

Kristallbaufehler und physikalisch-chemische Eigenschaften.

Von Prof. Dr. ADOLF SMEKAL,

Direktor des Institutes für theoretische Physik. Halle a. d. Saale.

(Eingeg. 17. April 1929.)

Inhalt: 1. Technisch beeinflussbare und technisch unbeeinflussbare Festkörpereigenschaften. — 2. Kristalleigenschaften und Kristallgitter; die technisch unbeeinflussbaren Kristalleigenschaften sind Gittereigenschaften, aber nicht die beeinflussbaren Eigenschaften. — 3. Zusammenhang der letzteren mit Kristallbaufehlern. Alle wirklichen Kristalle enthalten „Lockerstellen“. Ihre Sichtbarmachung trotz mikroskopischer Kleinheit. — 4. Kristalle verschiedener Herstellungsart haben systematisch verschiedene Lockerstellenanzahlen und tatsächlich auch die zu erwartenden Eigenschaftsunterschiede. Jeder Änderung einer technisch beeinflussbaren Eigenschaft entspricht gleichzeitig auch eine solche bei jeder anderen dieser Eigenschaften. — 5. Kristallbaufehler und Festigkeitseigenschaften. — 6. Kristallbaufehler und Mechanismus der Ionenleitung in Festkörpern. — 7. Folgerungen hieraus für alle mit Diffusionsvorgängen verknüpften physikalisch-chemischen Vorgänge: Mischkristallbildung, Entmischung, Pulverreaktionen, Rekristallisation usw. Kristallbaufehler und aktive Zentren katalytisch wirkender Oberflächen. Schluß.

1. **Zwei Gruppen von Festkörpereigenschaften.** Wenn man die verschiedenartigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der kristallisierten Festkörper einander gegenüberstellt, so gewahrt man bei näherem Zusehen zwei Eigenschaftsgruppen, deren Unterscheidungsmöglichkeit bisher noch wenig bemerkt, noch weniger aber in ihren Ursachen systematisch ergründet worden ist. Die spezifische Wärme eines Festkörpers oder die Bildungswärme einer festen chemischen Verbindung sind Stoffkonstanten, denen gewissermaßen eine absolute Bedeutung zukommt: sie sind unabhängig davon, ob man einen Einkristall oder einen Vielkristall untersucht, ob das Material in größtmöglicher Reinheit vorliegt oder mäßig verunreinigt, ob der Kristall oder das Kristallhaufwerk mechanisch ungestört war oder durch Bearbeitung bildsame Verformungen erlitten hat. Betrachtet man dagegen etwa die Festigkeitseigenschaften oder die chemische Angreifbarkeit eines Festkörpers, so ist allgemein bekannt, daß deren Maßzahlen von Korngröße, Verunreinigungsgehalten und vorangegangener plastischer Deformation im stärksten Maße abhängig sein können. Offenbar läßt sich von jeder Festkörpereigenschaft angeben, welchem von diesen beiden Eigenschaftstypen sie beizuzählen ist, so daß damit eine Unterscheidung gewonnen wird, der völlig allgemeine Bedeutung zukommt. Worin besteht nun das Wesentliche der benutzten Unterscheidungsmerkmale?

Kornverfeinerung, chemische Verunreinigung und bildsame Verformung sind Mittel zur Beeinträchtigung der Regelmäßigkeit der einkristallinen Molekularstruktur. Es sind also Struktureinflüsse, deren Auswirkung auf die Festkörpereigenschaften wir näher ins Auge fassen müssen. Die praktisch „strukturempfindlichen“ Eigenschaften bilden gewissermaßen den ruhenden Pol in der Erscheinungen Flucht: sie sind mit der chemischen Beschaffenheit des festen Stoffes bereits unabänderlich vorgegeben, demnach von seiner individuellen Vorgeschichte unabhängig. Bei den „strukturempfindlichen“ Eigenschaften dagegen können selbst minimale Verunreinigungen und Wachstumsunterschiede, sowie die geringsten plastischen Deformationen schon größenordnungsmäßige Verschiedenheiten zur Folge haben; die Vorgeschichte des Festkörpers ist hier von einschneidendster Wirksamkeit.

Die Eigenart der betrachteten Gegensätze hat in der Entwicklung der Chemie und Physik in Wissenschaft und Technik übrigens die deutlichsten Spuren hinterlassen. Die wissenschaftliche Entwicklung hat sich vorwiegend

dem Studium der struktur„unempfindlichen“ Festkörpereigenschaften zugewendet, als dem einfacher zu beherrschenden Tatsachengebiet, und hat hier bereits einen gewissen Abschluß zu erzielen vermocht. Systematisch-wissenschaftliche Untersuchungen über struktur„empfindliche“ Eigenschaften, wie etwa die vorerwähnten Beispiele der Festigkeit oder chemischen Angreifbarkeit, haben dagegen vielfach erst im letzten Jahrzehnt eingesetzt; die Fachwissenschaft hatte die Bearbeitung solcher Fragen ursprünglich völlig der freien Empirie des zur praktischen Leistung berufenen Technikers überlassen, dem sie nun entscheidend verdienstliche Vorarbeit dankt. In der Tat mußte gerade der Techniker hierin ein einzigartiges Betätigungsfeld vorfinden: Die struktur„unempfindlichen“ Festkörpereigenschaften, wenn einmal ermittelt, sind für ihn nur feststehende Gegebenheiten, die „empfindlichen“ Eigenschaften dagegen konnte er vermöge ihrer Variabilität durch geeignete Herstellungs- und Bearbeitungsverfahren innerhalb weiter Grenzen seinen Absichten gefügig machen. So sind die technischen Probleme etwa der Veredlung der metallischen Werkstoffe in bezug auf ihre Kohäsionseigenschaften oder ihre Korrosionsbeständigkeit in gewissen Grundzügen bereits vor dem Beginne der systematisch-wissenschaftlichen Bearbeitung praktisch gelöst worden. Um so wichtiger und zeitgemäßer muß es uns demnach dünken, nun auch zu einem tieferen Verständnis dieser Zusammenhänge vorzudringen.

