

I. N. Stranski:

Zur Deutung der Ätzfiguren an Aluminium-Krystallflächen.

[Vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft
am 18. April 1942.]

(Eingegangen am 18. April 1942.)

Mit der Einführung der physikalisch wohldefinierten Begriffe der Keimbildungshäufigkeit (Volmer), der Abtrennungsarbeit einzelner Krystallbausteine (Kossel, Stranski) und der mittleren Abtrennungsarbeit (Stranski und Kaischew) erfuhr die Theorie der Krystallwachstumsvorgänge eine schnelle Entwicklung, die im gewissen Sinne bereits als abgeschlossen gelten kann¹⁾. Die grundsätzliche Seite der Theorie ist tatsächlich weitgehend erschöpft. Das, was noch zu leisten wäre, was aber auch im einzelnen keineswegs eine leichte Aufgabe darstellt, ist die Anwendung der Theorie auf konkrete Fälle. Wenn man trotzdem gelegentlich von einer Prüfung der Theorie spricht, so bezieht sich die Prüfung nicht auf die Theorie selbst, sondern auf die Voraussetzungen, die man bei den bisher entwickelten schematischen Modellbetrachtungen gebraucht hat und die man bequemlichkeitshalber weitgehend vereinfachte. Nur so können wir auch die Theorie als Werkzeug bei der Erforschung der Natur der uns interessierenden Körper nutzbar machen.

Als ich das letztmal die Ehre hatte, hier vorzutragen (es sind seitdem fast 21½ Jahre verflossen), berichtete ich über Wachstumsversuche an metallischen Einkrystallen²⁾, die als ein Beispiel einer solchen Prüfung gelten können. Es wurden damals auf Grund von Wachstumsversuchen mit Cd-Krystallen (später auch mit Zn-Krystallen) aus dem Dampf bei Ausschluß fremder Atomarten die zwischen den Atomen im Krystallgitter wirksamen Kräfte näher bestimmt.

Heute bringe ich ebenfalls ein metallisches Thema, indem ich zu Ihnen über die Deutung der Ätzfiguren beim Aluminium sprechen möchte, die von Hrn. Dr. H. Mahl und mir kürzlich unternommen wurde³⁾. Diesmal ist es aber ein unsauberer Fall: Fremde Atome sind bei den Vorgängen nicht ausgeschlossen, sie spielen sogar eine Hauptrolle. Wie wichtig es ist, daß man einen derartigen Fall aus der Praxis einmal richtig durchdiskutiert, kann man auch an einer interessanten, kürzlich veröffentlichten Zusammenstellung von L. Graf⁴⁾ ermesen. Man ersieht aus dieser nicht nur, wie wichtig das Problem des Wachstums metallischer Krystalle ist, wieviel Unerforschtes es gerade bei diesen Vorgängen noch gibt (so z. B. die viel umstrittene Mosaikstruktur), sondern auch wie wenig im allgemeinen die von der Theorie gebotenen Möglichkeiten bekannt sind und ausgenützt werden.

Zwei Extremfälle sind bisher durch die Theorie ziemlich weitgehend klargelegt worden: Die Wachstums- und Auflösungsvorgänge beim idealisierten nicht polaren Krystall und die beim idealisierten Ionenkrystall. Hier möge zunächst eine kurze Charakteristik dieser Fälle⁵⁾ folgen, wobei vorläufig

¹⁾ Vergl. hierüber z. B. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Verlag Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939.

²⁾ I. N. Stranski, B. **72**, (A) 141 [1939]; vergl. ferner Naturwiss. **30** (erscheint demnächst).

³⁾ H. Mahl u. I. N. Stranski, Ztschr. physik. Chem. [B] **52**, 1 [1942].

⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. **48**, 181 [1942].

⁵⁾ Weitere Literaturhinweise vergl. bei H. Mahl u. I. N. Stranski, l. c.

Komplikationen durch die Gegenwart fremder Molekeln ausgeschlossen sein sollen.

Der nicht polare Krystall: Die konvexe Endwachstumsform (d. i. die Form, die ein bei bestimmter Übersättigung wachsender Krystall nach hinreichend langer Wachstumszeit erreicht) und die konkave Endauflösungsform (erhalten z. B. durch entsprechende Verdampfung eines Hohlkrystalls in einer untersättigten Dampfphase) werden stets die Flächen aufweisen, die auch an der (dem Druck in der Dampfphase entsprechenden) Gleichgewichtsform vertreten sind. Die Gleichgewichtsform ist dabei im allgemeinen noch eine Funktion der Krystallgröße.

