

Briefliche Mittheilungen an die Redaction.

Ueber die Dynamik der Krystalle.

Von Rudolf Schenck.

Marburg, den 11. October 1900.

Als Grund für die Entstehung der Ätzfiguren auf Krystallflächen sieht man eine Verschiedenheit der Löslichkeit des krystallisirten Stoffes in den verschiedenen Richtungen an. Die Löslichkeit einer Substanz ist abhängig von ihrem Lösungsdruck, wir müssen den Schluss machen, dass die Grösse der Lösungstension bei Krystallen eine Function der Richtung ist.

Die quantitativen Versuche über die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Richtung sind äusserst spärlich, ich will hier nur erwähnen, dass R. WEBER (Arch. des sciences phys. et nat. [3.] 12. 515) beim gelben Blutlaugensalz recht beträchtliche Differenzen derselben für die verschiedenen Krystallflächen constatiren konnte. Die Lösungstension haben wir als zu den Flächen normal wirkend anzunehmen.

Die Lösungstension oder der Lösungsdruck ist ein vollkommenes Analogon zu dem Dampfdruck, wir dürfen also ohne Weiteres erwarten, dass auch diese Grösse für die verschiedenen Flächen eines Krystalls verschiedenen Werth besitzt. Die Messung wird im Allgemeinen leichter auszuführen sein als die Bestimmung der Lösungstension.

Nach den von verschiedenen Forschern über die Entstehung der Ätzfiguren angestellten Versuchen ist es gleichgültig, ob das verwendete Lösungsmittel rein physikalisch wirkt oder ob sich bei dem Lösungsvorgang chemische Processe abspielen. Wir müssen hieraus schliessen, dass auch die freie chemische Energie in krystallisirten Stoffen eine Richtungsgrösse ist.

Wir fassen alle Schlüsse, welche wir aus den einzelnen Erscheinungen ziehen, zusammen in den Satz:

„Bei krystallisirten Stoffen ist die freie physikalische und chemische Energie von der Richtung abhängig.“

Es lassen sich hieraus wichtige Schlüsse über die Dynamik der Krystalle machen.

An der Hand des Verdampfungsprocesses, als des einfachsten und übersichtlichsten, wollen wir die Consequenzen kennen lernen. Ich will aber gleich vorausschicken, dass alle Gleichungen, in welchen der Dampfdruck auftritt, ohne Weiteres gültig sind für die Lösungsdrucke und für die entsprechenden chemischen Grössen, Zersetzungsspannungen u. s. w.

Wir denken uns einen beliebigen Krystall einer flüchtigen chemischen Substanz mit verschiedenen Krystallflächen, von denen wir sämtliche bis auf zwei krystallographisch verschiedene mit einer Schicht überzogen denken, welche die Verdampfung verhindert. Über den beiden freien Flächen herrsche verschiedener Dampfdruck, die Fläche A besitze den höheren, B den niedrigeren Druck, er wirke in der Richtung der Flächennormale.

Fläche A giebt so lange Dampf ab, bis die Atmosphäre über ihr damit gesättigt ist. Da A grösseren Dampfdruck besitzt als B, so ist die Atmosphäre übersättigt für die Fläche B, die Folge davon ist, dass sich auf ihr der Dampf condensirt, dass diese Fläche wächst. Wir erhalten so eine Überführung von der einen Fläche zu der anderen, eine isotherme Destillation.

Der Übergang eines Dampfes von höherem zu niederem Druck ist bekanntlich ein Process, welcher Arbeit zu liefern im Stande ist. Nach bekannten Principien können wir die Arbeit, welche beim Transport von einem Grammmolecul aus einer Krystallfläche in eine andere frei wird, berechnen, wenn wir die Dampfdrucke über den beiden Flächen kennen.

Es sei das Molecularvolumen des Dampfes v , der Druckunterschied zwischen den beiden Flächen zunächst klein dp ; die Temperatur, bei welcher die Verdampfung ausgeführt wird, T (absolut).

Für eine kleine Druckänderung dp ist die Arbeit

$$dA = v \cdot dp.$$

Nach der allgemeinen Gasgleichung ist

$$p \cdot v = R \cdot T \quad \text{also} \quad v = \frac{R \cdot T}{p},$$

wo R die allgemeine Gasconstante bedeutet.

Es wird dann

$$dA = R \cdot T \cdot \frac{dp}{p}.$$

Beim Übergang zu endlichen Druckdifferenzen, durch Integration zwischen den Drucken p_A und p_B bekommen wir

$$A = R \cdot T \int_{p_A}^{p_B} \frac{dp}{p} = R \cdot T \cdot \ln \cdot \frac{p_A}{p_B}.$$

Um die Arbeit zu ermitteln, brauchen wir also nur das Druckverhältniss zu hemmen.

