

Reihe von Versuchen anstellen, und hoffe ich nach einer größeren Reihe von Versuchen noch genauere Belege für die Richtigkeit des Gesagten bringen zu können.

Was meine Versuche, die WO_3 durch Wasserdampf zu ersetzen anbelangt, so scheint der Wasserdampf genau denselben Einfluß wie kleine Mengen von WO_3 zu haben, er wirkt also vergrößernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Schwierigkeit bei diesen Versuchen liegt darin, daß es selten gelingt, den Wasserdampf durch die Schmelze vollständig durchdringen zu lassen. Wenn es aber gelingt, so wirkt der Wasserdampf bedeutend viskositätserniedrigend. Wie schon gesagt, sind meine Versuche auf diesem Gebiete noch gar nicht vollendet, weshalb dies nur als eine vorläufige Mitteilung zu betrachten ist.

Graz, Mineralog.-petrographisches Institut
 der Universität im Juli 1906.

**Bemerkungen zu den theoretischen Arbeiten von P. Pavlow
 über das Wachstum und die Auflösung der Kristalle.**

Von **F. Pockels.**

Heidelberg, 10. August 1906.

In den unten genannten Abhandlungen¹ versucht P. PAVLOW eine Reihe von Problemen, die den Einfluß äußerer Umstände auf die Ausbildung der Kristalle betreffen, auf Grund der Theorie des thermodynamischen Potentials zu behandeln. Den Ausgangspunkt bildet folgende Erwägung. Ist φ (p , τ) das vom allseitig gleichen Druck (p) und von der Temperatur (τ) abhängige thermodynamische Potential der Masseneinheit eines isotropen festen Körpers, so ist

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p} = v$$

dessen spezifisches Volumen, und demnach

$$\pi = - \frac{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p \partial \tau}}{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}} \cdot \frac{1}{p}$$

¹ P. PAVLOW, Über einige Eigenschaften der Kristalle vom Standpunkte der Thermodynamik. Zeitschr. f. Krist. 40. p. 189—205. 1905. — Über die Abhängigkeit zwischen der Kristallform und dem Zustande der Lösung. Zeitschr. f. Krist. 40. p. 555—561. — Über die Bedingungen der Bildung von Kristallen verschiedener Form in einem flüssigen Medium. Zeitschr. f. Krist. 42. p. 120—157. 1906.

der Temperaturkoeffizient des Druckes bei konstantem Volumen. Indem nun Verf. diesen Ausdruck auch als für Kristalle gültig annimmt, bei diesen aber unter π den von der Richtung abhängigen Temperaturkoeffizient des einseitigen Druckes versteht, schließt er, daß φ bei Kristallen außer den Variablen p , τ noch solche enthalten müsse, welche die Richtung charakterisieren, d. h. es soll φ verschiedene Werte haben für die Masseneinheit dünner Schichten, die verschiedenwertigen Kristallflächen anliegen. Zu dem gleichen Schlusse gelangt Verf. auch durch Übertragung des für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten isotroper Körper gültigen Ausdrucks

$$\frac{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p \partial \tau}}{\frac{\partial \varphi}{\partial p}}$$

auf den linearen, von der Richtung abhängigen Ausdehnungskoeffizienten der Kristalle.

Das Resultat, daß das thermodynamische Potential φ einer Schicht kristallinischer Substanz von deren Orientierung abhängt — oder, wie Verf. es kürzer, aber (selbst von seinem Standpunkt aus) inkorrekt ausdrückt, ein Vektor sei —, ist also, wie man sieht, lediglich durch Verwechslung allseitigen Druckes mit einseitigem bzw. durch Verwechslung kubischer Ausdehnung mit linearer und nicht etwa durch Berücksichtigung einer spezifischen Oberflächenenergie der Kristallflächen gewonnen. Wie paradox es ist, hätte Verf. wohl daran bemerken können, daß danach auch

$$v = \frac{\partial \varphi}{\partial p}$$

Vektornatur besitzen müßte!

Da nun dieser Satz von der angeblichen Verschiedenheit des φ für verschiedene Kristallflächen die Grundlage aller weiteren Betrachtungen des Verf.'s bildet, so erübrigt es sich eigentlich, auf dieselben noch näher einzugehen. Indessen werden doch in Anbetracht des aktuellen Interesses der behandelten Probleme — u. a. Einfluß des Übersättigungsgrades der Lösung, von Beimengungen, allseitigem und einseitigem Druck auf die Flächenbildung der Kristalle und die Entstehung von Zwillingen — vielleicht einige weitere Bemerkungen nicht ganz überflüssig sein. Man könnte nämlich versucht sein, die nächste vom Verf. aus seinem Grundsatz gezielte Folgerung, daß verschiedenartige Kristallflächen verschiedene Löslichkeit (bzw. Schmelzbarkeit und Dampftension) besitzen, ungeachtet ihrer mißglückten thermodynamischen Begründung doch als Hypothese gelten zu lassen. Dieselbe würde — allerdings erst bei Hinzufügung gewisser plau-

sibler weiterer Annahmen — manche der in Rede stehenden Erscheinungen, z. B. die Abhängigkeit der relativen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der verschiedenen Flächen eines Kristalls von dem Grade der Übersättigung bezw. Untersättigung der Lösung, ganz gut verständlich machen. Allein sie unterliegt doch an sich erheblichen Bedenken. So würde ein von kristallographisch ungleichen Flächen begrenzter Kristall niemals im Gleichgewicht mit seiner Lösung stehen können; im monoklinen und triklinen System würden somit überhaupt keine Gleichgewichtsformen möglich sein. Auch wenn kein Gleichgewicht besteht, sondern der Kristall im Wachsen ist, wäre der Fall möglich (und könnte z. B. durch Zusätze zur Lösung oder durch Druckänderung erreicht werden), daß die einzigen Flächen, auf welchen sich nach Maßgabe ihrer Löslichkeit noch Substanz abscheiden könnte, solche wären, die kein geschlossenes Polyeder begrenzen. In diesem Falle sollen nach Ansicht des Verf.'s Zwilling- oder andere gesetzmäßige Verwachsungen entstehen von der Art, daß das ganze Kristallaggregat von den betreffenden Flächenarten begrenzt wird; wieso dies durch Zwillingverwachsung erreicht werden kann, wird aber nicht gezeigt.

