

Versuche über Kristallwachstum und Auflösung.

Von M. Volmer und G. Adhikari.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1925.)

Das Vorhandensein einer Adsorptionsschicht eigener Moleküle auf Oberflächen von Kristallen und die Wärmebewegung der Moleküle in ihr wird durch neue Versuche über Kristallwachstum und Auflösung bewiesen.

Die mitzuteilenden Versuche schließen sich an die Beobachtungen von Volmer und Estermann¹⁾ über die Abscheidung von Quecksilberkristallen aus übersättigtem Dampfe an. Dabei wurde festgestellt, daß die Stoffanlagerung in gewissen Richtungen der Kristalle etwa 1000 mal schneller erfolgt, als auf Grund der Annahme, daß alle auffallenden Moleküle kondensiert werden, zu erwarten ist. In anderer Richtung hingegen zeigen die Kristalle ein langsames Wachstum, als es der Rechnung entspricht. Daraus wurde geschlossen, daß die aus dem Gasraum einfallenden Moleküle die Fähigkeit besitzen, sich zunächst frei auf der Oberfläche zu bewegen.

Eine Erscheinung, die möglicherweise im Zusammenhang mit der erwähnten Tatsache steht, wurde schon von Lehmann²⁾ beobachtet.

„Läßt man einen Tropfen einer in langen Nadeln kristallisierenden Lösung auf einem Objektträger frei verdunsten, so wachsen die Nadeln, solange sie noch klein sind, ganz im Innern der Lösung, schließlich aber treten sie aus der Oberfläche hervor und ziehen diese mit sich, so daß der Tropfen zu einem vielstrahligen Stern verzerrt wird“²⁾.

Lehmann erklärt sich das Phänomen so, daß die aus der Lösung wachsenden Nadeln die Flüssigkeitsgrenze mit sich ziehen. Diese Erklärung trifft wahrscheinlich nicht zu, wie es aus unseren Beobachtungen an unterkühlten Schmelzen hervorgeht.

Wenn man einen auf einer Glasplatte liegenden Benzophenontropfen ein wenig unterkühlt und dann in der Mitte impft, so wachsen nach allen Richtungen schnell Nadeln, zunächst in der Schmelze und schließlich schießen einige über die Grenzen der Schmelze hinaus und wachsen eine Strecke frei weiter. Um dieses Phänomen näher zu studieren, wurde das Wachsen der Nadeln mikrokinomatographisch aufgenommen. Die Versuchsordnung ist folgende: Vor dem Objektiv eines horizontal gestellten Mikroskops wurde eine Glasplatte mit einem Tropfen flüssigen

¹⁾ M. Volmer u. I. Estermann, ZS. f. Phys. 7, 13, 1921, Nr. 1.

²⁾ O. Lehmann, Molekularphysik 2, 344, 1888.

Benzonphenons eingeklemmt; die Glasplatte wurde von hinten mit einer Bogenlampe beleuchtet. Hinter dem Okular des Mikroskops wurde der Aufnahmeapparat aufgestellt. Durch das seitliche Beobachtungsloch dieses Apparates konnte man das auf den Film geworfene Bild des Tropfens sehen und so den Umfang des Tropfens durch Justierung des Mikroskops scharf einstellen. Als dann impfte man in der Mitte, überzeugte sich durch das Beobachtungsloch, daß die Nadeln wuchsen und begann die Aufnahme. Es wurde beobachtet, daß bei großer Unterkühlung unzählig viele Nadeln durcheinander wuchsen, wodurch der Effekt verdeckt wird. Wenn man den Grad der Unterkühlung richtig trifft, so entstehen nach der Impfung nur wenige Nadeln, die langsam über die Grenze der Schmelze hinauswachsen.

Unsere Filmausschnitte (Fig. 1, 2 und 3) zeigen selbst bei einer weitgehenden Vergrößerung, daß eine Verzerrung der Grenze der Schmelze nicht vorhanden ist. Die aus der Schmelze herauswachsenden Nadeln haben nämlich scharf abgegrenzte Kanten, außerdem läßt sich die Grenze der Schmelze bei aufeinanderfolgenden Aufnahmen zur Deckung bringen.

Es fragt sich nun, wie die zum Wachstum notwendige Materie auf die Spitze gelangt. Da sie durch das Innere des Kristalls nicht dorthin kommen kann, muß sie auf der Oberfläche der wachsenden Spitze entlang gewandert sein; mit anderen Worten: Die aus der Schmelze herauschießende Spitze muß von einer unsichtbaren Adsorptionsschicht umgeben sein, in der die Moleküle von der Schmelze bis zur Spitze hin gleiten und dort zum Aufbau der herauswachsenden Nadel verwendet

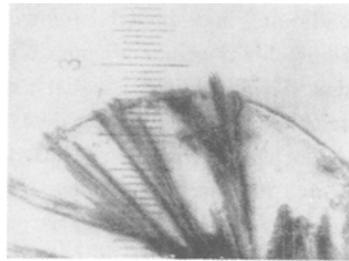


Fig. 1.

