

Der Diffusionskoeffizient des Schwefels im flüssigen Kupfer

Von J. GERLACH, H.-G. KLEIST und K. MAGER

Aus dem Institut für Metallhüttenkunde der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1486—1490 [1964]; eingegangen am 15. Juli 1964)

Der Diffusionskoeffizient des Schwefels im flüssigen Kupfer wurde im Temperaturintervall 1130 bis 1400 °C und bei Konzentrationen von 0—0,65 Gew.-Proz. Schwefel mit der Kapillare-Reservoir-Methode bestimmt. Im genannten Temperaturbereich wird die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur durch die Gleichung

$$D = (3,44 \pm 0,21) \cdot 10^{-3} \cdot \exp \{ - (6890 \pm 400) / RT \}$$

beschrieben.

Bei der Kupferraffination tritt Schwefeldioxid in der Ofenatmosphäre auf, dessen Konzentration vom Schwefelgehalt des verwendeten Brennstoffs abhängig ist. In der Endphase der Raffination kann das Kupferbad Sauerstoff und Schwefel aus den Flammgasen aufnehmen¹. Diese Reaktion verläuft in mehreren Teilschritten, von denen der langsamste die Geschwindigkeit des Gesamtumsatzes bestimmt. Im allgemeinen läuft die Phasengrenzreaktion sehr rasch ab. Im Innern des Kupferbades erfolgt der Materie-Transport lediglich durch Konvektion und Diffusion. In der vorliegenden Arbeit wird die Diffusion des Schwefels im flüssigen Kupfer untersucht.

1. Grundlagen des Experimentes

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des Schwefels im flüssigen Kupfer, D_{S-Cu} , wurde die Versuchsanordnung von ANDERSON und SADDINGTON² verwendet, bei der Diffusionsausgleich zwischen einer einseitig geschlossenen Kapillare und einem Reservoir stattfindet. Die Randbedingung ist $c = c_0$ für $x = 0$, und die Anfangsbedingung $c = c_s$ für $x > 0$ und $t = 0$. Dabei sind unter t die Diffusionszeit, x die Diffusionsstrecke, c_0 die Konzentration in der Reservoirschmelze und c_s die Anfangskonzentration in der Kapillare zu verstehen. Wir setzen hier genügend kurze Diffusionszeit voraus, so daß die Konzentration des diffundierenden Elements innerhalb der Diffusionszeit am geschlossenen Ende der Diffusionsäule konstant bleibt. Dann lautet die Lösung des

2. FICKSchen Gesetzes^{3, 4}:

$$1 - \frac{c(x, t) - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf}(\xi) \quad (1)$$

Dabei ist

$$\operatorname{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi \exp\{-\xi^2\} d\xi \quad (2)$$

und

$$\xi = \frac{1}{2} x / \sqrt{Dt} \quad (3)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten folgt im allgemeinen der ARRHENIUS-Gleichung:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}; \quad (4)$$

Q wird als Aktivierungsenergie der Diffusion bezeichnet.

2. Versuchsanordnung

2.1 Füllung der Kapillaren

Es wurden Kapillaren aus Sinterkorund mit einem Innendurchmesser von 1,3 bis 1,4 mm und einer Länge von 25 bis 35 mm verwendet. Sie wurden durch Abschmelzen im Lichtbogen einseitig geschlossen. Wirebar-Kupfer mit etwa 10 p.p.m. Schwefel wurde im Induktions-Vakuumofen geschmolzen, durch den Graphittiegel reduziert und vakuumentgast. Der Kapillarenhalter wurde bei einem Vakuum von 10^{-3} – 10^{-4} Torr unter die Schmelzoberfläche getaucht. Durch Fluten des Kessels mit Rein-Argon von einer Atmosphäre Druck wurde das Kupfer in die Kapillaren gepreßt. Die hohe Oberflächenspannung des Kupfers verhindert ein selbständiges Eindringen des Metalls in die Kapillare, weil Sinterkorund von flüssigem Kupfer nicht benetzt wird. Das

¹ J. GERLACH, K.-P. KANTZER u. F. PAWLEK, Metall **17**, 1096 [1963].

