

trüber Phase.  $d_4^{20}$  1.0618,  $n_D^{20}$  1.42833,  $M_D$  42.21 (42.45). Dieselbe oder naheliegende Werte von Vogel und Karvonen.

Adipinsäurediäthylester: Azeotrope Destillation, Benzol als Lösungsmittel. Schmp.  $-20.5^\circ$ ,  $-20.5^\circ$ , in der Literatur (van Rysselberge<sup>43</sup>), Timmermans, Ceder) etwas niedrigere Werte.  $d_4^{20}$  1.0071,  $n_D^{20}$  1.42743,  $M_D$  51.58 (51.69). Nahezu gleiche Werte hat van Rysselberge erhalten.

Adipinsäure-di-n-propylester: Darstellung wie oben. Schmp.  $-15.7^\circ$  (mehrere Bestimmungen). Nach Contzen-Crowet  $-20^\circ$ , nach Timmermans  $-20.25^\circ$ .  $d_4^{20}$  0.9796,  $n_D^{20}$  1.43109,  $M_D$  60.83 (60.92). Die Zahlen von Contzen-Crowet weichen nur wenig ab.

Adipinsäure-di-n-butylester: Bei der azeotropen Destillation wurde Kohlenstofftetrachlorid angewendet. Schmp.  $-30.6^\circ$ ,  $-32.4^\circ$ , i. M.  $-31.5^\circ$ . B im Krystallisieren der unterkühlten Flüssigkeit zersplittet das Glasrohr jedesmal. Nach Contzen-Crowet  $-37.5^\circ$ , nach Timmermans gleicher Wert.  $d_4^{20}$  0.9615,  $n_D^{20}$  1.43526,  $M_D$  70.10 (70.16), nach Contzen-Crowet 0.9652, 1.4369.

## 227. I. N. Stranski:

### Über die Reißfestigkeit abgelöster Steinsalzkrystalle.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Techn. Hochschule u. d. Univ. Breslau.]

(Eingegangen am 12. November 1942.)

1) Die technische Reißfestigkeit gehört zu den sogenannten strukturempfindlichen Eigenschaften der Krystalle (Smekal). Sie ist nicht direkt gittertheoretisch ableitbar, sondern hauptsächlich vom Vorhandensein von Krystallrissen (Kerbstellen) abhängig (Griffith). Der Krystall reißt, wenn der angesetzte Zug zur Ausbreitung der bereits vorhandenen Risse ausreicht. So erscheint es verständlich, daß die technische Reißfestigkeit z. B. beim Steinsalz größenordnungsmäßig 1000-mal geringer als die gittertheoretische ausfällt (20–200 gegenüber 20000 kg.cm<sup>-2</sup>)<sup>1)</sup>.

Die Reißfestigkeit der Ionenkrystalle, insbesondere des Steinsalzes, wurde in weiteren Kreisen aktuell, als 1924 entdeckt wurde, daß sie bei weit genug abgelösten Krystallen sehr stark zunehmen kann (Joffe-Effekt). Reißfestigkeiten von 1000 kg.cm<sup>-2</sup> und darüber konnte man auf diese Weise leicht messen, wobei das Reißen nicht unbedingt während der Ablösung vorgenommen werden muß. Abgelöste und dann getrocknete Krystalle verhalten sich u. U. in gleicher Weise. Über die Deutung dieser Erscheinungen (woran sich hauptsächlich Joffe, Polanyi, Smekal, Schmid, Masing, Orowan u. a. m. beteiligten) herrscht bis heute keine vollkommene Klarheit. Es ist auch nicht sicher, welche Ablösungswirkung als primär zu betrachten wäre: die Zunahme der Reißfestigkeit selbst oder aber die Zunahme der Fließgeschwindigkeit. Im letzteren Falle erscheint die Reißfestigkeitszunahme als eine Folge des einsetzenden Gleitvorganges. Man kam aber ziemlich allgemein zu der Annahme, daß in beiden Fällen die eigentliche Ursache der Reißfestigkeitszunahme bei der Ablösung in einer Behebung bzw. Verkleinerung von Rissen und Fehlstellen zu suchen ist. Die Fehlstellen und Risse (insbesondere die der Oberfläche, die als die gefährlichsten zu betrachten sind) verschwinden bereits beim Lösungsvorgang. Risse können auch ver-

<sup>43)</sup> C. 1926 II, 1846; Timmermans, C. 1928 I, 27.