Als zweiter Einwand gegen die Annahme verschiedener Löslichkeit verschiedener Kristallflächen sei hervorgehoben, daß durch dieselbe der Begriff der gesättigten Lösung, mit welchem Verf. doch vielfach operiert, ganz unbestimmt würde. Denn es müßten Kristalle von verschiedener Form — z. B. kubische und oktaedrische Kristalle von NaCl — gesättigte Lösungen verschiedener Konzentration liefern, und über Kristallen mit verschiedenartigen Begrenzungsflächen könnte überhaupt keine gesättigte Lösung von konstanter Konzentration existieren. Beobachtet ist eine derartige Unbestimmtheit der Konzentration gesättigter Lösungen, soviel dem Ref. bekannt, bisher in keinem Falle.

Den Einfluß von Beimengungen zur Lösung auf die Form der sich bildenden Kristalle behandelt Verf. unter Anwendung des mathematischen Ausdrucks für das thermodynamische Potential sehr verdünnter Lösungen, überträgt aber das Endresultat ohne weiteres auf beliebig konzentrierte. Dieses Resultat faßt er sowohl für Nichtelektrolyte als Elektrolyte in den Satz zusammen: Die im Gleichgewicht mit der Lösung bestehende Kristallform wird nur durch solche Beimengungen beeinflußt, welche den osmotischen Druck der kristallbildenden Moleküle in gesättigter Lösung verändern — einen Satz, der doch mit manchen bekannten Erfahrungstatsachen, wie z. B. dem Einfluß von Harnstoff auf die Kristallisation des NaCl, kaum in Einklang zu bringen sein dürfte.

Bei der Untersuchung des Einflusses einseitigen Druckes auf die Kristallform verwechselt Verf. wieder einseitigen mit allseitigem Druck, indem er aus der für letzteren gültigen Formel

$$\frac{\partial q}{\partial p} = v$$

den Schluß zieht, daß durch einseitigen Druck das Potential des Kristalls an der gedrückten Fläche, und damit deren Löslichkeit, vergrößert werde. Abgesehen von diesem Grundirrtum ist aber auch die weitere, aus obigem Schluß gezogene Folgerung, daß nämlich infolge Auflösung der gepreßten Flächen und Wiederausscheidung an den übrigen ein einem einseitigen Drucke unterworfenen Kristall sich abplatteln müsse, an sich hinfällig. Denn die gepreßten Flächen können aus mechanischen Gründen gar nicht mit der Lösung in Berührung stehen und folglich auch nicht sich auflösen. Dieser Einwand betrifft übrigens ebenso die Versuche, welche von anderer Seite zur Begründung einer abplattenden Wirkung einseitigen Druckes, mit besonderer Anwendung auf die Entstehung der kristallinen Schiefer, gemacht worden sind. Und da jene Versuche sich auf einen früheren thermodynamischen Ansatz von RIECKE stützen, so sei hier noch allgemein bemerkt, daß der Vorgang der Schmelzung oder Anflösung durch einseitigen Druck überhaupt nicht mittels des thermodynamischen Potentials behandelt werden kann, weil er nicht umkehrbar ist (da die aus der Lösung bezw. dem Schmelzfluß auf der freien Mantelfläche eines einseitig gepreßten Prismas sich ausscheidende Substanz dem Drucke nicht unterworfen wäre).

Aus allem vorstehend Gesagten dürfte hervorgehen, daß die Probleme des Einflusses äußerer Umstände auf die Kristallform durch die theoretischen Untersuchungen PAVLOW's eine Förderung nicht erfahren haben.

Die Rheintalspalten bei Weinheim an der Bergstrasse aus tertiärer und diluvialer Zeit.

Von **Wilhelm Freudenberg.**

Mit 1 Textfigur.

Zum Studium der Entstehung des Rheintales eignet sich wohl kaum eine andere Stelle des Oberrheingebietes besser als der Westabhang des Odenwalds zwischen Weinheim a. d. Bergstraße und Großsachsen¹.

An der Hand eines geologischen Profils will ich die tektonischen Verhältnisse der genannten Gegend erläutern. Dieses Profil

¹ Zur geologischen Übersicht über dieses tektonisch hochwichtige Gebiet verweise ich auf die Erläuterungen zu Blatt Birkenau (Weinheim) der geologischen Karte des Großherzogtums Hessen, bearbeitet von KLEMM, (Darmstadt 1905), sowie auf das westlich angrenzende Blatt Viernheim, das von SCHOTTLER im Laufe dieses Jahres fertiggestellt wird.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: [1906](#)

Autor(en)/Author(s): Pockels Friedrich

Artikel/Article: [Bemerkungen zu den theoretischen Arbeiten von P. Pavlow über das Wachstum und die Auflösung der Kristalle. 664-667](#)