

Weitere Beobachtungen über die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf den Wärmeübergang in Flüssigkeiten

Im Vorangegangenen wurde einige Male darauf hingewiesen, daß nicht bei allen untersuchten Flüssigkeiten die Meßergebnisse für Gleich- und Wechselstrom übereinstimmen. Aus der Art, wie sich der Galvanometeraussschlag bei Verwendung von Gleichspannung einstellt, geht deutlich hervor, daß es sich hier um die Überlagerung von 2 Effekten handelt. Einmal ist es der im Vorstehenden besprochene Strömungseffekt, der einer Zunahme des Wärmeübergangs entspricht; ihm überlagert ist ein entgegengesetzt gerichteter Einfluß, dem eine Abnahme des Wärmeübergangs entspricht. Im allgemeinen ist dieser zweite Effekt klein gegenüber dem Strömungs-

effekt, doch ist er bei geeigneter Versuchsanordnung deutlich und reproduzierbar nachzuweisen. Eine physikalische Deutung erscheint zur Zeit schwierig. Alle Einflüsse, die durch nie ganz zu vermeidende Beimischungen, Ionenbildung usw. denkbar sind, würden eine Vergrößerung des Wärmetransportes bewirken, während dieser zweite Effekt einer Verkleinerung entspricht. — Zur Zeit sind weitere Untersuchungen im Gange, die die Ursachen des beschriebenen Effektes klären sollen.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch ein Assistentenstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht, der wir dafür zu großem Dank verpflichtet sind. Die Untersuchungen wurden in den Chemischen Werken Huls durchgeführt. Der Werksleitung, vor allem Herrn Direktor Professor Dr. BAUMANN, danken wir für die großzügige Unterstützung.

Herstellung von Kristallen aus zersetzlichen Verbindungen*

Von Albrecht Fischer

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen
(Z. Naturforschg. 13 a, 105—110 [1958]; eingegangen am 2. Januar 1958)

Herrn Professor Dr. L. BERGMANN zum 60. Geburtstag gewidmet

Kristalle mit gemischt homöo-heteropolarer Bindung zersetzen sich bereits bei Temperaturen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes. Es wird ein Graphitrohrföfen für 40 kVA angegeben, der ein sicheres Arbeiten bis 2500 °C unter Drücken bis zu 150 atü gestattet und das Schmelzen zersetzlicher Kristalle ermöglicht. Auch tiegfrees Schmelzen unter Hochdruck (Kuppenschmelzmethode) ist möglich. Einige vorläufige Ergebnisse werden mitgeteilt.

Zahlreiche als Halbleiter und Phosphore interessierende binäre Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen vor Erreichung ihres Schmelzpunktes, wodurch die Herstellung von Kristallen aus der Schmelze sehr erschwert wird und bisher nur die in mancher Hinsicht unbefriedigende Kristallzüchtung aus der Dampfphase Bedeutung hatte. Im folgenden werden Verfahren und Vorrichtungen beschrieben, die es gestatten, solche Kristalle trotz ihrer Zersetzlichkeit aus der Schmelze zu gewinnen.

Bekämpfung der Zersetzlichkeit anorganischer Kristalle

Eine Übersicht über die binären Verbindungen vom Typ AB unter Benutzung des Ionen- oder Atom-

bindungsanteils als Ordnungsprinzip¹ zeigt, daß in der Regel nur Kristalle mit hohem Ionenbindungsanteil (größer als 50 bis 60%) und Kristalle mit hohem homöopolarem Bindungsanteil (größer als 80 bis 90%) bei normalem Druck unzersetzt schmelzbar sind, während sich Kristalle mit überwiegend gemischter Bindung beim Erhitzen vor Erreichen des Schmelzpunktes zersetzen. Da Einzelmoleküle dieser Verbindungen (z. B. ZnS) sehr instabil sind, handelt es sich um Zersetzung, wenngleich oft durch Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte an kälteren Stellen des Gefäßes der Eindruck einer Sublimation entsteht.