2. **Kristalleigenschaften und Kristallgitter.** Die Röntgenstrahlen-Interferenzen haben, wie bekannt, zu der Erkenntnis geführt, daß die Molekularbausteine der Kristalle in regelmäßigen hochsymmetrischen Raumgittern angeordnet sind; praktisch dieselben Raumgitter findet man bei der Röntgendurchleuchtung mäßig verunreinigter oder plastisch verformter Einkristalle, sowie bei der Untersuchung der Kristallkörner des vielkristallinen Materials. Die Raumgitterstruktur an sich ist demnach den „unempfindlichen“ Kristalleigenschaften beizuzählen. Obgleich die einheitlich-regelmäßige Ausbildung dieser Struktur durch Übergang vom Einkristall zum Vielkristall, durch Einlagerung von Fremdatomen oder durch Plastizierung örtlich hin und wieder unterbrochen, gestört werden muß, immer sind doch noch einheitlich-regelmäßig gebildete Kristallteile vorhanden, die allesamt dieselbe Gitterstruktur wie der ursprüngliche Einkristall aufweisen und daher wohl auch sonst so wie dieser beschaffen sein müssen. Diese Unzerstörbarkeit

der Gitterstruktur an sich hat von Anfang an den Versuch nahegelegt, die Gesamtheit der Kristalleigenschaften auf ihr Vorhandensein zurückzuführen.

Um diese Ansicht prüfen zu können, muß man zunächst annehmen, daß der chemisch reinste, vollkommenst gewachsene Einkristall ein ideal-regelmäßiges Kristallgitter besitzt, denn nur die Eigenschaften einer solchen, absolut regelmäßigen Molekularanordnung sind bisher der rechnerischen Behandlung zugänglich. Diese v. Laue-Bornsche Gittertheorie hat tatsächlich eine große Zahl von Einkristalleigenschaften qualitativ und meist auch quantitativ befriedigend wiederzugeben erlaubt. Überblickt man diese Erfolge der Gittertheorie: chemischer und thermischer Energieinhalt, Elastizität, Wärmeausdehnung, Kristalloptik usw., so erkennt man, daß es sich ausschließlich um die oben struktur„unempfindlich“ genannten Eigenschaften handelt. Man hat zwar versucht, auch struktur„empfindliche“ Einkristalleigenschaften gittertheoretisch wiederzugeben, aber durchweg ohne Erfolg: Elastizitätsgrenzen und Zerreißfestigkeiten werden hundert- bis tausendmal zu hoch, elektrische Ionenleitung, Diffusion und die damit verknüpfte chemische Reaktionsfähigkeit kommen millionenmal zu langsam heraus; Plastizität, Spaltbarkeit, langwellige, lichtelektrische Empfindlichkeit, Phosphoreszenzeigenschaften — all dies bleibt im wesentlichen sogar überhaupt unerklärlich. Nur die metallische Elektrizitätsleitung und die Wärmeleitung der Festkörper werden wenigstens angenähert richtig wiedergegeben.

Gehen wir nun zu den Eigenschaften chemisch und mechanisch gestörter Ein- wie Vielkristalle über, so finden wir einen Erfolg der Gittertheorie bei den „unempfindlichen“ Kristalleigenschaften überraschenderweise auch hier noch, und es ist gerade ihre „Unempfindlichkeit“, mit der dies zusammenhängt. Der gestörte Kristall — und auch der Vielkristall läßt sich bei Rücksichtnahme auf alle Eigenschaftsanisotropien als „gestörter“ Kristall auffassen — besitzt ja sicherlich kein ideales Kristallgitter mehr, so daß die Gittertheorie, streng genommen, hier gar nicht weiter anwendbar ist. Wir haben indes schon oben angemerkt, daß im gestörten Kristall stets eine sehr große Menge von Kristallteilen mit identisch gebauter einheitlich-regelmäßiger Gitterstruktur vorliegt. Bezeichnen wir diese Kristallbausteine, die am Aufbau solcher einheitlicher Gittergebiete in genau derselben Art beteiligt sind wie die Bausteine des idealen Einkristalls, als „Gitterbausteine“, alle andersartig gelagerten, weil energetisch sicherlich weniger stark gebundenen, als „Lockerbausteine“ des Kristalls. Solange die Gesamtzahl der Lockerbausteine genügend klein ist gegenüber jener der Gitterbausteine, wird die Gittertheorie auf die einzelnen ideal gebauten Kristallteile ebenso anwendbar sein wie auf den ungestörten Einkristall: die Gittergebiete besitzen allesamt die gleiche Elastizität, spezifische Wärme, Wärmeausdehnung usw. wie der ungestörte Kristall, auch ihre Energieinhalte addieren sich zu dem des ungestörten Einkristalls. Wir sind demnach berechtigt, alle diese Eigenschaften für den gestörten Kristall ebenso wie für den ungestörten Kristall als reine „Gittereigenschaften“ anzusprechen. Alle struktur„unempfindlichen“ Kristalleigenschaften sind also reine Gittereigenschaften.

Auch wenn man vom Mißerfolg der Gittertheorie gegenüber den „empfindlichen“ Einkristalleigenschaften ganz absehen wollte — schon die „Empfindlichkeit“ dieser Eigenschaftsgruppe schließt ganz allgemein

eine rein gittertheoretische Erklärung aus. Um die mitunter größenordnungsmäßige Veränderung „empfindlicher“ Eigenschaften bereits nach Vornahme ganz geringfügiger mechanischer Störungen auf gittertheoretischem Wege verständlich zu machen, müßte man sie mit Veränderungen der Gitterstruktur oder der „Gitterbausteine“ in Verbindung bringen können. Die (schon öfter versuchte) Annahme solcher Veränderungen wird aber höchst einfach widerlegt durch die gleichzeitige Unveränderlichkeit der „unempfindlichen“ Eigenschaften! Als reine Gittereigenschaften versichern uns gerade diese Eigenschaften aufs Überzeugendste von der Unveränderlichkeit der Wirksamkeit der weitaus überwiegenden Menge der Gitterbausteine. Die struktur„empfindlichen“ Eigenschaften können also keine reinen Gittereigenschaften sein. Damit ist zugleich die wesentliche Erkenntnis erreicht, daß die Erfolglosigkeit der Gittertheorie gegenüber diesen Eigenschaften keineswegs als Mangel der Gittertheorie betrachtet werden darf.

