

Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander

Voa

I. N. STRANSKI und L. KRASTANOW

Aus dem Phys.-chem. Institut der Universität Sofia

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. 2. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 28. 4. 1938)

1. Einleitung und Problemstellung.

Die Vorgänge bei der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander wurden vor einigen Jahren von dem einen von uns einer genaueren theoretischen Untersuchung unterzogen¹. Es ergab sich dabei, daß man einer jeden einzelnen Netzebene des über fremder Unterlage wachsenden Kristalls einen gesonderten Sublimationsdruck (bzw. Löslichkeit) zuschreiben muß. Mit Hilfe dieser Sublimationsdrucke (bzw. Löslichkeiten) ließen sich dann die Bildungsmöglichkeiten der einzelnen Netzebenen genauer angeben und daraus auch eine Reihe weiterer einfacher und übersichtlicher Schlüsse ziehen².

Das wichtigste Ergebnis davon soll hier an Hand des folgenden einfachen Beispiels, das uns auch weiter unten dienen wird, erläutert werden. Es seien die Ionenkristalle $Kt' An'$ und $Kt'' An''$ gegeben, die beide das NaCl-Gitter und die gleichen Gitterkonstanten haben sollen. Die Ladungen der Ionen sollen aber in beiden Fällen verschieden sein (beim $Kt' An'$ einfach und beim $Kt'' An''$ doppelt), d. h. die Kristalle sind im GRIMMSchen Sinne isomorph.

Scheidet sich nun $Kt' An'$ über einem $Kt'' An''$ -Kristall aus, und zwar über der Würfel­fläche, die in diesem Falle die einzige Gleichgewichtsformfläche ist, so wird die erste Netzebene einen bedeutend kleineren Dampfdruck p_1 als den Dampfdruck p_∞

¹ I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. A **142** (1929) 453; BODENSTEIN-Festb. (1931) 230.

² Hier sei insbesondere auf den Bericht von H. SEIFERT über „Die anomalen Mischkristalle“ verwiesen, erschienen in Fortschr. d. Min., Krist. u. Petrogr. **19** (1935) 103—182 (I. Teil); **20** (1936) 324—455 (II. Teil); **22** (1937) 185—488 (III. Teil). In diesem Bericht sind die vielfachen Erfahrungen aus dem Gebiete der Mischkristallbildung und Kristallaufwachsung in ausgezeichneter Weise zusammengestellt und auch durch eigene Untersuchungen ergänzt.

eines genügend großen $Kt' An'$ -Kristalls haben. Die $Kt'' An''$ -Unterlage bindet nämlich diese Netzebene bedeutend fester als der eigene $Kt' An'$ -Kristall. Deshalb wird ein $Kt'' An''$ -Kristall auch in Gegenwart eines gegenüber dem $Kt' An'$ -Kristall bedeutend untersättigten Dampfes von einer einionigen $Kt' An'$ -Schicht bedeckt sein.

Eine zweite $Kt' An'$ -Netzebene, die über der ersten $Kt' An'$ -Netzebene angebracht ist, wird hingegen einen Dampfdruck p_2 haben, der größer als p_∞ ist. Dies ist eine Folge der größeren Abstoßung, die diese Netzebene seitens des tieferliegenden $Kt'' An''$ -Kristalls erfährt. Diese Tatsache ist letzten Endes der eigentliche Grund dafür, daß die Ausscheidung eines $Kt' An'$ -Kristalls über einem $Kt'' An''$ -Kristall eine Übersättigung erfordert; der sich ausscheidende Kristall muß eben über diese zweite Netzebene hinauswachsen.

Es ist aber nicht unbedingt erforderlich, daß die Kristallausscheidung derart verläuft, daß sich zunächst die zweite Netzebene bildet und erst über dieser die dritte usw. Es kann nämlich der Ablauf des Vorganges auch ein derartiger sein, daß sich über der ersten $Kt' An'$ -Netzebene ein zweidimensionaler Keim bildet, der aus zwei oder mehr Netzebenen besteht. Einerseits wird der Dampfdruck (bzw. die Löslichkeit) eines genügend großen zweidimensionalen Kristalls, der aus zwei oder mehr Netzebenen besteht, kleiner sein als der Dampfdruck p_2 . Andererseits werden aber voraussichtlich die Keimbildungsarbeiten eventuell größer ausfallen als die Keimbildungsarbeit eines zweidimensionalen Keims, der über der ersten $Kt' An'$ -Netzebene entsteht und aus einer einzigen Netzebene besteht³.

Um dieser Frage eine prinzipielle Lösung zu geben, wollen wir im folgenden einen möglichst einfachen Fall durchrechnen, indem wir die Behandlungsweise von VOLMER und BRANDES⁴ und diese von STRANSKI und KAISCHEW⁵ anwenden. Die vollständige Klärung eines solchen Falles dürfte aber für das ganze Problem der anomalen Mischkristalle und der Kristallaufwachsung bedeutungsvoll sein.