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität, Verlag J. Springer, Berlin 1935, S. 271 usw.; ferner die Beiträge von A. Smekal u. E. Orowan in den Heften über Ideal- und Realkristall der Ztschr. Kristallogr. 89 [1934] u. 93 [1936].

kleinert oder zerstückelt werden (Orowan). Wahrscheinlich treten alle diese Vorgänge nebeneinander auf<sup>1)</sup>.

Das Problem der Reißfestigkeitszunahme ist aber auch in experimenteller Hinsicht noch bei weitem nicht ausreichend geklärt. So ist z. B. von verschiedenen Autoren (H. Müller<sup>2)</sup>, E. Rexer<sup>3)</sup>, E. Jenckel<sup>4)</sup>) auf die Zunahme der Reißfestigkeit mit abnehmendem Querschnitt abgelöster NaCl-Krystallstäbchen hingewiesen worden. Die im Zusammenhang damit gemessenen Reißfestigkeiten sind aber noch recht niedrig (bis  $1000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Man hat auch nicht den Versuch gemacht, in Verfolgung dieser Abhängigkeit zu größeren Reißfestigkeiten zu gelangen und damit die Frage nach der Erreichbarkeit der theoretischen Reißfestigkeit auf experimentellem Wege zu beantworten. Gelegentlich gemessene sehr hohe Reißfestigkeiten<sup>5)</sup> wurden angezweifelt oder unbeachtet gelassen. In der Literatur werden als sicher gewöhnlich sogar nur Werte betrachtet, die nur wenig über  $1000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  hinausgehen<sup>6)</sup>.

Eine andere ungeklärte Frage ist die, ob oder wie die gesättigte NaCl-Lösung die Reißfestigkeitserhöhung aufhebt<sup>7)</sup>. Ungeklärt erscheint sie deshalb, weil abgelöste Krystalle auch beim trocknen Versuch eine Reißfestigkeitserhöhung zeigen können. Es ist nun nicht denkbar, den Krystall zu trocknen, ohne daß die ihn noch umgebende Flüssigkeitsschicht dabei gesättigt und übersättigt wird. Andererseits verlieren die getrockneten Krystalle mit der Zeit schließlich doch ihre erhöhte Reißfestigkeit.

Diese Unklarheiten gaben auch hauptsächlich den Anlaß zur vorliegenden Untersuchung. Die bisherigen Ergebnisse sollen hier kurz mitgeteilt werden, da sie von Interesse auch für chemische Kreise sein dürften. Die ausführliche Veröffentlichung soll an anderer Stelle erfolgen<sup>8)</sup>.

2) Als Versuchsmaterial dienten sowohl gut ausgebildete natürliche als auch aus der Schmelze gezüchtete, getemperte Steinsalzkrystalle. Die Versuchsstücke wurden durch Spalten wie auch mit Hilfe einer Lösungssäge hergestellt. Die Ablösung geschah mit reinem Wasser, mit NaCl- (und versuchsweise mit  $\text{KNO}_3$ - und  $\text{MgSO}_4$ -) Lösungen verschiedener Konzentration. Das Reißen selbst wurde mit Hilfe einer Schopperschen Zerreißmaschine (mit 2 Meßbereichen: bis 1 und 5 kg) ausgeführt, die zweckdienlich noch umgebaut wurde. Die Versuche wurden z. Tl. während der Ablösung

<sup>1)</sup> Physik. Ztschr. **25**, 223 [1924].

<sup>2)</sup> Ztschr. Physik **75**, 777 [1932]; vergl. hierzu auch E. Schmid u. O. Vaupel, Ztschr. Physik **56**, 328 [1929]; U. Heine, Ztschr. Physik **68**, 597 [1931]; K. Wendenburg, Ztschr. Physik **88**, 727 [1934].

<sup>3)</sup> Ztschr. Elektrochem. **38**, 569 [1932].

