

## Kristallbildung durch gerichtete Dampfmoleküle.

Von M. Volmer.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1921.)

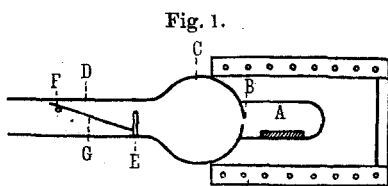
Die im folgenden beschriebenen Erscheinungen wurden zuerst beobachtet bei Versuchen über die Verdampfung von Kristallen. Diese Versuche wurden unternommen, um festzustellen, ob der Austritt der Bausteine aus dem Gitterverband in bezug auf seine Richtung gewissen Gesetzmäßigkeiten unterliegt, was zu vermuten ist, falls der Übergang Kristall-Gas direkt, d. h. ohne Vermittelung eines isotropen Zustandes stattfindet. Ein eindeutiges Resultat wurde dabei bisher nicht erhalten, und zwar liegt dies daran, daß störende Oberflächenschichten sowie Abscheidungsverzögerungen die Beobachtung des eigentlichen Vorganges störten.

Dagegen wurde bei den Versuchen eine Erscheinung beobachtet, die anscheinend das umgekehrte Phänomen darstellt, nämlich eine Vorzugsordnung der Kristalle nach der Richtung der sie aufbauenden Moleküle.

Es seien hier, ohne auf Einzelheiten einzugehen, zunächst einige entscheidende Versuche wiedergegeben.

Fig. 1 zeigt die benutzte Anordnung. In dem Rohrende *A* befinden sich etwa 10 g Cadmium. Durch die Öffnung der Blende *B* steht der Dampfraum *A* in Verbindung mit der kugelförmigen Erweiterung *C*, die in das Rohr *D* übergeht, das weiter zu einer Quecksilberdampfstrahlpumpe führt unter Zwischenschaltung eines Gefäßes zur Kondensation der Hg-Dämpfe.

Das Vakuum, das in wenigen Sekunden bei Benutzung einer zweistufigen Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Quarz erreicht wurde, war bei den Versuchen entladungsfrei bei einer Funkenstrecke von 8 cm. In dem Rohr *D* wird durch die Glasstäbchen *E* und *F* eine Spiegelglasplatte erhalten, die unter einem Winkel von  $10^\circ$  zur Rohrachse geneigt ist. Diese Platte dient zum Auffangen der Cd-Atome, die aus dem Dampfraum *A* kommen, der auf 250 bis  $350^\circ$  erwärmt wird. Dazu diente ein elektrischer Ofen, der etwa bis zur Mitte der



kugeligen Erweiterung *C* reichte. Für das Gelingen des Experiments ist es wesentlich, daß die Vorderhälfte der Kugel *C* sowie die Wänden des Rohres *D* vollständig mit Cd belegt sind. Unter diesen Umständen findet eine sofortige Verdichtung der auftreffenden Moleküle statt, was bei blanken Glaswänden durchaus nicht der Fall ist. Bei Beachtung dieser Maßregel hingegen werden alle mit stark seitlichen Richtungen austretenden Moleküle weitgehend abgefangen, so daß die Platte *G* in der Hauptsache von Molekülen getroffen wird, die aus dem Strahlenbündel stammen, welches direkt von der Blende ausgeht. Nach einiger Zeit zeigt die Platte *G* einen Beschlag von Cd, der ein dunkelgraues mattes Aussehen zeigt (Fig. 2). Auf der Platte hebt sich deutlich der Schlagschatten des Glasstäbchens *E* ab, der entweder nahezu frei von Cd ist, oder einen dünnen Cd-Belag von mattem Silberglanz aufweist, das von dem Bruchteil der noch vorhandenen diffusen Moleküle herrührt. Der von dem Molekülstrahl

Fig. 2.



Fig. 3.

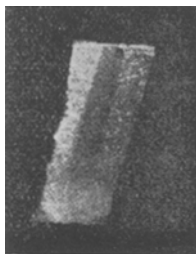


Fig. 4.



herrührende Beschlag hebt sich dunkel dagegen ab. Betrachtet man hingegen die Platte unter einem gewissen Winkel, so zeigt der Belag, der durch die Molekülstrahlen entstanden ist, einen sehr intensiven Reflex, gegen den der Belag des Schattens nunmehr dunkel erscheint. In Fig. 3 ist die gleiche Platte unter solcher Strahlenrichtung aufgenommen, daß die linke Seite gerade den Reflex gibt. Der Winkel, unter dem der Reflex auftritt, ist verschieden für die verschiedenen Plattenstellen, und zwar ist die Richtung der reflektierenden Einzelflächen nicht abhängig von der

Richtung der Unterlage, dagegen ist der Winkel im Mittel konstant bezüglich der Richtung zum Molekülstrahl.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die reflektierenden Elemente Kristallflächen sind, die innerhalb eines gewissen Spielraums gleichgerichtet sind. Nach Untersuchungen, die Prof. Gross auf meine Bitte unternahm, stammt der Reflex fast ausschließlich von (0001) Flächen des hexagonalen Cadmiums.

