

Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit wird nichts unterlassen. Unter der Vielfalt aller normalerweise auftauchenden Schwierigkeiten gilt es vor allem, den errungenen Besitz zu verteidigen, die erworbenen Positionen zu behaupten und sie auszubauen. Der sicherste Bürgen für den Fortschritt ist die wissenschaftliche Forschung in Verbindung mit der steten kaufmännischen Anstrengung, die Güte der Erzeugnisse zu steigern. Das staatliche Glasinstitut Belgiens wird alles tun, um diese Bürgenschaft zu verstärken.

Zum Studium aller Probleme, welche die gesamte Glasindustrie betreffen, sind Laboratorien mit modernster Ausstattung errichtet, die gegebenenfalls auch der Privatindustrie zur Verfügung stehen können. Sie werden in der Lage sein, alle denkbaren physikalischen, chemischen und mechanischen Versuche durchzuführen.

Ein ständige Ausstellung wird alle Erzeugnisse der belgischen Glasindustrie umfassen. Sie wird jedermann gestatten, sich über die Wichtigkeit, die Mannigfaltigkeit und die Beschaffenheit der Fabrikate Rechenschaft abzulegen, welche in einem alle Vorzüge aufzeigenden Rahmen dargestellt werden.

Ebenso ist ein Museum vorgesehen, welches im Rückblick die Anstrengungen der Vergangenheit würdigen und die verschiedenen Stadien wiedererstehen lassen wird, welche die Erzeugung durchlaufen hat.

Es wird die naturgemäße Ergänzung des Museums für Archäologie sein, welches die Stadt ebenfalls in den Mauern des Glasinstitutes zu er-

richten beabsichtigt, ein gleichermaßen künstlerisches wie industrielles Muesum, aus welchem die Techniker und Handwerker Anregungen schöpfen und wertvolle Erkenntnisse gewinnen können.

Das Institut wird endlich zu einem sehr willkommenen Zentrum der Dokumentation gestaltet werden.

Im einzelnen baut sich das Institut aus folgenden Abteilungen auf:

Versuchslaboratorien,  
Dauerausstellung der Erzeugnisse,  
historisches, künstlerisches und technisches Museum,

Dokumentationszentrum.

Als Ganzes ist das Institut eine Stätte reichen und befruchtenden Wirkens im Dienste des Fortschrittes der Glaswissenschaft, unserer Industrie und ihres Ansehens.

Wir sind überzeugt, daß es der Industrie hervorragende Dienste leisten wird. Es wird für unser Land einen Mittelpunkt mit großer Anziehungskraft bilden, in dem für die Entwicklung der Kultur und der Industrie außerordentlich günstige Berührungen zwischen Technikern und Wissenschaftlern hergestellt werden können, Berührungen, welche durch die internationalen Kongresse noch verstärkt werden, deren Sitz es sein soll.

Wir zweifeln nicht an der Wichtigkeit der Rolle, die es in Zukunft spielen wird. Und dies ist der Grund, weshalb wir uns das Vergnügen machen, seine Entstehung anzuzeigen. (18835)

DK 539.213.1:539.55/56:539.133

## Eine atomistische Deutung der Verformbarkeit und Sprödigkeit.\*)

Von Woldemar A. WEYL.

Department of Mineral Technology, The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvania.

(Eingegangen am 8. März 1950.)

Die mechanischen Eigenschaften von Gläsern, Metallen und sogar von Gummi werden einander ähnlicher, wenn die Prüfung der Stoffe unter Bedingungen stattfindet, bei denen der Einfluß gefahrvoller Fehlstellen ausgeschaltet ist und bei denen eine gleichartige Einwirkung der Atmosphäre auf die Trennung der chemischen Bindungen vorliegt. Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, die verschiedenartige Auswirkung der Fehlstellen in Metallen und Gläsern zu erklären. Es wird eine Antwort auf die Frage gesucht: Warum sind reine Metalle plastisch verformbar und Gläser spröde? Die Reaktion von festen Körpern auf Schubbeanspruchungen und der Bruchvorgang werden nicht nur durch die Stärke der Kohäsionskräfte, sondern auch durch die Symmetrie der Atomanordnung und durch die Polarisierbarkeit der an dem Aufbau beteiligten Ionen beeinflusst. Plastische Formänderungen führen über Atomanordnungen, die durch erheblich asymmetrische Kraftfelder gekennzeichnet sind. Hierdurch werden die Energieschwellen zwischen den Gleichgewichtslagen bestimmt. Der absolute Abstand zwischen den Gleichgewichtslagen ist durch die Symmetrie im Aufbau der Substanz und durch die Richtung der Schubbeanspruchung gegeben. Die Aktivierungsenergie des Fließvorganges hingegen ist in erster Linie von der Polarisierbarkeit der Fließeinheiten abhängig und nimmt deshalb mit zunehmender Polarisierbarkeit der Ionen ab.

Diese Vorstellung wird zur Erklärung der verschiedenen Grade der Sprödigkeit und Zähigkeit von Alkali-, Silber- und Thalliumhalogeniden herangezogen. Wenn die mechanischen Eigenschaften im wesentlichen das Ergebnis der Kohäsionskräfte wären, d. h. der COULOMBSchen Kräfte zwischen den atomaren Bausteinen des Stoffes, so dürfte kein größerer Unterschied zwischen dem Verhalten von NaCl und AgCl bestehen. NaCl hingegen ist spröde, und AgCl kann bei Raumtemperatur plastisch verformt werden. Der Einfluß verschiedener Faktoren, z. B. der Symmetrie der Atomanordnung, der Temperatur, des Druckes, der Umgebung und der Elektronenkonfiguration der Ionen auf die Zähigkeit eines Stoffes werden besprochen.

Die extreme Sprödigkeit von Gläsern wird begründet. Darüber hinaus werden Hinweise gegeben, wie sich die in der vorliegenden Arbeit dargelegten Anschauungen auf die Viskosität und auf Diffusionserscheinungen anwenden lassen.