<sup>4)</sup> A. Joffe, M. W. Kirpitschewa u. W. A. Lewitsky (Ztschr. Physik **22**, 286 [1924]) führen einen Reißfestigkeitswert von mindestens  $16000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  an für einen Durchmesser 0.1 mm. L. Piatti (Ztschr. Physik **77**, 401 [1932]) teilt einen phantastisch hohen Reißfestigkeitswert von  $68000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  mit, bei einem Querschnitt von  $4.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ , der aber nach K. H. Dommerich (Ztschr. Physik **80**, 250 [1933]) auf  $40000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  zu reduzieren wäre!

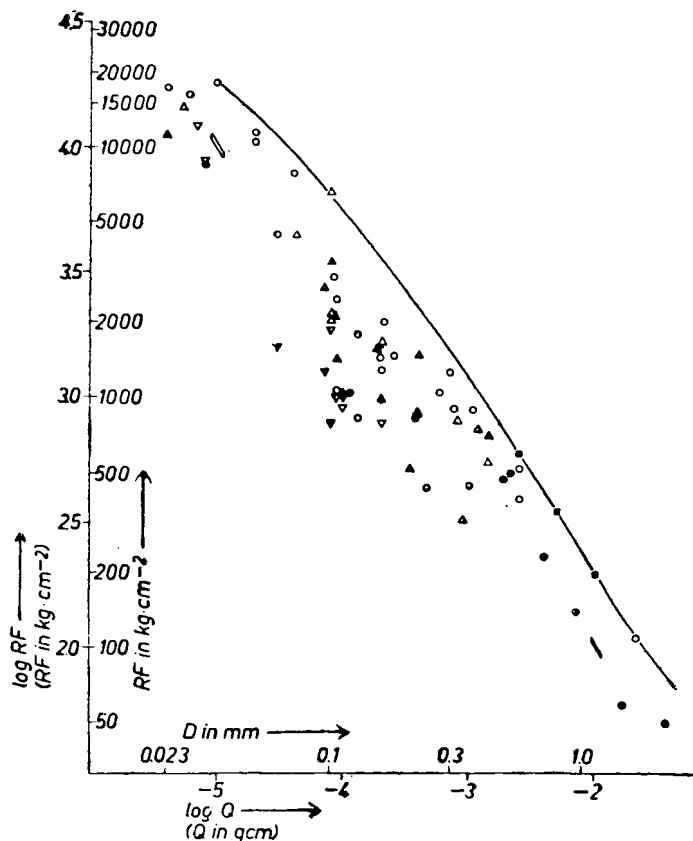
<sup>5)</sup> U. Heine, Ztschr. Physik **68**, 591 [1931]; vergl. auch E. Schmid u. W. Boas, l. c., S. 274.

<sup>7)</sup> Vergl. hierüber: A. Joffe, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitsky, l. c.; W. Ewald u. M. Polanyi, Ztschr. Physik **28**, 29 [1924].

<sup>8)</sup> Im Anschluß sollen auch die Ergebnisse von Untersuchungen mit KCl-Krystallen mitgeteilt werden, die z. Tl. im Gange sind und bei denen sich fast die gleiche Gesetzmäßigkeit ergibt.

selbst (wobei die lösende Flüssigkeit den Krystall gleichmäßig und allseitig bespritzte) und z. Tl. trocken ausgeführt<sup>9)</sup>. Auf diese Weise konnte man gerade noch Krystallfäden erzielen, die nach dem Reißen einen Durchmesser von etwa 0.02 mm aufwiesen.

Die Ergebnisse sind in folgender Abbild. 1 zusammengestellt. Auf der Abszisse sind die Logarithmen der erhaltenen Querschnitte ( $Q$ ) in qcm auf-



Reißversuch ausgeführt:

- in fließendem Wasser;
  - ▲ in fließender NaCl-Lösung (bis zu 25%);
  - ▼ in stehendem Wasser nach vorangegangener Ablösung in fließendem Wasser;
  - ▲ trocken nach vorangegangener Ablösung in fließendem Wasser;
  - ▼ wie bei ▲, jedoch vor dem Reißversuch 8 Tage im Exsiccator (aufbewahrt);
  - wie bei ▲ (Müllersche Werte);
  - trocken nach vorangegangener Ablösung in NaCl-Schmelze (Jencksche Maximalwerte).
- ↘ Geschätzte Ablesungsfehlerbereiche.

