Über die Natur des Zerreivorganges.

Von M. Polanyi in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 26. September 1921.)

1. Widerspruch zur elektrischen Kristalltheorie. Die Arbeit, die man aufzuwenden hat, um einen festen Körper durchzureien, kann keinesfalls kleiner sein als die Oberflächenenergie der beiden entstehenden Reiflchen. Handelt es sich um einen Stab vom Querschnitt q , den man quer durchreißt, so gilt also für die Zerreiarbeit (A)

$$A \geq 2 \sigma q, \quad (1)$$

wenn σ die Oberflächenspannung der Reiflche bezeichnet. Das Gleichheitszeichen gilt im Grenzfalle, daß das Zerreißen reversibel erfolgt.

Besonders einfach gestalten sich die Verhältnisse, wenn man es mit einem Kristall zu tun hat, den man vertikal zu einer Spaltfläche bis zum Reien beansprucht. Dann erweist sich die Reiflche als glatte Kristallfläche, die vertikal zur Spannungsrichtung steht. So fanden Voigt und Sella¹⁾, daß ein Kochsalzstab, dessen Achse parallel zu einer Hauptachse steht, entlang einer (100) Ebene durchreißt, die quer zu dieser Achse gerichtet ist.

Betrachten wir einen solchen Stab von der Länge L_0 vom Querschnitt q und nennen wir ΔL_0 die Verlängerung, die nötig ist, um den Stab zu zerreißen. Dann sieht man ohne weiteres, daß

$$A < Z q \Delta L_0 \quad (2)$$

sein muß (Z = Zerreißfestigkeit), denn einerseits ist die wirkende Kraft der Definition von Z gemäß stets kleiner oder höchstens gleich Zq , andererseits ist der Weg entlang, den die Kraft wirkt, sicher nicht länger als ΔL_0 , da der Kristallstab, der in unverlngertem Zustande spannungsfrei ist, bei der Verlängerung um ΔL_0 zerreißt und hierdurch wieder spannungsfrei wird. Es gilt also auch durch Kombination von (1) und (2)

$$Z \Delta L_0 \geq 2 \sigma. \quad (3)$$

Diese Beziehung führt zu einer unteren Grenze für die molekulare Wirkungssphäre: sie gibt an, daß ΔL_0 eine bestimmte Grenze nicht unterschreiten kann, wenn auch die Stablänge (L_0) noch so klein gemacht wird — solange nur dabei die Werte für Z und σ normal geblieben sind.

¹⁾ Wied. Ann. 48, 656, 1893.

Merkwürdig ist, daß dieser Grenzwert für λL_0 (wir wollen ihn mit λ bezeichnen) viel größer ist, als man erwarten sollte. Für die Oberflächenspannung des festen Kochsalzwürfels kann man annehmen, daß sie jedenfalls größer ist, als die der Schmelze. Die Messungen von F. M. Jaeger¹⁾ ergeben für diese den Wert 104,9 bei 810° und 101,3 bei 860° C, woraus sich durch lineare Extrapolation auf 0° C ein Wert von rund 150 dyn/cm ergibt. Also ist für festes Kochsalz jedenfalls $\sigma > 150$ dyn/cm. Aus den Messungen von Voigt und Sella²⁾ können wir die Reißfestigkeit des Kochsalzes nach einer Hauptachsenrichtung zu rund $7 \cdot 10^7$ dyn/cm² einsetzen. Es ergibt sich so aus (3)

$$\lambda_{\text{NaCl}_{(100)}} \gg 500 \text{ \AA.-E.} \quad (4)$$

Der molekulare Wirkungsabstand des Kochsalzes müßte also größer als 500 Å.-E. sein. Und zwar wesentlich größer, da die verwendete Ungleichung (3) ihrer Ableitung gemäß eine sehr ausgesprochene ist. In Bewertung dieses Umstandes hätte man den wahrscheinlichen Grenzwert des Wirkungsabstandes zwischen 1000 bis 5000 Å.-E. anzusetzen.

Das ist nun natürlich vom Standpunkt der elektrischen Kristalltheorie von Born und Landé³⁾ viel zu groß. Nach dieser wirkt eine Kochsalzfläche (100) nur etwa über die Dicke einer Netzebenenschicht hinaus⁴⁾, also auf etwa 3 Å.-E.

Wir wollen den Gegensatz, in den die Beziehung (3) hierdurch zur Ionentheorie der Kristalle tritt, nachfolgend kurz präzisieren.