Die konvexe Auflösungsform (wie die konkave Wachstumsform) wird stets weitgehend abgerundet sein. Damit ein solcher endlicher Krystall sich auflöst, genügt es nämlich, daß φ_p (d. i. die dem Druck p gemäß der Dampfdruckgleichung zukommende Abtrennungsarbeit) größer ist als die mittlere Abtrennungsarbeit φ_a , die dem Gleichgewichtsdruck des endlichen Krystalls (vom Ausmaß a) zukommt. Nur im Intervall für p : $p_x < p < p_a$ bzw. für φ_p : $\varphi_a < \varphi_p < \bar{\varphi}_x$ wird die Auflösung des endlichen nicht polaren Krystalls vom Ausmaß a mit einer allerdings sehr kleinen zweidimensionalen Keimbildungsarbeit verbunden sein. Nun ist aber $\bar{\varphi}_x - \bar{\varphi}_a$ stets nur äußerst gering, so daß praktisch immer $\varphi_p > \bar{\varphi}_x$ bzw. $p > p_x$ ausfallen wird. Dies führt aber tatsächlich zu einer vollkommenen Abrundung der Ecken und Kanten des sich lösenden nicht polaren Krystalls, denn die Eckenbausteine haben alle eine Abtrennungsarbeit, die höchstens gleich $\bar{\varphi}_x$ ist. Die Bezirke der Gleichgewichtsformflächen könnten dabei noch als stumpfe Ecken oder Grate hervorragen.

Der Ionenkrystall: Als charakteristischer Zug bei diesen Krystallen erscheint der Umstand, daß die Eckenbausteine der Gleichgewichtsform, wie auch die nach dem Abbau der Eckenbausteine folgenden weiteren Bausteine, alle eine größere Abtrennungsarbeit als die des Bausteins in der HalbkrySTALLlage besitzen. Die Gleichgewichtsform, die durchwegs kristallographisch sehr einfach ist, ergibt sich daher als unabhängig von der Krystallgröße. So ist z. B. beim Steinsalz die Gleichgewichtsform ein Würfel, beim CsCl ein Rhombendodekaeder, beim NaNO_3 ein Rhomboeder, beim Fluorit ein Oktaeder usw. Alle anderen Flächen außer dieser der Gleichgewichtsform, die beim Wachstum oder Auflösen spezieller Anfangsformen gelegentlich entstehen können, stellen Pseudoflächen dar, die aus Treppenstufen der Gleichgewichtsformflächen bestehen oder aber sehr bald in solche übergehen.

Bei den Ionenkrystallen beginnt der Abbau normal ebenfalls von den Krystallecken aus, er ist aber hier bis zu beträchtlichen Untersättigungen mit zweidimensionalen Keimbildungsarbeiten verbunden, die mit abnehmender Untersättigung stark ansteigen und dann noch verhältnismäßig am geringsten ausfallen, wenn nur einzelne Flächennetzebenen unter Bewahrung der Krystallform der Reihe nach aufgerollt werden. (Die hier in Betracht kommenden zweidimensionalen Keime sind als Hohlecken- und Hohlkantenkeime zu bezeichnen.) Bei noch größeren Untersättigungen werden freilich auch die konvexen Ionenkrystalle abrunden. Zusammenfassend können wir sagen, daß beim Verdampfen von Ionenkrystallen die Gleichgewichtsformecken und -kanten noch am ehesten erhalten bleiben.

Dieses Verhalten der Krystalle muß man vor Augen haben, wenn man zur Deutung eventueller Abweichungen schreiten will. Dazu muß eben eine

Vergleichsbasis vorhanden sein, und eine solche ist durch obige Charakteristik der zwei idealisierten Extremfälle gegeben. So könnte man dann entscheiden, ob die Abweichungen ihre Ursache in einer Bindungsänderung der Krystallbausteine selbst oder aber in der Gegenwart fremder Molekeln haben.

Und nun wollen wir uns dem Aluminium zuwenden.