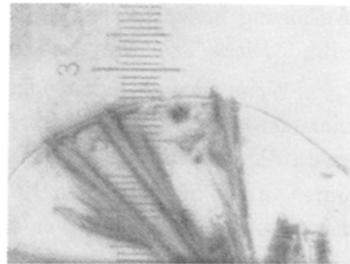


Fig. 2.

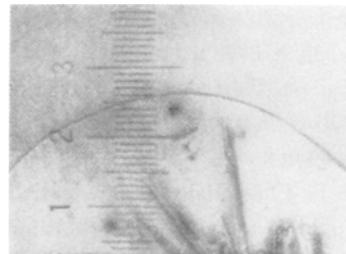


Fig. 3.

werden. Die Länge der herausragenden Spitzen ist, wie man auf den photographischen Aufnahmen ausmessen kann, von der Größenordnung 10^{-1} mm¹).

Kann demnach das Wandern der Moleküle über die Oberfläche beim Wachsen eines Kristalls als gesichert gelten, so folgt, daß ein mit einer anderen Phase im Gleichgewicht befindlicher Kristall mit einer Adsorptionsschicht seiner eigenen Moleküle umgeben ist, vorausgesetzt, daß man das Gleichgewicht kinetisch auffassen darf. Dann muß auch dem Austritt eines Moleküls aus dem Gitter in die neue Phase der Zustand der Adsorption zwischengeschaltet sein. Bei der Bedeutung, die diese Vorgänge für die Theorie des Kristallwachstums besitzen, erschien es wünschenswert, die Oberflächenwanderung der Moleküle auch bei der Auflösung sicherzustellen. Die Handhabe hierzu gibt die Erkenntnis, die in der Arbeit von Volmer und Mahnert²) gewonnen wurde, nämlich daß es neben der Verdampfung und Lösung in Flüssigkeiten noch eine Auflösung fester Körper in Oberflächen nicht benetzender Flüssigkeiten gibt. Diese Tatsache ermöglicht folgenden Versuch:

Wenn man eine Benzophenonkristallnadel von einer Seite mit hintereinanderfolgenden Quecksilbertropfen in Berührung bringt, so können, wenn die zitierten Annahmen richtig sind, die Benzophenonmoleküle nicht nur von der Berührungsstelle Benzophenonkristall—Quecksilberoberfläche mitgenommen werden, sondern auch die vermöge des eventuell auftretenden Flächendichtengefalles in der Adsorptionsschicht aus der weiteren Umgebung zuwandernden.

Voraussetzung für die Entstehung eines merklichen Gefälles in der Adsorptionsschicht ist es, daß der Austritt der Moleküle aus dem Gitter nicht größenordnungsweise schneller erfolgt als die Wegnahme durch die Quecksilbertropfen. Den Ausfall des Experimentes kann man daher, selbst wenn die Adsorptionsschicht tatsächlich existiert, nicht voraussagen.

Läßt sich aber wirklich eine Abnahme an der Kristallnadel an anderer als an der Berührungsstelle bei Ausschaltung von Nebeneffekten, wie Verdampfung, nachweisen, so wird dadurch bei der Auflösung experimentell der Beweis für die Richtigkeit der Annahme einer Adsorptionsschicht und der Wärmebewegung in ihr erbracht.

¹) Hierhingehörende Beobachtungen wurden auch gemacht von K. Schaum, ZS. f. anorg. Chem. **148**, 218, 1925.

²) M. Volmer u. Mahnert, ZS. f. phys. Chem. **115**, 239—252, 1925.

Nach vielen Vorversuchen erwies sich die folgende als die zweckmäßigste Versuchsanordnung.