### I. Einleitung.

In neueren Veröffentlichungen [1] wurden mechanische Eigenschaften von Gläsern nach einer „mechano-chemischen“ Betrachtungsweise gedeutet, bei der die zwischenatomaren Kräfte den Aus-

gangspunkt bildeten. Die Notwendigkeit einer solchen mechano-chemischen Behandlung des Bruchvorganges folgt daraus, daß der Einfluß der Umgebung auf die Festigkeit der Materie nicht verstanden werden kann, wenn das Verhalten des Stoffes nur mittels der makroskopischen Parameter, nämlich des Elastizitätsmoduls, des POISSONSchen Verhältnisses, der inneren Reibung usw. beschrieben wird.

\*) Vortrag auf Einladung der Abteilung für Hochpolymere in der American Physical Society, New York, N. Y., am 10. Februar 1950.

Die Begriffe der verschiedenen Beanspruchungsarten und Spannungszustände z. B. können nicht in die Bereiche atomarer Dimensionen übertragen werden. Sie sind nur zweckmäßig, wenn man bei Beanspruchung durch äußere Kräfte das Verhalten eines festen Körpers im großen beschreiben will. P. W. BRIDGMAN [2] bezeichnet in seinen „Gedanken über den Bruchvorgang“ diese Parameter als Handwerkszeug, das zu grob ist, um damit die Ereignisse im Kleinen zu behandeln. Er führt aus, daß die verschiedenen Beanspruchungsarten und Spannungszustände nur in Dimensionen diskutiert werden können, die so groß sind, daß die Reaktion des festen Körpers auf äußere Kräfte durch die Gleichungen der Elastizitätstheorie beschrieben werden kann.

Die neueren Entwicklungen in der Kristallchemie erlauben uns, Beziehungen zwischen einigen mechanischen Eigenschaften fester Körper und den Kräften aufzustellen, die zwischen den atomaren Bausteinen wirksam sind. Dazu müssen wir uns jedoch vergegenwärtigen, daß die Behandlung eines festen Körpers als ein Netzwerk von starren, elektrisch geladenen Kugeln oder von Punktladungen, die durch COULOMBSche Kräfte zusammengehalten werden, eine zu große Vereinfachung bedeutet.

Die klassische Arbeit von A. A. GRIFFITH [3] über Bruch- und Fließvorgänge in festen Körpern („The Phenomena of Rupture and Flow in Solids“) führte einen neuen Begriff in die Behandlung von Festigkeitsproblemen ein, die Kerbstellen. Zweifellos war die Einführung der GRIFFITHSchen Kerbstellen für das Verständnis des Verhaltens fester Körper unter den verschiedenen Beanspruchungsarten von außerordentlichem Nutzen. Die Kerbstelle ist ein mikroskopischer oder submikroskopischer Hohlraum oder Riß, der eine örtliche Spannungserhöhung herbeiführen kann. A. SMEKAL [4] dehnte diese Fehlstellentheorie auf atomare Dimensionen aus, und mit seinen Arbeiten schuf er die Grundlagen für das Verständnis vieler strukturempfindlicher Eigenschaften, z. B. der elektrischen Leitfähigkeit von polaren Kristallen bei tiefen Temperaturen, der Färbungserscheinungen in Kristallen unter dem Einfluß einer Bestrahlung, usw.

Der Unterschied im Verhalten von Gläsern und Metallen bei statischen und wechselnden Beanspruchungen wurde auf dieser Grundlage erklärt. Unter einer statischen Last sind Metalle hinreichend plastisch, so daß die gefährlichen Fehlstellen ausgeheilt werden können. Gläser verhalten sich nicht so. Die theoretischen Ansätze von GRIFFITH und SMEKAL lösen das Problem nicht, sondern ändern nur die Fragestellung. Unsere Frage lautet jetzt: Warum reagieren Metalle und Gläser so verschieden auf die Fehlstellen, die zu der lokalen Spannungserhöhung führen?

Gegenstand dieser Arbeit ist das Verhalten der Materie bei Einwirkung äußerer Kräfte und bei Anwesenheit von Fehlstellen unter besonderer Berücksichtigung der Ioneneigenschaften, der Elektronenkonfiguration und der Polarisierbarkeit.

## II. Kräfte zwischen den Ionen.

Aus Gründen der Einfachheit soll ein polarer Kristall, z. B. NaCl als Ausgangspunkt der Betrachtungen dienen.

Natriumchlorid setzt sich aus positiv geladenen Natriumionen und negativ geladenen Chlorionen in einer hochsymmetrischen Anordnung zusammen. Es ist möglich, aus der bekannten Größe der Ionen und aus ihren Ladungen und Abständen die Energiewerte zu berechnen, welche zur Abtrennung von Ionen und zur Anlagerung in verschiedenen Anordnungen nötig sind. Die NaCl-Struktur, in der jedes Natriumion von genau sechs Chlorionen umgeben ist und umgekehrt, ist die stabilste unter allen möglichen Anordnungen von Natrium- und Chlorionen.

Die Ionen führen thermische Schwingungen aus, aber im Mittel nehmen sie Gleichgewichtslagen an, in denen die resultierende Kraft, welche auf jedes Ion wirkt, verschwindet. Wird ein Kristall einem äußeren Feld, z. B. einem mechanischen oder elektrischen Kraftfeld ausgesetzt, so ändern sich die Aufenthaltsorte der Ionen relativ zueinander, bis wieder die Bedingung erfüllt ist, daß die Resultierende der auf das Ion wirksamen Kräfte Null ist. Wenn alle Atome ihre neuen Gleichgewichtslagen einnehmen können, ohne die ursprünglichen Felder der Anziehungskräfte zu verlassen, so ist die Änderung reversibel. Bei elastischen Formänderungen gehorcht ein solcher Kristall dem HOOKSchen Gesetz.