3. Struktur„empfindliche“ Kristalleigenschaften und Kristallbaufehler. Bietet also die Gittertheorie kein geeignetes Fundament für ein Verständnis der „empfindlichen“ Kristalleigenschaften, so muß man sich um eine neue Grundlage hierfür umsehen. Es liegt nahe, vor allem auch danach zu fragen, wie die fundamentale Variabilität dieser Eigenschaften zustande kommt. Ändern wir das Ausmaß der Abweichungen vom Einkristallbau eines „gestörten“ Kristalles ab, dann ändern sich gleichsinnig auch alle seine „empfindlichen“ Eigenschaften. Der Mechanismus dieser Eigenschaften muß also sicherlich mit dem Vorhandensein solcher „Störungen“ ursächlich zusammenhängen. Während man nun im „gestörten“ Kristall dieses Vorhandenseins sicher ist, hätte man von vornherein beim reinsten, vollkommensten Einkristall aber gerade das Gegenteil erwartet. Erst die ausdrückliche Annahme bzw. Behauptung, daß selbst der reinste, vollkommenste Einkristall kein „Idealkristall“ sei, daß auch der schönste „Realkristall“ ein gewisses Ausmaß von Kristall„fehlern“ besitzt, kann uns ermöglichen, eine einheitliche Deutung der „empfindlichen“ Eigenschaften sowohl für den ungestörten, als auch für den gestörten Kristall auf die Existenz von „Abweichungen“ vom idealen Gitterbau zurückzuführen¹⁾.

Nach dieser Voraussetzung besteht der reale Einkristall aus ideal gebauten Gitterbereichen, zwischen denen hin und wieder eine „Abweichung“ vom Idealgitterbau, eine „Lockerstelle“, auftritt: die Idealgitterbereiche sind aus „Gitterbausteinen“ zusammengesetzt, die Lockerstellen enthalten „Lockerbausteine“. Als einfachstes Modell einer Lockerstelle kann man sich einen mikroskopischen Hohlraum denken, entstanden durch Freibleiben einiger Gitterpunkte: die Lockerbausteine bilden dann die Begrenzungen solcher Hohlräumchen, sind also je nach deren Gestalt mit Oberflächen-, Kanten- und Eckbausteinen des Kristallgitters gleichzusetzen. Natürlich sind auch andere typische Lockerstellenarten denkbar, etwa infolge Fehllagerung oder Fehlbindung von Kristallbausteinen; dann können einzelne ideal gebaute Gitterbereiche des Kristalls gegenüber ihren Nachbarn auch als Ganzes fehlgelagert sein und charakteristische Fehlorientierungen aufweisen. Diese letztere Form von „Abweichungen“

¹⁾ A. Smekal, Physikal. Ztschr. 26, 707 [1925]; 27, 837 [1926]; Vortrag am Volta-Kongreß zu Como, 1927, Kongreßakten Bd. 1, S. 181, Bologna 1928.

vom Idealgitterbau wird namentlich immer dann zu gewärtigen sein, wenn Lockerstellen durch zufällige oder beabsichtigte Einlagerung verunreinigender Fremdatome zustande kommen; da solche Atome kaum jemals in das umgebende Kristallgitter hineinpassen, wird eine von ihnen ausgehende „Keilwirkung“ auf die anliegenden Gitterbereiche unausbleiblich sein.

Das tatsächliche ausnahmslose Vorhandensein von Lockerbausteinen im Innern der vollkommensten bisher untersuchten Kristalle konnte, nachdem einmal die Fragestellung erkannt war, auf Grund einer ganzen Reihe von Methoden experimentell sichergestellt werden. Am direktesten hat hiervon der Nachweis überzeugt, daß ein temperaturunabhängiger Bruchteil von etwa 0,1% aller Kristallbausteine durchsichtiger Kristalle andersartige Absorptionseigenschaften besitzt als die große Menge der Gitterbausteine, wobei diese besondere Art von Kristallbausteinen durch merklich lockerere Elektronen gekennzeichnet ist als die Gitterbausteine²⁾. Den sinnfälligsten Nachweis aber vermitteln die Färbungseigenschaften einer größeren Anzahl von Kristallen bei Bestrahlung mit Ultraviolett, Röntgen- oder Radiumstrahlung, seitdem erkannt worden ist, daß die Entstehung dieser Färbungen nicht mit den Gitterbausteinen zusammenhängt, sondern die Anwesenheit von Bausteinen mit lockerer gebundenen Elektronen zur Voraussetzung hat³⁾. Die Färbungen registrieren damit gewissermaßen die vorhandenen Lockerstellen und machen sie dem Auge unmittelbar sichtbar — ihre Tragweite geht damit weit über jene des vorzüglichsten Ultramikroskopes hinaus. Diese Färbungsmethode konnte daher systematisch dazu benutzt werden, Änderungen der Anzahl und Qualität von Lockerstellen verfolgbare zu machen⁴⁾, wovon sogleich einige Beispiele zu besprechen sein werden.

Nachdem so unsere Voraussetzung — die Existenz von Lockerbausteinen auch im ungestörten Einkristall — als richtig erwiesen ist, kommt es darauf an, zunächst allgemein nachzuweisen, daß Lockerbausteine und „empfindliche“ Kristalleigenschaften auch wirklich miteinander zusammenhängen. Dies ist auf zweierlei Weise möglich, ohne den Mechanismus dieser Eigenschaften in allen Einzelheiten klarstellen zu müssen. Einerseits sollte der Vergleich von Einkristallen gleicher chemischer Beschaffenheit, aber mit verschiedenen zahlreichen Lockerbausteinen auch verschiedene Maßzahlen der „empfindlichen“ Kristalleigenschaften zutage fördern — und dies nur bei den empfindlichen Eigenschaften. Andererseits müßte gleichzeitig mit jeder Änderung einer empfindlichen Eigenschaft auch eine solche einer beliebigen anderen empfindlichen Eigenschaft nachweisbar sein, da eine Lockerstellenänderung als Ursache der ersteren auch die letztere beeinflussen sollte. Beide Prüfungsmöglichkeiten fordern das Bestehen einer Reihe von Erscheinungen, die bislang unbekannt und vielfach gar nicht für möglich gehalten worden waren. Die experimentelle Untersuchung hat indessen in allen bisher geprüften Fällen den Folgerungen unserer theoretischen Überlegungen recht gegeben und die vorausgesagten Beziehungen auch wirklich aufgefunden.

