z.Tl. mehratomaren Schichten entsprechen würden. Dieses Ergebnis kann als Stütze für die in neuerer Zeit mehrfach geäußerten Vermutungen über den Mechanismus des Schmelzens betrachtet werden^{7,8,9)}. Während früher von einem inneren Zusammenbruch des Gitters gesprochen wurde, wird heute angenommen, daß die arteigene Adsorptionsschicht mit steigender Temperatur immer beweglicher und dichter wird und bei der Schmelztemperatur kontinuierlich in eine dreidimensionale Flüssigkeitsschicht übergeht. Allerdings gilt dies nicht für die am dichtesten gepackten Flächen (hier 110), denn diese werden im allgemeinen von der eigenen Schmelze nicht benetzt. Beim Schmelzen werden sie vom Rand her angegriffen.

⁶⁾ M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem. 119, 277 [1926].

⁷⁾ M. Volmer u. O. Schmidt, Z. physik. Chem., Abt. B 85, 467 [1937].

⁸⁾ I. N. Stranski, Naturwiss. 30, 425 [1942]; vergl. a. Zitat ³⁾.

⁹⁾ N. Cabrera, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 294 [1952].

Über den inneren Aufbau und die Entstehungsursache der Nadeln können wir vorerst nur sehr vage Vermutungen äußern. Bei einem regulären Kristall ist die ausgeprägte Bevorzugung einer Richtung schwer verständlich. Vielleicht handelt es sich um schraubenförmige Gitterstörungen im Sinne von J. M. Burgers¹⁰), die an geeigneten Stellen der Kondensationsunterlage ansetzen und wendeltreppenartig in die Höhe wachsen. In den letzten Jahren wurden vor allem an SiC-Kristallen, aber auch an zahlreichen organischen Stoffen eigentümliche, mikroskopische Erhöhungen über den normalen Kristallflächen beobachtet^{11, 12, 13, 14}), die von einigen – nicht allen – Autoren auf solche Schraubenversetzungen zurückgeführt werden. Doch hatten diese Gebilde stets eine spiralförmige, schneckenhausähnliche flache Kegel- oder Pyramidengestalt.

Andererseits ist es natürlich nicht ausgeschlossen, daß es sich bei den Kaliumnadeln um eine instabile allotrope Modifikation handelt, die ja an sich im übersättigten Dampf wachstumsfähig sein könnte. Allerdings könnte deren Gitter nur einen sehr geringen Überschuß an freier Energie gegenüber dem normalen besitzen, zumal die Nadeln in Kontakt mit der stabilen Modifikation und dicht am normalen Schmelzpunkt wachsen. Tatsächlich glaubte V. M. Goldschmidt¹⁵) 1926 eine tetragonale Kristallstruktur des Kaliums durch Laue-Aufnahmen bei Zimmertemperatur nachgewiesen zu haben; sein Ergebnis wurde aber später von E. Posnjak¹⁶) nicht bestätigt, der nur die kubisch raumzentrierte Struktur feststellen konnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

191. Robert Schwarz und Wilhelm Kuchen: Zur Kenntnis der Kieselsäuren, IX. Mitteil.: Einige neue Ester der Orthokieselsäure*) **)

[Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen]

(Eingegangen am 5. Juni 1953)

An Hand einer Zusammenstellung neuer und bereits bekannter Ester der Orthokieselsäure wird versucht, Zusammenhänge zwischen Konstitution und physikalischen sowie chemischen Eigenschaften abzuleiten. Es wird das Verfahren der Ätherspaltung mit Siliciumtetrachlorid beschrieben; im Zusammenhang damit werden einige neue Äther dargestellt.

Im Laufe unserer Untersuchungen über Kieselsäureester¹) ergab sich mit zunehmendem experimentellem Material die allgemeine Frage, in welcher Weise sich die Konstitution auf die physikalischen Eigenschaften auswirkt.

¹⁰) J. M. Burgers, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **42**, 293 [1939].

¹¹) C. Frank, Discuss. Faraday Soc. **5**, 48 [1949].

¹²) A. R. Verma, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 268 [1952].

¹³) H. E. Buckley, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 275 [1952].

¹⁴) M. Brandstätter, Naturwissenschaften **40**, 272 [1953].

¹⁵) V. M. Goldschmidt, Skr. norske Vidensk.-Abad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. **1926**, Nr. 2, S. 17. ¹⁶) E. Posnjak, J. physik. Chem. **32**, 357 [1928].

*) Ernst Weitz zum 70. Geburtstag zugeeignet.

) VIII. Mitteil. zur Kenntnis der Kieselsäuren: R. Schwarz u. F. Weigel, Z. anorg. allg. Chem. **288, 291 [1951]. ¹) Z. anorg. allg. Chem. **263**, 15 [1950], **266**, 185 [1951].