Die beiden Kristalle $Kt' An'$ und $Kt'' An''$ seien aus vollkommen undeformierbaren Ionen aufgebaut. Desgleichen seien die Gitterdeformationen an den Kristalloberflächen vernachlässigt.

³ Vgl. I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festbd. (1931) 232.

⁴ H. BRANDES u. M. VOLMER, Z. physik. Chem. A 155 (1931) 466.

⁵ I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. B 26 (1934) 110.

Wie schon gesagt, sollen die Kristalle beide ein NaCl-Gitter mit gleicher Gitterkonstante δ besitzen. Die Ladungen der Ionen seien $\pm e$ (für Kt' An') bzw. $\pm 2e$ (für Kt'' An''). Bei dem hier behandelten schematischen Fall sollen außerdem vorläufig nur die Keime berücksichtigt sein, die über der Mitte einer glatten Würfelfläche selbst und nicht an ausgezeichneten Stellen derselben (wie etwa Kanten, Ecken oder Stufen) gebildet werden können.

2. Berechnung der Sublimationsdrucke der verschiedenen Kt' An'-Netzebenen, gebildet über der Würfelfläche eines Kt'' An''-Kristalls.

Besonders übersichtlich gestaltet sich die Berechnung der Sublimationsdrucke der verschiedenen Kt' An'-Netzebenen, die über der Würfelfläche des Kt'' An''-Kristalls entstehen, wenn man dazu die entsprechenden σ_i -Werte benutzt (σ_i soll die spezifische Oberflächenenergie eines aus i^3 Ionen bestehenden Kristallwürfels vom NaCl-Typ bedeuten).

Nach STRANSKI⁶ ist die spezifische Oberflächenenergie der Würfelfläche eines Kristallwürfels mit Kantenlänge a folgendermaßen definiert: Man entfernt von einem genügend großen Kristallwürfel eine Platte, deren Dicke gleich a ist. Dann ist die gesuchte spezifische Oberflächenenergie gleich der Arbeit, die zur Abtrennung der Platte verwendet worden ist, dividiert durch den Flächeninhalt der dabei neu entstandenen Flächen. Die im folgenden benötigten σ_i -Werte erhält man dann leicht mit Hilfe der Methode von BORN und STERN⁷ bzw. von MADELUNG⁸. Nach BORN und STERN ist nämlich der elektrostatische Anteil der spezifischen Oberflächenenergie der Würfelfläche eines unendlich großen NaCl-Kristalls mit folgender Formel gegeben:

$$\sigma_{\infty} = 32 \frac{e^2}{\delta^3} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p\bar{p}} \sum_{\substack{m \\ \text{ungerade}}} \sum_n \frac{e^{-\pi p \sqrt{m^2+n^2}}}{\sqrt{m^2+n^2}} = 0.26098 \frac{e^2}{\delta^3}.$$

Die Werte für die σ_i -Größen (elektrostatischer Anteil) erhält man ebenfalls aus dieser Formel, indem man aber noch berücksichtigt,

⁶ I. N. STRANSKI, S.-B. Wien. Akad. Wiss. (II b) **145** (1936) 840, bzw. Mh. Chem. **69** (1936) 234. Vgl. auch I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. B **35** (1937) 427.

⁷ M. BORN u. O. STERN, S.-B. Preuß. Akad. Wiss. **48** (1919) 901. Der oben gegebene Wert für σ_{∞} ist genauer.

⁸ E. MADELUNG, Physik. Z. **19** (1918) 524.

daß \bar{p} nicht größer als i werden darf, im übrigen aber den gleichen Wert wie p haben muß. p ist nämlich der Abstand (in $\frac{\delta}{2}$) zwischen einem Ion einer einionigen, senkrecht zur Würfel- fläche stehenden Säule des einen Gitterteils (der zu entfernenden Kristallplatte) und einer zur selben Würfel- fläche parallelen Netz- ebene des anderen Gitterteils. \bar{p} kann also nicht größer werden als es Netzebenen in dem ersten Gitterteil (in der zu entfernenden Kristallplatte) gibt. Dann erhalten wir für:

$$\sigma_1 = 0.26404 \frac{e^2}{\delta^3},$$

$$\sigma_2 = 0.26095 \frac{e^2}{\delta^3},$$

$$\sigma_3 = 0.26099 \frac{e^2}{\delta^3} \text{ und}$$

$$\sigma_4 = \sigma_\infty.$$

Der Unterschied im Zustand einer Molekel der ersten an- gelagerten Kt' An'-Netzebene über dem Kt'' An''-Kristall gegen- über diesem einer Molekel der obersten Netzebene des Kt' An'- Kristalls besteht nur in der doppelten Beladung der Ionen der Unterlage. Für den elektrostatischen Anteil der Abtrennungs- arbeit $\varphi_{1/2, 1}$ einer Molekel Kt' An' von der Halbkristallage der ersten Kt' An'-Netzebene über dem Kt'' An''-Kristall erhalten wir dann in sehr übersichtlicher Weise den Wert