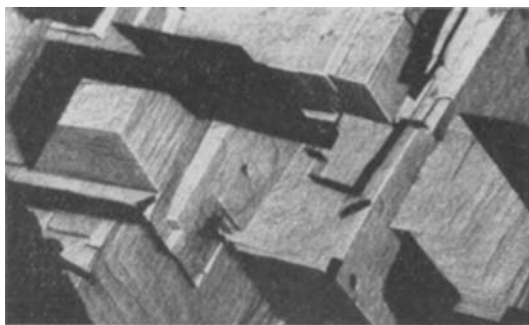
Nach der bisherigen Erfahrung mit metallischen Krystallen sollte sich auch der Al-Krystall als ein nicht polarer verhalten. Dann würde gemäß seinem Gitterbau folgendes zu erwarten sein: Der Al-Krystall besitzt ein kubisches flächenzentriertes Gitter, und nach der Zusammenstellung in der hier folgenden Tafel sollte, soweit es sich um eine konkave Auflösungsform oder konvexe Wachstumsform handelt, als vorherrschend die Oktaederfläche und dann vor allem noch die Würfelfläche erscheinen. Die konvexe Auflösungsform oder die konkave Wachstumsform müßte hingegen stark abgerundet sein.

Tafel.

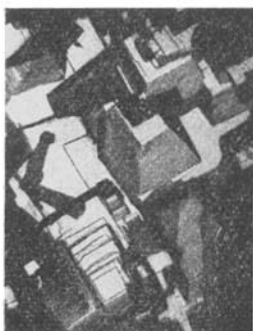
	Die Reichweite der zwischen den Bausteinen wirksamen Kräfte umfaßt		
	nur erstnächste Gitternachbarn in Entfernung	auch zweitnächste Gitternachbarn in Entfernung	auch drittnächste Gitternachbarn in Entfernung
	$r_1 = a_w/\sqrt{2}$	$r_2 = r_1/\sqrt{2}$	$r_3 = r_1/\sqrt{3}$
Gleichgewichtsförmflächen	111, 001	111, 001, 011	111, 001, 011, 113, 012, 135

Wie sich das Aluminium in Wirklichkeit beim Ätzen, wie man es für metallographische Zwecke anwendet, verhält, zeigen uns am besten die elektronenmikroskopischen Aufnahmen nach dem Abdruckverfahren von Mahl, die mit dem elektrostatischen Übermikroskop der A. E. G. hergestellt wurden. Hier mögen einige davon, die ich Hrn. Mahls Freundlichkeit zu verdanken habe, wiedergegeben sein (vergl. Abbild. 1a—e). Die Ätzfiguren weisen danach alle als charakteristisches Merkmal, und zwar sowohl an den konkaven als auch an den konvexen Ätzstellen, die Würfelfläche mit meistens gut ausgeprägten Kanten und Ecken auf. (Die Flächen mit etwas anderer Neigung lassen sich meistens deutlich als Pseudoflächen erkennen, deren Stufen von Würfelflächen begrenzt werden.) Von einer Übereinstimmung zwischen Erwartung und Ergebnis kann sonach überhaupt nicht die Rede sein. Das Bild der Figuren entspricht nämlich ganz einem Ionengitter besonderer Prägnanz, und zwar einem solchen mit NaCl-Struktur.

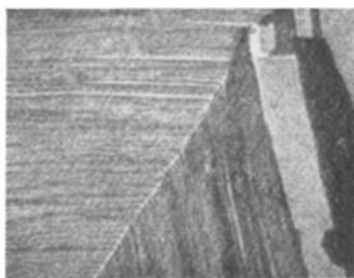
Ich will das Ergebnis einer weiteren Diskussion vorweg nehmen, indem ich folgende Erklärung als sehr einleuchtend darlege: Die Ätzfiguren werden nicht durch das Reagieren des Al-Krystals selbst an seiner Oberfläche mit dem Lösungsmittel verursacht, sondern liefern einfach die Lösungsformen eines Reaktionsproduktes. Naheliegend war es, als solches Reaktionsprodukt eine die Al-Krystalloberfläche bedeckende Oxydschicht anzunehmen, was sich bis jetzt auch als zutreffend erwiesen hat. Den Auflösungsvorgang können wir uns dann folgendermaßen vorstellen: Die Al-Krystalloberfläche bedeckt sich (auf Kosten des Sauerstoffs des Lösungsmittels) mit einer (zweidimensionalen) Oxydschicht, die kristallographisch dem Al-Gitter genau angepaßt



Abbild. 1a. 99.5% Al mit alkohol. Salzsäure geätzt.



