

Ich halte es daher nicht für berechtigt, wenn sowohl H. E. BOEKE als auch F. ZAMBONINI aus ihren Berechnungen und statistischen Aufstellungen den Schluß ziehen, daß die TSCHERMAK'sche Theorie erledigt sei. Tatsächlich sind Hunderte von Analysen nach der von mir erweiterten Theorie berechnet worden. Allerdings gilt dafür das oben Gesagte.

Andererseits läßt sich wegen der vorhin angeführten Gründe auch kein wirklicher Beweis für diese Theorie erbringen, weil die betreffenden Silikate nicht hergestellt werden konnten.

Da einerseits die Mischbarkeit von $MgSiO_3$ mit $CaMgSi_2O_6$ von E. T. ALLEN und P. WHITE erwiesen war und andererseits die auf meine Initiative angestellten Versuche von E. FIEBER und dann namentlich von V. SCHUMOFF-DELEANO den Beweis erbracht haben, daß das Diopsidsilikat imstande ist, bis ca. 15 % Tonerde zu binden, so ist auch die zweite Anschauung, wonach R_2O_3 sich in fester Lösung befindet, möglich.

Beobachtungen über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten reinen Schmelzen.

Von R. Nacken in Tübingen.

Mit 6 Textfiguren.

Durch direkte Messung der Temperatur eines in seiner reinen unterkühlten Schmelze wachsenden Kristallpolyeders konnte ich¹ zeigen, daß im Innern des Kristalls und damit auch auf den ihn allseitig umgebenden, wachsenden Flächen die Temperatur des Schmelzpunkts nicht erreicht wird. Hierzu dienten 1—2 cm im Querschnitt messende Kristalle, in deren Mitte die Lötstelle eines Thermoelementes angebracht war. Sie wurden in die unterkühlten Schmelzen eingetaucht und sich selbst überlassen. Würde bei dieser Anordnung auf den Flächen, die den schwebend wachsenden Kristall allseitig umgeben, Schmelztemperatur geherrscht haben, so hätte sich diese auch im Innern einstellen müssen, zumal die Drähte des Thermoelementes dünn waren und die Kristalle beträchtlich. Es stellte sich dagegen eine niedrigere Temperatur ein, die mit verstärkter Unterkühlung sank, woraus geschlossen werden konnte, daß die wachsenden Flächen Schmelztemperatur nicht besaßen.

¹ R. NACKEN. N. Jahrb. f. Min. etc. 1915. II, 133 f.

In der Art der Versuche lag es, daß die dabei in Frage kommenden Temperaturgefälle zwischen den Flächen und dem Thermostatenbade, in dem sich die unterkühlten Schmelzen befanden, nicht erhebliche waren: etwa $0,5^{\circ}$ für 1 cm. Diese Beobachtungen führten daher weiter zu der Folgerung, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit, die man als sog. lineare Kristallisationsgeschwindigkeit durch Messen der Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzfläche zwischen kristalliner und amorpher Phase an einem in einer dünnwandigen Kapillare befindlichen Schmelzfaden erhält, in der Tat von der Unterkühlung so abhängig ist, wie es die Messung ergibt: die Kristallisationsgeschwindigkeit wächst mit sinkender Temperatur, d. h. mit steigender Unterkühlung.

Bei dieser Methode, die besonders von G. TAMMANN, dessen Schülern und anderen¹ ausgebildet wurde, beträgt die Entfernung zwischen der wachsenden Fläche und der Badflüssigkeit nur etwa 1 mm, so daß also das Temperaturgefälle mindestens 10mal größer ist als bei meinen Versuchen. Es ist daher die Annahme nicht berechtigt, daß der Anstieg der K.-G. mit sinkender Temperatur nur ein scheinbarer sei, bedingt durch die in der Nähe der Schmelztemperatur herrschende unvollkommene Wärmeabfuhr, wodurch eine Wärmestauung und damit eine Verringerung der K.-G. eintrete, die schon hier ihren maximalen Wert erreichen könnte, falls die in jedem Momente produzierte Kristallisationswärme weggeführt werde.