Fig. 4 zeigt die mikrophotographische Aufnahme einer Stelle der gleichen Platte, die die Kristallnatur der glänzenden Teilchen und die charakteristischen Winkel der hexagonalen Basis deutlich erkennen läßt. Das Lot der Kristallflächen liegt nahe an der Molekülstrahlrichtung und schwankt nach den vorläufigen Feststellungen zwischen  $10$  und  $25^\circ$  in der Einfallsebene der Moleküle und um  $+20^\circ$  bis  $-20^\circ$  senkrecht dazu. Doch sind diese Angaben gemacht vorbehaltlich der im Gang befindlichen genaueren Untersuchungen in Gemeinschaft mit Prof. Gross und sollen nur zur vorläufigen Orientierung dienen.

Außer diesem Reflex zeigen die Platten von der dem Strahl entgegengesetzten Seite noch einen zweiten, viel diffuseren und schwächeren Reflex, dessen Entstehung eine etwas umständliche Erklärung verlangt, auf die erst später eingegangen werden soll.

Der eventuelle Einwand, daß der Effekt nicht von der Richtung der ankommenden Moleküle, sondern nur durch die einseitige Stoffzufuhr bedingt sei, also eine Verwandtschaft mit dem Wachsen der Eisnadeln entgegen dem Wind und ähnlichen Erscheinungen besitze, ist bereits durch die oben angeführten Richtungsbeziehungen nahezu ausgeschlossen. Zur Sicherheit wurde noch der Versuch in der Weise abgeändert, daß durch einen Ansatz an der Rückseite des Rohres A ein Wasserstoffstrom von  $2000 \text{ cm/sec}$  Geschwindigkeit bei einem Druck von  $\frac{1}{10} \text{ mm}$  während der Destillation durch den Apparat ging. Das Plättchen zeigte in diesem Fall auch nicht die geringste Andeutung einer Kristallorientierung. Desgleichen erhält man keinen orientierten Kristallbelag und keinen Schlagschatten des Stäbchens, wenn die Kugel C und D nicht mit Cd belegt war, was daher rührt, daß unter diesen Umständen an den Wänden reflektierte Moleküle unter allen möglichen Einfallswinkeln auftreffen. Dann zeigt die Platte den allgemeinen matten Silberglanz, der sonst nur innerhalb des Schlagschattens auftritt und von ungeordneten Kristallen herrührt.

An Stelle des Cd läßt sich mit dem gleichen Erfolg zu den Versuchen Zn benutzen. Ferner wurden Versuche angestellt mit S,  $\text{HgJ}_2$  und As, von denen nur bei den letztgenannten einige wenige orientierte Kristalle zu bemerken waren. Die Körper sind wegen der verschiedenen Modifikationen auch wesentlich ungeeigneter. S scheidet sich zunächst amorph ab,  $\text{HgJ}_2$  in seiner gelben Modifikation, und zwar staubförmig, d. h. äußerst klein kristallin; Arsen erscheint mit Vorliebe zunächst in der gelben Modifikation.

Dagegen ist bei Cd und Zn die Erscheinung äußerst leicht zu erhalten; so z. B. genügt es, im hohen Vakuum die Metalle einfach

in einem Verbrennungsrohr zu verdampfen, dann lassen sich an dem erhaltenen Metallbeschlag, der sich an den Wänden absetzt, stets einzelne Partien finden, die mehr oder weniger die geordnete Kristallisation zeigen.

Beachtet man, daß die Kristallbildung nur ein besonderer Fall der Valenzbetätigung der Atome bzw. Moleküle ist, so erscheint die Vermutung naheliegend, daß ähnliche Richtungseinflüsse auch zwischen Kristallen und auftreffenden fremden, insbesondere chemisch reagierenden Molekülen sich finden lassen werden, deren Kenntnis für den Mechanismus der Bindungen ebenfalls von großem Interesse sein dürfte.

Hamburg, Chemisches Institut der Universität, 2. Febr. 1921.

---