$$\varphi_{1/2, 1} = 0.26404 \frac{e^2}{\delta^3} \cdot 2 \left(\frac{\delta}{2} \right)^2 \cdot 2 + \varphi_{1/2} = \varphi_{1/2} + 0.26404 \frac{e^2}{\delta^3},$$

d. h. den elektrostatischen Anteil der Abtrennungsarbeit einer Molekel von der Halbkristallage des Kt' An'-Kristalls ($\varphi_{1/2}$), ver- mehrt um den Wert von σ_1 , multipliziert durch den doppelten Flächeninhalt eines einzelnen Ions an der Würfel- fläche und multipliziert noch durch 2 (da wir eine Molekel statt eines ein- zelnen Ions nehmen).

Entsprechend finden wir für den elektrostatischen Anteil der Abtrennungsarbeit einer Molekel Kt' An' von der Halbkristall- lage der zweiten und dritten Kt' An'-Netzebene über dem Kt'' An''-Kristall folgende Werte:

$$\varphi_{1/2, 2} = \varphi_{1/2} + (\sigma_2 - \sigma_1) 4 \left(\frac{\delta}{2} \right)^2 = \varphi_{1/2} - 0.00309 \frac{e^2}{\delta^3},$$

$$\varphi_{1/2, 3} = \varphi_{1/2} + (\sigma_3 - \sigma_2) 4 \left(\frac{\delta}{2} \right)^2 = \varphi_{1/2} + 0.00004 \frac{e^2}{\delta^3}.$$

Da wir die Ionendeformation nicht berücksichtigen und da der Anteil der BORNSchen Abstoßungskräfte an der Abtrennungsarbeit praktisch ungeändert wie beim $Kt' An'$ -Kristall verbleibt, so erhalten wir mit großer Annäherung folgende Werte für die Dampfdrucke p_i der verschiedenen (unendlich großen) $Kt' An'$ -Netzebenen, die sich der Reihe nach über der Würfel­fläche des $Kt'' An''$ -Kristalls anlagern:

$$p_1 = p_\infty e^{-\frac{0 \cdot 26404}{kT} \frac{e^2}{\delta}},$$

$$p_2 = p_\infty e^{-\frac{0 \cdot 00309}{kT} \frac{e^2}{\delta}} \quad \text{und}$$

$$p_3 = p_\infty e^{-\frac{0 \cdot 00004}{kT} \frac{e^2}{\delta}},$$

worin p_∞ der Sublimationsdruck des genügend großen $Kt' An'$ -Kristalls ist.

Hier soll noch der Sublimationsdruck einer doppelten $Kt' An'$ -Netzebene, die über der ersten über dem $Kt'' An''$ -Kristall schon angelagerten $Kt' An'$ -Netzebene wächst, berechnet werden. Ebenso soll auch der Sublimationsdruck einer in gleicher Weise wachsenden vierfachen $Kt' An'$ -Netzebene berechnet werden.

Die entsprechenden $\varphi_{1/2, 2-3}$ - und $\varphi_{1/2, 2-5}$ -Werte ergeben sich in ganz ähnlicher Weise folgendermaßen:

$$\varphi_{1/2, 2-3} = \varphi_{1/2} + (\sigma_2 - \sigma_1) 2 \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 + (\sigma_3 - \sigma_2) 2 \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 = \varphi_{1/2} - 0 \cdot 00156 \frac{e^2}{\delta},$$

$$\begin{aligned} \varphi_{1/2, 2-5} = \varphi_{1/2} + (\sigma_2 - \sigma_1) \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 + (\sigma_3 - \sigma_2) \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 + (\sigma_4 - \sigma_3) \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 + \\ + (\sigma_5 - \sigma_4) \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 = \varphi_{1/2} - 0 \cdot 00078 \frac{e^2}{\delta} \end{aligned}$$

und

$$\varphi_{1/2, 2-7} = \frac{\varphi_{1/2} + 2\varphi_{1/2, 2-5}}{3} = \varphi_{1/2} - 0 \cdot 00052 \frac{e^2}{\delta}.$$

Daraus folgt

$$p_{2-3} = p_\infty e^{-\frac{0 \cdot 00156}{kT} \frac{e^2}{\delta}},$$

$$p_{2-5} = p_\infty e^{-\frac{0 \cdot 00078}{kT} \frac{e^2}{\delta}},$$

und

$$p_{2-7} = p_\infty e^{-\frac{0 \cdot 00052}{kT} \frac{e^2}{\delta}}.$$

In Fig. 1 sind die Halbkristallagen einer doppelten und einer vierfachen wachsenden Netzebene dargestellt. Im ersten

Fall wird je eine, im zweiten Fall werden aber zwei Molekeln angelagert. Im zweiten Fall ist dann $\varphi_{1, 2, \dots, 5}$ der Mittelwert aus den Abtrennungsarbeiten der zwei Molekeln, die beim Ab- oder Aufbau der Schicht sich stets hintereinander ablösen oder anlagern werden.