Nach der Ionentheorie gilt:

a) Zur Zerlegung von zwei natürlich zusammengewachsenen (100) Ebenen eines NaCl-Würfels hat man (pro Flächeneinheit) merklich dieselbe Arbeit aufzuwenden, als bei Zerteilung eines massiven Würfels entlang einer (100) Ebene aufgewendet werden muß. Also merklich normale Oberflächenspannung (σ) an Einzelnetzebenen.

b) Denkt man sich das Netzebenenpaar durch äußere Kraftwirkung auseinandergerissen, so wirken während des Zerreißen die beiden Netzebenen merklich so aufeinander, wie die auseinandergerissenen Stücke eines massiven Kochsalzwürfels. Also normale elastische Eigenschaften (insbesondere auch normales Z) des Netzebenenpaares.

¹⁾ ZS. f. anorg. Chem. 101, 1, 1917.

²⁾ W. Voigt und Sella, l. c.

³⁾ M. Born und A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. 20, 216, 1918.

⁴⁾ E. Madelung, Phys. ZS. 20, 224, 1918; M. Born und O. Stern, Berl. Sitzungsber. 1919, S. 901.

c) Hat man durch äußere Kraftwirkung den Abstand zweier Netzebenen (100) auf etwa das Doppelte des normalen Netzebenenabstandes gebracht, also eine „Verlängerung“ (ΔL_0) von etwa 3 Å.-E. herbeigeführt, so ist jede merkliche Wirkung der Netzebenen geschwunden, sie müssen als voneinander abgerissen gelten. Also muß hier $\Delta L_0 < 3$ Å.-E. bleiben.

Dagegen führt a) und b) durch die Beziehung (3) zu

$$\Delta L_0 \sim 1000 \text{ bis } 5000 \text{ Å.-E.}^1) \quad (5)$$

2. Das Zerreißen als Quantensprung. Sucht man den Weg, um aus diesem Widerspruch herauszukommen, so wird man zunächst an die Unsicherheit der Reißfestigkeit von Kristallen denken. Überlegt man aber, daß zur Behebung des Widerspruchs die Reißfestigkeit von NaCl 100- bis 1000 mal größer sein müßte als der Wert, zu dem sie gefunden worden ist, so wird man zugeben, daß einer solchen Annahme jede Grundlage fehlt, da doch die Reißfestigkeitsbestimmungen (an gleichem Material) immerhin auf etwa 5 Proz. reproduzierbar sind.

Andererseits ist es aber sicher unmöglich, die elektrostatische Kristalltheorie derart abzuändern, daß die Wirkungssphäre der Netzebenen auf das 100- bis 1000fache vergrößert wird — ebensowenig wird man sich entschließen können, von den Grundanschauungen dieser Theorie abzurücken.

Es kann also nur versucht werden, den Prozeß des Zerreißens als außerhalb des Geltungsbereiches der Beziehung (2), also der Gesetze der Mechanik überhaupt liegend zu betrachten. Diese Vorstellung ergibt sich ungezwungen, wenn man das Zerreißen als einen Quantensprung (Atomsprung) deutet, womit sich die Forderungen der klassischen Physik auf die Bilanzgleichungen zwischen Anfangs- und Endzustand, also auf die energetische Beziehung (1) einschrnken²⁾.

Wir werden hier auf gewisse Folgen dieser Vorstellung eingehen, die wir zuvor nochmals präzisieren wollen. Wir betrachten also den Kochsalzkristall (der auch weiter als Beispiel dienen soll) als Iongitter ganz im Sinne von Born und Landé. Bei Dehnung eines Kochsalzstabes soll nun zunächst alles gemäß der Mechanik verlaufen, bis bei einem bestimmten Dehnungs- (bzw. Spannungs-) Grade plötzlich ein Quantensprung einsetzt, der die Trennung in Bruchstücke be-

¹⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Born beabsichtigt er in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Brody diesen Widerspruch durch direkte Berechnung der Reißfestigkeit aus der elektrischen Gittertheorie zu untersuchen.

²⁾ Dies wird hier im gleichen Sinne angenommen, wie bei der Untersuchung des Verf. ber den Ursprung der chemischen Energie. Vgl. etwa ZS. f. Phys. 3, 31, 1920.

wirkt. — Während des Sprunges sollen die Enden des Stabes festgehalten werden.