In der Nähe der Schmelztemperatur ist aber diese Methode an sich schon unbrauchbar, da in den Röhrchen Verhältnisse herrschen, die sich der Beobachtung entziehen. In einem Gebiete A in unmittelbarer Nähe der Schmelztemperatur, auch noch im Gebiete B bei niedrigeren Temperaturen wird von dem kristallisierenden Stoff der Raum des Röhrchens nicht vollständig ausgefüllt, vielmehr wachsen durch die Schmelze Kristallfäden, deren Verlauf ein mehr oder weniger willkürlicher ist. Das wird am besten veranschaulicht durch eine von G. TAMMANN² mitgeteilte Figur, die in Fig. 1 wiedergegeben ist. Fig. 1a zeigt, wie sich im mittleren Teil des Gebietes B, und Fig. 1b, wie sich im Anfang des Gebietes C die Kristallfäden zu den Rohrwandungen stellen. Gebiet C entspricht den Unterkühlungsgraden, bei denen die K.-G. von der Temperatur praktisch unabhängig ist. Hier herrscht eine maximale K.-G. Die Fäden wachsen im Rohrlumen an allen Stellen gleich schnell und so entsteht eine gleichartige, genauer bestimmbare Grenzfläche. Anders liegen die Verhältnisse in den Gebieten A und B. Schon Fig. 1a zeigt, daß im Innern des Rohres nicht so viele Kristallfäden wachsen, wie an den Wandungen; in erhöhtem

¹ Vergl. die Literatur bei R. NACKEN, a. a. O. p. 133.

² G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. p. 134.

Maße ist das der Fall bei Versuchen unmittelbar unterhalb der Schmelztemperatur im Gebiet A, wo außerdem der Einfluß von Verunreinigungen ein erheblicher ist. —

Im weiteren Verfolg meiner Beobachtungen habe ich versucht, einen Einblick in die in diesen Gebieten sich abspielenden Kristallisationsvorgänge zu bekommen. Hierzu wurden Messungen der K.-G. ausgeführt, bei denen sich das Präparat zwischen zwei Deckgläschen eingeschlossen befand. Um die Temperatur konstant erhalten zu können, wurde es in die Mitte einer kleinen Wasserkammer eingeschlossen. Durch diese mit Glasfenstern versehene Küvette wurde

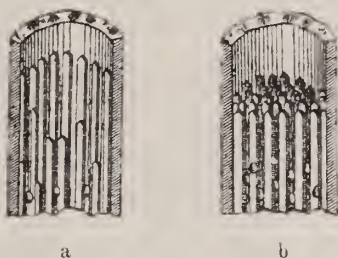


Fig. 1. Bildung von Kristallfäden bei der Kristallisation von Schmelzen innerhalb dünnwandiger Kapillaren. Nach G. TAMMANN.

mit einer Flüssigkeitspumpe ein Wasserstrom geschickt, der in einer Minute etwa drei Liter Wasser lieferte. Die Temperatur im Innern wurde durch einen Anschützthermometer kontrolliert, wobei sich zeigte, daß bei dieser Strömungsgeschwindigkeit ein Unterschied zwischen den Temperaturen des Wassers in der Küvette und des Thermostaten nicht bestand. Da im Thermostaten die Temperaturschwankungen nicht mehr als $0,01^{\circ}$ betrugen, so konnten sie auch in der Kammer nicht mehr ausmachen.

Die Küvette war auf einem Mikroskoptisch befestigt, dessen Kreuzschlittentisch jede Verschiebung gestattete. Die Verschiebungsgeschwindigkeiten von Flächen oder Kanten wurde mit einem Okularmikrometer bestimmt, bei dem ein Teilstrich $0,017$ mm entsprach. Durch Winkelmessung konnte die kristallographische Natur der wachsenden Fläche oder der sich verschiebenden Kante ermittelt werden.

Als ein für die Versuche geeigneter Stoff erwies sich das schon früher studierte Salol ($C_6H_5-CO_2-C_6H_4OH$), das nach R. ANSCHÜTZ¹ ohne Zersetzung weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden kann. Sein niedriger Schmelzpunkt, sowie kleine K.-G.

¹ R. ANSCHÜTZ. *LIEBIG'S ANN. d. Chem.* 273. 82. 1892.

und geringes spontanes Kristallisationsvermögen sind weiterhin von Vorteil.

Nach G. WYROUBOFF¹ und L. MILCH² kristallisiert Salol rhombisch bipyramidal in den Formen der Fig. 2 mit $a \{001\}$, $b \{010\}$, $o \{111\}$, $p \{212\}$, $m \{110\}$. Als Achsenverhältnis ergab sich $a : b : c = 0,9684 : 1 : 0,6971$.

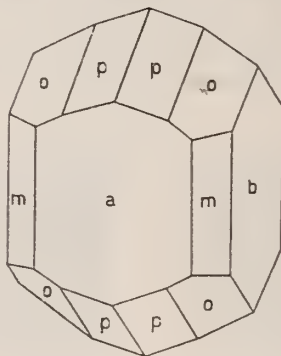


Fig. 2. Salol ($C_6H_5-CO_2-C_6H_4OH$).