Bei vielen Kristallen findet ein Übergang in eine andere Modifikation statt, wenn sie über eine gewisse Temperatur hinaus erhitzt werden. Finden alle Atome ihre neuen Gleichgewichtslagen nicht zu weit von den ursprünglichen, dann ist eine solche Änderung wieder reversibel. Liegt der neue Aufenthaltsort eines Atoms außerhalb des Bereiches, den es mittels seiner thermischen Schwingungen überdeckt, so muß das Atom warten, bis ihm Gelegenheit gegeben wird, seine thermische Schwingungswerte zu vergrößern. Modifikationsänderungen dieser Art sind zeitabhängig, es kann eine Überhitzung oder Unterkühlung auftreten. Im Verhalten des Kristalls in den äußeren Kraftfeldern zeigen sich elastische oder elektrische Nachwirkungserscheinungen. Wenn Atome den Bereich der Anziehungskräfte der umgebenden Atome verlassen, kann ein Bruch eintreten. Ein Calciumorthosilikatkristall z. B. hat eine Struktur, die bei hoher Temperatur stabil ist ( $\alpha$ -Form) und die allmählich in eine andere Struktur übergeht, wenn die Temperatur unter  $1420^\circ\text{C}$  sinkt. Diese neue Struktur, die  $\beta$ -Form, hat ihren Stabilitätsbereich zwischen  $1420^\circ$  und  $675^\circ\text{C}$ , wird aber unterhalb dieser Temperatur metastabil. Bei Zimmertemperatur liegt eine neue stabile Modifikation vor, die  $\gamma$ -Form, aber deren Anordnung ist so sehr von der der  $\beta$ -Form verschieden, daß die letztere durch Unterkühlung leicht aufrechterhalten werden kann. Wenn aber einmal der Übergang einsetzt, zerbricht der ganze Kristall in kleine Teilchen der  $\gamma$ -Form.

## III. Die plastische Formänderung von Kristallen mit der NaCl-Struktur.

Das Bild der starren Kugeln mit einer gewissen Größe und Ladung für einen Kristall führt zu der Schlußfolgerung, daß eine plastische Formänderung nicht eintreten kann, wenn ein Kristall des NaCl-

Typus einer Beanspruchung unterworfen wird, wie es in Bild 1 gezeigt ist.

Ein Natriumchloridkristall sei einer Schubbeanspruchung unterworfen, welche die Atomebene A-B veranlassen würde, über die Nachbarebene C-D hinwegzugehen. Solange die Kräfte gering sind, findet nur eine elastische Verformung statt. Ein Fließen in dieser Richtung würde jedoch fordern, daß die beiden Ebenen durch solche Zwischenlagen hindurchgehen, in denen jedes Natrium- und Chlorion im wesentlichen unter der Einwirkung eines gleichartigen Ions steht (Bild 1b). In einer solchen Zwischenlage treten Abstoßungskräfte zwischen den beiden Ebenen auf, die zu einer Trennung der Ebenen, d. h. zu einem Bruch führen. Es gibt zwar andere Ebenen, längs deren sich Atome ohne Bruch des Körpers in neue Gleichgewichtslagen bewegen können, aber in der Praxis ist es schwierig, Schubbeanspruchungen der Art zu vermeiden, wie sie in Bild 1 angedeutet sind, wenn ein Kristall mechanischen Kräften unterworfen ist.

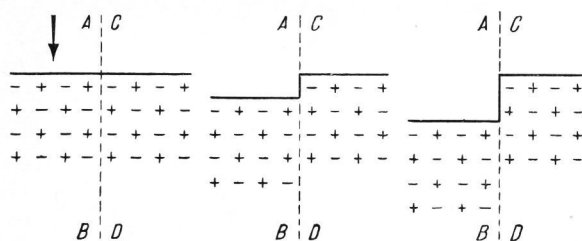


Bild 1a. Normaler Kristall.

Bild 1b. Zwischenlage mit Abstoßung.

Bild 1c. Neue Gleichgewichtslage.

Eine plastische Verformung ist bei AgCl möglich, das die NaCl-Struktur hat. Eine große Anzahl von Kristallen kann unter einer solchen Schubbeanspruchung deformiert und in plastisches Fließen versetzt werden, die viel kleiner als die theoretisch geforderte ist. F. SEITZ [5] führt aus, daß für einen Zinkkristall die Schubbeanspruchung, welche zur Verschiebung der Zinkatome um nur ein Zehntel des Abstandes zwischen zwei Gleichgewichtslagen notwendig ist,  $3,5 \times 10^{10}$  dyn betragen müßte. Dieser Wert ist aber mehr als tausendmal so groß wie die Schubbeanspruchung, welche wirklich eine plastische Deformation verursacht.

Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment verlangt eine Revision unserer grundlegenden Anschauungen über die Kräfte, welche zwischen Atomen oder Ionen wirken. Die Annahme, daß zwei Ionen, welche die gleiche Ladung haben, sich notwendig abstoßen müssen, wenn sie in einem Kristall einander benachbart sind, kann nicht aufrechterhalten werden.

Die meisten Kristalle und Gläser bestehen aus solchen Ionenanordnungen, wo positiv geladene Ionen von negativ geladenen umgeben sind und umgekehrt. Es gibt jedoch Ausnahmen, die noch nicht vollständig verstanden werden. Der atomare Aufbau von Mercurchlorid z. B. unterscheidet sich wesentlich von dem des Natriumchlorids. In den Alkalihalogenidkristallen hat jedes Kation, wie in den meisten Kristallen, als nächste Nachbarn nur Anionen, aber das Hg<sup>+</sup>-Ion in den Mercurhalogeniden

hat auf der einen Seite ein Anion und auf der anderen ein weiteres Mercurion als nächste Nachbarn. Diese Konstellation ist möglich, weil die äußere Elektronenhülle des Mercurions stark verformt werden kann, so daß das Ion den Charakter eines Dipolmoleküls annimmt. Es sind noch andere Kristallstrukturen bekannt, z. B. gewisse Molybdän- und Wolframverbindungen, in denen die Metallionen trotz ihrer gleichen elektrischen Ladungen einander eng benachbart sind. Diese Strukturen stellen Extremfälle der Polarisation dar. Ein mehr in die Einzelheiten gehendes Bild von dem Einfluß der Ionendeformation auf die Struktur von Mercurhalogeniden wurde von W. A. WEYL und T. FORLAND [6] gegeben.