Das Quecksilber tropfte aus einer nach oben umgebogenen Kapillarspitze, die durch einen Gummischlauch mit einem Quecksilberreservoir verbunden war. Eine Schraubquetschbahn am Gummischlauch diente zur Regulierung der Austropfgeschwindigkeit, die ungefähr 30 Tropfen pro Minute betrug. An dem Stativ, das die Kapillarspitze festhielt, konnte man einen Griff befestigen, an dem ein kurzes horizontales Rohr angelötet war. Der Griff war mit Mikrometerschrauben so versehen, daß das Rohr sowohl parallel zu sich als auch in vertikaler Ebene bewegt werden konnte. Ein Metallzylinder, der genau in dieses Metallrohr hineinpaßte und mit einer Schraube festzuklemmen war, trug eine Glasspitze, die ihrerseits die angeschmolzene Kristallnadel trug. Zur Beobachtung diente ein Mikroskop mit Okularskale, das auf einem schweren Stativ fest eingeklemmt und horizontal und vertikal zu bewegen war. Außerdem konnte das Mikroskop zur Feineinstellung des Bildes durch eine Mikrometerschraube in Richtung seiner Achse bewegt werden. Zunächst wurde das Mikroskop so eingestellt und justiert, daß der größte Kugelkreis des Quecksilbertropfens sich scharf gegen den hell beleuchteten Hintergrund abhob. Dann wurde die Kristallnadel ins Gesichtsfeld gebracht und mit Hilfe der einen Mikrometerschraube am Griffe wurden ihre Umrisse scharf eingestellt. Die zweite Mikrometerschraube (vertikale Bewegung) ermöglichte nun, die Kristallnadel derart im Gesichtsfeld des Mikroskops so zu heben oder zu senken, bis sie nur seitlich in dem Augenblick von dem Quecksilbertropfen berührt wurde, in dem er seinen maximalen Umfang erreichte. Gut ausgebildete kleine Kristalle erhielt man durch Kristallisation aus Alkohol. Durch seitliche Berührung mit aufeinanderfolgenden Quecksilbertropfen konnte man das eine Ende zu einer spitzen Nadel „abschleifen“. Mit einer so hergestellten Kristallnadel, wurde der eigentliche Versuch ausgeführt. Im Gesichtsfeld des Mikroskops sah man dann den folgenden periodischen Vorgang. Der scharfe Schatten eines wachsenden Quecksilbertropfens bewegte sich langsam auf die scharf abgebildete Kristallnadel zu, berührte sie seitlich an einer Stelle, 20 bis 30 Teilstriche der Okularskale von der Spitze entfernt, schmiegte sich an die Kristallnadel an, so daß er sich schließlich, je nach der Einstellung, bis auf 2 bis 13 Teilstriche der Spitze näherte, darauf entfernte er sich wieder, riß gleich nachher ab und verschwand aus dem Gesichtsfeld. Innerhalb von 10 Minuten ließ sich eine deutliche Abnahme der Spitzen um 1 bis 3 Teilstriche, je nach der Entfernung der Spitze von der Berührungsstelle, wahrnehmen.

Zur Erleichterung der Beobachtung wurde hinter dem Okular des Mikroskops ein photographischer Apparat aufgestellt, so daß man auf der Mattscheibe ein vergrößertes Bild erhielt. Die für diesen Aufbau notwendige höhere Helligkeit im Gesichtsfeld wurde durch eine Bogenlampe gewonnen, deren Licht auf eine hinter der Kapillarspitze angebrachte Mattscheibe durch ein Linsensystem konzentriert wurde. Bedeckt man

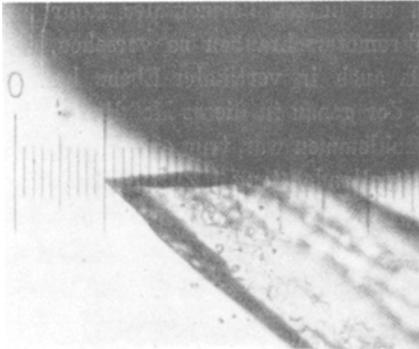


Fig. 4.

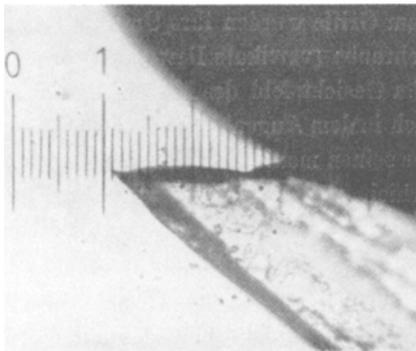


Fig. 5.

dann das auf der Mattscheibe entworfene Bild mit schwarzem Papier so, daß nur das äußerste Ende der Kristallnadel zu beobachten war, so war leicht festzustellen, daß dieses immer unberührt blieb.

Die beiden Aufnahmen (Fig. 4 u. 5), die in einem Abstand von 12 Minuten gemacht wurden, zeigen eine Abnahme der ziemlich dicken Spitze um einen Teilstrich. Man überzeugt sich leicht durch die Beachtung einiger Merkmale am Kristall, daß die Kristallnadel sich relativ zur Okularskala nicht verschoben hat.