Abbild. 1 b. 99.5 % Al mit einem Salzsäure-Glycerin-Gemisch geätzt.



Abbild. 1c. 99.5 % Al mit alkohol. Salzsäure geätzt.



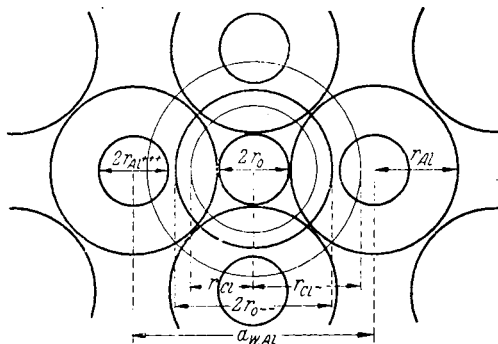
Abbild. 1d. Reinst-Al elektrolytisch geätzt.



Abbild. 1e. Reinst-Al mit alkohol. Salzsäure geätzt.

sein muß, um es so vor weiterer Oxydierung schützen zu können. Die Bildungsgeschwindigkeit der Oxydschicht muß, wenigstens beim wiederholbaren Schritt, hinreichend groß sein, damit sie dort, wo sie vom Lösungsmittel angegriffen wird, sofort von neuem und auf Kosten der entblößten Krystallbausteine hergestellt werden kann. Das Lösungsmittel greift den Krystall an, indem es die Oxydschicht gewissermaßen vor sich hertreibt. Der Al-Krystall wird somit am schnellsten dort abgebaut, wo die Oxydschicht am leichtesten durch die Ätzflüssigkeit angreifbar ist. Selbstverständlich müssen am Krystall noch Stellen vorhanden sein, die als Kathode wirken und den elektrischen Ausgleich besorgen können. Liegt der Einkrystall allein vor, so werden dies wahrscheinlich die unvermeidlichen Spuren an edleren Metallen sein.

Wir wollen zunächst die geometrische Seite für die Bildung einer derartigen Oxydschicht an der Al-Oberfläche betrachten. Die wesentlichen Daten ersieht man für die Würzelfläche des Aluminiums aus Abbild. 2. In dieser Abbild.

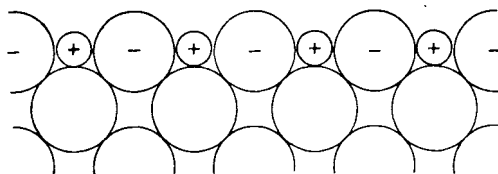


Abbild. 2. Schematische Darstellung der Raumverhältnisse an einer 001-Netzebene des Al-Krystals. Die Atom- und Ionenradien von Aluminium, Sauerstoff und Chlor haben folgende Werte in Å: $r_{Al} = 1.43$; $r_{Al^{+++}} = 0.57$; $r_O = 0.60$; $r_{O^{---}} = 1.32$; $r_{Cl} = 1.07$; $r_{Cl^-} = 1.81$; Gitterkonstante des Al-Krystals $a_w = 4.04$.

sind als Kreise die Al-Atome und noch folgende andere Atome oder Ionen eingetragen, deren Radien in Å hier gleich mit angegeben seien: O-Atom: 0.60, O⁻⁻⁻-Ion: 1.32, Al-Atom: 1.43, Al⁺⁺⁺-Ion: 0.57, Cl-Atom: 1.07; Cl⁻-Ion: 1.81, Al-Gitterkonstante: $a_w = 4.04$. Aus dieser Zusammenstellung ersieht man deutlich, daß für den Sauerstoff, als Atom wie auch als Ion, stets gerade genug Platz vorhanden ist, während für andere Atome — als Beispiel hierfür ist Cl mit angeführt — dies durchaus nicht zutrifft. Für den Fall, daß der Sauerstoff als Ion vorliegt, muß das Aluminium an der Oberfläche ebenfalls den Ionenzustand haben, wobei es aber auch eine kleinere Wertigkeit aufweisen könnte. Für eine mit der Abnahme der positiven Ladung verbundene Volumenvergrößerung des Aluminiums ist übrigens, wie auch aus Abbild. 2 ersichtlich, noch etwas Platz vorhanden.