Durch die Überführung aus der einen in die andere Krystallfläche haben die transportirten Molecüle nur eine Änderung ihrer Orientirung erfahren. Man kann sich vorstellen, dass es auch auf rein mechanischem

Wege möglich wäre, innerhalb des Krystallverbandes eine solche Richtungsänderung der Molecüle durchzuführen. Die Arbeit, welche dabei frei wird, bezw. die Arbeit, welche bei einer Richtungsänderung im umgekehrten Sinne aufzuwenden ist, ist aber ihrem Betrage nach der durch Destillation in der einen oder anderen Richtung gewonnenen bezw. aufgewendeten Arbeit gleich, denn nach den Grundsätzen der Thermodynamik ist die Arbeit nur vom Anfangs- und Endzustand, nicht aber von dem Wege, welcher zum Ziele führte, abhängig.

Die Kenntniss des Dampfdruckverhältnisses über verschiedenen Krystallflächen gestattet uns also eine Berechnung der Richtungsarbeit innerhalb des Krystallverbandes.

Die Dampfdrucke sind von der Temperatur abhängig und es ist vor auszusehen, dass für die Lage der Temperaturdampfdruckcurven zu einander verschiedene Möglichkeiten bestehen können, deren Discussion ich aber für eine ausführliche Abhandlung aufsparen will.

Steigern wir die Temperatur genügend hoch, so wird schliesslich die Substanz schmelzen. Der Schmelzpunkt ist definiert als der Schnittpunkt der Dampfdruckcurve der Flüssigkeit mit der Dampfdruckcurve des festen Körpers. Da wir für jede Fläche, für jede Richtung eines Krystalls eine besondere Dampfdruckcurve haben, so muss auch für jede Fläche eines Krystalls eine besondere Gleichgewichtstemperatur zwischen Flüssigkeit und festem Körper bestehen. Der Schmelzpunkt eines krystallisirten Stoffes ist also ebenfalls von der Richtung abhängig, und zwar hat die Fläche mit dem kleinsten Dampfdrucke den höchsten Schmelzpunkt. Das Schmelzen eines Krystalles wird stets in einer bestimmten Richtung erfolgen.

Kennen wir das Dampfdruckverhältniss für verschiedene Temperaturen, so werden wir in den Stand gesetzt, eine weitere wichtige Frage zu lösen, die Frage nach der Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Richtung. Auf directem calorimetrischen Wege dürfte sie kaum zu lösen sein.

Die Differenz der Verdampfungswärmen in zwei verschiedenen Richtungen lässt sich auf folgende Weise ermitteln.

Für chemische und für physikalische Gleichgewichte gilt die VAN T'HOFF'sche Gleichung

$$\frac{d \log k}{dt} = - \frac{q}{R \cdot T^2},$$

wo k die Gleichgewichtsconstante, q die Reactionswärme, R die Gasconstante, T die absolute Temperatur bedeutet.

Diese Gleichung ist auch gültig für den Verdampfungsprocess. Die Gleichgewichtsconstante ist der Concentration c des gesättigten Dampfes proportional. Aus der allgemeinen Gasgleichung

$$\frac{p}{c} = R \cdot T, \quad c = \frac{P}{T} \cdot \frac{1}{R}$$

geht ihre Proportionalität mit dem Ausdruck $\frac{p}{T}$ hervor, es ist, wenn f einen Proportionalitätsfactor bezeichnet,

$$k = f \cdot \frac{p}{T}$$

und

$$\frac{d \log \cdot f \cdot \frac{p}{T}}{dt} = - \frac{q}{R \cdot T^2}.$$

Die Integration dieses Ausdruckes zwischen den beiden Temperaturen T_1 und T_2 ergibt

$$\log \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} = \frac{q}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

Für die Dampfdrucke über der Fläche A lautet die Gleichung

$$\log \frac{p_A^1}{p_A^2} \cdot \frac{T_2}{T_1} = \frac{q_A}{R} \cdot \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

für die Fläche B

$$\log \frac{p_B^1}{p_B^2} \cdot \frac{T_2}{T_1} = \frac{q_B}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

q_A und q_B sind die Verdampfungswärmen. Wir subtrahiren beide Gleichungen von einander und bekommen

$$\log \frac{p_A^1}{p_A^2} \cdot \frac{p_B^2}{p_B^1} = \log \frac{p_A^1}{p_B^1} \cdot \frac{p_B^2}{p_A^2} = \frac{1}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \cdot (q_A - q_B).$$

Die Differenz der Verdampfungswärmen in den zwei Richtungen ist also

$$q_A - q_B = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \log \left(\frac{p_A}{p_B} \right)_1 \cdot \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_2,$$

$\left(\frac{p_A}{p_B} \right)_1$ und $\left(\frac{p_A}{p_B} \right)_2$ sind die Dampfdruckverhältnisse der beiden Richtungen für die Temperaturen T_1 bzw. T_2 . Sind die Verhältnisse gleich, d. h. ist das Verhältniss von der Temperatur unabhängig, so ist die Verdampfungswärme von der Richtung unabhängig.

Das Gleiche gilt für die Lösungs- und Reactionswärmen.