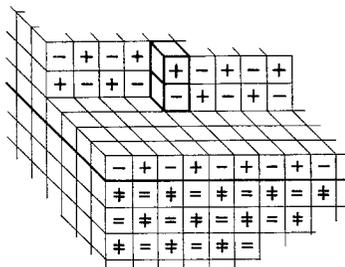


Fig. 1 a.

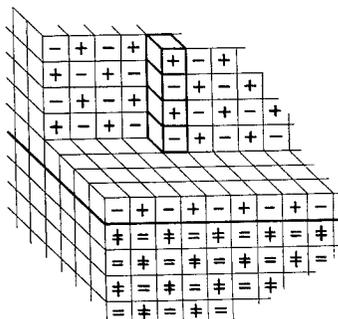


Fig. 1 b.

3. Berechnung der zweidimensionalen Keimbildungsarbeiten der $Kt' An'$ -Netzebenen über der Würfel­fläche eines $Kt'' An''$ -Kristalls.

Um die Keimbildungsarbeiten der verschiedenen Netzebenen, für die wir oben die Dampfdrucke berechnet hatten, zu erhalten, wenden wir das schon früher benutzte⁹ Verfahren nach VOLMER und BRANDES an.

Die Bildungsarbeit eines einionigen zweidimensionalen $Kt' An'$ -Keims, entstehend als 1. Netzebene über dem $Kt'' An''$ -Kristall, ergibt sich ohne weiteres zu¹⁰

$$W_1 = 2 a_1 \alpha_1,$$

wobei unter Berücksichtigung der BORNSEHEN Abstoßung

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{l_1 \geq 0} \sum_{l_2 \geq 0} \left\{ \pm \frac{e^2}{\delta} [(l_1 + p)^2 + l_2^2]^{-\frac{1}{2}} + b \left(\frac{2}{\delta} \right)^n [(l_1 + p)^2 + l_2^2]^{-\frac{n}{2}} \right\} = \\ = (0'2226 + 1'0976) \frac{e^2}{\delta^2} = 11'64 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}$$

zu setzen ist¹¹.

Ebenso ergeben sich direkt auch die Bildungsarbeiten ein-

⁹ Vgl. I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. B 26 (1934) 100.

¹⁰ Dabei ist der Anteil der Eckenenergien vernachlässigt. Hierüber vgl. I. N. STRANSKI, S.-B. Wien. Akad. Wiss. (IIb) 145 (1936) 840 bzw. Mh. Chemie 69 (1936) 234.

¹¹ H. BRANDES, Z. physik. Chem. 126 (1927) 204. In der hier gegebenen Berechnung des BORNSEHEN Anteils von α_1 steckt ein unwesentlicher Fehler.

ioniger zweidimensionaler Keime, entstehend als 2. oder 3. Kt' An'-Netzebene über dem Kt'' An''-Kristall:

$$W_2 = 2a_2 x_1$$

und

$$W_3 = 2a_3 x_1.$$

Die spezifische Randenergie x_1 einer einionigen Kt' An'-Netzebene ist nämlich stets gleich groß, ganz unabhängig davon, als welche Netzebene der Reihe nach sie über dem Kt'' An''-Kristall entsteht. Hingegen sind die Randlängen a_i dieser zweidimensionaler Keime gemäß der THOMSON-GIBBSschen Gleichung noch von dem zugehörigen Dampfdruck p_i abhängig und daher bei gleichem Dampfdruck p_{a_i} in der Umgebung für die verschiedenen Netzebenen verschieden. Nach der THOMSON-GIBBSschen Gleichung ergibt sich nämlich

$$a_i = \frac{x_1 \delta^2}{kT \ln \frac{p_{a_i}}{p_i}}$$

Indem wir noch die zugehörigen p_i -Werte einsetzen, erhalten wir dann die folgenden Ausdrücke für die W_i -Werte:

$$W_1 = \frac{2x_1^2 \delta^2}{kT \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.26404}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

$$W_2 = \frac{2x_1^2 \delta^2}{kT \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.00309}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

und

$$W_3 = \frac{2x_1^2 \delta^2}{kT \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.00004}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