Abbild. 1. Reißfestigkeit von abgelösten Steinsalzkrystallen.

<sup>9)</sup> Die Krystallstücke wurden zu diesem Zwecke in einem Messingrahmen fixiert und erst unmittelbar vor dem Reißversuch für die Zugrichtung frei gemacht. So wurden die sonst unausbleiblichen Deformierungen der sehr dünnen abgelösten Kryställchen vermieden.

getragen. Zur besseren Übersicht sind gleichzeitig auch die Durchmesser ( $D$ , kreisförmige Querschnitte vorausgesetzt) in mm angegeben. Auf der Ordinate sind die Logarithmen der Reißfestigkeiten ( $RF$ ) in  $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  aufgetragen, wobei auch hier noch die Werte von  $RF$  selbst angegeben worden sind. In der Abbild. sind jedoch nur die jeweils höchsten Werte eingetragen. (Die Anführung aller Werte oder von Mittelwerten hat keinen besonderen Sinn, es sei denn, daß man den Versuch unternimmt, aus dem Abfall der Häufigkeit der Meßwerte eines bestimmten  $Q$  mit der Zunahme von  $RF$  die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung von noch höheren  $RF$ -Werten beim gleichen  $Q$  zu ermitteln.) Über die Meßgenauigkeit ist noch folgendes zu sagen: Die Gewichtsbestimmung war verhältnismäßig sehr genau: in den schlechtesten Fällen etwa  $\pm 1\%$ . Hingegen ist die Flächeninhaltsbestimmung des Reißquerschnitts gelegentlich recht schwierig. Die Genauigkeit dürfte im Mittel  $\pm 5\%$  nicht übersteigen und bei den kleinsten Querschnitten noch schlechter sein. In der Abbild. sind dementsprechend die geschätzten Ablesungsfehlerbereiche für 2 Punkte eingezeichnet.

Aus Abbild. 1 ergibt sich nun eine ausgesprochene Abhängigkeit der Reißfestigkeit abgelöster Steinsalzkrystalle vom Querschnitt. Diese Abhängigkeit erscheint als eine direkte Fortsetzung der bereits von Müller<sup>2)</sup>, Rexer<sup>3)</sup> und Jenckel<sup>4)</sup> (bei größeren Querschnitten) festgestellten. Dabei ist die Art der Ablösung nebensächlich ( $\text{KNO}_3$ - bzw.  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen verhalten sich genau wie Wasser). Die Jenckelschen Höchstwerte (bei ihm diente als Lösungsmittel die eigene Schmelze) fügen sich in die Reihe der übrigen Werte gut ein, wie aus der Abbild. ersichtlich ist.

Die nunmehr vorliegenden höchsten Meßwerte für die Reißfestigkeit von etwa  $18000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  erreichen fast die theoretische Reißfestigkeit, allerdings erst bei Durchmessern von etwa  $0.03 \text{ mm}$  und darunter. Die Erreichung der theoretischen Reißfestigkeit, die sich für größere Krystallquerschnitte als sehr wenig wahrscheinlich und als praktisch unmöglich erwies, erscheint somit bei sehr kleinen Querschnitten durchaus möglich.

Ziehen wir durch die jeweils höchsten Reißfestigkeitswerte eine Kurve (vergl. Abbild. 1), so gibt uns diese Kurve ungefähr die experimentell zu realisierenden Reißfestigkeitshöhen, solange man wenigstens dasselbe Versuchsmaterial verwendet. Werte zu erhalten, die oberhalb dieser Kurve liegen würden, ist zwar sehr wenig wahrscheinlich, aber doch durchaus nicht ausgeschlossen. Dies bezieht sich auch auf die bereits angeführten zwei Werte von Joffe und Piatti<sup>5)</sup>. Es wäre auch durchaus möglich, beim Steinsalz Werte zu erhalten, die bis zum 3-fachen Wert der theoretischen Reißfestigkeit hinaufkämen, denn letztere bezieht sich ja nur auf 001.