#### IV. Faktoren, welche die Verformbarkeit eines Kristalls erhöhen.

Für einen Kristall der NaCl-Struktur muß man bei Schubbeanspruchungen, welche zu einer Überschreitung der Elastizitätsgrenze des Kristalls führen, einen Bruch erwarten, der von der Oberfläche ausgeht, sofern man an dem Bild der elektrisch geladenen starren Kugeln festhält. Es gibt jedoch experimentelle Bedingungen, welche eine plastische Deformation ermöglichen, indem sie die Bildung eines Risses und dessen Ausbreitung in das Innere des Kristalls verhindern.

##### 1. Allseitig wirkender hydrostatischer Druck.

Der nächstliegende Weg, in dem Beispiel des Bildes 1 die Trennung der beiden Ebenen A-B und C-D durch Abstoßung in den gefährlichen Zwischenlagen, d. h. den Bruch des Kristalls zu verhindern, ist, durch äußeren Druck die Ebenen zusammenzuhalten. Es wurde gefunden, daß unter hohen allseitig wirkenden Drucken die Zähigkeit vieler Substanzen zunimmt und plastisches Fließen auch bei sonst spröden Materialien, z. B. Marmor, eingeleitet werden kann. Der hydrostatische Druck ist ein wichtiger geologischer Faktor, der spröde Substanzen zähe macht und ihre plastische Formänderung unter Schubbeanspruchungen herbeiführt.

##### 2. Temperatur.

Kristalline Substanzen können plastisch werden, wenn die Temperatur so weit erhöht wird, daß eine rasche Diffusion möglich ist. Die Temperatur ist deshalb ein wesentlicher Faktor bei der Bestimmung der Festigkeit von spröden Stoffen. Die thermische Diffusion, welche scharfe Ecken eines Hohlraumes abrundet, verhindert die Ausbildung hoher örtlicher Spannungen und hilft den Atomen, neue Gleichgewichtslagen zu finden. Die thermische Diffusion spielt in Kristallen dieselbe Rolle wie ein Plastifizierungsmittel in einem spröden Kunstharz. Kolophonium z. B. ist bei 0° C spröde. Der Bruch bei Zugbelastung ist nicht ein Anzeichen für schwache Kohäsionskräfte, sondern für hohe örtliche Spannungen, die von Fehlstellen herrühren. Gibt man wenige Prozent Terpentinöl in das Harz, so wird die Festigkeit bei niedriger Temperatur erhöht. Dieses Plastifizierungsmittel befähigt die Moleküle, zu fließen und die scharfen Kanten der gefährlichen Kerbstellen abzurunden. Damit wird eine hohe örtliche Spannungskonzentration vermieden.

### 3. Umgebung.

Der Einfluß der Umgebung eines Materials auf die Festigkeit kann ohne eine genauere Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Stoffes keine Erklärung finden.

Die Verminderung der statischen Festigkeit von Glas oder Porzellan und der Dauerfestigkeit von Metallen durch die Umgebung wurde im einzelnen bereits früher diskutiert [1a, 1b].

Die Umgebung kann aber auch zur Erhöhung der Festigkeit eines spröden Materials führen und eine plastische Deformation ermöglichen. Anstatt die Ebenen A-B und C-D in den gefährlichen Zwischenlagen mit Abstoßung mittels des hydrostatischen Druckes zusammenzuhalten, kann man auch die Abstoßungskräfte in Anziehungskräfte verwandeln, indem man neue Ionen, sobald eine Lücke entsteht, in diese Lücke hineinbringt.

Bild 2 zeigt schematisch die Aufweitung einer Lücke und die Umwandlung der Abstoßungskräfte in Anziehungskräfte durch eingefügte Ionen. Das kann man z. B. erreichen, indem man den Natriumchloridkristall in Wasser taucht. Es besteht auch die Möglichkeit, daß der Oberflächenriß aufgelöst wird, denn er stellt eine Stelle hoher potentieller Energie dar. Unter solchen Bedingungen kann der Kristall bei Schubbelastung ohne Bruch verformt werden. A. F. JOFFE [8] untersuchte die Steigerung der Festigkeitseigenschaften an eingetauchten NaCl-Kristallen.

### 4. Polarisierbarkeit der atomaren Bausteine.

Unter Beschränkung auf kubische Kristalle einer einfachen chemischen Zusammensetzung kann man in groben Zügen eine einfache Erklärung für die Plastizität der Silberhalogenide im Gegensatz zu der Sprödigkeit des Natriumchlorids geben. Der Unterschied zwischen der Verformbarkeit von Alkalihalogeniden auf der einen Seite und von Silber- und Thalliumhalogeniden auf der anderen ist so auffällig, daß es für einen solchen Vergleich keiner feineren Methoden bedarf. Die Zerkleinerung dieser Verbindungen in einem Mörser läßt bereits deutlich die verschiedenartigen Reaktionen auf Schubbeanspruchung erkennen und gestattet uns, die Verformbarkeit dieser Kristalle abzuschätzen. Sie scheint mit zunehmender Kationengröße, d. h. von den Natriumsalzen zu den Kalium- und Rubidiumsalzen hin anzusteigen. Die Größe des Anions übt einen ähnlichen Einfluß aus. Fluoride sind spröder als Jodide. Von weit größerem Einfluß aber ist der Aufbau der Elektronenschale des Kations, wie man bei einem Vergleich von AgCl mit NaCl oder von TlBr mit RbBr sieht [9].

Die Alkalihalogenide bestehen aus Ionen, welche die stabilste Elektronenkonfiguration, nämlich die für die inerten Gasatome Neon und Argon charakteristischen Oktettschalen haben. Das Silberion  $Ag^+$  hat aber achtzehn Außenelektronen, und das Thalliumion hat über eine Achtzehnerschale hinaus noch zwei Außenelektronen. Aus optischen Daten weiß man, daß die Elektronenkonfiguration von Ionen durch starke elektrische Felder beeinflusst wird. Die elektrischen Felder, welche von Ionen in einem

Kristall erzeugt werden, haben die Größenordnung von  $10^8$  Volt/cm. Es darf deshalb nicht überraschen, daß in solchen Feldern der positive Kern eines Atoms und seine negative Elektronenwolke in verschiedenen Richtungen angezogen oder abgestoßen werden, besonders dann, wenn der Abstand zwischen dem Kern und der äußeren Elektronenschale groß ist, d. h. wenn das Atom oder Ion groß ist. Die resultierende Deformation der Ionen oder ihre Polarisierung wurde zuerst von K. FAJANS und seinen Mitarbeitern untersucht und gedeutet [10].