In ähnlicher Weise findet man noch

$$W_{2-3} = 2a_{2-3} x_{2-3},$$

$$W_{2-5} = 2a_{2-5} x_{2-5},$$

$$W_{2-7} = 2a_{2-7} x_{2-7}$$

und

$$a_{2-3} = \frac{x_{2-3} \delta^2}{2kT \ln \frac{p_{a_i}}{p_{2-3}}}$$

$$a_{2-5} = \frac{\varkappa_{2-5} \delta^2}{4kTl_n \frac{p a_i}{p_{2-5}}},$$

$$a_{2-7} = \frac{\varkappa_{2-7} \delta^2}{6kTl_n \frac{p a_i}{p_{2-7}}}.$$

Für die hier auftretenden spezifischen Randenergien sind folgende Werte einzusetzen:

$$\varkappa_{2-3} = \frac{2}{2-\frac{\delta}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{l_1 \geq 1} \sum_{l_2 \geq 0} \sum_{l_3=0,1}$$

$$\left\{ \pm \frac{e^2}{\delta} [(l_1+p)^2 + l_2^2 + l_3^2]^{-\frac{1}{2}} + b \left(\frac{2}{\delta}\right)^n [(l_1+p)^2 + l_2^2 + l_3^2]^{-\frac{n}{2}} \right\} =$$

$$= \frac{e^2}{\delta^2} (0'3488 + 2'3197) = 15'67 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm},$$

$$\varkappa_{2-5} = \frac{4}{2-\frac{\delta}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{l_1 \geq 0} \sum_{l_2 \geq 0} \sum_{l_3=0,2}$$

$$\left\{ \pm \frac{e^2}{\delta} [(l_1+p)^2 + l_2^2 + l_3^2]^{-\frac{1}{2}} + b \left(\frac{2}{\delta}\right)^n [(l_1+p)^2 + l_2^2 + l_3^2]^{-\frac{n}{2}} \right\} +$$

$$+ \frac{6}{2-\frac{\delta}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{l_2 \geq 0} \sum_{l_3 \geq 0}$$

$$\left\{ \pm \frac{e^2}{\delta} [(l_1+p)^2 + l_2^2 + 1]^{-\frac{1}{2}} + b \left(\frac{2}{\delta}\right)^n [(l_1+p)^2 + l_2^2 + 1]^{-\frac{n}{2}} \right\} +$$

$$+ \frac{2}{2-\frac{\delta}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{l_1 \geq 0} \sum_{l_2 \geq 0}$$

$$\left\{ \pm \frac{e^2}{\delta} [(l_1+p)^2 + l_2^2 + 9]^{-\frac{1}{2}} + b \left(\frac{2}{\delta}\right)^n [(l_1+p)^2 + l_2^2 + 9]^{-\frac{n}{2}} \right\} =$$

$$= \frac{e^2}{\delta^2} (0'6111 + 4'7717) = 24'41 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}.$$

\varkappa_{2-7} läßt sich schon aus folgender Näherungsgleichung genügend genau bestimmen

$$\varkappa_{2-7} = \varkappa_{2-5} + (\varkappa_{2-5} - \varkappa_{2-3}) = 33'15 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}.$$

Unter Berücksichtigung der Werte für p_{2-3} , p_{2-5} und p_{2-7} ergibt sich dann

$$W_{2-3} = \frac{\varkappa_{2-3}^2 \delta^2}{kTl_n \frac{p a_i}{p_{\infty} e \frac{e^2}{kT} \frac{\delta}{\delta}}},$$

$$W_{2-5} = \frac{x_{2-5}^2 \delta^2}{2kT \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.00078}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

und

$$W_{2-7} = \frac{x_{2-5}^2 \delta^2}{3kT \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.0005}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

4. Auswertung der Keimbildungshäufigkeiten.

Um die Werte der Keimbildungshäufigkeiten zu erhalten, werden wir hier die einfache VOLMERSche Gleichung

$$J = A e^{-\frac{W}{kT}}$$

benutzen, um so mehr als die Größe A für alle hier betrachteten zweidimensionalen Keimbildungen praktisch den gleichen Wert haben wird¹². Dann erhalten wir für die Bildungshäufigkeit der zweidimensionalen i -Keime die Ausdrücke:

$$J_1 = A e^{-2\alpha_1^2 \delta^2 / k^2 T^2 \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.26404}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

$$J_2 = A e^{-2\alpha_1^2 \delta^2 / k^2 T^2 \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.00309}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

$$J_{2-3} = A e^{-\alpha_2^2 \delta^2 / k^2 T^2 \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.00156}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

$$J_{2-5} = A e^{-\alpha_2^2 \delta^2 / 2k^2 T^2 \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.00078}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

und

$$J_{2-7} = A e^{-\alpha_2^2 \delta^2 / 3k^2 T^2 \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty} e^{-\frac{0.00052}{kT} \frac{e^2}{\delta}}}}$$

Indem wir für die J_i -Größen die entsprechenden Werte einsetzen und noch $\delta = 5.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $\frac{e^2}{\delta} = \frac{(4.77 \cdot 10^{-10})^2}{5.6 \cdot 10^{-8}} = 4.114 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$

¹² Bei dem hier durchzuführenden Vergleich von Bildungshäufigkeiten sehr ähnlicher Keime hat es keine große Bedeutung diese Prozesse einzeln kinetisch herzuleiten. Über letzteres vgl. R. KAISCHEW u. I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. B. 26 (1934) 317; A 170 (1934) 295, I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Physik. Z. 36 (1935) 393, R. BECKER u. W. DÖRING, Ann. Physik. 24 (1935) 719.

und $T=900^\circ$ abs. setzen, erhalten wir die J_T -Werte allein als Funktionen des Verhältnisses $\frac{p^{a_i}}{p_\infty}$.