3) Es sei noch kurz über zwei weitere Versuchsreihen berichtet. Es wurden auch Reißversuche ausgeführt, bei denen der zu reißende Krystall von einer übersättigten  $\text{NaCl}$ -Lösung bzw. von einer solchen mit Harnstoffgehalt (20%) umgeben war. Zu diesem Zweck wurde in beiden Fällen der Krystall mit einem an  $\text{NaCl}$  gesättigten Lösungstropfen umgeben. Die einsetzende Verdunstung des Tropfens besorgte die Übersättigung und das Krystallwachstum.

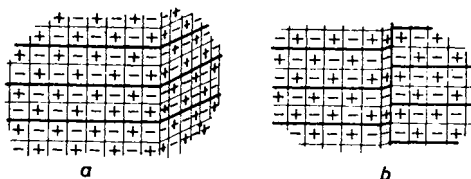
Bei der gewählten Versuchsanordnung<sup>6)</sup> bewahrten die Krystalle bei der ersten Reihe (nur  $\text{NaCl}$ ) ihre hohe Reißfestigkeit nur 3–5 Min., bei der zweiten Reihe (Harnstoff) länger als 30 Minuten.

Von einer sofortigen Aufhebung der Reißfestigkeitserhöhung durch die gesättigte NaCl-Lösung kann somit nicht die Rede sein. Eine Aufhebung erfolgt erst als Folge eines fortgeschrittenen Wachstumsprozesses, was auch einleuchtend erscheint<sup>10)</sup>.

4) Zum Schluß sei kurz auch die Deutung dieser Ergebnisse gestreift. Was die längere Haltbarkeit der hohen Reißfestigkeit betrifft, die in Gegenwart von Harnstoff festgestellt wurde, so hängt sie z. Tl. sicherlich mit der Wachstumsverlangsamung zusammen, die Steinsalzkrystalle in Gegenwart dieses Lösungsgenossen zeigen. Beim abgerundeten Steinsalzkrystall werden bekanntlich gerade die normal am schnellsten wachsenden Gebiete durch den Harnstoff blockiert und dadurch im Wachstum gehemmt. Damit kommen wir aber noch zu einem weiteren möglichen Zusammenhang. Die längere Haltbarkeit in Gegenwart von Harnstoff kann nämlich auch mit der Trachtänderung in Zusammenhang stehen, die der Steinsalzkrystall beim Wachstum in Harnstofflösungen erfährt. Normal entsteht nämlich beim Wachstum 001 als Begrenzung, und beim NaCl-Krystall zeigt gerade diese Fläche eine ausgesprochene Neigung, lange Risse zu bilden<sup>11)</sup>. In Gegenwart von Harnstoff kommt aber 001 gar nicht zur Entwicklung, sondern vorwiegend Gebiete (111, 011), bei denen eine solche Neigung nicht mehr bzw. nicht in gleicher Weise vorhanden ist. Damit wären wir aber bei der Deutung der Festigkeitseigenschaften eines NaCl-Krystalls angelangt.

Die Neigung der 001-Fläche beim NaCl-Krystall, Risse zu bilden, die auch als eine Folge einer an dieser Fläche wirkenden Oberflächenspannung betrachtet worden ist, erscheint in verstärktem Maß an der Würfelkante selbst, die dann von solchen Rissen normal durchschnitten sein wird. Beim Ablösen werden die Würfelkanten stark abgerundet, und beim Stehenlassen werden sie sehr langsam, beim Wachstum schnell regeneriert. D. h. der Krystall wird beim Anlösen eine Reißfestigkeitszunahme erlangen und dieselbe beim Wachstum verlieren. Das Bild läßt sich aber mit Erfolg noch weiter ausbauen.

Eine weitere Vertiefung der Betrachtung erhält man bereits durch eine energetische Analyse der Verhältnisse an einer Würfelflächenstufe. Diese Analyse liefert folgendes: Die in der Würfelfläche normal zum Stufen-



Abbild. 2.

- a) Beim NaCl-Krystall bedingt die Würfelkante Rißvertiefungen und Schubverriegelungen,  
b) die Würfelkantenstufe führt hingegen zu einer Rißverflachung und Schubverlängerung.

Viele Würfelflächenstufen verstärken sich gegenseitig in ihrer Wirkung.  
Die molekularen Risse sind durch stärker ausgezogene Linien gekennzeichnet.

<sup>10)</sup> Reißversuche mit abgelösten und dann ganz langsam gewachsenen Krystallen werden gemeinsam mit Hrn. Kollegen Spangenberg ausgeführt.