² J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc., Lond. **1949**, S381, Suppl. Issue.

³ W. JOST, Diffusion, Steinkopff, Darmstadt 1957, S. 57 ff.

⁴ W. SEITH, Diffusion in Metallen, 2. Aufl., Springer, Berlin-Göttingen 1955, S. 7 ff.



Füllen erfolgte bei einer Temperatur von ungefähr 1400 °C. Vor der Verwendung der Kapillare zum Diffusionsversuch wurden sie am offenen Ende angeschliffen, um eine gute Ankoppelung an das Kupferbad zu erreichen.

2.2 Beschreibung der Versuchsanordnung

Die Versuche wurden mit der in Abb. 1 vereinfacht dargestellten Apparatur vorgenommen⁵. Das Kupferbad befindet sich in einem Sinterkorundtiegel, der in einem langen Röhrentiegel aus Pythagorasmasse steht. Der Röhrentiegel trägt am offenen Ende ein gasdichtes,

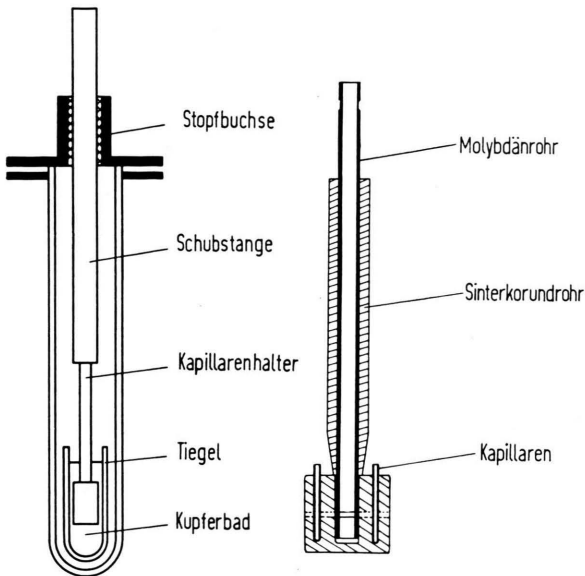


Abb. 1. Versuchsanordnung.

Abb. 2. Kapillarenhalter.

wassergekühltes Flanschpaar, in dem ein in vertikaler Richtung bewegliches Rohr geführt wird, an dessen unterem Ende der Kapillarenhalter befestigt ist. Durch die Mitte dieses Rohres wird das Thermolement geführt. Es reicht durch das Schutzrohr des Kapillarenhalters bis in die Höhe der Kapillaren und mißt dort die Versuchstemperatur. Als Kapillarenhalter wurden zwei verschiedene Anordnungen verwendet. Der zuerst benutzte Halter bestand aus einem Sinterkorundschutzrohr, an dessen geschlossenem Ende ein Tauchkörper aus Tonerde durch Brennen befestigt war. In diesen Tauchkörper waren parallel zum Schutzrohr sechs oben offene Kapillaren eingebettet. Der später verwendete Halter gestattete die mehrmalige Verwendung des Tauchkörpers. Die Kapillaren wurden hier nicht vor dem Brennen des Tauchkörpers eingebettet, sondern in vorgebohrte Löcher eines Feuerfestkörpers mit Hilfe einer Feuerfest-Isoliermasse eingekittet. Nach Beendigung des Versuchs konnte der Kitt entfernt und die

Kapillaren gegen neue ausgetauscht werden. Der Kapillarenhalter ist in Abb. 2 dargestellt. Statt des Sinterkorundschutzrohres wurde außerdem ein aus Molybdänblech gefertigtes Rohr benutzt, an dessen einem Ende der Tauchkörper mit einer Verriegelung befestigt wurde. Da diese Versuche unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurden, konnte Molybdän verwendet werden. Über das Molybdänrohr wurde ein Schutzrohr aus gesintertem porösem Korund geschoben, um einen Angriff der Schmelze auf das Molybdänrohr zu unterbinden. Durch Verschieben des Führungsrohres, das den Kapillarenhalter trägt, konnte dieser eingetaucht oder herausgezogen und so Beginn oder Ende des Versuchs eingeleitet werden.