Wegen der Gültigkeit der Beziehung (2) als Bilanzgleichung kann der Quantensprung nur eintreten, wenn die im Kristall bis zum Eintritt des Sprunges angehäuften Dehnungsenergie ausreicht, um den Energiebedarf für die Ausbildung der Reißflächen zu decken. Das ergibt als Bedingungsungleichung für das Eintreten des Quantensprunges

$$D > 2\sigma, \quad (6)$$

worin D die Dehnungsarbeit pro Querschnitteinheit des Stabes ist, die bis zum Augenblick des Zerreißen geleistet werden muß.

Hierin berechnet sich D nach der Mechanik als das Integral

$$D = \int_{L_0}^{L_s} E \frac{L - L_0}{L_0} dL, \quad (7)$$

worin E Elastizitätsmodul und L_s Dehnungsgrenze bedeuten.

Nachdem $\frac{L_s - L_0}{L_0}$ erfahrungsgemäß gering (für Kochsalz etwa $1/10000$) ist, läßt sich E (nach der elektrischen Gittertheorie) bei der Dehnung konstant setzen und die Beziehung verwenden

$$E \frac{L_s - L_0}{L_0} = Z. \quad (8)$$

Dann wird

$$D = \frac{1}{2} \frac{Z^2}{E} L_0 \quad (9)$$

und

$$\frac{1}{2} \frac{Z^2}{E} L_0 > 2\sigma. \quad (10)$$

Die Beziehung (10) ist eine Konsequenz der quantenhaften Vorstellung des Zerreißvorgangs. Sie gibt eine untere Grenze für Z , die merkwürdigerweise umgekehrt proportional zu $\sqrt{L_0}$ ist.

Es folgt, daß der gewöhnlich gefundene Wert der Reißfestigkeit bei Unterschreitung einer bestimmten Länge jedenfalls ungültig werden muß. Den Wert von L_0 , bei dem dieser Effekt nach (10) jedenfalls eintreten muß, bezeichnen wir mit L_k und nennen ihn die kritische Reißlänge.

Unter Einsetzung der oben verwendeten Z - und σ -Werte von NaCl, sowie von $E = 5 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$) ergibt sich für L_k aus (10)

$$L_k > 0,6 \text{ cm.}$$

¹⁾ S. Landolt und Börnsteins Tab.

Das Ungleichheitszeichen gilt dem Umstande, daß die Oberflächenspannung des Flüssigen für das Feste eingesetzt worden ist.

Es würde sich hier also um eine Eigenschaftsvernderung der Materie handeln, die bei makroskopischen Dimensionen eintritt, also bei Gren, die von dem Bereich der molekularen Wirkungssphäre weit entfernt liegen. Das entspricht dem quantentheoretischen Charakter der Annahmen, die zu diesem Effekt führen.

Die in unserem Laboratorium durchgeführten Untersuchungen der Herren Dr. H. Schönborn und Dr. I. Peters, über die demnächst berichtet wird, hat die oben abgeleitete Zunahme der Reißfestigkeit von Kochsalzkristallen bei Unterschreitung einer Prismenlnge von etwa 0,1 cm, sowie auch eine entsprechende Zunahme der Biegefestigkeit erwiesen.

Auch andere Folgen der obigen Anschauungsweise sind dabei bestätigt worden, so daß zumindest deren heuristischer Wert genügend erwiesen erscheint, um eine Mitteilung zu rechtfertigen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß es bei der gewöhnlichen Vorstellung des Reivorgangs große Schwierigkeiten macht, den Umstand zu verstehen, daß die festen Stoffe sich durch Erwärmung auf das Vielfache des Betrages ausdehnen lassen, um den man sie durch mechanische Kräfte dehnen kann. Trotz der starken Wärmeausdehnung ändert sich die Reißfestigkeit nur wenig mit der Temperatur. Jene von Metalldrähten ist bei Temperatur¹⁾ des flüssigen Wasserstoffs nur um etwa 50 bis 80 Proz. höher als bei gewöhnlicher Temperatur, und ähnliches gilt auch für Steinsalz²⁾.

All dies ist kaum zu verstehen, wenn man sich vorstellt, daß die Gitterkräfte besiegt werden müssen, damit das Zerreißen eintrete. Es macht dagegen keine Schwierigkeiten, wenn man sich diesen Vorgang als Quantensprung vorstellt.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

¹⁾ Vgl. F. A. und C. L. Lindemann, Nernst-Festschrift, S. 264, 1912.

²⁾ Nach noch unveröffentlichten Messungen in flüssiger Luft von H. Schönborn.