Die Zahlenwerte einiger Winkel, die für die Orientierung unter dem Mikroskop in Betracht kommen, sind folgende: die inneren Flächenwinkel p/p mit $148^\circ 32'$, o/o mit $121^\circ 18'$, die Winkel zwischen den Kanten von p in der Achsenebene ac mit $108^\circ 30'$ bei c , bzw. $71^\circ 30'$ über a . Die Flächen m bilden einen rhombischen Querschnitt mit den Winkeln $88^\circ 10'$ an der b -Achse, mit $91^\circ 50'$ an der a -Achse.

a) Bestimmung der Schmelztemperatur.

Die Herstellung des reinen Materials mußte mit großer Sorgfalt ausgeführt werden, da der Einfluß von Verunreinigungen, besonders in der Nähe vom Schmelzpunkt, erheblich ist. Zunächst wurde aus Alkohol eine größere Menge unkristallisiert und im Exsikkator längere Zeit getrocknet. Das Produkt wurde geschmolzen und einige Stunden bei $70-80^\circ$ erhalten, damit leichter flüchtige Bestandteile verdunsten konnten. Schließlich wurde die Schmelze durch fraktionierte Kristallisation in dem von mir³ früher beschriebenen Apparat gereinigt, indem mehrere einzelne große Kristalle langsam gezüchtet wurden, die wieder aufgeschmolzen zur

¹ G. WYROUBOFF, Bull. soc. min. France. 12. 444. 1889.

² L. MILCH bei R. ANSCHÜTZ, a. a. O.

³ R. NACKEN, N. Jahrb. f. Min. etc. 1915. II. 146.

Herstellung des Materials dienten, aus dem die Präparate selbst gewonnen wurden. Es war das ein klarer Kristall, von dem ein Bruchstück zwischen zwei Deckgläsern geschmolzen wurde. Die zwischen den Deckgläsern befindliche, etwa 0,1 mm dicke Schmelzschicht wurde, nachdem die Kristallisation eingeleitet war, durch Eintauchen der Gläsern in flüssigen Siegellack allseitig abgeschlossen. Auf diese Weise gelang es, Präparate herzustellen, die bis zum Schmelzpunkt Schmelzerscheinungen nicht zeigten. Bei der Kristallisation treten meist kleine Bläschen auf, die beim Schmelzen wieder verschwinden. Es konnte nicht entschieden werden, ob es durch Kontraktion bedingte Hohlräume waren, oder ob die Substanz im flüssigen Zustand Gase zu absorbieren vermag, die bei dem Übergang in den kristallisierten Zustand wieder frei werden.

Die Bestimmung der Übergangstemperatur läßt sich bei diesem Stoff mit kleiner K.-G. am sichersten bei steigender Temperatur ermitteln. Hierzu wurde das Wasserbad auf etwa 40° erhitzt und der Wasserstrom durch die Kammer geleitet. Das Präparat zeigt noch keine Anzeichen des Schmelzens. Nun erwärmt man den Wasserstrom, der zu diesem Zweck durch ein vor der Kammer eingeschaltetes Messingrohr läuft, so weit, bis die zwischen den Deckgläsern befindliche Substanz bis auf wenige Bruchstücke aufgelöst ist. Es bleiben hierbei zunächst unregelmäßig gestaltete Fragmente übrig, die aber im Wasserstrom von 40° schnell zu scharf begrenzten einzelnen Individuen ausheilen, wie sie in Fig. 3 zu erkennen sind. Am stärksten ist Pinakoid $b \{010\}$ entwickelt, das sich parallel zu den Deckgläsern stellt. Die Flächen des Pinakoids $a \{100\}$ sind, wenn die Kristalle vor dem Aufschmelzen groß waren, stark entwickelt. Die Messung des Winkels zwischen n ergibt $108\frac{1}{2}^{\circ}$, es können diese Gebilde daher entweder einem Prisma $n \{101\}$ angehören, oder sie sind, was wahrscheinlicher ist, die Spur der Kanten zwischen den Flächen p oder o . Der innere Flächenwinkel ist bei p nicht sehr von zwei Rechten verschieden; auch die Neigung von zwei o -Flächen zueinander ist unter dem Mikroskop schwer zu erkennen. Da nun an schwebend im Schmelzfluß gebildeten Kristallen stets ausgeprägt die Flächen der Pyramide p vorkommen, so ist wohl die Annahme dieser Flächenart auch hier berechtigt.