Die gesamte Apparatur stand in einem elektrischen Widerstandsofen, der mit Heizleitern aus Kanthal-Super ausgerüstet war. Der elektrische Strom wurde über einen Transduktor regelbar in die in Reihe geschalteten Heizleiter eingespeist. Der Ofen war mit einer Teillast-Vollast-Regelung über die Temperatur versehen. Da die Regelung elektronisch erfolgte, kann man mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 4^\circ$ rechnen.

3. Versuchsdurchführung und Auswertung

Die Diffusionsmessungen wurden von 1150 °C an aufwärts bis 1400 °C in Schritten von etwa 50 ° ausgeführt. Bei 1170 °C wurden Versuche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten unternommen, um einen möglichen Einfluß der Konvektion festzustellen. Da Diffusion und Konvektion verschiedenen Zeitgesetzen folgen, ist ein Einfluß der Konvektion an einem Gang der experimentell gefundenen Werte des Diffusionskoeffizienten mit der Zeit erkennbar. Bei 1170 °C wurden außerdem Versuche mit einer von Null verschiedenen Anfangskonzentration c_s in der Kapillare durchgeführt. Der Schwefelgehalt wurde dabei auf 50 und 100 p.p.m. eingestellt. Der Schwefelgehalt der Reservoirschmelze lag während der Versuche bei 0,65 Gew.-Proz. Schwefel. Die Reservoirlegierung wurde wie das Kupfer zur Füllung der Kapillaren im Induktionsofen einer Vakuumbehandlung unterzogen und auch im Vakuum vergossen.

Die Apparatur wurde zu Beginn der Anheizperiode auf 0,3 Torr evakuiert. Nach Erwärmung auf ca. 600 °C wurde auf Rein-Argon umgeschaltet. Vor Beginn des Versuchs wurde der Kapillarenhalter zur Vorwärmung der Diffusionssäule einige Zeit wenige Zentimeter über der Reservoirschmelze gehalten. Mit dem Untertauchen der Kapillaren wurde der Versuch begonnen. Entsprechend wurde der Versuch durch Herausziehen des Kapillarenhalters aus der Schmelze beendet und die Kapillare möglichst rasch im oberen Teil des Ofens abgekühlt. Der Erstarrungspunkt wurde nach etwa 30 Sekunden unterschritten.

Die Diffusionszeit betrug bei dem größten Teil der Versuche 960 Sekunden. In dieser Zeit diffundieren etwa 0,4 mg Schwefel in die gesamte Säule. Um die Konzentrationsverteilung über die Diffusionsstrecke x messen zu können, mußte die erstarrte Diffusionssäule in kleine Stücke von ca. 10–60 mg Gewicht zerteilt und

⁵ H.-G. KLEIST, Dissertation, Technische Universität Berlin 1962.

dann die Schwefelanalyse vorgenommen werden. Es befanden sich also günstigenfalls bis zu $80 \cdot 10^{-6}$ g Schwefel in einem zu analysierenden Stück. Zur Bestimmung der Schwefelkonzentration wurde in Anlehnung an eine chemisch-physikalische Methode nach LUKE⁶ die folgende Analysenvorschrift ausgearbeitet:

Die einzelne Probe wird in einem 100 ml ERLMAYER-Kolben mit 5 ml eines Gemisches von Salzsäure (1,19 g/ml) und Salpetersäure (1,42 g/ml) im Verhältnis 4 : 1 oxydierend bei Zimmertemperatur gelöst. Zeigen sich Rückstände, wird der Lösungsvorgang durch vorsichtiges Erwärmen beschleunigt. Nach vollständiger Lösung der Probe wird auf einer 130 °C warmen elektrischen Kochplatte die restliche Salpetersäure mit Ameisensäure (50%) ausgetrieben. Bei zu heftiger Reaktion muß sofort gekühlt werden. Überschüssige Ameisensäure wird durch Abrauchen mit etwa 10 ml Salzsäure vertrieben. Die Lösung wird auf 2 bis 3 ml eingengt. Zu der kalten Lösung der Probe wird nun ein Gemisch 1 : 4 unterphosphoriger Säure (50%) und Jodwasserstoff (57%) gegeben, um den als Sulfat vorhandenen Schwefel in Schwefelwasserstoff zu überführen. Der entstehende Schwefelwasserstoff wird mit Hilfe von Reinstickstoff in eine gekühlte, 1 : 3 verdünnte Ammoniaklösung übergeleitet. Die Durchführung erfolgt in einzelnen so, daß ein 50 ml-Kolben mit Ammoniaklösung über ein Glasrohr mit Schliff mit dem ERLMAYER-Kolben, der die Probenlösung enthält, verbunden wird. Der ERLMAYER-Kolben wird auf eine elektrische Heizplatte mit einer Oberflächentemperatur von (180 ± 5) °C gestellt, während der 50 ml-Kolben gekühlt bleibt. Das Schleggas wird mit Hilfe eines Einleitungsrohres 11 min lang durch die Lösungen mit einer Geschwindigkeit von 12 l/h geleitet. Der in der Ammoniaklösung absorbierte Schwefel wird mit einer Blei-Citratlösung als kolloidales Bleisulfid gefällt. Der Kolben wird aufgefüllt, die Lösung mit dem Photometer

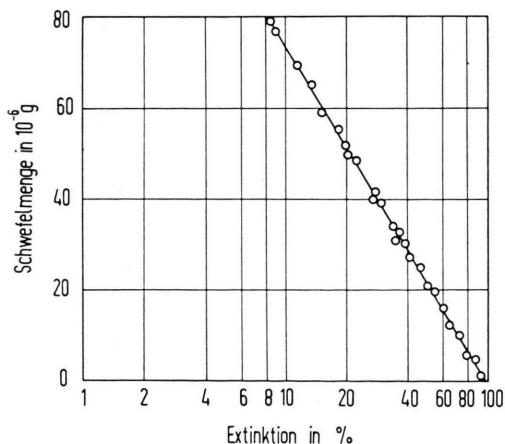


Abb. 3. Eichkurve zur photometrischen Schwefelbestimmung.

⁶ C. L. LUKE, Anal. Chem. **21**, 1365 [1949].

⁷ E. GEBHARDT, M. BECKER u. S. SCHÄFER, Z. Metallkunde **43**, 292 [1952].

Eppendorf bei 366 m μ in 8 ml Küvetten photometriert. Mit einer Sulfatlösung bekannter Konzentration wurde vorher eine Eichkurve aufgestellt (Abb. 3), welche die Extinktion in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt zeigt. Von der Extinktion wird also auf die gesamte in der Probe ursprünglich vorhandene Menge Schwefel geschlossen. Die von LUKE⁶ beschriebene Methode ist für Schwefelmengen von 2–50 γ anwendbar, nach eigenen Erfahrungen von 5–80 γ . Um reproduzierbare Werte zu erhalten, müssen die beschriebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten werden und p.a.-Reagentien verwendet werden. Salz- und Salpetersäure müssen doppelt destilliert sein.

Jede Diffusionssäule wurde in 8–9 Proben geteilt. Pro Diffusionsversuch wurden 2–3 Kapillaren ausgewertet. Jeder einzelne Probenwert ergab einen Wert des Diffusionskoeffizienten. Am Beispiel des Versuchs 7 wird im folgenden der Gang der Auswertung gezeigt.