²⁾ Siehe A. Smekal, Physikal. Ztschr. 27, 837 [1926], auf Grund von Absorptionsmessungen von B. Gudden und R. Pohl, Ztschr. Physik 1921–1926.

³⁾ A. Smekal, Wien. Anz. 1926, 195.

⁴⁾ A. Smekal, ebenda 1927, 22, 46; sowie Como-Vortrag, a. a. O.

4 Kristallisationsbedingungen und „empfindliche“ Kristalleigenschaften. Die Aufgabe, Einkristalle gleicher chemischer Beschaffenheit mit verschiedenen zahlreichen Lockerbausteinen herzustellen, besitzt sowohl prinzipielle wie technische Bedeutung. Das technische Interesse wird sich an den Wunsch knüpfen, die empfindlichen Kristalleigenschaften innerhalb noch weiterer Grenzen verändern zu können, als dies bislang durch chemische und mechanische Bearbeitung möglich ist. Die grundsätzliche Frage aber hängt auf das engste zusammen mit jener nach der Ursache der Entstehungsweise der Lockerstellen.

Bedenkt man die außerordentliche Langsamkeit der inneren Diffusion in Festkörpern, so ist es von vornherein wahrscheinlich, daß die Lockerstellenbildung zugleich mit der Kristallentstehung vor sich geht. Das Kristallwachstum ist nun, wie jeder Molekularvorgang, eine statistische Erscheinung. Die Bausteine des wachsenden Kristallgebäudes führen Wärmeschwingungen aus, die an Oberflächen, Kanten und Ecken, den Örtlichkeiten der Stoffanlagerung, noch wesentlich unregelmäßiger erfolgen als im Kristallinnern. Ein herankommendes Teilchen wird daher neben der Möglichkeit der von der Gittertheorie erwarteten „korrekten“ Anlagerung an einem Gitterpunkt stets auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzen für Nichtanlagerung oder Fehlanlagerung. Erfolgt das Wachstum genügend langsam und bei möglichst tiefer Temperatur — also etwa aus Dampf oder Lösung — dann werden die meisten so entstehenden örtlichen Unregelmäßigkeiten schließlich wieder ausgeglichen werden. Wählen wir dagegen die Temperatur möglichst hoch — Wachstum aus der Schmelze — dann werden zahlreiche solche Unregelmäßigkeiten auftreten und im Falle möglichst rascher Stoffanlagerung auch weitest gehend „fixiert“ werden können. Hohe Kristallbildungstemperatur und schnelles Wachstum sollten daher zahlreichere Lockerstellen ergeben als Tieftemperatur und langsamste Stoffanlagerung.

Der Vergleich zwischen künstlich aus dem Schmelzflusse gezogenen Kristallen der Alkalihalogenide (absol. $T = 1000^{\circ}$ – 1100°) und natürlichen oder künstlichen Lösungskristallen dieser Stoffe ($T = 300^{\circ}$) mittels der oben erwähnten Färbungsmethode hat in der Tat gezeigt, daß die ersteren vielleicht zehnmal mehr Lockerbausteine besitzen als die letzteren⁵⁾. Die vermutete Ursache der Lockerstellenbildung wird dadurch nicht nur bestätigt, sondern auch sehr eindrucksvoll der statistische Charakter des Kristallwachstums in Evidenz gesetzt. Die Erscheinung kann gewissermaßen als „gefrorene Brown'sche Molekularbewegung“ aufgefaßt werden, im Gegensatz zu den analogen, nicht fixierbaren Schwankungsvorgängen in Gas oder Flüssigkeit.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der erwähnten Schmelzflußkristalle mit jenen der Lösungskristalle, so findet man bei den ersteren ein bis zu tausendmal größeres Ionenleitvermögen mit geändertem Verhalten bei hohen elektrischen Feldstärken, ferner ein geringeres Wärmeleitvermögen, sowie Anzeichen von geringerer mechanischer Kohäsion und größerer Lichtzerstreuung; alle diese Verschiedenheiten betreffen empfindliche Kristalleigenschaften, wogegen bei den unempfindlichen keinerlei Unterschiede beobachtet sind⁶⁾.

⁵⁾ A. Smekal u. F. Quittner, Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. (3) 9, 37 [1928].

⁶⁾ A. Smekal u. F. Quittner, a. a. O., sowie Ztschr. Physik 1929.

Eine willkommene Ergänzung zu diesen bisherigen Ergebnissen liefert die kürzliche Feststellung von Boas und Schmid, daß die Schubfestigkeit metallischer Schmelzflußkristalle mit deren Wachstumsgeschwindigkeit in gesetzmäßiger Weise veränderlich ist⁷⁾.

Die Ergebnisse des zweiten allgemeinen Weges zur Prüfung eines ursächlichen Zusammenhanges zwischen empfindlichen Kristalleigenschaften und Lockerstellen seien im folgenden ohne weitere Einzelheiten aufgezählt. Er konnte bestätigt werden an den erwarteten Beziehungen zwischen: plastischer Verformung und innerer lichtelektrischer Empfindlichkeit⁸⁾, Rekristallisation und innere lichtelektrische Erregung⁹⁾, Rekristallisation und Wiederkehr „druckzerstörter“ Phosphoreszenz¹⁰⁾, Ionenleitung und plastische Verformung¹¹⁾, Rekristallisation und Ionenleitung¹²⁾, lichtelektrische Wirkung und Ionenleitvermögen¹³⁾ usw.