Diese Ausbildungsweise der unter den Deckgläsern entstandenen Kristalle tritt fast stets in die Erscheinung. Es hängt das damit zusammen, daß die K.-G. in Richtung der b -Achse einen kleinsten Wert besitzt. Daher bilden sich bei geringer Unterkühlung Kristallblättchen mit ausgedehnter Fläche (010) . Häufig liegen die Blättchen zu den Deckgläsern geneigt, es entstehen dann keilförmige Partien, die sich durch die im polarisierten Licht auftretenden Interferenzstreifen kenntlich machen. Die Berührung mit einem zweiten

Kristall bewirkt häufig eine Geradrichtung und dann tritt eine plötzliche Ausheilung ein.

Wird der in Fig. 3 abgebildete Kristall langsam erwärmt, so verändert er sich praktisch nicht, erst bei $41,75^{\circ}$ erfolgt in Richtung der c-Achse Abrundung, die sich schnell vergrößert. Ab-

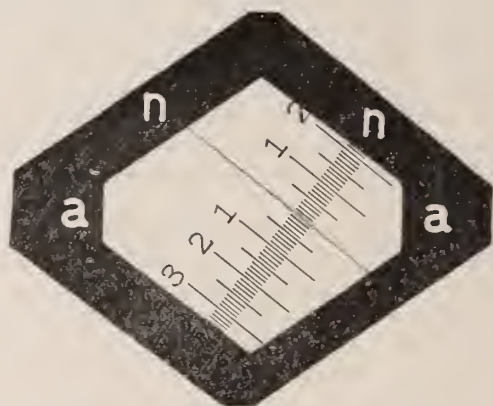


Fig. 3. Salolkristall zwischen Deckgläsern. a {100}; n Kante von {010} mit {212}; {010} parallel zur Zeichenebene. Gekreuzte Nicols.

rundung tritt auch an den Ecken zwischen a und den Kanten n auf, während sich diese selbst, a und n, parallel mit sich selbst nach der Mitte zu verschieben.

Dieser Vorgang tritt sehr scharf auf, so daß zwischen einzelnen Beobachtungen, wenn die Erwärmungsgeschwindigkeit etwa $0,1^{\circ}$ in 5 Minuten beträgt, Temperaturabweichungen nicht beobachtet werden konnten.

Bei der Abkühlung ist die Reaktion ebenfalls recht scharf, wenn auch die Temperatur, bei der die Kristallisation merklich wird, etwas niedrigerer liegt, als dem Schmelzbeginn entspricht. Bei $41,7^{\circ}$ ist aber schon ein kräftiges Wachsen des Kristalls an den gerundeten Ecken und Kanten zu konstatieren. Es bilden sich besonders senkrecht zur c-Achse kleine Flächen aus, die schnell weiterwachsen, und da die benachbarten Flächen praktisch nicht wachsen, schnell verschwinden.

Ein Einfluß der Glasflächen auf die Höhe der Schmelztemperatur konnte nicht beobachtet werden. Ein größeres Kristallbruchstück schmolz, eingeschlossen in ein Glasrohr, unter den gleichen Bedingungen im Thermostatenbade etwas über $41,7^{\circ}$ und war bei $41,8^{\circ}$ völlig flüssig geworden. Umgekehrt zeigte sich bei der Abkühlung bei $41,7^{\circ}$ Flächenbildung.

Eine andere Erscheinung, die zur Bestimmung des Übergangspunktes sehr geeignet war, war das Auftreten von Schmelzfiguren. Bei den Schmelzerscheinungen des Albits konnte ich¹ früher den gleichen Vorgang beobachten. An willkürlichen Stellen treten im Präparat Flecken auf, die sich durch die geänderte Interferenzfarbe verraten und die schließlich, wie es Fig. 4 zeigt², zu Löchern werden, die sich bei langsam steigender Temperatur sofort mit ebenen Flächen bedecken, bei sinkender krumme Flächen als Begrenzung erhalten, die sich durch eine große Wachstumsgeschwindigkeit

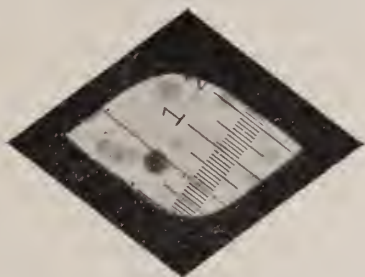


Fig. 4. Schmelzfigur auf {010}; Salol.

auszeichnen, so daß sich die Öffnungen bei der geringsten Unterkühlung schließen. Ihr Entstehen möchte ich auch hier wieder zurückführen auf geringe Verunreinigungen, die den Schmelzprozeß an einigen Stellen schon früher einleiten. Eine bestimmte Gesetzmäßigkeit, ähnlich wie bei Kristallisationszentren, konnte nicht beobachtet werden. Da diesen Gebilden eine große Veränderlichkeit mit der Temperatur zukommt, so ist ihre Beobachtung zur scharfen Bestimmung der Schmelztemperatur besonders geeignet.

b) Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit einiger Flächenarten von der Unterkühlung.