Die mittlere Versuchstemperatur war 1124 °C. Drei Diffusionssäulen wurden ausgewertet. Die Säule Nr. 2 hatte ein Gewicht von 347,5 mg bei einem mittleren Durchmesser von 1,335 mm. Bei Raumtemperatur ist das spezifische Volumen des Kupfers $v_0 = 0,115 \text{ cm}^3/\text{g}^{7-9}$. Damit erhält man für das Volumen bei 20 °C $v_{20} = 40,0 \text{ mm}^3$, für die genaue Länge der Säule $l_{20} = 28,6 \text{ mm}$. Das spezifische Volumen des Kupfers beträgt bei 1124 °C $v_{1124} = 0,126 \text{ cm}^3/\text{g}^{7-9}$. Da die thermische Ausdehnung der Sinterkorundkapillare gegenüber der des Kupfers gering ist, macht sich die Volumenzunahme der Kupfersäule nur in der Länge bemerkbar. Streng genommen begeht man hier einen Fehler, denn die Säule besteht nicht mehr aus reinem Kupfer. Es wird jedoch angenommen, daß der Einfluß der kleinen eindiffundierten Schwefelmengen auf die Dichte des Kupfers vernachlässigbar ist. Für 1124 °C berechnet sich mit dem entsprechenden spezifischen Volumen $l_{1124} = 31,32 \text{ mm}$. Die Kupfersäule wurde in 10 Teile von 12 bis 60 mg Gewicht geteilt und auf Schwefel nach der vorher beschriebenen Methode analysiert. Der gefundene Wert ist die Konzentration in der Mitte der Probe. Da die Länge der Probe über ihr Gewicht bestimmt werden kann, hat man die genaue Ortskoordinate für die Konzentration, die dem Diffusionsweg entspricht. Dieser Weg ist über die Bestimmung der Länge der Diffusionssäule bereits temperaturkorrigiert. Aus jeder Schwefelanalyse wurde nun mit Hilfe des tabellierten Fehlerintegrals ein D -Wert berechnet. Da von jedem Versuch mindestens 2 Kapillareninhalte ausgewertet wurden und jede Säule insgesamt etwa 8–9 Diffusionswerte ergab, sind die bestimmten D -Werte Mittelwerte aus 16–20 Einzelwerten, die angegebenen Fehler Standardfehler.

Man kann ebenfalls eine Lösung gewinnen, indem man $1 - c/c_0$ gegen die Diffusionsstrecke x aufträgt. Man verwendet dazu Fehlerpapier, bei dem die Ordinate nach dem GAUSSSchen Fehlerintegral geteilt ist. In Abb. 4 ist diese Methode auf den Versuch 7 angewendet.

⁸ W. WIESE u. F. JOHANNSEN, Erzmetall **11**, 1 [1958].

⁹ V. TAFEL, Lehrbuch d. Metallhüttenkunde, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1951, Bd. 1, S. 234.

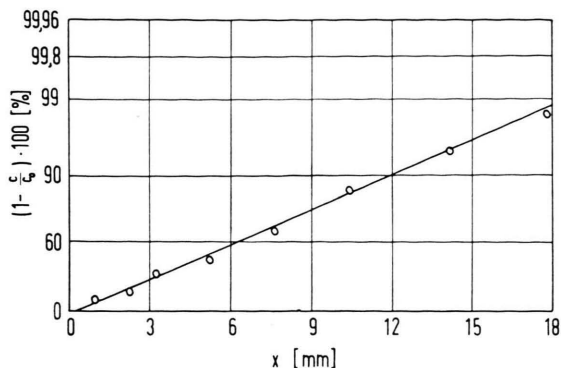


Abb. 4. Relative Konzentrationsverteilung des Schwefels in der Kapillare Nr. 2, Versuch 7 (Darstellung auf Fehlerpapier). Kapillarenlänge 35 mm.

Für $1 - c/c_0 = 0,8427$ wird in Gl. (3) $\xi = 1$. Damit gilt an diesem Punkt

$$D = x^2 / 4 t. \quad (5)$$

Wird im Fehlerpapier der zu dem genannten Ordinatenwert gehörige Weg x abgelesen, so kann aus Gl. (5) der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

4. Ergebnisse

In der Tab. 1 sind die Versuchsergebnisse angegeben. Die angegebenen Fehler sind Standardfehler. Die Werte für den Diffusionskoeffizienten D_{S-Cu} sind Mittelwerte aus durchschnittlich 16–20 Einzelwerten.

Versuch Nr.	Temperatur °C	Versuchsdauer min	S-Anfangskonzent. %	$D_{S-Cu} \cdot 10^4 \frac{cm^2}{sec}$
4	1170	16	0	$3,14 \pm 0,15$
5	1170	25	0	$3,05 \pm 0,28$
6	1170	36	0	$3,23 \pm 0,45$
7	1124	16	0	$2,90 \pm 0,33$
9	1206	16	0	$3,26 \pm 0,25$
11	1204	16	0	$3,30 \pm 0,22$
12	1263	16	0	$3,55 \pm 0,23$
14	1321	16	0	$3,90 \pm 0,24$
15	1390	16	0	$4,22 \pm 0,19$
16	1364	16	0	$4,19 \pm 0,19$
17	1294	16	0	$3,71 \pm 0,24$
18	1252	15	0	$3,55 \pm 0,21$
19	1224	16	0	$3,35 \pm 0,19$
20	1166	16	0,005	$3,13 \pm 0,14$
22	1164	16	0,01	$3,11 \pm 0,18$

Tab. 1.