Insbesondere besitzen die in diamantähnlichen Gitterstrukturen kristallisierenden, überwiegend homöopolar gebundenen Kristalle² aus leichten Ele-

* Vorgetragen auf der Physikertagung in Heidelberg 1957, s. a. Phys. Verh. 8, 204 [1957]. Teil-Auszug aus A. FISCHER, Dissertation über Elektrolumineszenz, Gießen 1957. Jetzige Anschrift des Verfassers: General Electric Co., Large Lamp Dpt., Cleveland, Ohio.

¹ Vgl. L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York 1948.

² Vgl. H. WELKER, Ergebn. exakt. Naturwiss. 29 [1956].



menten, die wegen ihrer großen verbotenen Zonen als Halbleiterphosphore von Bedeutung sind, wegen ihres zusätzlichen Ionenbindungsanteils die lästige Zersetzungseignung in hohem Maße, so daß hier erhebliche präparative Schwierigkeiten auftreten.

Es erhebt sich die Frage nach einer Erklärung dieses Verhaltens. Bei überwiegender Ionenbindung ist die Existenz eines ausgedehnten Flüssigkeitsintervalls, also das Fehlen der Zersetzungseignung, leicht verständlich, da in diesen Kristallen, die man sich aus geladenen Kugeln mit ungerichteten COULOMB-Kräften aufgebaut denken kann, die Oberflächenionen fest im tiefen Topf des Potentials ihrer Nachbarn sitzen.

Bei homöopolaren Kristallen hingegen, etwa vom Diamant-, Zinkblende- oder Wurtzittyp, muß bekanntlich jedes Atom durch vier Elektronenpaarbindungen mit seinen vier Nachbarn verbunden sein. Es gibt jedoch kein Atom, dessen Hülle diese Forderung des Gitterbaues („vier Zipfel pro Atom“) a priori erfüllt, sondern dazu ist eine Deformation der Hülle, wobei tiefere Terme angehoben werden, z. B. s-p-Degeneration, erforderlich. Erst diese „verspannten“ Atome können das Diamantgitter bilden. Daraus folgt: Die nicht allseitig eingespannten Atome in der Kristalloberfläche besitzen wegen unvollständiger Deformation nicht die den Atomen im Kristall-Inneren entsprechenden Valenzwinkel und sind deshalb lockerer gebunden.

Bei Atomen hoher Polarisierbarkeit, bei denen die oberen zu vermischenden Terme dicht beieinander liegen, also bei schweren Atomen, ist dieser Effekt gering. Die Zersetzungstendenz ist um so stärker, je größer die Energie ist, die man benötigt, die Atome in die für den Kristallaufbau erforderliche „Form“ zu bringen, also je größer der Abstand der zu vermischenden Terme des ungestörten Atoms, je geringer seine Polarisierbarkeit, je niedriger seine Ordnungszahl ist. Die Zersetzungstendenz nimmt insbesondere auch mit zunehmender Ungleichheit der Atome, also mit zunehmendem Ionenanteil, zu. Denn damit etwa Zn und S, wie der Kristallbau erfordert, je 4 Elektronen aufnehmen und abgeben können, sind weit größere Deformationen der Hüllen nötig als etwa bei Ga und P oder bei Si.

Ist die zum Gitteraufbau erforderliche Deformationsenergie der Einzelatome größer als die zunächst freierwerdende Bindungsenergie, so können sich — als Grenzfall unserer Betrachtung — die Kristalle überhaupt erst dann bilden, wenn die Deformation der Atome durch riesige äußere Drucke erzeugt wird. Derart entstandene Kristalle, z. B. die kubische Modifikation von Bornitrid (Borazon) oder Kohlenstoff (Diamant), sind nicht nur, wie die anderen hier betrachteten diamantähnlichen Verbindungen, bei hohen Temperaturen instabil, sondern auch schon bei tiefen, wobei allerdings die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts unendlich langsam ist.