Eine Erscheinung, die bei den eben beschriebenen Versuchen vor allem ins Auge fällt, ist der kräftige Unterschied im Wachsen der verschiedenen Flächenarten; während einige ein Fortschreiten praktisch nicht erkennen lassen, besitzen andere bedeutende Geschwindigkeiten. Die Möglichkeit, nach der oben beschriebenen Methode einzelne Kristalle herstellen zu können, deren Orientierung leicht zu ermitteln ist, legt es nahe, genauere Messungen über die Geschwindigkeiten einzelner Flächenarten auszuführen, die bisher noch nicht angestellt worden sind.

¹ R. NACKEN, dies. Centralbl. 1913. 328.

² In der Wiedergabe sind diese Flecken nur undeutlich zu erkennen.

Bei der Ausführung wurde durch langsame Kristallisation zwischen den Deckgläsern ein möglichst großes Individuum hergestellt. Hierdurch wurden etwa vorhandene Verunreinigungen zur Seite gedrängt, so daß sich nach dem Aufschmelzen an der Stelle des Kristalls reine Schmelze befand. Die Messungen erfolgten dann so, daß der Wasserstrom auf der Beobachtungstemperatur konstant erhalten wurde und nach dem teilweisen Aufschmelzen die Verschiebungsgeschwindigkeiten der Flächen oder Kanten mit einem Mikrometer bestimmt wurden.

Unmittelbar unterhalb der Schmelztemperatur zeigt ein Kristallfragment, das in Richtung der c-Achse und der a-Achse Abrundungen besitzt, deutlich Ausheilen der runden Flächen; es entstehen scharfkantige Gebilde mit den Flächen $c\{001\}$ und $a\{100\}$. In Richtung der c-Achse ist die Geschwindigkeit bei $41,5^{\circ}$ schon so erheblich, daß sie an der rasch verschwindenden, meist kleinen Fläche nur schwer zu etwa 100 Teilstrichen in der Minute ermittelt werden konnte. Da 1 Teilstrich 0,017 mm beträgt, sind das etwa 1,5 mm in 1 Minute. Die Fläche a zeigt hierbei keine Verschiebung, auch innerhalb einer Stunde nicht. In noch höherem Grade gilt das für das Fortschreiten der Kanten n. Dies Geschwindigkeitsverhältnis bleibt bestehen bei erhöhter Unterkühlung. In Richtung der c-Achse bekommt z. B. bei $40,8^{\circ}$ die Verschiebungsgeschwindigkeit einen solch großen Wert, daß sie unter den vorliegenden Bedingungen nicht mehr ermittelt werden konnte, sie übersteigt jedenfalls 100 Teilstriche, d. h. ca. 2 mm in 1 Minute. Auch die Fläche a $\{100\}$ zeigt hier schon merkbare Geschwindigkeit, etwa 0,3 Teilstriche in 1 Minute. So kommt es, daß nach einiger Zeit beide Flächen an dem Kristall verschwunden sind und nur noch als Begrenzungsflächen neben dem Pinakoid b die der Bipyramide p (vielleicht o?) übrig sind. Erst langdauernde Versuche zeigen, daß auch diese Kanten sich verschieben; etwa 0,1 Teilstrich wird in 3 Stunden überschritten, das sind nur 0,0017 mm.

Diese starken Größenunterschiede bedingen das eigentümliche Verhalten der Kristallfragmente beim Wachsen. Sind noch abgerundete Kanten oder die Flächen a und c vorhanden, so sieht man in der unterkühlten Schmelze lebhaftete Kristallisation, die im Momente, da diese Partien verschwunden sind, aufhört. Besonders auffällig wird dies, wenn ein großer einheitlicher Kristall aufgelöst wurde und nachher an dessen Stelle ein kleinerer entsteht, der trotz der bestehenden Unterkühlung scheinbar nicht weiterwächst, da erst nach langer Zeit die Größe des ersten Kristalls erreicht wird. Man hat den Eindruck, als würde die Kristallisation ruckweise unterbrochen. Die Annahme, daß die Kristallisation durch freiwerdende Wärme gehemmt würde, läßt sich hier in keiner Weise machen. Müßten dann doch gerade die schnellwachsenden

Flächen Störungen erleiden. Nach dem oben Gesagten muß man aber hier, bei den Versuchen zwischen Deckgläsern, annehmen, daß die Temperatur der wachsenden Grenzflächen nicht wesentlich von der des Bades abweicht.