Die Werte der Tab. 1 lassen sich durch

$$D_{S-Cu} = (3,44 \pm 0,21) \cdot 10^{-3} \cdot e^{-(6890 \pm 400)/RT}$$

im Temperaturbereich 1130–1400 °C beschreiben.

Die bei verschiedenen Versuchszeiten durchgeführten Messungen Nr. 4, 5 und 6 in Tab. 1 zeigen die Unabhängigkeit des gemessenen Diffusionskoeffizienten von der Zeit, was darauf hinweist, daß keine Konvektion die Werte fälschte. Im Rahmen der Meßgenauigkeit tritt keine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Schwefelkonzentration bei den technisch wichtigen Konzentrationen bis 100 p.p.m. auf, wie aus den Versuchsergebnissen Nr. 20 und 22 (Tab. 1) geschlossen werden kann.

5. Diskussion

In Abb. 5 sind durch die Gerade I die gemessenen D -Werte des Schwefels im Kupfer logarithmisch in Abhängigkeit von $1/T$ dargestellt. Vergleichsweise sind die D_{O-Cu} -Werte⁵ durch die Gerade II angegeben. Diese Werte sind niedriger als die D_{S-Cu} -

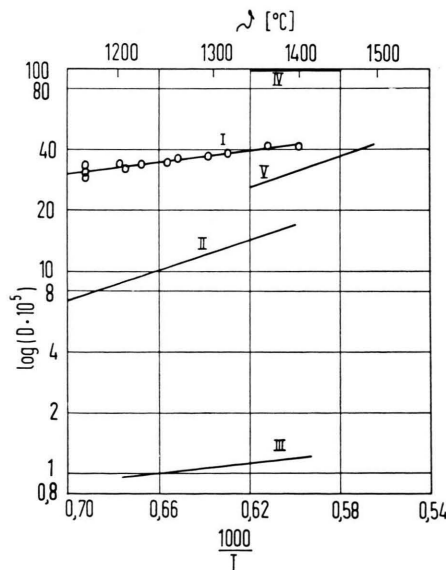


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit einiger Diffusionskoeffizienten. I: D_{S-Cu} ; II: D_{O-Cu}^5 ; III: D_{O-Cu}^{12} ; IV: D_{S-Fe}^{15} ; V: D_{C-Fe}^{16} .

Werte. Die mit Hilfe der STOKES-EINSTEIN-Gleichung^{10, 11} aus der Viskosität gewonnenen D_{O-Cu} -Werte¹² sind mit der Geraden III eingetragen. Die Gültigkeit der STOKES-EINSTEIN-Gleichung wird jedoch

¹⁰ A. EINSTEIN, Ann. Phys., Lpz. 17, 549 [1905].

¹¹ A. EINSTEIN, Ann. Phys., Lpz. 19, 302 [1906].

¹² P. M. SHURGIN, V. I. KRYUK, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Gorn, Delo 3, 94 [1963].

für Metallschmelzen angezweifelt^{5, 13, 14}. Die Gerade IV stellt D_{S-Fe} -Messungen von HOHLBROOK, FURNAS und JOSEPH¹⁵ aus dem Jahre 1932 dar. Die Art der Versuchsdurchführung läßt vermuten, daß der gefundene Diffusionskoeffizient des Schwefels (1,73 bis 3,50% S) im mit Kohlenstoff gesättigten Eisen zu hoch ist. Schließlich ist in der Geraden V der Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs in Eisen-

Kohlenstofflegierungen¹⁶ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Die gefundene Aktivierungsenergie der Diffusion liegt mit 6890 cal/mol im Rahmen der von anderen Autoren für die Diffusion von Nichtmetallen in flüssigen Metallen gefundenen Werte¹⁷.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt unser Dank für die Bereitstellung der Mittel.