Es ist noch der Einwand zu entkräften, daß die Abnahme der feinen Spitze auf reine Verdampfung zurückzuführen sei. Leerversuche zeigten aber selbst nach einer Stunde keine sichtbare Abnahme der feinen Kristallspitze. Der durch Ver-

dampfung eintretende Gewichtsverlust läßt sich direkt durch Wägung auf einer Mikrowage feststellen; er beträgt bei 18° C etwa $5 \cdot 10^{-8}$ g pro Stunde. Auf Grund dieser Angabe und einer Überschlagsrechnung kommt man für eine Spitze, die noch feiner als die gewöhnlich benutzte war, auf eine Abnahme von weniger als einem Teilstrich pro Stunde, während unser Effekt eine Abnahme von mehreren Teilstrichen schon nach 10 Minuten liefert. Man könnte noch an eine Erhöhung der Verdampfungs-

geschwindigkeit durch die Nachbarschaft der Quecksilbertropfen denken. Läßt man aber die herausquellenden Quecksilbertropfen bis in die unmittelbare Nähe (näher als einen Teilstrich der Skale) der feinen Kristallspitze reichen, ohne sie jedoch mit dem Kristall irgendwie in Berührung kommen zu lassen, so war wiederum keine Abnahme der Spitze, selbst nach einer Stunde wahrzunehmen.

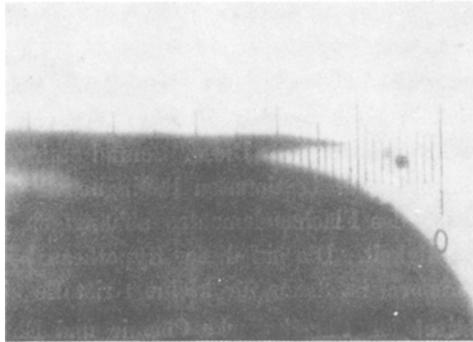


Fig. 6.

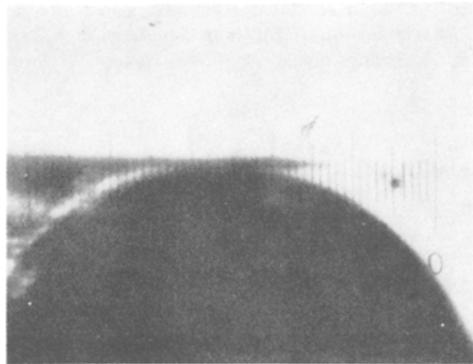


Fig. 7.

Um absolut sicher zu sein, daß nicht doch infolge einer möglicherweise beim Abreißen auftretende Vibration des Tropfens eine momentane Berührung der Spitze erfolgte, die infolge ihres schnellen Verlaufs dem Auge hätte entgehen können, wurden mehrere Versuche kinematographisch aufgenommen. Die Aufnahmen, die bei einem Umdrehungstempo, welches 16 Bilder pro Sekunde lieferte, erhalten wurden, lassen die Tropfen in allen Stadien verfolgen. Aus den ausschnittsweise wiedergegebenen Filmaufnahmen (Fig. 6 u. 7) ist die im ganzen Filme vorhandene kürzeste

Entfernung der Berührungsstelle des Tropfens von der Spitze zum Beginn (6) und am Schlusse (7) des Versuches zu erkennen. Sie unterschreitet nie 10 Skalenteile, dabei ist die Spitze um einen Teilstrich kürzer geworden. Durch eine große Anzahl von Versuchen überzeugte man sich von der jederzeit leichten Reproduzierbarkeit.

Durch diese Experimente ist das Vorhandensein einer Schicht beweglicher Moleküle an Oberflächen von Kristallen bewiesen und damit der Ausgangspunkt zu dem an anderer Stelle¹⁾ mitgeteilten Entwurf für eine Theorie des Kristallwachstums sichergestellt. Es ergibt sich als notwendige Folge, daß Auflösung und Wachstum eines Oberflächenelementes des Kristalls nicht unabhängig sein kann von dem Charakter der umgebenden Flächenelemente. Dieser Befund steht im Widerspruch zu der Annahme einer unter bestimmten Bedingungen konstanten, d. h. nur von der Richtung des Flächenelementes abhängigen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit. Die auf dieser Hypothese²⁾ ruhende formale Kristallwachstumstheorie ist daher für kleine Kristalle nicht haltbar.

Berlin, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

¹⁾ M. Volmer, ZS. f. phys. Chem. **102**, 268, 1922.

²⁾ Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle. Vortrag, gehalten auf der 82. Versamml. D. Naturforscher u. Ärzte. Leipzig, W. Engelmann, 1910.