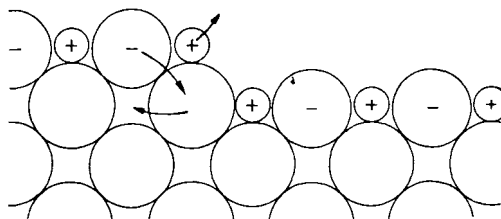
Hier wurde somit vorausgesetzt, daß das Oberflächen-Al-Oxyd, wie das gewöhnliche Oxyd, eine heteropolare Verbindung sein wird. In Abbild. 3 ist nochmals eine solche Oxydschicht an der Würzelfläche dargestellt, diesmal im Querschnitt. Die Ionen sind nur mit ihren Vorzeichen angegeben, und die Al-Ionen haben danach noch eine Platzverschiebung erfahren. Wie bereits

gesagt wurde, ist es durchaus möglich, daß die Ladung der Al-Atome nur eine doppelte ist, indem dann diese Ionen in stärkerer Wechselwirkung mit den



Abbild. 3. Schematischer Querschnitt der 001-Fläche am Al mit Oxydschicht. Die Al-Ionen der Oxydschicht haben eine Verschiebung erfahren. Die Ionen sind nur durch das Vorzeichen ihrer Ladungen gekennzeichnet.

darunter liegenden Atomen des metallischen Gitters stehen. Sonst müßten zusätzlich adsorbierte Ionen den elektrischen Ausgleich besorgen. In Abbild. 4



Abbild. 4. Schematische Darstellung des wiederholbaren Schrittes an der HalbkrySTALLAGE. Die bei der Lösung stattfindenden Einzelvorgänge sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

ist dementsprechend auch der wiederholbare Schritt schematisch dargestellt. Die mit Pfeilen angedeuteten Einzelvorgänge ergeben zusammen gerade die Ablösung eines Al-Ions aus der HalbkrySTALLAGE des reinen Al-Krystalls; die Oxydschicht verbleibt dabei vollkommen un geändert. Durch die Vermittlerrolle des Sauerstoffs erscheint so die Auflösungsreaktion zugleich als Kettenreaktion.

Von grundsätzlicher Bedeutung ist es nun, daß für das Oberflächenoxyd so ein Ionengitter vom NaCl-Typ herauskommt. Das Verhalten der Al-Oberfläche würde danach tatsächlich durch die Eigenschaften eines solchen Ionengitters vorgeschrieben sein. Daß dieses Verhalten in seinem Charakter gewissermaßen gesteigert erscheint, wird sich noch aus den folgenden Ausführungen ergeben.

Die Berechnung der Abtrennungsarbeit einzelner Bausteine eines derartigen Ionenkrystalls, der als ein-ionige Schale den Al-Krystall umgibt, stößt auf große Schwierigkeiten, denn insbesondere die Anteile derselben, die auf die metallische Unterlage entfallen, sind z. Zt. nur schwer abschätzbar. Einen gewissen Anhalt können uns aber schon die elektrostatischen Anteile der Abtrennungsarbeiten geben. Zur weiteren Orientierung seien daher hier die elektrostatischen Anteile einiger Ionen und Ionenpaare angegeben, die besonders charakteristische Lagen in der Oxydschicht einnehmen und ein relatives Maß für die mit dem Abbau verbundenen Energieschwellen liefern dürften. In Abbild. 5a und b ist eine solche ein-ionige Schale dargestellt, wobei die Ladung der Ionen gleich $+e$ bzw. $-e$ gesetzt ist. Die elektro-