5. Kristallbaufehler und Festigkeitseigenschaften. Nachdem die zugrunde gelegten Anschauungen durch geeignete experimentelle Feststellungen nunmehr ausreichend allgemein belegt erscheinen, seien noch Betrachtungen über den Mechanismus einzelner besonderer „empfindlicher“ Kristalleigenschaften hinzugefügt.

Die Existenz von Lockerstellen auch im vollkommensten Realkristall liefert zunächst eine einfache qualitative Begründung für den vorhin erwähnten Unterschied zwischen gittertheoretischer und erfahrungsmäßiger Zerreißeigenschaft. Bekanntlich wirkt jede Kerbe, jedes Loch, festigkeitserniedrigend, indem am Kerbgrunde — je nach dessen Krümmungsverhältnissen — wesentlich höhere Materialspannungen entstehen, als der äußeren Belastung des Probekörpers bei Abwesenheit von Loch oder Kerbe an deren Orte entsprechen würden. Wenn die „wahre“ Zerreißeigenschaft am Kerbgrunde überschritten wird, dann wird durch die außen vorhandene kritische Belastungsgrenze eine niedrigere „Zerreißeigenschaft“ gewissermaßen vorgetäuscht. Beim Zerreißeigenschaftsvorgang des Realkristalles liegen die Dinge ganz ebenso, nur daß die festigkeitserniedrigenden Kerben, die in seinem Inneren vorhandenen Lockerstellen, hier im allgemeinen nicht wahrnehmbar sind, so daß die äußere makroskopisch bestimmte Belastungsgrenze zunächst als „echte“ Materialfestigkeit angesehen werden mußte. Insofern man stets mit dem Auftreten von Lockerstellen rechnen muß, ist sie jedoch nur die „technische“ Zerreißeigenschaft makroskopisch dimensionierter Zerreißeigenschaft. Die „wahre“ Zerreißeigenschaft ist nachweislich identisch mit der gittertheoretischen Zerreißeigenschaft und wird beim Zerreißen des Realkristalles an einer Reihe von Lockerstellenbegrenzungen überwunden, aber die große Zahl und Kleinheit der Lockerstellen bewirkt, daß sie makroskopisch nicht direkt in Erscheinung zu treten vermag.

⁷⁾ W. Boas u. E. Schmid, Ztschr. Physik 54, 16 [1929].

⁸⁾ A. Smekal, Wien. Anz. 1927, 22, 46; Como-Vortrag, a. a. O.; K. Przibram, Wien. Ber. (IIa) 136, 43, 435 [1927].

⁹⁾ K. Przibram, Wien. Anz. 1929, Nr. 1.

¹⁰⁾ A. Smekal, Ztschr. techn. Physik 7, 535 [1926]; Physikal. Ztschr. 27, 837 [1926].

¹¹⁾ A. Smekal, Ztschr. techn. Physik 8, 561 [1927]; Z. Gyulai u. D. Hartly, Ztschr. Physik 51, 378 [1928]; F. Quittner u. A. Smekal, Ztschr. physikal. Chem. B. 3, [1929]; D. Hartly, Diss. Szeged 1929.

¹²⁾ A. Smekal, Wien. Anz. 1928, 62; Naturwiss. 16, 262 [1928]; F. Quittner u. A. Smekal, Ztschr. physikal. Chem. B. 3, [1929].

¹³⁾ Nachweis der Existenz eines „lichtelektrischen Sekundärstromes“ in gewissen belichteten Kristallen durch B. Gudden und R. Pohl.

Das Auftreten bestimmter, kristallographisch orientierter Zerreißebenen (Spaltebenen) setzt dabei eine charakteristische statistische Ordnung der Lockerstellen im Kristall voraus, die offenbar mit der Orientierungsabhängigkeit des Kristallwachstums zusammenhängt und auf Grund dieser z. B. für die Würfelspaltbarkeit des Steinsalzes in der Tat plausibel gemacht werden kann¹⁴⁾. Sowohl die ältere gittergeometrische Theorie der Spaltbarkeit¹⁵⁾ als auch gittertheoretische Versuche hatten dagegen unüberwindliche Schwierigkeiten angetroffen.

Ähnliche Bedingungen wie bei der Entstehung der Spaltebenen sind für die Bildung von Gleit- und Zwillings Ebenen maßgebend, auf der die plastische Verformungsfähigkeit der Kristalle beruht. Die Beteiligung der Lockerstellen an der Gleitebenenbildung sowie die Überwindung der gittertheoretischen Materialfestigkeit daselbst konnte mittels der oben erwähnten Färbungsmethode unmittelbar gezeigt werden¹⁶⁾. Die Folgen der plastischen Verformung für den Feinbau des Realkristalles äußern sich in einer sprunghaften Vermehrung der Lockerbausteine und gleichzeitiger Zunahme der Fehlorientierungen der ideal gebauten Gitterbereiche in den plastizierten Kristallteilen. Durch die Zunahme der Orientierungsstörungen tritt eine Art gegenseitiger „Selbstsperrung“ der ideal gebauten Gitterbereiche ein, welche eine weiter gehende Ausnutzung ihrer hohen gittertheoretischen Kohäsion ermöglicht und die Gleitung längs der gebildeten Gleitebenen zum Stillstand bringt. Die damit entstandene Widerstandsvermehrung gegen weiteres Gleiten, die sogenannte „Verfestigung“, sollte dann höchstens bis zur Größenordnung der gittertheoretischen Festigkeit hinaufgesteigert werden können, was in der Tat zutreffend ist. Wir müssen es uns versagen, hier auf die nähere Begründung aller Einzelheiten und die Besprechung weiterer Folgerungen und Übereinstimmungen mit dem Tatsachenmaterial einzugehen¹⁷⁾.

6. Der Mechanismus der Ionenleitung in Festkörpern. Als zweites Beispiel für eine empfindliche Kristalleigenschaft mögen die Gesetzmäßigkeiten der elektrolytischen Leitung in Festkörpern besprochen werden, die von besonderem chemischem Interesse sind und auch eine Reihe wichtiger physikalisch-chemischer Folgerungen zulassen.