<sup>11)</sup> I. N. Stranski, Ztschr. physik. Chem. **136**, 259 [1928]; vergl. auch J. E. Lennard-Jones u. B. M. Dent, Proceed. Roy. Soc. [London] Ser. A **121**, 247 [1928].

rand verlaufenden molekularen Risse werden an der Stufe selbst um eine Netzebene verlegt. Dadurch ergibt sich nicht nur eine Reißverflachung, sondern auch eine Änderung der Reißrichtung in der Krystalltiefe: Die Reißebene, die den Krystall an der Würfelkante normal zu dieser durchschneidet (also längs einer Würfelebene), liegt an der Würfelflächenstufe in einer Rhombendodekaederebene. Dadurch ergibt sich aber nicht nur eine Schwächung der Reißbildungsgefahr, sondern auch eine Erleichterung der Gleitungsvorgänge im Krystall, da die Gleitebene beim NaCl-Gitter die Rhombendodekaederebene selbst ist. In Abbild. 2 sind die Verhältnisse an der Würfelkante und an einer Würfelflächenstufe veranschaulicht. Mit dicken Strichen sind die Risse angegeben.

Viele Stufen können sich in ihrer Wirkung nur gegenseitig verstärken. Da nun beim Anlösen die Krystallkanten abgerundet werden und da jede Abrundung des NaCl-Gitters auf Bildung vieler elementarer Würfelstufen zurückzuführen ist, ergibt sich die Reißfestigkeitszunahme beim angelösten Steinsalzkrystall tatsächlich mit einer gleichzeitigen Erhöhung des Gleitvermögens ursächlich verknüpft.

Auf Grund der hier vertretenen Auffassung läßt sich schließlich, so paradox es auch erscheinen könnte, folgern, daß der starke Anstieg der Reißfestigkeit bei den sehr dünnen Krystallstäbchen kein Oberflächeneffekt sein kann. Die Oberflächenfehler der Krystallstäbchen werden unablässig von deren Dicke beim Ablösen beseitigt. Wenn dann die Stäbchen trotzdem vorzeitig abreißen, so kann das nur von Fehlern abhängen, die ihren Platz im Krystallinnern haben, von Inhomogenitätsstellen, an welchen lokal große Spannungen und daher auch Risse entstehen können. Nun nimmt die Homogenität eines Krystallstäbchens mit abnehmendem Querschnitt stark zu, und es ist auch gar nicht erforderlich, daß ein solches Stäbchen in seiner ganzen Länge eine gleich große Fehlerlosigkeit aufweist. Gerade die fehlerlosen Teile werden nämlich am ehesten gedehnt und dadurch auch den kleinsten Querschnitt erreichen.

#### Zusammenfassung.

Die Reißfestigkeit von abgelösten Steinsalzkrystallen wurde bis zu sehr kleinen Reißquerschnitten (Durchmesser  $\sim 0.02$  mm) gemessen. Die jeweils erzielten Maximalwerte steigen mit abnehmendem Querschnitt stark an, wie es bereits früher für größere Querschnitte festgestellt worden ist. Auf diese Weise wurden Werte bis rund  $18000 \text{ kg. cm}^{-2}$  gemessen.

Die erhöhte Reißfestigkeit abgelöster Steinsalzkrystalle wird durch gesättigte NaCl-Lösungen nicht aufgehoben, sondern erst durch übersättigte Lösungen und nach erfolgtem Wachstum. In Gegenwart von Harnstoff erhalten die Krystalle ihre erhöhte Reißfestigkeit bedeutend längere Zeit. Es wird auch eine Deutung dieser Vorgänge gegeben.

Frl. E. Ch. Wilde möchte ich für die gewissenhafte Ausführung von Versuchen und Messungen danken.

Hrn. Kollegen R. Suhrmann bin ich für die gewährte Gastfreundschaft, Hrn. Kollegen K. Spangenberg für die Überlassung gezüchteter NaCl-Krystalle zu großem Dank verpflichtet. Beiden möchte ich noch für wertvolle Diskussionen herzlichst danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich auch an dieser Stelle meinen großen Dank aus für die gewährte Unterstützung.