Welchen Einfluß Kapillarkräfte, durch die Glasflächen bedingt, besitzen, entzieht sich der Beurteilung, auch ob er für alle Flächenarten gleich ist. Wenn sie auftreten, so dürften sie in der Nähe des Schmelzpunktes ihre größte Bedeutung haben, bei stärkeren Unterkühlungen stimmen die zwischen Deckgläsern ermittelten Werte mit denen in Röhrchen bestimmten überein.

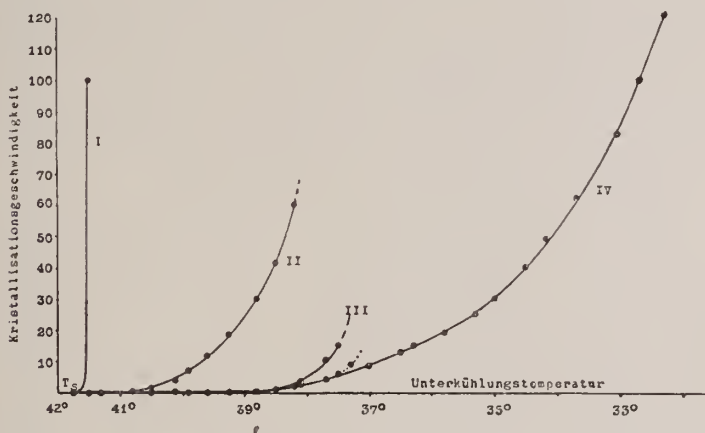


Fig. 5. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit (in Teilstrichen = 0,017 mm/min) von der Unterkühlungstemperatur für verschiedene Flächenarten eines Salolkristalls.

Kurve I für c {001}; Kurve II für a {100}; Kurve III für ? {101};

Kurve IV für die Kante der Flächen p {212} und b {010}.

T_s Schmelztemperatur von Salol $41,75^\circ \text{C}$.

Verfolgt man das Verhalten der verschiedenen Flächenarten bei stärkeren Unterkühlungen, so erhält man Zahlen, die, wie es Fig. 5 zeigt, ausgezeichnet durch Kurven darstellbar sind. Die Zahlenwerte selbst sind gut reproduzierbar, wenn nur die gleichen Temperaturen eingehalten werden. Verschiedene Präparate zeigen sich ganz übereinstimmend, was besonders bemerkenswert ist, da doch erhebliche Vergrößerungen angewandt wurden.

Bei allen der Untersuchung zugänglichen Flächen oder Kanten zeigte sich ein kräftiger Anstieg der K.-G. mit der Unterkühlung. Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle mitgeteilt. —

Bei 41° ist die Geschwindigkeit der Fläche c so erheblich, daß sie fast unmittelbar nach dem Aufschmelzen wieder verschwindet. Die Abhängigkeit der K.-G. von c ist durch Kurve I dargestellt.

In ähnlicher Weise schnell steigt die Geschwindigkeit für die Fläche a mit sinkender Temperatur an. Oberhalb 41° ist ihre Verschiebung noch langsam, so daß eine Kombination mit a lange Zeit bestehen kann. Unter dieser Temperatur wird sie aber bald bemerklich, und bei 40° wird schon die Geschwindigkeit von ca. 5 Teilstrichen in der Minute erreicht. Die Fläche a bleibt infolge ihrer größeren Ausdehnung länger bestehen als c , so daß ihre Verschiebung gut zu messen ist. Mit steigender Unterkühlung erfolgt aber dann bald ein rasches Anwachsen. Bei $38,2^{\circ}$ beträgt die Geschwindigkeit schon 60 Teilstriche, bei 38° etwa 85, um bei noch stärkeren Unterkühlungen Werte anzunehmen, die nicht mehr bestimmbar waren. Ihre Verschiebungsgeschwindigkeit beträgt dann also schon ca. 2 mm in der Minute. Die Kurve II zeigt die Änderung der Geschwindigkeit mit der Temperatur.

Erst von 39° ab beginnt die Verschiebung von n bemerklich zu werden. Wie schon oben erwähnt, läßt sich unter dem Mikroskop nicht mit Sicherheit entscheiden, welche Flächenart hier beobachtet wird. Einige Erscheinungen deuten darauf hin, daß mitunter verschiedene Flächen die Grenze bilden und sich gegenseitig ablösen. Man beobachtet nämlich besonders bei kleinen Unterkühlungen mehrere Geschwindigkeiten, von denen die eine fast doppelt so groß ist wie die andere. Die größere zeigt sich dann, wenn die Begrenzung scharf ist und deutlich gerade. Vielleicht ist es die Fläche $\{101\}$, die hier vorübergehend auftritt. So wurden bei $37,5^{\circ}$ anfänglich 15 Teilstriche in 1 Minute durchlaufen, während die spätere Messung am gleichen Kristall nur 6 Teile ergab. Auch bei höheren Temperaturen läßt sich dieser Unterschied beobachten (Kurve III).