Nachdem es lange Zeit hindurch nicht möglich gewesen war, ein allgemein gültiges Temperatursgesetz für die Elektrizitätsleitung in Ionenkristallen anzugeben, gelang es — zunächst auf empirischem Wege — dieses Gesetz für unipolare Leiter in der (für regulär kristallisierende Stoffe geschriebenen) Form

$$k = A_I \cdot e^{-E_I/T} + A_{II} \cdot e^{-E_{II}/T}$$

aufzufinden¹⁸⁾; hierin stellt k die spezifische Leitfähigkeit und T die absolute Temperatur dar, E_I und E_{II} ($> E_I$) bedeuten zwei für jeden Stoff charakteristische Energiestufen (gemessen in Kelvingraden), A_I und A_{II} sind zwei Konstanten, deren Verhältnis für die zumeist

¹⁴⁾ Mit Benutzung der Theorie des idealen Kristallwachstums von W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928, S. 1; vgl. A. Smekal, Ztschr. Physik 1929.

¹⁵⁾ Siehe H. Tertsch, Ztbl. Mineral., Geol. Paläont., (A), 1929, 79. ¹⁶⁾ A. Smekal, Wien. Anz. 1927, 22, 46.

¹⁷⁾ Vgl. etwa A. Smekal, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72, 667 [1928]; Metallwirtschaft 7, [1928]; „Kohäsion der Festkörper“, im Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, herausgegeben von F. Auerbach und W. Hort, Bd. IV (im Erscheinen).

¹⁸⁾ A. Smekal, Como-Vortrag, a. a. O.; Ztschr. techn. Physik 8, 561 [1927].

benutzte Pastillenform der Leiter praktisch universell zu $A_{II}/A_I \sim 10^6$ gefunden wird. Ist der Leiter bipolar, dann hat man nach bisheriger Erfahrung für den Leitfähigkeitsanteil von Kation und Anion je einen solchen Formelausdruck anzusetzen. — Hätte man für eine bestimmte, im elektrischen Strome wanderungsfähige Ionenart nur eine eingliedrige Formel

$$k = A \cdot e^{-E/T}$$

erhalten, dann wäre ihre Deutung nach van 't Hoff bzw. Rasch und Hinrichsen ganz einfach die folgende: Die Abtrennung eines wanderungsfähigen Ions der betrachteten Art aus dem Kristallgitter möge den Energieaufwand E erfordern, der hin und wieder durch die spontanen thermischen Energieschwankungen im Kristallinnern geleistet werden kann. Ist N die Gesamtzahl dieser Ionen im Kubikzentimeter, dann ist die Anzahl der jeweils „dissoziierten“ Ionen im Kristall nach Boltzmann

$$N \cdot e^{-E/T};$$

besitzt jedes dieser Ionen im elektrischen Einheitsfelde die wenig temperaturveränderliche Wanderungsgeschwindigkeit B und ist ϵ die Ionenladung, dann bewirken diese Ionen ein spezifisches Leitungsvermögen

$$k = N \cdot \epsilon \cdot B \cdot e^{-E/T},$$

so daß man mit $A = N \cdot \epsilon \cdot B$ tatsächlich die eingliedrige Leitfähigkeitsformel gewonnen hat. Wie ist es nun aber zu verstehen, daß das allgemein gültige empirische Temperaturgesetz zwei solcher Glieder für jede einzelne Ionenart aufweist?

Die Aufklärung dieses Sachverhaltes ergibt sich sofort, sobald man schon weiß, oder aber selbständig annimmt, daß im Kristall außer den viel zahlreicheren „Gitterionen“ auch noch „Lockerionen“ vorhanden sind. Jede chemische Ionenart kommt dann im Kristall mindestens in zwei verschieden gelagerten Sorten vor, denen natürlich auch verschiedene „Ablösungsarbeiten“ E zukommen müssen: Die Gitterionen sind in großer Anzahl (N_{II}) vorhanden und fest gebunden (E_{II}), die Anzahl (N_I) der für die Stromleitung nutzbaren Lockerionen muß bedeutend geringer sein, und ebenso ihre Bindungsfestigkeit (E_I). Man sieht, daß dies genau dem empirischen Sachverhalt entspricht, der überdies auch noch $B_I \sim B_{II}$ nahelegt. Untersucht man das Leitvermögen von Kristallen gleicher Bauart, bestehend aus verschieden stark geladenen und verschieden stark deformierbaren Ionen, so läßt sich leicht voraussehen, welche Ionenarten am Gesamtleitvermögen des Stoffes bevorzugt Anteil haben und welchen Gang die „Ablösungsarbeiten“ E_I und E_{II} mit den Ioneneigenschaften aufweisen müssen; auch alle diese Folgerungen stimmen mit den beobachteten Tatsachen lückenlos überein¹⁹⁾.

Die vorstehenden Ergebnisse liefern vom Mechanismus der Elektrizitätsleitung in ionenleitenden Realkristallen das folgende Bild. Bei genügend tiefen Temperaturen kommt in der Leitfähigkeitsformel allein das „Lockerionenglied“ (I) in Betracht, hier werden die Leitungslionen demnach praktisch allein durch Lockerbausteine geliefert. Nach hinreichender Temperatursteigerung wird allmählich auch das „Gitterionenglied“ (II) merklich; die Anzahl der aus den ideal gebauten Gitterbereichen des Realkristalls herrührenden Leitungslionen wird in zunehmendem Maße neben den Lockerleitungslionen fühlbar, übertrifft diese schließlich und kann in Schmelzpunktnähe so beträchtlich werden, daß die Mitwirkung der Lockerleitungslionen schließlich fast völlig