Wie kann man nun die mechanischen Eigenschaften der Materie mit der Elektronenkonfiguration in Beziehung bringen? Die Anziehungskräfte zwischen den Ionen mit entgegengesetztem Ladungsvorzeichen sind für die Kohäsion des Kristalls verantwortlich. Man beobachtet Abstoßung, wenn zwei Ionen einander sehr nahe gebracht werden, wegen der Kraftwirkungen zwischen den beiden Atomkernen und den beiden Elektronenwolken. Diese Abstoßung nimmt mit abnehmendem Abstand zwischen den Atomkernen nach einem Potenzgesetz mit hohem Exponentenzu, so daß die Ionen als starre Kugeln behandelt werden können.

Das trifft jedoch nicht für Ionen mit einer größeren Polarisierbarkeit zu, z. B. nicht für ein Silberion. Die Ebenen A-B

und C-D (Bild 1) bewegen sich dann mit einer größeren Wahrscheinlichkeit aneinander vorbei, weil die Annäherung eines Silberions an ein anderes zu einer wechselseitigen Deformation führt. Jedes Silberion bildet einen Dipol, der so orientiert ist, daß sich als resultierende Kraftwirkung eine Anziehung ergibt oder daß die Abstoßungskräfte, die auf der gleichartigen Ladung der Ionen beruhen, durch Dipolkkräfte entgegengesetzten Vorzeichens beträchtlich vermindert werden. Für das stark polarisierbare Quecksilberion  $Hg^+$  fordert, wie bereits ausgeführt wurde, die Gleichgewichtslage in dem Kristallgitter des Mercurchlorids eine enge Aneinanderlagerung von zwei  $Hg^+$ -Ionen. In der Tat ist der Abstand zwischen zwei Quecksilberatomen im Mercurchlorid geringer ( $2,5 \text{ \AA}$ ) als im metallischen Quecksilber ( $3,0 \text{ \AA}$ ).

Über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung von kubischen Kristallen auf ihre mechanischen Eigenschaften kann man zusammenfassend folgendes sagen: Die Zähigkeit nimmt mit steigender Polarisierbarkeit der Ionen zu, und die Polarisierbarkeit eines Ions ist seine Fähigkeit, das eigene Kraftfeld dem der Umgebung anzupassen. Plastische Formänderungen können unter Beanspruchungen stattfinden, deren Werte viel kleiner sind als die Erwartungswerte, welche sich ergeben, wenn man Rechnungen auf der irrümlichen Auffassung begründet, daß Ionen in asymmetrischen elektrischen Feldern starre Kugeln bleiben. Die elektrischen oder chemischen Kräfte werden richtungs-

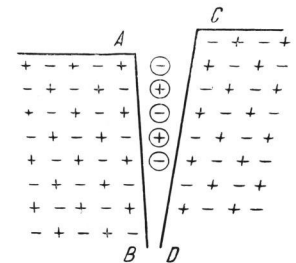


Bild 2. Eingefügte Ionen  $\ominus$  schließen einen Oberflächenriß.

abhängig, weil die Geometrie der Umgebung die Elektronendichte polarisierbarer Ionen beeinflusst. Die Änderung der Elektronenverteilung durch Einwirkung der Umgebung ist am größten für Ionen mit unvollständigen äußeren Elektronenschalen ( $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ), geringer für Ionen mit achtzehn Außenelektronen ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) und am geringsten für Ionen des Edeltastyps. Nur die Ionen des Edeltastyps können als starre Kugeln behandelt werden, und selbst diese nur dann, wenn sie klein sind ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ). Für große Ionen ist eine solche Annäherung nicht erlaubt, auch dann nicht, wenn sie die stabile Oktettschale haben ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{J}^-$ ).

Für ein Verständnis des Verhaltens fester Körper unter Schubbeanspruchungen muß man nicht nur die Stärke der Kohäsionskräfte zwischen den atomaren Bausteinen (Anziehung auf Grund der COULOMBSchen Kräfte zwischen Punktladungen), sondern auch die Veränderungen der äußeren Elektronenschale in dem asymmetrischen elektrischen Feld berücksichtigen, welches bei Verschiebung der Atome entsteht. Gerade diese Veränderungen aber bestimmen die Verformbarkeit, die ihrerseits wieder für die Ausheilung von Fehlstellen oder für die Auflösung von gefährlichen örtlichen Spannungen verantwortlich ist.

#### V. Die Gleitelemente von Kristallen mit NaCl-Struktur und die Polarisierbarkeit der Ionen.

Das Problem des Bruches bei Beanspruchung durch Schubkräfte ist eng mit dem Auftreten von Gleitelementen verbunden. Während eines Gleitvorganges bewegen sich die Atome in Ebenen, in denen keine derartigen Zwischenzustände vorkommen, daß Abstoßung auftritt (Bild 1b), aber die Anziehungskräfte zwischen den beiden Ebenen sind einer Änderung unterworfen, weil die Atome Potentialschwellen überschreiten müssen. Für eine gegebene Kristallstruktur hängt die Höhe dieser Potentialschwellen von den Symmetrieverhältnissen in der Gleitebene und von den Veränderungen in der äußeren Elektronenhülle in asymmetrischen Kraftfeldern ab.

M. J. BUERGER [11] war der erste, der eine Beziehung zwischen dem Gleitmechanismus und der Polarisierbarkeit der Ionen aufdeckte. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Gleitelemente von Kristallen des NaCl-Typs können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Einige Kristalle ( $\text{NaF}$  oder  $\text{MgO}$ ) gleiten praktisch nur längs (110)-Ebenen, während andere ( $\text{PbTe}$  und  $\text{PbS}$ ) nur längs (001)-Ebenen gleiten.