In Fig. 2 sind diese J -Werte als Funktionen von $\frac{p^{a_i}}{p_\infty}$ graphisch dargestellt, indem $A=10^{20}$ gesetzt worden ist¹³. Der Anfang

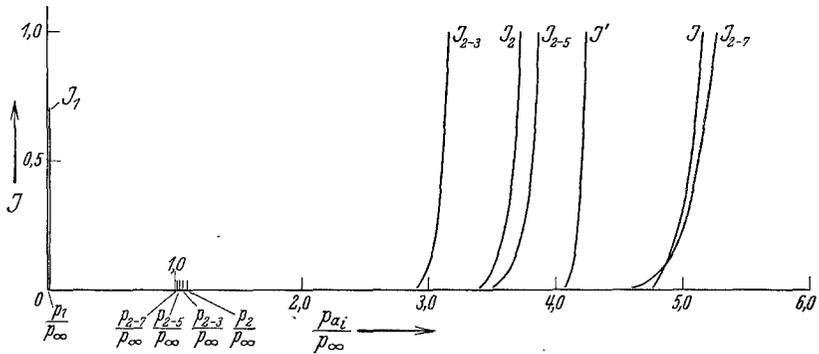


Fig. 2.

der Kurven an der Abszisse ist durch die entsprechenden $\frac{p_i}{p_\infty}$ -Werte gegeben, die hier angeführt sein mögen:

$$\frac{p_1}{p_\infty} = 0.00015, \frac{p_{2-7}}{p_\infty} = 1.0175, \frac{p_{2-3}}{p_\infty} = 1.0263, \frac{p_{2-5}}{p_\infty} = 1.0534, \frac{p_2}{p_\infty} = 1.1086.$$

5. Diskussion der Ergebnisse.

Aus Fig. 2 ersieht man, daß die J_1 -Kurve ganz weit links liegt. Der Kt'' An'' -Kristall muß schon längst durch eine Kt' An' -Netzebene umgeben sein, bevor $\frac{p^{a_i}}{p_\infty}$ den Wert 1 erreicht. (Der Löslichkeit dieser ersten Kt' An' -Netzebene entspricht auf der Abszisse der Wert $\frac{p_1}{p_\infty}$.) Aus dem Verlauf der verschiedenen J -Kurven folgt, daß bei weitem am wahrscheinlichsten die zweidimensionalen Keime als aus zwei Netzebenen bestehend gebildet werden. Man ersieht weiter, daß J_2 nur die Kurve J_{2-3} nicht schneidet, da $\frac{p_{2-3}}{p_\infty} < \frac{p_2}{p_\infty}$ ist und da J_{2-3} im ganzen Verlauf größer als J_2 ist.

¹³ Für den dreidimensionalen Fall ist ja A nach VOLMER (Z. Elektrochem. 35 (1929) 555) etwa gleich 10^{25} zu setzen. Bei gleicher Konzentration der Gasmolekeln unmittelbar an der Oberfläche wie im Gasinnern würde das für den zweidimensionalen Fall für A etwa 10^{17} ergeben. Da aber die Dichte des Adsorbats bedeutend größer ist, muß auch A für den zweidimensionalen Fall entsprechend größer ausfallen.

Letzteres steht auch im Einklang mit dem Ergebnis von STRANSKI und KAISCHEW¹⁴, wonach die Bildungsarbeit zweidimensionaler Keime über einer NaCl-Würfelfläche, die noch aus beliebig vielen Netzebenen (n) bestehen können, den kleinsten Wert für den Fall $n=2$ besitzt. Hier ist dieses Ergebnis insofern noch verstärkt, als $p_2 > p_{2-3}$ ist.

Alle die J_i -Kurven, die auf Fig. 2 dargestellt sind, schneiden sich untereinander (mit Ausnahme von J_2 und J_{2-3} , was schon erwähnt wurde). Die Schnittpunkte liegen bei äußerst kleinen Werten von J . Der Schnittpunkt zweier solcher Kurven ist aber noch stark temperaturabhängig, indem er nämlich stark mit der Temperatur ansteigt. Der Schnittpunkt von J_{2-3} und J_{2-5} liegt z. B. bei $\frac{p_{\alpha_i}}{p_{\infty}} = 1.1901$ und $J = 0.325 \cdot 10^{-160}$. Bei einer Temperaturerhöhung um 1° vergrößert sich aber J etwa 1000-mal.