Bei tieferen Temperaturen findet man diese Unterschiede nicht mehr. Die schneller wachsende Fläche verschwindet zu rasch, um Störungen zu verursachen, so daß man nur eine einheitliche K.-G. erhält. Kurve IV gibt eine Anschauung, wie die Kante der Flächen p sich verschiebt. Liegt hier wirklich die Fläche p $\{212\}$ vor, so findet man die Normalengeschwindigkeit dieser Fläche, indem man die Werte mit $\cos 15^{\circ} 44'$ multipliziert, sollte o $\{111\}$ die entsprechende Fläche sein, so wäre mit $\cos 29^{\circ} 30'$ zu multiplizieren (vgl. die Tabelle).

Der Anstieg der K.-G. ist hier etwas langsamer als wie bei den übrigen Flächen, aber trotzdem ein schneller; die Kurve IV zeigt den charakteristischen Verlauf mit sinkender Temperatur. Jedenfalls sind diese Pyramidenflächen auch die Begrenzungsflächen bei der Kristallisation in Röhrchen. Somit läßt sich ein Vergleich

Unter- kühlungs- temperatur	I	II	III	IV	V	VI	
41,5°	ca. 100	< 0,1	—	—	—	—	Bemerkungen zur Tabelle: Die K.-G. ist in Teilstreichen (= 0,017 mm) pro Minute angegeben: I für die Flächen c {001}; II für a {100}; III für p {101}; IV für die Kante von {212} und {010}; V enthält die Werte von IV mit $\cos 15^\circ 44'$ multipliziert entsprechend einer Fläche p {212}; VI dasselbe mit $\cos 29^\circ 30'$ multipliziert entsprechend einer Fläche o {111}.
41,3	> 120	< 0,1	—	—	—	—	
40,8	—	0,3	—	—	—	—	
40,5	—	1,5	—	—	—	—	
40,1	—	4	—	—	—	—	
39,9	—	7	—	—	—	—	
39,6	—	12	—	—	—	—	
39,25	—	18,5	ca. 0,1	ca. 0,1	—	—	
38,8	—	30	1?	1	0,96	0,87	
38,5	—	41,5	1?	1	0,96	0,87	
38,2	—	60	?	2	1,9	1,74	
38,1	—	> 70	4	3	2,8	2,61	
37,7	—	—	11	4	3,8	3,48	
37,5	—	—	15	6	5,7	5,22	
37,3	—	—	—	9?	—	—	
37,0	—	—	—	9	8,6	7,83	
36,5	—	—	—	13	12,50	11,31	
36,3	—	—	—	15	14,25	13,05	
35,8	—	—	—	19	18,27	16,53	
35,3	—	—	—	25	24,0	21,75	
35,0	—	—	—	30	28,8	26,1	
34,5	—	—	—	40	38,5	34,8	
34,2	—	—	—	49	47,1	42,6	
33,7	—	—	—	62	59,6	53,9	
33,05	—	—	—	82	78,8	71,3	
32,7	—	—	—	99	95,1	86,1	
32,3	—	—	—	120	115,4	104,4	

anstellen mit den Beobachtungen anderer. H. A. WILSON¹ erhielt bei seinen Versuchen in Röhrchen von 0,2 cm Durchmesser bei $34,3^\circ$ 1,10 mm/min, bei 33° 1,62 mm/min als Geschwindigkeit. Aus meiner Kurve interpoliert sich für $43,3^\circ$ allerdings weniger, etwa 0,74 mm/min, dagegen für 33° 1,53 mm/min, ein Wert, der dem von WILSON bestimmten nahekommt. Berücksichtigt man, daß in den Röhrchen, wie es oben auseinandergesetzt wurde, wenig übersichtliche Verhältnisse herrschen, so ist die Übereinstimmung recht befriedigend.

¹ H. A. WILSON, Phil. Mag. 5. Ser. 50. 242. 1900.