Nach dem Massenwirkungsgesetz läßt sich die Zersetzung einer Verbindung durch Anwendung einer

Atmosphäre der leichtflüchtigen Komponente von erhöhtem Partialdruck unterdrücken. Bei Nitriden läßt sich dies leicht durch eine Stickstoffatmosphäre erreichen. Bei Jodiden, Sulfiden, Seleniden, Phosphiden oder Arseniden, also chemisch aggressiven Stoffen, verwendet man abgeschmolzene Quarzkolben, falls der Schmelzpunkt der Verbindung bei einer Temperatur liegt, bei der Quarzglas noch eine ausreichende Festigkeit bei dem erforderlichen Dampfdruck (der durch die kälteste Stelle des Gefäßes geregelt wird) besitzt. Man kommt so zu Maximaltemperaturen von etwa 1250 °C und Maximaldrücken von 50 atü.

Die meisten wegen ihres optisch-elektrischen Verhaltens interessierenden Verbindungen, z. B. ZnS, CdS, ZnSe, ZnO, AlP, AlN, BN, SiC, schmelzen jedoch oberhalb der mit Quarzglas erreichbaren Temperaturen. Keramikgefäße lassen sich nur schlecht druckfest verschließen, und Metallgefäße halten bei den Temperaturen weder dem Druck noch dem chemischen Angriff stand. Mit Ausnahme der Nitride bietet sich bei diesen Stoffen daher nur der Weg, die Zersetzung durch Anwendung einer möglichst hochgespannten ruhenden Neutralgasatmosphäre, welche das rasche Wegdiffundieren der über der Substanz entstehenden Eigenatmosphäre verlangsamt, zu verhindern. Außerdem muß die Zeitdauer, während der sich die Substanz auf hoher Temperatur befindet, möglichst kurz sein. Man benötigt also einen Autoklaven für hohe Temperaturen und Drucke. Steht dieser zur Verfügung, so kann man außerdem eine weitere Verlangsamung des Verlusts der Eigenatmosphäre durch Benutzung von fast abgeschlossenen Keramikgefäßen erreichen (Abb. 1 b), auch läßt sich die mit Quarzglas erreichbare Höchstgrenze weiter nach oben verschieben, wenn man den Innendruck im Quarzkolben durch Außendruck kom-

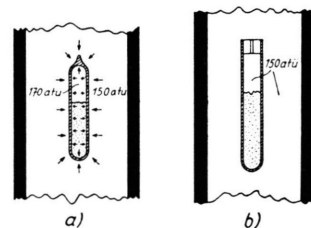


Abb. 1. a) Äußere Druckentlastung eines abgeschmolzenen Quarzkolbens. b) Verlangsamung des Verlusts der Eigenatmosphäre durch fast abgeschlossenes Gefäß und hohen Druck einer Neutralgasatmosphäre.

pensiert (Abb. 1a). Auch wenn man in derartige Kristalle von außen Fremdatome eindiffundieren lassen will (z. B. Bor oder Aluminium in Siliciumcarbid), was meist erst bei Temperaturen möglich ist, bei denen Kristall und Aufdampfschicht verdunsten, muß man hohe Temperaturen und Drücke zur Verfügung haben.

Ein Hochdruck-Hochtemperaturofen

Um derartige Versuche durchführen zu können, wurde in Anlehnung an den für Normaldruck bewährten NERNST-TAMMANN-Ofen ein bis zu 150 atü brauchbarer Hochdruckautoklav konstruiert³, der horizontal und vertikal benutzbar ist (Abb. 2).

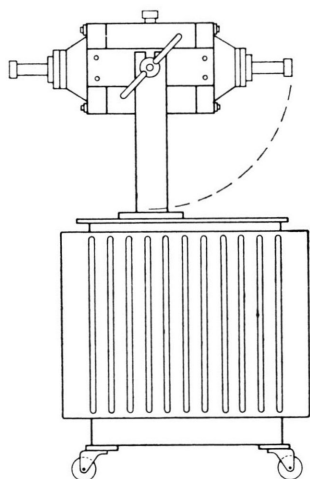


Abb. 2. Hochdruck-Autoklav im Schema.