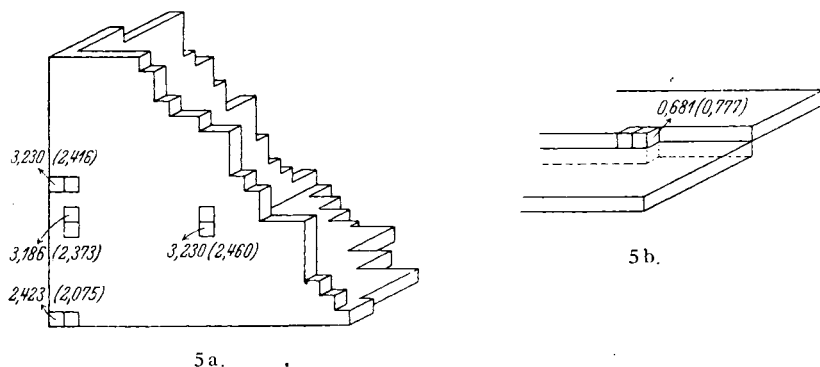


Abbildung. 5 a und b. Elektrostatische Anteile der Abtrennungsarbeiten für Ionen und Ionenpaare an einer würfelförmigen ein-ionigen Schale. Die Ionenladungen sind gleich e und $-e$ gesetzt worden. Die nichtumklammerten Ziffern beziehen sich auf einzelne Ionen, die umklammerten auf Ionenpaare, und beide sind mit e^2/a_w zu multiplizieren. a_w = Gitterkonstante des Al.

statischen Anteile erhält man durch Multiplikation der in der Abbild. 5 angegebenen Zahlen (berechnet nach Madelung) mit e^2/a_w . Die nicht eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Abtrennung einzelner Ionen, die eingeklammerten auf Ionenpaare.

An der ausgebauten Schale ergeben sich somit als die am lockersten gebundenen die Eckenbausteine und dann die dicht neben den Kanten gelagerten Bausteine. Die Kantenbausteine selbst haben in diesem Fall ganz dieselben Anteile wie die in der Flächenmitte. Alle diese Unterschiede sind aber relativ klein. Es ergibt sich auch hier, daß die Abtrennungsarbeiten von Ionenpaaren durchweg kleiner ausfallen als die einzelner Ionen. Ein abweichendes Verhalten hierin zeigen nur die Bausteine in der Halbkristallage, wie auch die hier nicht angeführten Bausteine an anderen Kristallflächen. Einmal ist hier die Abtrennungsarbeit des einzelnen Ions kleiner als die des Ionenpaares, und dann ist dieselbe auch relativ sehr klein. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der hier angegebene Wert nur als obere Grenze zu betrachten ist. Tatsächlich könnte diese Arbeit noch bedeutend kleiner ausfallen, wenn man bei der Ablösung des Al-Ions gleichzeitig den Übergang des darunter stehenden Al-Atoms in den Ionenzustand (vergl. Abbild. 4) mitberücksichtigt.

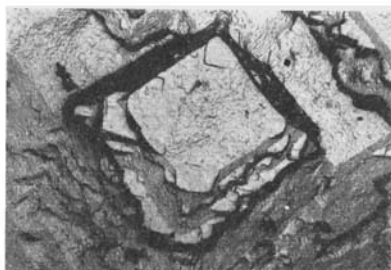
Auf Grund dieser Abtrennungsarbeiten ergibt sich tatsächlich, daß die Würfelfläche die einzige Gleichgewichtsformfläche ist, und daß sie allein wenigstens bei den konkaven Ätzformen auftreten muß. Die Würfelfläche müßte aber auch bei den konvexen Auflösungsformen viel eher anzutreffen sein, d. h. bei verhältnismäßig größeren Untersättigungen, als etwa bei einem massiven Ionenkristall. Letzteres kann man schon an dem Wert des Verhältnisses zwischen den Abtrennungsarbeiten eines Ions, z. B. in der Flächenmitte und in der Halbkristallage, ersehen, das hier bei der Ionenschale sich viel größer ergibt, als beim massiven Kristall: > 4.8 bzw. 1.8 . Die Entfernung der vielen einzelnen Bausteine, um bis zu einem gewissermaßen wiederholbaren Schritt zu gelangen, erfordert hier verhältnismäßig viel mehr Arbeit als beim massiven Kristall, und daher müßte das Aufrollen der bereits angegriffenen Netzebene im Vergleich zur Netzebenenangriffsfolge selbst hier auch viel schneller verlaufen.