¹³ S. GLASSTONE, K. LAIDLER u. M. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Comp, New York 1941, S. 516 ff.

¹⁴ D. W. MORGAN u. J. A. KITCHENER, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 51 [1954].

¹⁵ W. F. HOLBROOK, C. C. FURNAS u. T. L. JOSEPH, *Ind. Eng. Chem.* **420**, 993 [1932].

¹⁶ R. E. GRACE u. G. DERGE, *Trans. AIME* **212**, 331 [1958].

¹⁷ L. YANG u. G. DERGE, *Met. Soc. Conf.* **7**, 503 [1959].

KCl-Whiskers aus der Dampfphase

VON WOLF-UDO WAGNER

Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1490—1497 [1964]; eingegangen am 18. August 1964)

Growth and shaping of KCl whiskers from the vaporous phase are discussed and demonstrated with micrographs. The particular conditions for the generation of these whiskers are linked to a simple mechanism related to the ideas proposed by AMELINCKX¹ involving the interaction of spiral growth about a dislocation and impurities. The generation of short pyramids and long whiskers, of dendritic branches and kinks as well as whisker-tips and surface phenomena are described.

1. Herstellung der Nadelkristalle. Allgemeines

Alkalihalogenid-Nadelkristalle können mit verschiedenen Verfahren relativ einfach aus wäßriger Lösung gezüchtet werden¹. Ihre Entstehung aus der Dampfphase wurde dagegen bisher nur zweimal beobachtet²⁻⁴. Bei Vorversuchen zur Züchtung von KCl-Einkristallen aus der Schmelze⁵ wurde erneut die Bildung von Whiskers aus KCl-Dampf festgestellt, worüber hier berichtet werden soll.

Abb. 1 * zeigt einen aus der Schmelze unter ständigem Drehen kontinuierlich gezogenen KCl-Einkristall. Sein Anfang (auf der Abbildung unten!) ist an einen KCl-Keim angewachsen, der die Kristallorientierung bestimmt. Der Keim, dessen (100)-Spaltflächen deutlich sichtbar sind, ist in einen Vierkant-Ziehkopf aus V2A fest eingespannt; sein unteres Ende war vor dem Ziehvorgang konisch abgedreht worden. Die Schmelze befand sich in einem hoch-

frequent beheizten Graphittiegel; die ganze Anordnung war von einem Quarzrohr luftdicht umschlossen. Während dem Ziehprozeß war der Reaktionsraum mit ruhendem nachgereinigtem Argon von 1,2 at Druck gefüllt⁶. Das Kristallziehen dauerte etwa vier Stunden; der schwankende Kristalldurchmesser ist eine Folge der für die Vorversuche notwendigen Veränderungen der Temperatur der Schmelze.

Nach Beendigung des Ziehvorganges wurde das Argon langsam aus dem Reaktionsraum gepumpt. Mit zunehmendem Unterdruck verdampfte nun die restliche Schmelze aus dem noch immer beheizten Tiegel heraus und schlug sich auf den Innenwänden der Apparatur und auf dem Kristall nieder, dessen unteres Ende sich bei diesem Vorgang etwa 5 cm über der Tiegelöffnung befand. Während der etwa 20 min dieses Abdampfens der Restschmelze entstanden die langen Nadelkristalle.

¹ S. AMELINCKX, in *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, New York 1958, p. 139 ff.

² G. TURCHANYI u. I. TARJAN, *Nature, Lond.* **190**, 79 [1961].

³ G. TURCHANYI, T. HORVATH u. I. TARJAN, *Nature, Lond.* **193**, 867 [1962].

⁴ E. G. BYLANDER, *J. Appl. Phys.* **35**, 1988 [1964].

⁵ W.-U. WAGNER u. N. RIEHL, *Z. Phys.* **181**, 125 [1964].

* Abb. 1, 2 und 5 bis 17 auf Tafel S. 1494 a—d.

⁶ Der von WAGNER und RIEHL⁵ beschriebene Schwimmdeckel war damals noch nicht eingebaut.