Der stufenlos regelbare Hochstromtransformator gibt bei Dauerlast 39 kVA bei Spannungen bis 16,5 Volt und Stromstärken bis 2300 A ab. Die zum Ofen führenden Stromschienen dienen zugleich als Halterung. Abb. 3 zeigt den Ofen im Schnitt. Er besteht aus drei aus Schmiedestahl gedrehten Hauptteilen, nämlich den beiden als Stromzuführungen und Halterungen des Heizrohres dienenden kegelförmigen Kappen 1 und dem zylindrischen, das Heizrohr umschließenden Mittelteil 2. Beide Kappen sind gegen das Mittelteil durch Kesseldichtungsringe, welche auch zur Druckdichtung dienen, elektrisch isoliert. Die Befestigung erfolgt auf jeder Seite durch 48 starke Schrauben, welche infolge isolierender Zwischenlagen mit den Kappen keinen elektrischen Kontakt haben. Die Kappen 1 enthalten ringförmige Kühlwassergänge 3, die durch Eindrehen von

³ Gasentnahme aus handelsüblichen Stahlflaschen (max. 200 atü).

Rillen und anschließendes Aufschweißen passender Ringe hergestellt wurden. Der Mittelteil 2 und die auf den Kappen sitzenden Deckel 4 tragen vom Kühlwasser durchflossene Blechmäntel 4a. In die Kappen sind schwach konische, dicke Graphitringe 5 eingepreßt,

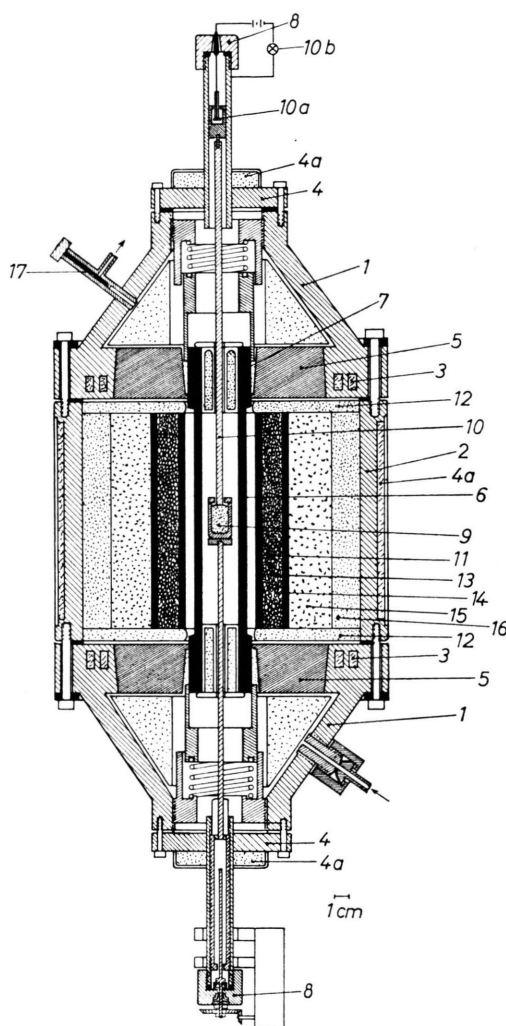


Abb. 3. Hochdruck-Autoklav im Schnitt. Einsatz. Tiegel mit Schmelzpunktanzeigevorrichtung.

welche die Zuleitungen und Halterungen des Heizrohres bilden. Das Heizrohr 6 ist, damit es sich frei ausdehnen kann, in Preßpackungen aus Graphitgries 7 gelagert, die unter Federdruck stehen. Die auf den Kappen 1 sitzenden, durch Bleiringe gedichteten kleineren Deckel 4, die zum Beschicken des Ofens und zum Heizrohrwechsel leicht abgenommen werden können, tragen Rohrstützen aus Messing, damit man mit Magnetfeldern hineingreifen kann. Diese Stützen tragen an ihren Enden Schraubkappen 8, in welche wahlweise mit Hut-