Aus den Tatsachen, daß sich J_{2-5} sogar bedeutend kleiner als J_2 ergibt und dasselbe in noch verstärkterem Maße für J_{2-7} und für die noch höher indizierten J -Werte gilt, folgt ohne weiteres, daß die dreidimensionale Keimbildung an der Oberfläche selbst kaum eine Rolle spielen kann. Immerhin, der Vollständigkeit halber, führen wir in der folgenden Tabelle die Werte in $\text{erg} \cdot 10^{10}$ für die verschiedenen W_i zum Vergleich mit dem Wert W^{15} , der Bildungsarbeit eines dreidimensionalen Keims, bei einigen Übersättigungen an.

	$\frac{p_{\alpha_i}}{p_{\infty}}$	1'2	2'0	3'0	4'0	5'1
W	10^{10}	4'49	0'31	0'12	0'08	0'056
W_2	10^{10}	0'871	0'116	0'069	0'054	0'045
W_{2-3}	10^{10}	0'479	0'097	0'059	0'047	0'039
W_{2-5}	10^{10}	0'485	0'113	0'070	0'056	0'047
W_{2-7}	10^{10}	0'565	0'138	0'086	0'068	0'058

Im Zusammenhang mit dieser Tabelle sind in Fig. 2 noch zwei J -Kurven (J und J') für die dreidimensionale Keimbildung dargestellt, einmal mit $A=10^{20}$ (J) und ein zweitesmal mit $A=10^{25}$ (J'). Der erste Fall würde der Bildungshäufigkeit dreidimensionaler Keime unmittelbar an der Oberfläche, der

¹⁴ I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. B 26 (1934) 111.

¹⁵ Hierbei ist ebenfalls der Anteil der Kanten- und Eckenenergien vernachlässigt. Vgl. I. N. STRANSKI, S.-B. Wien. Akad. Wiss. (II b) 145 (1936) 840 bzw. Mh. Chemie 69 (1936) 234.

zweite Fall etwa der Bildungshäufigkeit dreidimensionaler Keime innerhalb einer 1 cm dicken Dampfschicht über der Kristallfläche entsprechen.

Wie man ersieht, schneidet die J -Kurve bereits im abgebildeten Bereiche der Fig. 2 die $J_{2-\tau}$ -Kurve (zum zweitenmal!). Dieser Schnittpunkt hat aber keine physikalische Bedeutung, da er bei $a_{2-\tau} = 8'99 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \sim 3 \frac{\delta}{2}$ liegt¹⁶, während die konstante Keimdicke 3δ beträgt, d. h. die mittlere Abtrennungsarbeit pro Ionenpaar der obersten Netzebene des zweidimensionalen Keims wird bedeutend kleiner ausfallen als die mittlere Abtrennungsarbeit der betreffenden „Randreihe“ (die in diesem Falle aus 6 Einzelreihen besteht). Das zweidimensionale Gebilde hat aber nur solange als solches einen physikalischen Sinn, als Anlagerungen oder Ablösungen von Bausteinen an oder von den Rändern bedeutend wahrscheinlicher ausfallen als solche, die eine Änderung der Schichtdicke des Gebildes mit sich bringen würden. In gleicher Weise muß die J -Kurve auch alle anderen J_i -Kurven zum zweitenmal schneiden, aber auch alle diese Schnittpunkte liegen außerhalb des Bereiches, innerhalb dessen den Kurven eine physikalische Bedeutung zukommt¹⁷.

Günstiger für die dreidimensionale Keimbildung verläuft die J' -Kurve, die einen Teil der J_i -Kurven bei bedeutend kleineren Übersättigungen zum zweitenmal schneidet. Trotzdem kann sie ebenfalls kaum eine Rolle spielen, da die Kurven J_2 , J_{2-5} und insbesondere J_{2-3} bei bedeutend kleineren Übersättigungen steil ansteigen.

¹⁶ Zwischen a und $a_{2-\tau}$ besteht z. B. die sehr einfach ableitbare Beziehung

$$\frac{a}{a_{2-\tau}} = \frac{6 \sigma \delta \left(\ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty}} - \ln 1'0175 \right)}{x_{2-\tau} \ln \frac{p_{a_i}}{p_{\infty}}}. \text{ Der Wert des Bruches steigt von Null (bei } \frac{p_{a_i}}{p_{\infty}} = 1'0175 \text{) mit wachsendem } \frac{p_{a_i}}{p_{\infty}} \text{ an und konvergiert gegen die Grenze } \frac{6 \sigma \delta}{x_{2-\tau}} = 1'564.$$

¹⁷ Die Tatsache, daß die J -Kurve alle J_i -Kurven zweimal schneidet, hängt mit dem Ergebnis von STRANSKI und KAISCHEW, Z. physik. Chem. B 26 (1934) 113, zusammen, wonach beim NaCl stets $\frac{i \delta \sigma}{2} < x_i$ oder $x_i < i x_i$ ist. Dieses Verhalten läßt es verstehen, weshalb das Züchten heteropolarer Kristalle aus Dampfphase (das ungestörte Weiterwachsen einmal entstandener dreidimensionaler Keime) im Vergleich zum Züchten homoöpolarer Kristalle viel ungünstiger verlaufen muß.