Im übrigen ergibt sich für alle anderen Flächen das qualitativ gleiche Bild wie beim NaCl-Krystall. Hier ist davon abgesehen worden, die Werte für die verschiedenen anderen in Betracht kommenden Flächen anzuführen; das Wichtigste davon sei aber kurz zusammengefaßt: Alle anderen Flächen stellen als vollständig ausgebaute Flächen instabile Gebilde dar und müssen spontan, ähnlich wie beim massiven NaCl-Krystall, vergrößern, indem sie ein Feld von würfelförmigen Treppenstufen bilden. Dies gilt insbesondere für die Oktaederfläche und verdient insofern besonders vermerkt zu werden, als diese Fläche die wichtigste Gleichgewichtsformfläche des Al-Krystalls darstellt. Die Abtrennungsarbeiten aus der Oxydschicht einer solchen Fläche erhalten bereits bei kleinen Flächenausdehnungen negative Werte.

Das augenscheinlichste Merkmal der Ätzfiguren beim Aluminium, das vorherrschende Auftreten der Würfelfläche, erhält somit eine einfache und einleuchtende Erklärung. Wenn man aber zur Deutung der weiteren Einzelheiten schreiten will, so ergeben sich bereits Schwierigkeiten, die man erst auf Grund einer genaueren Kenntnis der zwischen den Bausteinen wirkenden Kräfte und der in der Umgebung des Krystalls herrschenden Verhältnisse (wie Konzentrationsänderungen und Diffusionsvorgänge) oder aber mit Einführung neuer Annahmen beheben könnte. Hier soll darauf, wie auch auf die Deutung der so charakteristischen Schachtenbildung, nicht eingegangen werden, es sei aber auf die ausführlichere Darlegung an anderer Stelle hingewiesen³⁾.

Es ist immerhin höchst überraschend, daß allein auf Grund der Annahme einer bestimmten Gitterstruktur für das Zwischenprodukt (Oberflächenoxyd) bereits ein derart befriedigender Überblick über die gesamten hier besprochenen Vorgänge gewonnen werden konnte. Trotzdem hätte ich mich nicht dazu entschlossen, dieses Thema für meinen Vortrag zu wählen, wenn es Hrn. Mahl nicht gelungen wäre, die von uns der Oxydschicht zugeschriebene Rolle durch neue Versuche bedeutend wahrscheinlicher zu machen.

Auf Grund der hier gegebenen Deutung war zu erwarten, daß der nicht polare Charakter des Aluminiums zum Vorschein kommen würde, wenn man den Sauerstoff bei der Reaktion ausschließt. Nun hat Hr. Mahl im Forschungsinstitut der AEG. neuerdings das Aluminium mit trockenem HCl-Gas bei höheren Temperaturen (etwa 300°) behandelt, und das Ergebnis, das ich mit Hrn. Mahls freundlicher Erlaubnis mitteile, sehen Sie in Abbild. 6a und b. Es entstehen tatsächlich Ätzgruben, die in erster Linie die Oktaeder-



Abbild. 6 a und b. Reinst-Al im HCl-Gasstrom bei etwa 300° geätzt.

fläche ergeben und in zweiter die Würfelfläche, also so wie es die Theorie bereits in vereinfachter Form erfordert, indem der Einwirkungsgrad der Gitternachbarn auf einander nach deren Entfernung voneinander eingeschätzt wird⁶⁾.

Hier möchte ich noch mit folgender Bemerkung schließen: Beim Aluminium liegen nach den obigen Ausführungen die Verhältnisse noch sehr einfach, insofern sich die Abweichungen bei den Ätzfiguren tatsächlich als durch die Gegenwart fremder Molekeln verursacht herausstellten. Daß man aber auch auf Abweichungen stößt, die ihre Ursache in Bindungsänderungen im eigenen Gitter haben, konnte kürzlich für die Vorgänge beim Schmelzen nicht polarer Krystalle gezeigt werden⁷⁾. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß ähnlich auch die würfelförmigen Vergrößerungen beim Wolfram zu deuten sind, die bei sehr hohen Temperaturen entstehen⁴⁾; bei tieferen Temperaturen ist nämlich die Rhombendodekaederfläche die wahrscheinlich alleinige Gleichgewichtsformfläche am W-Krystall, der ein raumzentriertes kubisches Gitter besitzt.

Dem Reichsforschungsrat und der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich auch an dieser Stelle meinen großen Dank aus für die gewährte Unterstützung.

⁶⁾ Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche erscheint in Kürze als gemeinschaftliche Veröffentlichung mit Hrn. Mahl in der Ztschr. physik. Chem.

⁷⁾ I. N. Stranski, Ztschr. Physik **119**, 22 [1942]; Naturwiss. **30** (erscheint demnächst).