manschetten gedichtete Drehdurchführungen, dickwandige Quarzfenster zur Beobachtung des Ofeninneren, oder druck- und spannungsfeste Leitungen eingebaut sind. In Abb. 3 hat die untere Schraubkappe 8 eine Drehdurchführung für den unter gleichzeitiger Drehung verschiebbaren, auf einem Tischchen in der Heizzone stehenden Tiegel 9. Die obere Schraubkappe hat eine druckfeste Stromdurchführung für eine Schmelzpunktanzeigevorrichtung, die wie folgt funktioniert: Auf dem ungeschmolzenen Füllgut des Tiegels 9 sitzt ein schwer-schmelzbarer Keramikstab 10, der beim Schmelzen des Füllguts in dieses einsinkt, wodurch sich ein Kontakt 10 a schließt und ein Signal 10 b die Erreichung des Schmelzpunkts anzeigt. Der Keramikstab kann anschließend von einem Magneten wieder aus der Schmelze herausgezogen werden, da er oben im Messingstutzen mit einem beweglichen Eisenzylinder verbunden ist. Das Heizrohr 6 wurde aus gesenkgepreßtem, bei 2800 °C graphitisiertem dichtem Elektrographit von sehr geringem negativen, ab 1500 °C positiven Widerstands-Temperaturkoeffizienten gedreht. Man kann auch Graphit mit 1% Borzusatz verwenden, der einen durchgehend positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstands besitzt. Das Heizrohr steckt im Mittelteil des Ofens in einer Muffel aus einem weiteren dünnwandigen Graphitrohr 11, das durch Sinterkorund-Formstücke 12 von einer Berührung mit den spannungsführenden Kappen 1 ferngehalten wird. Darauf folgt, nach außen gehend, eine Packung aus Graphitgranulat 13, die durch einen weiteren dünnwandigen Graphitzylinder 14 von der folgenden Isolierpackung aus Sinterkorundgries 15 getrennt wird. Die äußerste Isolierschicht besteht aus Korundmörtel 16.

Diese Anordnung gewährleistet eine leichte Austauschbarkeit der Heizrohre. Die Heizrohre sind 32 cm lang und haben, bei verdickten Enden, einen Außendurchmesser des Mittelteils von 50 mm bei einer Wandstärke von 5 mm. Sie sind dreiteilig hergestellt. Die verdickten Enden sind stramm auf den Mittelteil aufgesteckt und durch Metallpulver mit diesem versintert. Durch Veränderung der Wandstärke kann der Temperaturverlauf im Heizrohr leicht beeinflusst werden.

In Abb. 3 nicht eingezeichnet ist ein seitlich angeordnetes Temperaturschauloch, in dem ein Thermoelement, bestehend aus zwei konzentrisch angeordneten Teilen aus zwei verschiedenen Graphitsorten (möglichst Graphit mit stark negativem TK gegen Borgraphit), steckt. Dieses Thermoelement ist zwar träge, aber chemisch resistent.

Die optische Temperaturmessung scheitert meist an Verfälschungen durch Lichtabsorption der Dämpfe der zu schmelzenden Substanz oder wegen des starken Flimmerns infolge der starken Dichteunterschiede der Hochdruckatmosphäre. Über 2200 °C stört ferner die Sublimation des Graphits, wodurch übrigens auch eine Verunreinigung der Schmelzen eintritt, weshalb über dieser Temperatur nur noch Carbide aussichtsreich zu bearbeiten sind, es sei

denn, man benutzte ein Heizrohr aus Zirkon- oder Tantalcarbid. Bei diesen Hartstoffen ist jedoch, abgesehen vom Preis, die Leitfähigkeit so hoch, daß andere Schwierigkeiten auftreten.

Wegen der geringen Wärmekapazität folgt die Ofentemperatur rasch den Änderungen der Heizleistung. Die Aufheizzeit auf Höchsttemperatur beträgt etwa 20 Minuten. Die Heizleistung kann konstant gehalten werden, eine genauere stufenlose Regelung mit Thermoelement als Geber und Transduktor im Primärkreis ist geplant.