Er versuchte, diesen Unterschied auf Grund von geometrischen Betrachtungen zu erklären, indem er voraussetzte, daß die Ebenen von verschiedenen Gruppen starrer Kugeln gebildet werden. Nimmt man an, daß dieses Bild berechtigt ist, so muß das Radienverhältnis von Kationen und Anionen eine wesentliche Rolle in der Gleitgeometrie spielen. Darüber hinaus sollte das Radienverhältnis 0,63 ein kritischer Wert sein, der Kristalle mit den Gleitebenen (110) und (001) trennen müßte. Aber ein Vergleich zwischen den Gleitebenen und dem Radienverhältnis bei zwölf Kristallen zeigte deutlich, daß keine solche Beziehung besteht.

Beim Studium des Zusammenhanges zwischen dem Gleitvermögen der Kristalle und den verschiedenen Eigenschaften der Ionen fand BUERGER die Bedeutung der Ionenpolarisation für den Gleitvorgang. Die Polarisierbarkeit ist aber auch die einzige fundamentale Ioneneigenschaft, die in einer engeren Beziehung zu dem Gleitvermögen der Kristalle steht.

Es zeigt sich, daß Kristalle, welche nur längs der (001)-Ebene gleiten, sich aus Anionen und Kationen zusammensetzen, die in der Tabelle 1 oben stehen. Kristalle, die praktisch nur längs der (110)-Ebene gleiten, bestehen aus Ionen, die den Abschluß der Tabelle bilden. Die Bausteine der Kristalle, die längs beider Ebenen, d. h. längs der (001)- und (110)-Ebene mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit gleiten, nämlich der Natrium- und Kaliumbromide und der entsprechenden Jodide, sind Ionen aus der Mitte der Tabelle. Der Zusammenhang zwischen dem Gleitvermögen und der Polarisierbarkeit wird noch zwingender, wenn man

Tabelle 1.  
Polarisierbarkeit verschiedener Ionen.

Kationen		Anionen	
$\text{Pb}^{2+}$ . . . . .	$3,1 \times 10^{-24}\text{cm}^3$	$\text{Te}^{2-}$ . . . . .	$9,6 \times 10^{-24}\text{cm}^3$
$\text{Rb}^+$ . . . . .	1,81 " "	$\text{S}^{2-}$ . . . . .	7,25 " "
$\text{K}^+$ . . . . .	0,85 " "	$\text{J}^-$ . . . . .	6,28 " "
$\text{Na}^+$ . . . . .	0,21 " "	$\text{Br}^-$ . . . . .	4,17 " "
$\text{Mg}^{2+}$ . . . . .	0,12 " "	$\text{O}^{2-}$ . . . . .	3,1 " "
		$\text{Cl}^-$ . . . . .	3,05 " "
		$\text{F}^-$ . . . . .	0,92 " "

in einer Tabelle die Summen der Polarisierbarkeiten von Kationen und Anionen aufträgt. Die Tabelle 2 läßt erkennen, daß beide Ionenarten einen Anteil an dem Gleitvermögen und an dem Zustandekommen einer bestimmten Gleitebene haben.

Die Korrelation zwischen den Tabellenwerten und den experimentellen Resultaten bei Messungen über das Gleitvermögen ist auffallend. In der Tab. 2 sind die Kristalle nach zunehmendem Gleitvermögen längs der (110)-Ebene, bzw. nach abnehmendem Gleitvermögen längs der (001)-Ebene und nach abnehmender allgemeiner Zähigkeit angeordnet. Das Kaliumsalz geht jeweils dem Natriumsalz voran, und für jede Reihe von Halogeniden ist die Folge: Bromide, Chloride, Fluoride, ganz in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Tabelle 2.  
Summe der Polarisierbarkeiten beider Ionen von Kristallen.

$\text{PbTe}$ . . . . .	$12,7 \times 10^{-24}\text{cm}^3$
$\text{PbS}$ . . . . .	10,3 " "
$\text{KJ}$ . . . . .	7,13 " "
$\text{NaJ}$ . . . . .	6,49 " "
$\text{KBr}$ . . . . .	5,02 " "
$\text{RbCl}$ . . . . .	4,86 " "
$\text{NaBr}$ . . . . .	4,38 " "
$\text{KCl}$ . . . . .	3,90 " "
$\text{NaCl}$ . . . . .	3,26 " "
$\text{MgO}$ . . . . .	3,2 " "
$\text{NaF}$ . . . . .	1,20 " "

#### VI. Die Sprödigkeit von Glas.

Man darf mit Sicherheit annehmen, daß die geringe Festigkeit des Glases seiner Sprödigkeit und nicht etwa schwachen Kräften zwischen den glasbildenden Ionen zuzuschreiben ist. Warum sind nun Gläser spröde? Die vorhergehenden Betrachtungen über Faktoren, welche die Zähigkeit eines Kristalls beeinflussen, betrafen in erster Linie die

Höhe der Potentialschwelle, der zwischen zwei Gleichgewichtslagen besteht. Offensichtlich spielt nicht nur die Höhe der Potentialschwelle, sondern auch der Abstand zwischen den beiden benachbarten Gleichgewichtslagen für den Fließvorgang eine wesentliche Rolle. Da die Betrachtungen zunächst auf NaCl und AgCl beschränkt waren, ergab sich nicht die Notwendigkeit, diesen Abstand der Gleichgewichtslagen als Variable anzusehen. In Kristallen dieser Art ist der Abstand im übrigen sehr klein. Aber bei Kristallen von einer niedrigeren Symmetrie und einer komplizierteren Zusammensetzung kann dieser Abstand viel größer werden, und bei Gläsern, in denen keine Wiederholung von Struktureinheiten stattfindet, wird dieser Abstand praktisch unendlich groß. Wenn eine Schubkraft einem Stück Glas in einer ähnlichen Weise aufgeprägt wird, wie es in Bild 1a gezeigt ist, dann gibt es keine neue Lage (entsprechend Bild 1c), in der die Atome wieder vollständig in einem Gleichgewichtszustand wären. Um einen neuen Gleichgewichtszustand zu erzeugen, muß eine Umordnung der Atome stattfinden. Diese Umordnung ist aber ein zeitabhängiger Vorgang, der bei Zimmertemperatur außerordentlich langsam abläuft. Die Sprödigkeit des Glases bei Zimmertemperatur kann im wesentlichen auf drei Ursachen zurückgeführt werden:

1. Die glasbildenden Ionen üben starke Kräfte aufeinander aus, so daß ihre Umordnung in niedrigen Temperaturgebieten langsam vor sich geht.