6. Weitere Folgerungen und Ausblicke.

Die in den vorangehenden Abschnitten gegebenen Berechnungen können selbstverständlich verfeinert werden, indem einerseits noch die Ionen- und Gitterdeformationen wie auch die Kanten- und Eckenenergien bei der Berechnung der W -Werte mitberücksichtigt werden und andererseits indem diese Werte auch für einzelne Stellen an der Oberfläche berechnet werden. Außerdem müßten die Rechnungen für den praktisch allein wichtigen Fall, daß die Vorgänge in Lösungen stattfinden, ausgeführt werden¹⁸. Für die Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit und auch Keimbildungshäufigkeit reiner NaCl-Kristalle ist es prinzipiell ausreichend, die W -Werte nur noch für Ecken und Kanten des Kristallwürfels zu ermitteln. Für den hier betrachteten Fall, wo wir die Ausscheidung eines Kristalls ($Kt' An'$) über der Oberfläche eines fremden Kristalls ($Kt'' An''$) untersuchen, reichen die erwähnten Fälle bei weitem nicht aus. Mit der Ausscheidung von $Kt' An'$ findet kein Wachstum und demnach auch keine Ausheilung der obersten Netzebenen des $Kt'' An''$ -Kristalls statt. Die vorhandenen Stufen und Fehler am $Kt'' An''$ -Kristall werden sicherlich die Ausscheidung des $Kt' An'$ -Kristalls begünstigen, was auch experimentell vielfach festgestellt worden ist¹⁹.

Deshalb müssen auch bei einer genauen theoretischen Behandlung gerade solche singuläre Stellen besonders eingehend untersucht werden, was sehr umständlich und mit gewissen rechnerischen Schwierigkeiten verbunden ist. Es läßt sich aber schon jetzt folgendes Bild dieser Abscheidungen mit ziemlich großer Sicherheit entwerfen.

Als besonders günstige Stellen haben wir uns Stellen an nicht vollendeten Flächenpartien der $Kt'' An''$ -Unterlage vorzustellen, wie etwa Hohlecken oder Hohlkanten. Die $Kt' An'$ -

¹⁸ Bei I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festb. (1931) 230, ist die Berechnung der Löslichkeiten einzelner $Kt' An'$ -Netzebenen in Wasser unter Berücksichtigung der Ionendeformation und der Hydratation ausgeführt. Bedeutend schwieriger wird sich die Berechnung der W -Werte ergeben, wegen den an den Rändern stattfindenden Deformationen und Hydratationen, die in diesem Fall sehr verwickelt verlaufen.

¹⁹ Vgl. z. B. I. N. STRANSKI u. K. KULELIEW, Z. physik. Chem. A 142 (1929) 467; I. N. STRANSKI u. Z. C. MUTAFTSCHIEW, Z. physik. Chem. A 150 (1930) 136; Z. C. MUTAFTSCHIEW, Z. physik. Chem. A 169 (1934) 186; I. N. STRANSKI und D. TOTOMANOW, Z. physik. Chem. A 163 (1933) 399.

Molekeln bilden dann bei ihrer Anlagerung die unfertigen Netzebenen des $Kt''An''$ -Kristalls gewissermaßen weiter aus. Hierbei wird ebenfalls besonders fest stets die erste $Kt'An'$ -Netzebene und verhältnismäßig am schwächsten die zweite $Kt'An'$ -Netzebene gebunden sein. Die Keimbildungsarbeiten, wenn auch alle viel kleiner, werden an einer gegebenen Stelle der Oberfläche verschieden ausfallen, je nachdem, ob der $Kt'An'$ -Keim als eine Schicht von 2, 3 oder von noch bedeutend mehr Netzebenen entsteht. Sollte andererseits an dieser Stelle bei einer bestimmten Temperatur der wahrscheinlichste Keim ein aus n Netzebenen bestehender sein, so würde bei einer etwas höheren Temperatur der wahrscheinlichste Keim schon ein dickerer sein, was aus den Darlegungen im vorigen Abschnitte ohne weiteres folgt. Daraus folgt dann, daß die Keimbildungshäufigkeit bei solchen Prozessen mit Erhöhung der Temperatur schneller zunimmt, als es die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungshäufigkeit einer bestimmten Keimart liefern würde²⁰.

Bei den hier bestehenden kleinen Keimbildungsarbeiten kann man damit rechnen, daß sich die Übersättigungen gegenüber dem betreffenden Löslichkeitswert (bzw. p_i -Wert) nur sehr klein ergeben werden. Unter dieser Annahme kann man dann umgekehrt die untere Grenze der Anzahl der Netzebenen, aus welchen der betreffende Keim besteht, aus der gemessenen Übersättigung, bei der die Ausscheidung stattfindet, und auf Grund einer sehr genauen Berechnung der Löslichkeit (bzw. des p_2 -Wertes) ermitteln.

²⁰ Vgl. hierüber auch I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem., **BODENSTEIN-Festband** (1931) 233.