Meist wurde als Atmosphäre Argon, seltener, wegen störender Cyanbildung, Stickstoff verwendet. Die Befreiung des Argons von Restgasen erfolgte durch Wasserstoffzusatz, Überleiten über einen druckfest eingebauten ENGELHARDT-Katalysator und Trocknung in druckfesten Reinigern mit konventionellen Trockenmitteln. Argon läßt sich ferner mit erhitzten Bariumspänen weitgehend reinigen.

Für das Arbeiten mit oxydierender Atmosphäre unter Benutzung des im Prinzip in Abb. 4 gezeigten Regulierventils konnte in den Ofen ein abgedichtetes Einlegerohr aus Keramik 17 eingebaut werden. Ein Nadelventil als Gasauslaß gestattet es, auch unter hohem Druck bei strömender Atmosphäre zu arbeiten⁴.

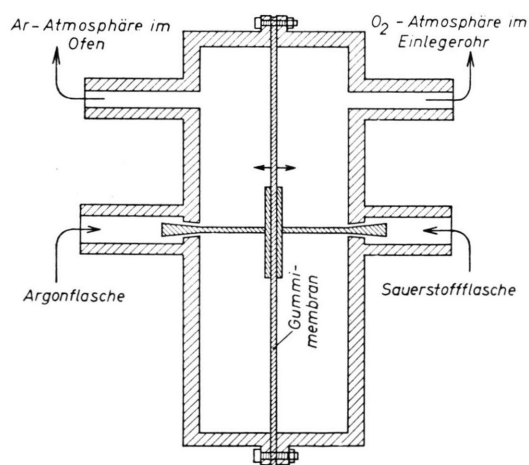


Abb. 4. Schema des Reglers zur Gleichhaltung des Drucks zweier verschiedener Atmosphären im Einlegerohr und im übrigen Ofen.

⁴ Die Firma Ruhstrat, Göttingen, ist bereit, bei genügender Zahl der Interessenten den Ofen serienmäßig zu liefern.

Vorläufige Ergebnisse

Nachdem sich gezeigt hatte, daß das Schmelzen von AlN, SiC und BN aussichtslos ist, da die Schmelzpunkte über 2700°C liegen, und daß die Herstellung von Kristallen aus SiC⁵ und AlN nur aus der Dampfphase möglich ist⁶, wurden zunächst die Verbindungen GaP und BP untersucht.

GaP wurde erstmalig durch Zersetzung von GaN im Phosphorwasserstoffstrom erzeugt. Das GaN wurde nach HAHN und JUZA⁷ durch Zersetzung von $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ im trockenen Ammoniakstrom gewonnen. Da GaN sich schon bei 900°C zersetzt, während das stärker homöopolare GaP, in Übereinstimmung mit der eingangs erläuterten Regel, bei dieser Temperatur beständig ist, findet eine allmähliche Umsetzung des freiwerdenden Ga mit Phosphor unter Ausbildung schöner gelber, stark lichtbrechender Kriställchen statt. Diese können im abgeschmolzenen, von außen druckentlasteten Quarzkolben (Abb. 1) im Hochdruckofen zu größeren Aggregaten zusammengesmolzen werden. GaP zeigt, wie bereits bekannt⁸, rote Kontakt-Elektrolumineszenz.

BP wurde durch Reaktion von BBr_3 mit PH_3 bei 1250°C hergestellt. Es fällt in Form harter, schwarzer Krusten an und erwies sich für optische Zwecke als uninteressant.