belanglos wird. Wie man sieht, muß es für jeden²⁰⁾ festen Leiter zwei charakteristisch verschiedene Temperaturgebiete geben, die durch eine Übergangszone miteinander zusammenhängen. Im Hochtemperaturgebiet überwiegender „Gitterionenleitung“ sollte das Ionenleitvermögen weitgehend „unempfindlich“ gegen Struktureinflüsse sein, im Tieftemperaturgebiete praktisch ausschließlicher „Lockerionenleitung“ dagegen sehr „empfindlich“, da jede Änderung der Anzahl, Größe und räumlichen Verteilung der Lockerstellen hier eine Änderung von N_I und B_I hervorrufen muß, wogegen N_{II} wegen $N_{II} \gg N_I$ praktisch stets konstant anzusehen ist. Vergleicht man das Leitvermögen von Ein- und Vielkristallen oder untersucht den Einfluß von Verunreinigungen, so findet man tatsächlich, daß in der Leitfähigkeitsformel A_{II} , E_I und E_{II} unverändert bleiben, A_I jedoch mit zunehmender „Störung“ des Einkristallbaues zunimmt²¹⁾. Auch bei plastischer Verformung erweist sich das Lockerionenleitvermögen in hohem Maße als „empfindlich“, ebenso gegen Temperung oder vorübergehende Berührung mit Lösungsmitteln²²⁾, wogegen das Gitterionenleitvermögen unbeeinflusst bleibt²³⁾. Die mit der plastischen Verformung einhergehende Verfestigung zieht insbesondere auch beträchtliche Abnahmen der Bindungsfestigkeit E_I eines Teiles der Lockerionen nach sich, die als Folge der vorhin beschriebenen „Selbstsperrung“ idealer Gitterbereiche des verformten Kristalls vorausszusehen waren und auch die Besonderheiten der Rekristallisationsvorgänge verständlich machen²⁴⁾.

7. Weitere physikalisch-chemische Folgerungen. Im wesentlichen dasselbe Temperaturgesetz wie die Ionenleitung befolgt auch die Selbst- und Fremddiffusion in Festkörpern, wie insbesondere aus der Feststellung von Tubandt und Jost zu entnehmen ist, daß das spontane Diffusionsvermögen von Leitungslionen sich aus dem elektrischen Leitvermögen zutreffend ableiten läßt und umgekehrt²⁵⁾. Auch für die Diffusionsvorgänge unelektrischer Teilchen sind danach bei nicht allzu hohen Temperaturen allein die Lockerbausteine der Realkristalle maßgebend, und damit auch für alle auf Diffusionsvorgängen beruhenden verwickelteren Erscheinungen²⁶⁾, wie das Zusammenbacken mechanisch gerührter Kristallpulver²⁷⁾, die Reaktion zwischen pulverförmigen festen Stoffen²⁸⁾, die Bildung von Mischkristallen durch Diffusion²⁹⁾, die spontane Entmischung unterkühlter Mischkristalle³⁰⁾, die chemische

²⁰⁾ Für die etwas verwickelteren Verhältnisse bei polymorphen Substanzen vgl. man Ztschr. Elektrochem. 34, 472 [1928]; 474 ff. ²¹⁾ Vgl. Anm. 18 und 19.

²²⁾ F. Quittner u. A. Smekal, Ztschr. physikal. Chem. B. 3 [1929]; Z. Gyulai u. D. Hartly, Ztschr. Physik 51, 378 [1928].

²³⁾ A. Joffé u. E. Zechnowitzer, Ztschr. Physik 35, 446 [1926].

²⁴⁾ A. Smekal, Wien. Anz. 1928, 62; Naturwiss. 16, 262 [1928]; F. Quittner u. A. Smekal, a. a. O.; D. Hartly, Diss. Szeged 1929.

²⁵⁾ W. Jost, Diss. Halle 1926. C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 177, 253 [1928].

²⁶⁾ A. Smekal, Wien. Anz. 1928, 62; Naturwiss. 16, 262 [1928].

²⁷⁾ G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 126, 119 [1923]; 149, 21 [1925].

²⁸⁾ Vgl. die Untersuchungen von Hedvall, Tammann, Jander u. Fischbeck, z. B. G. Jander, Ztschr. angew. Chem. 41, 73 [1928].

²⁹⁾ C. Tubandt u. H. Reinhold, Ztschr. physikal. Chem. 140, 291 [1929].

³⁰⁾ Siehe A. Smekal, Mitt. Wien. Mineral. Ges. 1928.

¹⁹⁾ A. Smekal, Ztschr. Elektrochem. 34, 472 [1928], ferner vorige Anmerkung.

Angreifbarkeit fester Stoffe, die Rekristallisationsvorgänge. In der Tat weisen alle diese Erscheinungen die charakteristische „Empfindlichkeit“ gegenüber Strukturänderungen auf, die danach theoretisch zu erwarten war. Durch plastische Verformung werden — mitunter sehr erheblich — beeinflusst: das Sintern von Kristallpulvern³¹⁾, die Pulverreaktionen³²⁾, die Mischkristallbildung³³⁾, die Entmischungsvorgänge³⁴⁾, der chemische Angriff³⁵⁾; vielfach ist auch, wie bei der Korrosion oder der Rekristallisation³⁶⁾, der merkliche Einfluß geringster Verunreinigungsgehalte wohlbekannt. Auf die allgemeine Tragweite des Diffusionsmechanismus, insbesondere für das Problem der Mischkristallbildung, kann hier nicht näher eingegangen werden. Bemerkenswert sei nur, daß das Vorhandensein der Lockerstellen eine, wenn auch mitunter nur bis zu 0,1–1% gehende allgemeine Mischbarkeit der festen Stoffe voraussehen läßt, was auch von sämtlichen einschlägigen neueren Erfahrungen bestätigt wird.