Die Versuche unter dem Mikroskop lassen nun auch noch erkennen, daß bei verstärkten Unterkühlungen die Erscheinungen immer weniger klare werden. Schon von 39° ab und häufig bei niedrigeren Temperaturen treten, besonders wenn das Präparat längere Zeit sich selbst überlassen war, scheinbare Geschwindigkeitsänderungen auf. Die Kristalle bleiben nicht mehr einfach bei längerem Wachsen. Es bilden sich neue Kerne, aus denen dann mit beträchtlicher Geschwindigkeit Kristalle entstehen, da zunächst Flächen mit schnellem Wachstum sie begrenzen. Erst später, wenn nur noch die langsam wachsenden Flächen übrig sind, tritt die der Kurve IV entsprechende Geschwindigkeit auf. Da nun diese Erscheinung sich häufig wiederholt, so erhält man den Eindruck einer rhythmisch sich verändernden K.-G. In Fig. 6 ist ein Vor-

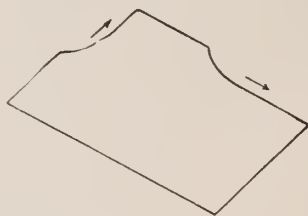


Fig. 6. Beschleunigung der Kristallisation durch Entstehung von krummen Flächen mit großer Wachstumsgeschwindigkeit.

gang gekennzeichnet, der sehr häufig auftritt. An einer Ecke des Kristalls bildet sich eine konkave Fläche aus, die mit einer Geschwindigkeit von mehr als 100 Teilstrichen in der Minute in der Pfeilrichtung sich verschiebt. Hierdurch wird mit einer ganz anderen Schnelligkeit eine scheinbare Normalenverschiebung von n bewirkt, als wenn die Kristallisation ungestört erfolgte. Je stärker die Unterkühlungen sind, um so häufiger treten diese Erscheinungen auf. Schließlich führt die spontane Kernbildung zu einer überhasteten Kristallisation. Eine ruhige gesetzmäßige Anlagerung der Substanz an die vorhandenen Kristalle findet nicht mehr statt und damit wird die Messung nicht mehr möglich. Die Messungen ließen sich bis ca. 32° ausdehnen; bei $32,3^{\circ}$ herrscht eine Geschwindigkeit von 120 Teilstrichen, das sind 2 mm in 1 Minute. —

Es besteht bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung wohl kein Zweifel, daß der zwischen den Deckgläsern wachsende Kristall in allen seinen Teilen, also auch seine sich verschiebende Fläche, die Temperatur des umgebenden Bades praktisch besitzen wird. Somit bestätigen diese Versuche für Salol die schon früher ausgesprochene Ansicht, daß die K.-G. mit wachsender Unterkühlung ansteigt und daß dieser

Anstieg kein scheinbarer ist, bedingt durch mangelhafte Wärmewegfuhr. Welchen Einfluß die von den Flächen der Gläser ausgeübten Kapillarkräfte besitzen, läßt sich zunächst nicht angeben, da eine andere Methode zur Beobachtung nicht existiert; doch wird er wohl bestehen, da er sich ja bei Versuchen mit fließenden Kristallen deutlich zeigt. Im Gegensatz zu früheren Versuchen¹, bei denen die Wärmeentziehung bei den wachsenden Kristallen nur durch die kristalline Phase hindurch erfolgte und die Schmelze stets auf Schmelztemperatur erhalten wurde, müssen sich hier unmittelbar unter der Schmelztemperatur Kristallflächen ausbilden, da sich beide Phasen in unterkühltem Zustand befinden und außerdem hier das Temperaturgefälle viel größer ist. Es konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob Kristalle, wie sie Fig. 4 zeigt, ganz in der Nähe des Schmelzpunktes an den gerundeten Stellen in Richtung der c-Achse weiterwachsen unter Beibehaltung der runden Konturen, wenn auch Andeutungen dafür vorhanden zu sein schienen.

Tübingen, Mineral.-petrograph. Institut der Universität.

Über Dinosaurier.

Von Dr. **Franz Baron Nopcsa**.

Der Zweck der folgenden Zeilen ist, einige an verschiedenen Dinosauriern gemachte Beobachtungen in Zusammenhang zu bringen und teilweise auch von einer neuen Seite zu beleuchten.

Dem durch die Militärpflicht des Verfassers bedingten vorläufigen Charakter dieser Notizen entsprechend soll hier sowohl ein historisches Resumé der einzelnen zu erörternden Punkte, als auch eine Übersicht der Erklärungsversuche, die sich an manches knüpften, entfallen. Durch die äußeren Umstände ist auch die stilistische Kürze einiger Teile dieser Notizen bedingt worden, denn es ist ja selbstverständlich, daß vieles nur mit einem Worte angedeutet werden konnte; namentlich gilt dies für den ersten Teil.

Die einzelnen im folgenden zur Besprechung gelangenden Punkte betreffen erstens die Systematik der Dinosaurier, wobei verschiedene von mir an den Originalstücken der einzelnen Genera

¹ R. NACKEN, N. Jahrb. f. Min. etc. 1915, II. 145.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1917

Band/Volume: [1917](#)

Autor(en)/Author(s): Nacken Richard

Artikel/Article: [Beobachtungen über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten reinen Schmelzen. 191-203](#)