Schon früher hatten TIEDE und SCHLEEDE⁹ in einem kurzzeitig aufheizbaren Autoklaven Zink- und Cadmiumsulfid bei Temperaturen um 1800°C und Stickstoffdrücken um 150 atü in Graphittiegeln geschmolzen. Sie erhielten feinkristallin erstarrte Schmelzkörper. Die Ergebnisse dieser Autoren konnten bestätigt und erweitert werden. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß Zirkonoxydriegel und Zirkonboridriegel in Argonatmosphäre im Gegensatz zu Graphit- und Sinterkorundriegeln von ZnS nicht angegriffen werden, konnten bei Argondruck von 150 atü (Stickstoff eignet sich weniger gut, da er rote Lumineszenz bewirkt) unter Benutzung der Schmelzpunktanzeigevorrichtung durch langsames Abkühlen großkristallin erstarrte unzersetzte Schmelzlinge erzeugt werden, die bei geeigneter Aktivierung kräftig lumineszierten und Photoleitfähigkeit zeigten. Die erstarrten Schmelzlinge lösten sich leicht aus

den Zirkonoxydriegeln heraus. Im Gegensatz dazu konnte Cadmiumsulfid nicht völlig unzersetzt geschmolzen werden. Die erstarrten Schmelzen waren dunkelbraun verfärbt, stark elektrisch leitfähig und nicht lumineszenzfähig.

ZnSe läßt sich erwartungsgemäß, wie aber bisher noch nicht gezeigt wurde, unzersetzt schmelzen, und zwar schon bei etwa 1600°C . Die großkristallin erstarrte Schmelze ist elektrisch leitfähig, luminesziert kräftig rot und zeigt auch rote Kontakt-Elektrolumineszenz.

Tiegelfreie Kuppenschmelzmethode

Da für manche hochschmelzenden Substanzen kein chemisch resistentes Tiegelmateriale existiert, wurde

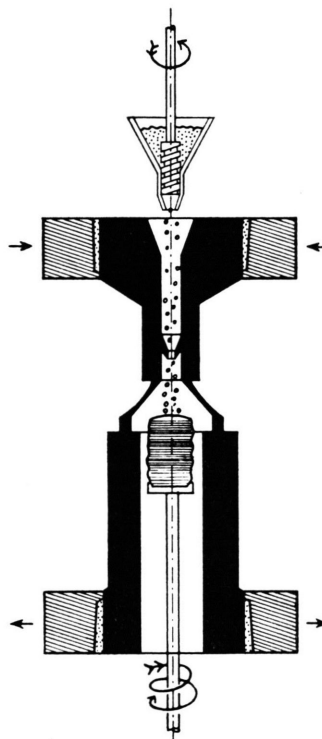


Abb. 5. Schema des tiegelfreien Kuppenschmelzens bei Hochdruck.

⁵ Aus gestapelten SiC-Stücken nach I. A. LELY, Ber. dtsch. keram. Ges. **32**, 229 [1955]. Die Ergebnisse dieses Autors konnten bestätigt werden.

⁶ SiC bei 2500°C in Graphitgefäßen, AlN bei 1700°C in Sinterkorundgefäßen.

⁷ Siehe G. BRAUER, Handb. d. Präp. Anorg. Chem., Enke-Verlag, Stuttgart 1954.

⁸ G. A. WOLFF, R. A. HEBERT u. J. D. BRODER, Phys. Rev. **100**, 1144 [1955].

⁹ E. TIEDE u. A. SCHLEEDE, Ber. dt. chem. Ges. **53**, 1717 [1921].

¹⁰ Vgl. R. EMEIS, Z. Naturforsch. **9a**, 67 [1954]; P. H. KECK, S. BENEDICT, J. BRODER u. R. LIEBERMAN, Rev. Sci. Instrum. **25**, 298 [1954].

die Frage geprüft, ob es möglich ist, unter Hochdruckatmosphäre tiegelfrei Kristalle zu gewinnen.

Während die bekannten Verfahren zum tiegelfreien Zonenschmelzen mit induktiver Heizung¹¹ für das Schmelzen unter Hochdruckatmosphäre ungeeignet sind, da sie nicht die Verwendung druckfester metallischer Gefäße zulassen, erwies sich ein Verfahren mit Widerstandsheizung, das dem VERNEUILLESchen Rubinziehverfahren ähnelt, als geeignet.