Die Existenz von Kristallfehlern im Innern der Realkristalle ist nach dem Gesagten für eine Reihe chemischer Vorgänge wesentlich mitbestimmend, die im Sinne von Kohlschütter als „topochemische Reaktionen“ aufzufassen sind. Unter geeigneten Umständen scheinen derartige Vorgänge, von den Lockerstellen im Kristallinnern ausgehend, sogar eine weitgehende Dispergierung des Realkristalles in mehr oder minder ideal gebaute Kristallteile bewirken zu können³⁷⁾. Die Unterscheidung von Gitterbausteinen und Lockerbausteinen des kristallisierten Stoffes besitzt aber auch eine besondere Bedeutung für seine Oberflächeneigenschaften. Kanten- und Eckbausteine stellen eine besondere energiereiche Art von Oberflächenbausteinen dar, die nach unserer Bezeichnungsweise in ihrer Gesamtheit als Lockerbausteine aufzufassen sind. Solche besonders energiereichen Bausteine finden sich nach unseren Betrachtungen über die Entstehung der Lockerstellen nicht nur an der Oberfläche eines zu einem beliebigen Zeitpunkt in seinem Wachstum gehemmten Kristallgebäudes — sie müssen nach

³¹⁾ Zahlreiche Untersuchungen von T. v. Hagen, F. Sauerwald, A. Geller, B. Garre.

³²⁾ B. Garre, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **163**, 43 [1927].

³³⁾ L. Vegard, Ztschr. Physik **5**, 393 [1921]; **42**, 1 [1927].

³⁴⁾ Beispiel: Beschleunigung von Vergütungsvorgängen durch bildsame Verformung, ferner „mechanisch-chemische Deformation“ bei der Gesteinsmetamorphose, s. Anm. 30.

³⁵⁾ Zum Beispiel: J. Czochochalski u. E. Schmid, Ztschr. Metallkunde **20**, 1 [1928].

³⁶⁾ H. Widmann, Ztschr. Physik **45**, 200 [1927].

³⁷⁾ V. Kohlschütter, insbes. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **105**, 61, 142 [1918]; **111**, 213 [1920].

unseren Ausführungen über das Zerreißen und die plastische Verformung von Realkristallen auch an Spaltebenen und freigelegten Gleitflächen der Kristalle vorhanden sein, also an Festkörpern mit Oberflächen von ganz beliebiger Entstehungsgeschichte. Findet an solchen Oberflächen Adsorption statt, so wird diese bei den energiereichsten Lockerbausteinen ihren Anfang nehmen und durch besonders hohe Adsorptionswärmen nachweisbar sein. Tatsächlich hat das Studium der Adsorptionsercheinungen, und insbesondere deren Bedeutung für die heterogene Katalyse, zu dieser Wahrnehmung geführt und durch die Hypothese der Existenz besonderer „aktiver Zentren“ an den Oberflächen zu erklären gesucht³⁸⁾. Man sieht, daß die Notwendigkeit dieser Annahme sich aus der Existenz und der Entstehungsweise von Lockerstellen im Inneren der Realkristalle ganz von selbst ergibt.

Zusammenfassung.

Unter den technisch anwendbaren Festkörpereigenschaften sind diejenigen von größtem Interesse, deren Ausmaße durch geeignete mechanische oder chemische Bearbeitung innerhalb gewisser Grenzen verändert und damit den Wünschen des Technikers angepaßt werden können. Im vorstehenden Aufsatz werden die gemeinsamen molekulartheoretischen Grundlagen aller dieser „beeinflussbaren“ Eigenschaften aufgezeigt. Sie beruhen auf der experimentell gesicherten Tatsache, daß alle wirklichen Kristalle — und damit auch die Kristallkörner der Werkstoffe — Abweichungen vom ideal regelmäßigen Kristallbau aufweisen, deren Entstehung mit dem statistischen Charakter des Kristallwachstums zusammenhängt. Werden diese „Lockerstellen“ durch Änderung der Kristallisationsbedingungen, chemische Verunreinigung oder mechanisch-plastische Bearbeitung verändert, dann verändern sich gleichzeitig auch alle jene Festkörpereigenschaften, deren Mechanismus mit dem Bestehen der Lockerstellen zusammenhängt; die übrigen, allein vom Kristallgitterbau abhängigen Eigenschaften dagegen bleiben unverändert.

Der ursächliche Zusammenhang mit den Lockerstellen wird für die mechanischen Festigkeitseigenschaften sowie für die elektrische Ionenleitung fester Stoffe eingehender belegt, das Bestehen der Lockerstellen mit allen Arten von topochemischen Reaktionsvorgängen an Festkörpern in Verbindung gebracht. Die Oberflächenlockerstellen sind insbesondere wesensgleich mit den bei der heterogenen Katalyse gefundenen „aktiven Zentren“ der Katalysatorwirkung. [A. 68.]

³⁸⁾ Siehe etwa den Bericht von W. Frankenburger, Ztschr. angew. Chem. **41**, 523, 561 [1928].

Fortschritte der anorganischen Chemie seit 1925.

Von Privatdozent Dr. WILHELM KLEMM, Hannover.

(Eingeg. 20. Februar 1929.)

(Fortsetzung und Schluß.)

Inhaltsübersicht (Vgl. Teil I.)*

- II. Das Verhalten d. Stoffe, beurteilt auf Grund von Messungen.
 - B. Die Messungsergebnisse.
 3. Eigenschaften, die auf Abweichungen vom „idealen“ Kristallbau zurückgehen.
 4. An- und Einlagerung von Dipolen bei Kristallgittern.
- III. Präparatives.
 - a) Entdeckung und Darstellung neuer Elemente.
 - b) Nachweis und Trennung von Isotopen.
3. Eigenschaften, die auf Abweichungen vom „idealen“ Kristallbau zurückgehen.

Bisher war im wesentlichen von Eigenschaften die Rede, die befriedigend von der Theorie des Kristall-

- c) Darstellung von bekannten Elementen.
- d) „Sub-“ und „Super“-Verbindungen.
- e) Optisch aktive Verbindungen und Stereochemie.
- f) Basische und amin-basische Stoffe.
- g) Edelgase.
- h) Carbide, Silicide und Nitride.
- i) Verbindungen des Si, N, P, S, Se und Te, die möglicherweise Atombindungen enthalten.
- j) Aktiver Stickstoff und Wasserstoff; Halogene.

baues widergegeben werden, auch wenn man vom „Einkristall“ zum „Polykristall“ übergeht; das ist z. B. für thermische und viele optische und elastische Eigenschaften der Fall. Dagegen erfahren Festigkeit und Plastizität, Leitvermögen für Wärme und Elektri-

*) Ztschr. angew. Chem. **42**, 467 [1929].