2. Die glasbildenden Ionen  $Si^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $O^{2-}$  gehören dem Edelgastyp an. Ihre Kraftfelder können nicht leicht denen der Umgebung angepaßt werden. Der Mangel an Polarisierbarkeit führt zu starken Abstoßungskräften, wenn Ionen der gleichen Ladung, z. B. zwei  $Si^{4+}$ -Ionen aneinander vorbeigleiten müssen.

3. Gläser haben keinen weitreichenden Ordnungszustand. Infolgedessen können die Atome unter Einwirkung einer äußeren Kraft ohne eine beträchtliche Umordnung keine neue Gleichgewichtslage finden.

Man kann die Sprödigkeit von Gläsern in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck, der Zeit und der chemischen Zusammensetzung untersuchen.

Der Einfluß der Temperatur ist besonders ausgeprägt, weil ein Anstieg in der Temperatur auf alle drei oben angegebenen Ursachen in einem solchen Sinne wirkt, daß auch seine Verformbarkeit erhöht wird. Die zwischenatomaren Abstände werden wegen der thermischen Ausdehnung des Materials größer. Das verursacht wiederum eine Abnahme der zwischenatomaren Kräfte, so daß gleich geladene Ionen leichter aneinander vorbeigleiten können. Von noch größerer Bedeutung ist die Temperatursteigerung aber deswegen, weil mit zunehmender Temperatur die Ionen leichter in neue Gleichgewichtslagen hineinfinden können.

Der Einfluß des allseitig wirkenden äußeren Druckes ist komplizierter. Die Zunahme des Druckes führt zu gegenläufigen Veränderungen, und deshalb kann man über die Auswirkung der Drucksteigerung nichts Genaues vorhersagen, wenn man nicht quan-

titativ den Einfluß der Druckzunahme auf jede der drei oben erwähnten Ursachen kennt. R. BIRCH [12] fand, daß der Elastizitätsmodul mit zunehmendem Druck für Metalle zunimmt und für Quarz und Gläser abnimmt.

Der Einfluß der Zeit bei der Definition der Sprödigkeit ist allgemein bekannt. Gewisse Stoffe können bei Belastung über längere Zeit plastisch verformt werden, zeigen aber einen spröden Bruch, wenn sie einem kurzdauernden Stoß ausgesetzt werden. Je mehr Zeit den Atomen zur Verfügung steht, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß sie in eine neue durch das äußere Kraftfeld bestimmte Gleichgewichtslage hineinfinden.

Weniger ist über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Gläser auf ihre Sprödigkeit bekannt. Zur Aufstellung einer solchen Beziehung ist der Bereich der technischen Gläser zu klein, und vom atomistischen Standpunkt kann man keine größere Änderung erwarten, wenn etwa  $Ca^{2+}$ -Ionen durch  $Mg^{2+}$ -Ionen ersetzt werden oder wenn dem Glas  $B_2O_3$  oder  $Al_2O_3$  zugefügt wird. Alle diese Ionen gehören dem starren Typ an, und es ergibt sich bei ihnen keine Anpassung der Kraftfelder. Das Bleiglas ist das einzige handelsübliche Glas, welches ein polarisierbares Kation in einer größeren Menge enthält. Der Einfluß der Polarisierbarkeit von Ionen auf die Viskosität von Glas bei tiefen Temperaturen wurde kürzlich von W. A. WEYL und T. A. KUPINSKI [13] untersucht. Ein Glas der Zusammensetzung  $Na_2O \cdot MgO \cdot 5 SiO_2$  wurde als Grundglas benutzt. Die Magnesiumionen wurden allmählich durch andere zweiwertige Ionen von ähnlicher Größe, aber verschiedener Elektronenkonfiguration ersetzt. Tab. 3 zeigt, daß der Ersatz von  $Mg^{2+}$ - oder  $Sr^{2+}$ -Ionen durch andere nicht edelgasähnliche Ionen die Temperatur erniedrigt, bei der das Glas einen gewissen Viskositätswert annimmt. Man kann mit Sicherheit sagen, daß eine größere Konzentration von polarisierbaren Ionen die Zähigkeit eines Glases dadurch erniedrigt, daß die Abstoßungskräfte zwischen den Ionen gleicher Ladung geringer werden, wenn die Ionen aneinander vorbeigleiten. Ein Germanatglas z. B. sollte weniger zäh sein als ein entsprechendes Silikatglas. Der Ersatz von  $O^{2-}$ -Ionen durch die größeren und leichter polarisierbaren  $S^{2-}$ -Ionen sollte auch die Zähigkeit erniedrigen. Arsen- und Antimongläser sollten viel weniger spröde als Silikat- und Phosphatgläser sein, usw. In allen Fällen kann man beachtliche Änderungen in der Zähigkeit von Gläsern nur dann erwarten, wenn die Zusammensetzung erheblich geändert wird.

Tabelle 3.  
Temperatur(°C), bei der die angegebenen Viskositätswerte angenommen werden, wenn  $Mg^{2+}$  bzw.  $Sr^{2+}$  durch andere zweiwertige Ionen ersetzt wird.

Viskosität	Ersatz von $Mg^{2+}$ durch					von $Sr^{2+}$ durch $Pb^{2+}$	
	$Mg^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Co^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Cu^{2+}$		
$\log \eta = 9,0 \dots$	670	660	635	605	550	630	470
$\log \eta = 11,0 \dots$	607	597	567	545	490	580	427
$\log \eta = 13,0 \dots$	550	542	520	490	422	535	395
Anzahl der Außen- Elektronen	8	18	15	13	17	8	18+2

Der Mangel an Symmetrie in der Glasstruktur schließt die Möglichkeit aus, daß geringfügige Beimengungen einen Einfluß auf die Zähigkeit haben, wie es in ausgesprochenem Maße für Metalle charakteristisch ist. Eine Abnahme in der Symmetrie eines Kristalls führt zu einer Verminderung der Verformbarkeit. Es ist unwesentlich, durch welche Ursachen die Verminderung in der Symmetrie herbeigeführt wird, sei es durch Verunreinigungen, durch Mischkristallbildung oder durch mechanische Verzerrungen. Bei Glas ist es nicht möglich, die Symmetrie zu erniedrigen, indem man die Struktur durch Verunreinigungen stört.