Zu diesem Zweck wurde ein dreiteiliges Graphitheizrohr mit einer speziell geformten Heizzone in der Mitte (Abb. 5) in den Hochdruckofen eingesetzt. Aus einer Fördervorrichtung rieselt das feinkristalline Material zentral auf die geschmolzene Kuppe eines in der Heizzone befindlichen Stalakmiten auf, der unter gleichzeitiger Drehung nach unten in die kältere Zone weggezogen wird. Die Temperatur der Heizzone steigt infolge Verminderung des Leitungsquerschnitts des Heizrohrs nach oben an, wodurch in gewissen Grenzen ein selbsttätiger Ausgleich zwischen der Nachschubmenge des feinkristallinen Materials, der Dicke des Stalakmiten, der Temperatur und der Wegziehgeschwindigkeit nach unten möglich ist. Das herabrieselnde Material darf nicht zu feinkörnig sein, da es sonst durch die Konvektion des

Gases so stark verwirbelt wird, daß es nicht zentral auf die Schmelzkuppe auftrifft. Es erwies sich als vorteilhaft, das Material (z. B. das feinkristalline chemisch gefällte ZnS) in Form kleiner gepreßter Pillen zuzuführen.

Wenngleich die auftretenden Schwierigkeiten, etwa im Vergleich zum Ziehen von Ge-Kristallen, erheblich sind, können nach diesem Verfahren bei genügender Konstanzhaltung der Parameter bei Temperaturen bis etwa 2000 °C und Drucken bis 150 atü aus Substanzen, die Graphit nicht angreifen, Kristalle gezüchtet werden. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. W. HANLE für seine ständige Förderung und Unterstützung zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für Gewährung von Sach- und Personalmitteln zu Dank verpflichtet. Die Firma Schunk & Ebe, Gießen, unterstützte das Projekt durch Stiftung zahlreicher hochwertiger Graphitteile, wofür besonders gedankt sei. Ferner überließ uns das Leuchtstoffwerk Heidelberg großzügig reines Zinksulfid, Cadmiumsulfid und Zinkselenid, das Elektroschmelzwerk Kempten/Allgäu Siliciumcarbid und das Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol, Hartstoffiegel, wofür wir ebenfalls herzlich danken.

Das Ergodenproblem der klassischen statistischen Mechanik

Von RUDOLF KURTH

Aus dem Department of Astronomy der University of Manchester

(Z. Naturforsch. 13 a, 110—113 [1958]; eingegangen am 16. August 1957)

Es wird gezeigt: Zeit- und Phasenmittel sind in den praktisch vorkommenden Fällen „im allgemeinen“ nahezu gleich, wenn die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems hinreichend groß und wenn seine Temperatur hinreichend hoch ist. Bei niedrigen Temperaturen ist die annähernde Gleichheit beider Mittelwerte nicht verbürgt.

Ein abgeschlossenes mechanisches System von endlich vielen Freiheitsgraden — sagen wir, um etwas Bestimmtes vor Augen zu haben: ein System von n Massenpunkten, wobei $n \gg 1$ — befinde sich im statistischen Gleichgewicht; das soll heißen, seine statistischen Eigenschaften lassen sich mittels einer zeitunabhängigen Wahrscheinlichkeitsverteilung in seinem $6n$ -dimensionalen Phasenraum Γ beschreiben, etwa mittels einer zeitunabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$. Hierbei bedeutet x den $6n$ -di-

mensionalen Vektor (x_1, x_2, \dots, x_n) und x_i den 6-dimensionalen Orts-Impuls-Vektor des i -ten Partikels. Die für die Rechtfertigung der gesamten statistischen Mechanik fundamentale Ergodenhypothese kann dann so formuliert werden: Die Wahrscheinlichkeit irgendeiner (meßbaren) Teilmenge M von Γ ist gleich der mittleren Verweilzeit des „laufenden Phasenpunktes“ $x = \chi(\bar{x}, t)$ in M . (Hierbei bedeutet t die Zeitvariable, \bar{x} den Phasenpunkt des Systems zur Zeit 0 und $\chi(\bar{x}, t)$ den zur Zeit t .)^{1, 2} Allgemei-

¹ E. HOPF, Ergodentheorie, Berlin 1937.

² A. J. KHINCHIN, Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, New York 1949.