Die Kenntniss der Dampf- und Lösungsdrucke in den verschiedenen krystallographischen Richtungen gestattet uns, eine Reihe von krystallographischen Problemen zu lösen, unsere Kenntniss über die Eigenschaften der Krystalle wesentlich zu erweitern. Sie erlaubt die Anwendung der allgemeinen Principien, welche zuletzt in der Chemie und in der Elektrochemie so fruchtbringend gewesen sind, die Anwendung der Principien der Thermodynamik bei krystallographischen Fragen.

Ich habe nun versucht, an einem praktischen Beispiel die oben angedeuteten Fragen zu behandeln.

Am besten eignen sich für derartige Untersuchungen krystallwasserhaltige Stoffe, die bekanntlich einen bestimmten Dampfdruck zeigen. Es gehört zwar dieser Verdampfungsprocess unter die chemischen Prozesse, er ist ein Dissociationsprocess, folgt aber den gleichen Gesetzen wie die Verdampfung.

Am interessantesten schien mir die Untersuchung eines regulär krystallisirenden Körpers zu sein, ich wählte deshalb den gewöhnlichen Kali-alaun, an dem verschiedene Krystallflächen auftreten, das Oktaëder, das Hexaëder und das Granatoëder.

Die Untersuchungsmethode war die folgende. Eine grössere Zahl von Krystallen wurde mit Lack überzogen, bei der einen Portion die Oktaëderflächen, bei der zweiten die Würfel- und bei der dritten die Rhombendodekaëderflächen freigelassen. An diesen Präparaten wurde die Verwitterungsgeschwindigkeit pro cm^2 Oberfläche bestimmt. Sie ist für die verschiedenen Krystallflächen bei constanter Temperatur sehr erheblich verschieden.

Die Verwitterungsgeschwindigkeit ist, wenn alle übrigen Umstände gleich sind, den Dampfdrucken proportional. Das Verhältniss der Verwitterungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Flächen ist also dem Dampfdruckverhältniss gleich. Es sind schon früher, namentlich von MÜLLER-ERZBACH, mit Hilfe der Verwitterungsgeschwindigkeit die Dampfdrucke fester Stoffe bestimmt worden.

Derartige Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und zwar, um während der Versuchsdauer die Temperatur constant zu halten, in einem Thermostaten, dessen Schwankungen höchstens $0,1^\circ$ betragen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	Pro Stunde und cm^2 abgegebene Wassermenge in mg an der			Verhältniss von Oktaëder : Würfel : Granatoëder
	Oktaëderfläche	Würfelfläche	Granatoëderfläche	
35,1°	1,30	1,71 } Mittel 1,78 } 1,74	2,08	} 1 : 1,27 : 1,60
	1,45 } 1,37			
43,4	3,98	4,97	—	1 : 1,25 : —
50,0	5,06	6,44 } Mittel 6,11 } 6,27	—	} 1 : 1,25 : —
	5,00 } 5,03			

Wir ersehen hieraus zunächst, dass die Verschiedenheit der Dampfdrucke über den verschiedenen Flächen eine sehr beträchtliche sein kann.

Die Arbeitsgrössen, welche wir erhalten, wenn wir ein Grammmolecül Wasser aus der Würfel- bezw. der Granatoëderfläche in die Oktaëderfläche transportiren, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Formel lautet

$$A = 8,31 \cdot 10^7 \cdot T \cdot 2,30258 \log \frac{p_A}{p_B} \text{ Erg.}$$

Es ist $8,31 \cdot 10^7 = R$, die Gasconstante in absolutem Maasse, 2,30258 ist der Modul des natürlichen Logarithmensystems.

Absolute Temperatur	Würfel-Oktaëder	Granatoëder-Oktaëder
273 + 35,1	$6,12 \cdot 10^9$ Erg.	$12,03 \cdot 10^9$ Erg.
273 + 43,4	$5,87 \cdot 10^9$ „	—
273 + 50,0	$5,99 \cdot 10^9$ „	—

An den Granatoëderflächen habe ich bisher nur wenige Versuche ausführen können, weil sie bei den zur Verfügung stehenden Krystallen meist nur sehr klein waren, ein Umstand, der auch vielleicht die Genauigkeit der Messungen etwas beeinträchtigt.

Mit der Temperatur scheint sich das Verhältniss der Dampfdrucke nur unbedeutend zu ändern, wir schliessen daraus auf nur unbedeutende Differenzen der Verdampfungswärme in den verschiedenen Richtungen, indess müssen diese Messungen auf noch grössere Temperaturintervalle ausgedehnt werden, wenn man Sicherheit darüber erlangen will.

Der ausführliche Bericht über diese Versuche und ihre Ausdehnung auf andere Stoffe soll später in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlicht werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1900

Band/Volume: [1900](#)

Autor(en)/Author(s): Schenck Rudolf

Artikel/Article: [Ueber die Dynamik der Krystalle. 313-318](#)