Gläser sind also nicht empfindlich gegenüber Verunreinigungen und können nicht durch geringfügige Beimengungen gehärtet werden. Die Härtung von Stoffen durch Beigabe von Verunreinigungen ist eine Erscheinung, die auf Kristalle hoher Polarisierbarkeit beschränkt ist. Die Härtung fordert, daß die Verunreinigung eine Störung hervorruft und daß diese Störung eine Tiefenwirkung hat. So ist NaCl schwierig, leichter TlBr zu härten, und die Zähigkeit der leicht polarisierbaren Metalle ist noch weit empfindlicher gegenüber Verunreinigungen.

### VII. Schlußfolgerungen.

Die gegenwärtigen Theorien der Fließvorgänge, so z. B. der Diffusion, der plastischen Deformation, der Viskosität oder des Kriechens beruhen auf der Maxwell-Boltzmann-Statistik. Die Arbeiten von H. EYRING [14] auf diesem Gebiet sind bekannt. Die Behandlung dieser Vorgänge ist die gleiche wie die von chemischen Vorgängen, welche einer Aktivierungsenergie bedürfen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann so aufgefaßt werden, daß eine Fließeinheit aus einer Potentialmulde in eine andere

befördert wird und dabei eine Potentialschwelle einer bestimmten Größe zu überwinden hat (Aktivierungsenergie). Für diese Betrachtung ist es unwesentlich, ob ein Atom oder, allgemein gesprochen, die Fließeinheit sich aus einer Gleichgewichtslage in die benachbarte bewegt (plastisches Fließen) oder von einem Molekül zu einer anderen Gruppe von Atomen (chemische Reaktion). Wesentlich ist nur die Höhe der Potentialschwelle und die Beziehung zwischen dieser Höhe und der thermischen Energie, die der Fließeinheit zur Verfügung steht.

Wenn man die Überlegungen aus der Theorie der chemischen Reaktionen auf Fließvorgänge überträgt, so hat man den Vorteil, daß eine ganze Gruppe von Erscheinungen unter einem Gesichtspunkt beschrieben werden kann. Aber die Beschreibung in dieser neuen Sprache bedeutet keine Erklärung. Das unterschiedliche Verhalten des zähen AgCl und des spröden NaCl kann auf viele verschiedene Arten beschrieben werden. Ein Weg der Beschreibung ist der, daß man sagt: Die für die Deformation erforderliche Aktivierungsenergie ist bei NaCl größer als bei AgCl. Wenn man hingegen eine Erklärung für die verschiedenen mechanischen Eigenschaften geben will, muß man den Ursachen Rechnung tragen, die den verschiedenen Werten der Aktivierungsenergie zugrunde liegen. Die verschiedenen Ionen zeigen in verschiedenem Maße die Fähigkeit, ihre eigenen Kraftfelder denen der Umgebung anzupassen. Daraus läßt sich der Unterschied zwischen den zähen Thalliumhalogeniden und dem spröden NaCl erklären. Diese Fähigkeit, die Polarisierbarkeit der Ionen, ist das verknüpfende Band zwischen dem Gleitvorgang, dem viskosen Fließen, der Diffusion usw. einerseits und den Werten des Brechungsindex und der Molrefraktion andererseits, welche die Reaktion der Ionen auf elektromagnetische Felder beschreiben.

### Schrifttum.

- [1a] WEYL, W. A.: *Glass Ind.* **27** (1946) S. 17 u. 48.  
 [1b] WEYL, W. A.: *Research* **1** (1947) S. 50.  
 [1c] WEYL, W. A. und MARBOE, E. C.: *Research* **2** (1949) S. 19.  
 [2] BRIDGMAN, P. W.: *J. appl. Phys.* **9** (1938) S. 517.  
 [3] GRIFFITH, A. A.: *Trans. Roy. Soc. London* **221 A** (1920) S. 163.  
 [4a] SMEKAL, A.: *Phys. Z.* **27** (1926) S. 837.  
 [4b] SMEKAL, A.: *Z. Phys.* **55** (1929) S. 289.  
 [5] SEITZ, F.: *The physics of metals*. New York: McGraw-Hill Book Co. 1943. S. 87.  
 [6] WEYL, W. A. und FORLAND, T.: *Crystal chemistry and optical properties of defect structures*. O. N. R. Techn. Report No. 2 Task Order 11. 1949.  
 [7a] GRIGGS, D. T.: *J. Geol.* **44** (1936) S. 544.  
 [7b] GRIGGS, D. T.: *Amer. Mineralogist* **23** (1938) S. 28.  
 [7c] BRIDGMAN, P. W.: *Rev. mod. Phys.* **18** (1946) S. 1.  
 [8] JOFFE, A. F.: *The physics of crystals*. New York: McGraw-Hill Book Co. 1928. S. 56—66.  
 [9] Persönliche Mitteilung von S. ZERFOSS: *Crystal Section, Naval Research Laboratory, Washington D. C.* Siehe auch O. N. R. Report 1102. *The plastic deformation of thallium halides in relation to crystal orientation*. Project 8—23—02002, Jan. 1949.  
 [10a] FAJANS, K.: *Chemical forces and optical properties of substances*. New York: McGraw-Hill Book Co. 1931.  
 [10b] BAUER, N. und FAJANS, K.: *J. Amer. chem. Soc.* **64** (1942) S. 3023.  
 [10c] FAJANS, K.: *J. chem. Phys.* **9** (1941) S. 378.  
 [11] BUERGER, J. M.: *Amer. Mineralogist* **15** (1930) S. 226.  
 [12] BIRCH, F.: *J. appl. Phys.* **8** (1937) S. 129.  
 [13] WEYL, W. A. und KUPINSKI, T. A.: *J. Amer. ceram. Soc.* (erscheint demnächst).  
 [14] EYRING, H.: *J. chem. Phys.* **4** (1936) S. 283. Siehe auch EYRING, H., GLASSTONE, S. und LAIDLER, K. J.: *The theory of rate processes*. New York: 1941. (18718)